



Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique

Séverine Le Roy

► To cite this version:

Séverine Le Roy. Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. ⟨NNT : >. ⟨tel-00347923⟩

HAL Id: tel-00347923

<https://theses.hal.science/tel-00347923v1>

Submitted on 17 Dec 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

Spécialité : Génie Electrique

par

Séverine LE ROY

Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique

Soutenue le 30 novembre 2004, devant la commission d'examen composée de :

G. ABLART	Professeur, UPS, LGET, Toulouse	<i>Président</i>
P. ATTEN	Directeur de Recherche CNRS, LEMD, Grenoble	<i>Rapporteur</i>
D. MENCARAGLIA	Directeur de Recherche CNRS, LGEP, Paris	<i>Rapporteur</i>
C. LAURENT	Directeur de Recherche CNRS, LGET, Toulouse	<i>Directeur de thèse</i>
L. NICOLAS	Directeur de Recherche CNRS, CEGELY, Lyon	
P. SEGUR	Directeur de Recherche CNRS, CPAT, Toulouse	<i>Co-directeur de thèse</i>
A. CAMPUS	Technical Manager BOREALIS, Suède	<i>Invité</i>
L. DISSADO	Professeur à l'Université de Leicester, UK	<i>Invité</i>
G.C. MONTANARI	Professeur à l'Université de Bologne, Italie	<i>Invité</i>
G. TEYSSERE	Chargé de Recherche CNRS, LGET, Toulouse	<i>Invité</i>

REMERCIEMENTS

Ce travail est le fruit d'une étroite collaboration entre deux laboratoires toulousains, le Laboratoire de Génie Electrique et le Centre de Physique des Plasmas et de leurs Applications. Je tenais tout d'abord à souligner la chance qui m'a été donnée d'avoir un tel encadrement pendant ma thèse, et je le souhaite à tout nouveau thésard.

Je ne saurais jamais assez remercier mes deux chefs du LGET : Christian Laurent, Directeur du laboratoire, et Gilbert Teyssède, responsable de l'équipe 'Diélectriques solides et Fiabilité', non seulement pour leurs compétences scientifiques, mais aussi pour leur disponibilité, leur patience, et la confiance qu'ils m'ont témoigné.

Je tiens aussi à témoigner ma profonde reconnaissance à Pierre Ségur, co-directeur de cette thèse, et responsable de l'équipe 'Détermination des données de base et modélisation des décharges non autonomes' au CPAT, qui m'a accueilli dans son équipe et m'a fait découvrir les joies de la modélisation.

Monsieur Guy Ablart, Professeur de l'Université Paul Sabatier, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Monsieur Denis Mencaraglia, ainsi que Monsieur Pierre Atten, Directeurs de Recherche au CNRS, ont accepté de juger mon travail et de participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs. Je tiens ici à leur témoigner ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur Laurent Nicolas, Directeur de Recherche au CNRS, pour sa participation à ce jury de thèse.

Ce travail m'a aussi donné l'opportunité de rencontrer des personnes d'horizons différents, avec lesquelles j'ai collaboré. Je remercie particulièrement Gian Carlo Montanari, Alfred Campus, ainsi que Len Dissado, qui m'ont tout trois fait l'honneur de prendre part au jury de cette thèse.

Je tenais à exprimer ma reconnaissance à Mademoiselle Colette Lacabanne, qui m'a vivement conseillé cette thèse.

A l'équipe, parfois bruyante, du CPAT : les pauses café, les discussions sans fin, les fous rires incessants, m'ont permis de passer au CPAT deux années inoubliables. Merci donc à Coco, Cathy, Nicknick, Marie-Claude, Soraya....

Merci aussi à toute l'équipe du LGET : Guillaume, Fakher, Oliv, Matthieu, Domi, Gilbert pour leur bonne humeur.

Enfin, j'ai une pensée particulière pour toutes les personnes que j'ai côtoyé pendant ces trois années :

Le personnel et tous les membres du LGET, qui font de ce laboratoire un endroit convivial et accueillant.

Les doctorants d'A²D² et de ID.

Tous les membres du Musashi Institute of Technology de Tokyo, en particulier Mr Tanaka, qui m'a accueillie au Japon.

Masumi Fukuma, pour ses discussions scientifiques fructueuses

Et tous les autres que j'ai peut être oublié.....

MERCI

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

LDPE	Polyéthylène basse densité
PE	Polyéthylène
XLPE	Polyéthylène réticulé
EL	Electroluminescence
PEA	Pulsed Electro-Acoustic method
ν_0	Fréquence d'activation (Hz)
ε	Permittivité du matériau ($\varepsilon = \varepsilon_0 . \varepsilon_r$)
ε_0	Permittivité du vide ($8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ C.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
ε_r	Permittivité relative du diélectrique
a	Distance inter-pièges (m)
A	Constante de Richardson-Dushman ($1.2 \cdot 10^6 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$)
e	Charge élémentaire ($1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
E	Champ électrique (V.m^{-1})
h	Constante de Planck ($6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)
$\hbar$	$= \frac{h}{2\pi}$
k_B	Constante de Boltzmann ($1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
m	Masse électronique ($9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
T	Température (K)
V	Tension (V)
μ_k	Mobilité de l'espèce k ($\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Δx_i	Pas dans l'espace (m)
Δt	Pas dans le temps (s)
ρ	Densité nette de charges (C.m^{-3})
B_k	Coefficient de piégeage de l'espèce k (s^{-1})
D_k	Coefficient de dépiégeage de l'espèce k (s^{-1})
j_{inj}	Densité de courant d'injection de Schottky (A.m^{-2})
j_k	Densité de courant de l'espèce k (A.m^{-2})
L	Epaisseur du diélectrique (m)

Liste des symboles

n_{0k}	Densité maximale de pièges pour l'espèce k ($C.m^{-3}$)
n_k	Densité de charges de l'espèce k ($C.m^{-3}$)
S_0	Coefficient de recombinaison des électrons piégés avec les trous piégés ($m^3.C^{-1}.s^{-1}$)
S_1	Coefficient de recombinaison des électrons libres avec les trous piégés ($m^3.C^{-1}.s^{-1}$)
S_2	Coefficient de recombinaison des électrons piégés avec les trous libres ($m^3.C^{-1}.s^{-1}$)
S_3	Coefficient de recombinaison des électrons libres avec les trous libres ($m^3.C^{-1}.s^{-1}$)
s_k	Terme source de l'espèce k ($C.m^{-3}.s^{-1}$)
w_k	Barrière de potentiel pour l'espèce k (eV)
w_{ki}	Barrière d'injection de l'espèce k (eV)
w_{trk}	Barrière de dépiégeage de l'espèce k (eV)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART.....	5
--	----------

A. Introduction : position du problème	5
I. Contexte	5
II. Objectifs	6
B. Physique du transport.....	8
I. Les polymères	8
<i>I.1. Introduction.....</i>	8
<i>I.2. Structure chimique d'un polymère.....</i>	8
<i>I.3. Structure physique d'un polymère.....</i>	9
<i>I.4. Notion de bande interdite.....</i>	10
II. Mécanismes élémentaires du transport de charges	12
<i>II.1. Transport ionique.....</i>	12
<i>II.2. Transport électronique.....</i>	13
III. Cas particulier du polyéthylène	20
<i>III.1. Polymérisation</i>	20
<i>III.2. Produits de dégradation des additifs</i>	23
<i>III.3. Bande interdite et nature des pièges.....</i>	25
C. Modélisation.....	28
I. Approches microscopiques.....	28
<i>I.1. Calculs des paramètres.....</i>	28
<i>I.2. Transport de charges.....</i>	30
II. Approches macroscopiques.....	31
III. Notre approche	34

CHAPITRE 2 : MODELE – RESOLUTION NUMERIQUE	37
---	-----------

A. Modèle physique	37
I. Objectifs fixés.....	37
II. Hypothèses physiques.....	38
B. Modèle mathématique	40
I. Description générale du modèle	40
II. Mise en équations.....	42

II.1. Equation de Poisson.....	43
II.2. Equation de continuité.....	43
II.3. Injection et extraction des charges.....	44
III. Calcul du courant externe.....	44
C. Résolution numérique	48
I. Géométrie et grille de discrétisation.....	48
II. Problème du pas dans le temps	49
III. Résolution de l'équation de transport	50
III.1. Conditions de positivité et de conservation	50
III.2. Méthode des volumes de contrôle.....	51
III.3. Choix de l'algorithme.....	52
III.4. Techniques garantissant la positivité des schémas.....	56
IV. Résolution de l'équation de Poisson	57
V. Résolution de l'équation de continuité	59
VI. Organigramme général du modèle.....	59
D. Traitement des résultats de simulation	62
 CHAPITRE 3 : APPROCHE EXPERIMENTALE	 65
A. Matériaux et méthodes	65
I. Matériaux.....	65
II. Mesure de la charge d'espace	66
II.1. Principe de la mesure électro-acoustique.....	66
II.2. Dispositif expérimental.....	67
III. Mesure de l'électroluminescence	68
III.1. Principe de la mesure	68
III.2. Dispositif expérimental.....	69
B. Mesures sous tension continue en polarisation/dépolarisation	71
I. Protocole expérimental.....	71
II. Profils de charge d'espace	71
II.1. Résultats en fonction du champ à température ambiante.....	72
II.2. Résultats en fonction de la température	73
II.3. Conclusions.....	74
III. Mesures du courant	74
IV. Electroluminescence.....	75

IV.1. Polarisation	76
IV.2. Dépolarisation	77
IV.3. Conclusions.....	78
C. Mesures sous tension continue incrémentée en créneau	79
I. Protocole expérimental.....	79
II. Résultats des mesures	79
D. Mesures sous tension alternative.....	81
CONCLUSIONS	83
 CHAPITRE 4 : EVALUATION ET EVOLUTION DU MODELE	 85
A. Criticité des paramètres du modèle	85
I. Variation de la mobilité.....	86
II. Variation de la densité maximale de pièges.....	89
III. Variation des coefficients de piégeage.....	92
IV. Variation des coefficients de recombinaison.....	94
V. Variation des barrières d'injection	98
VI. Variation du nombre de divisions de la grille de calcul	99
VII. Conclusion	101
B. Evaluation du modèle initial.....	103
C. Evolution du modèle.....	107
I. Paramètres de dépiégeage.....	107
II. Injection de charges aux électrodes en dépolarisation.....	109
III. Conduction par 'hopping'.....	112
IV. Charges initialement présentes avant l'application d'une tension	114
CONCLUSIONS	117
 CHAPITRE 5 : COMPARAISON DES RESULTATS DU MODELE AUX VALEURS EXPERIMENTALES	 119
A. Mesures sous tension continue en polarisation/dépolarisation	121
I. Profils de charge d'espace	121
II. Mesures de courant	123
III. Mesures d'EL.....	124
B. Mesures en tension continue incrémentée en créneau	128

C. Mesures sous tension continue : protocole d'EL.....	131
D. Mesures sous tension alternative.....	135
E. Discussion	137

CONCLUSION.....	141
------------------------	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	145
--	------------

ANNEXES	151
----------------------	------------

ANNEXE 1 : CALCUL DU COURANT EXTERNE	151
ANNEXE 2 : CHOIX DE L'ALGORITHME	155
ANNEXE 3 : RESOLUTION DE L'EQUATION DE POISSON.....	161

INTRODUCTION

Les matériaux polymères sont largement utilisés en tant qu'isolants électriques dans des applications très variées, allant du composant électronique aux machines électriques. Le domaine auquel nous nous sommes intéressé est celui des câbles haute tension pour le transport de l'énergie électrique. Les polymères thermoplastiques y trouvent une application de choix puisque ces matériaux sont plus économiques et demandent moins de maintenance que les techniques traditionnelles à base de papier imprégné d'huile. Bien que les technologies soient bien éprouvées pour les contraintes électrothermiques actuelles, force est de constater qu'il n'existe pas de méthode autre qu'empirique permettant de dimensionner l'isolant et de prévoir son comportement à long terme. Les matériaux utilisés, en général le polyéthylène (sous son appellation générique), peuvent avoir une formulation complexe mais dans tous les cas, la contrainte électrique crée des charges dont l'accumulation est intimement liée à la dégradation du diélectrique, ce qui peut conduire à la rupture diélectrique de l'isolant. Des études sont donc nécessaires pour comprendre cette accumulation de charges et les mécanismes par lesquels l'isolant est affecté, afin de développer des stratégies d'amélioration des matériaux, de dimensionnement des isolants, et de formulation de lois comportementales sous contrainte.

Dans ce contexte, le LGET a développé depuis de nombreuses années une approche expérimentale basée sur des mesures d'électroluminescence et de charge d'espace afin de mieux comprendre les phénomènes de transport électrique et d'accumulation de charges. Dans ce domaine, les techniques de mesure ont rapidement progressé et il est maintenant possible de suivre le développement spatio-temporel des charges d'espace dans un isolant, tout en effectuant des mesures de luminescence qui relient transport électrique et dissipation d'énergie (donc, potentiellement, qui relient le transport au vieillissement). Ce socle de données expérimentales est aujourd'hui disponible pour "nourrir" des modèles de transport électrique dont le développement est très embryonnaire jusqu'ici, pour des raisons en partie liées au manque de données de base.

Notre objectif a donc été d'amorcer une activité de modélisation des phénomènes de transport au LGET en s'appuyant sur une démarche duale expérience-modélisation. Le contexte géographique et la culture de collaboration établie entre le Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET) et le Centre de Physique des Plasmas et de leurs Applications de Toulouse (CPAT) ont permis d'allier le savoir faire du premier en matière de diélectriques solides, à celui du second en matière de modélisation du transport de charges. Ce travail s'inscrit donc dans le cadre de cette nouvelle collaboration, et a abouti au développement d'un modèle numérique de transport dans les isolants solides soumis à une contrainte électrique. Le matériau est le polyéthylène basse densité (LDPE), qui est la résine de base

utilisée pour les isolants des câbles électriques. Ce matériau semble un des plus simples à modéliser, et il existe beaucoup de données expérimentales ou théoriques le concernant.

La partie expérimentale a été conduite dans le cadre d'une collaboration européenne, impliquant un producteur de thermoplastiques, l'entreprise suédoise BOREALIS, et l'Université de Bologne. Les différentes mesures réalisées ont permis dans un premier temps de poser les hypothèses physiques nécessaires à la modélisation de la conduction dans le polyéthylène. Dans un deuxième temps, elles ont été confrontées aux résultats de simulation afin d'évaluer le modèle et de le développer. L'originalité de cette étude réside dans la volonté d'obtenir un modèle unique, applicable à tous les types de contraintes électriques, continues et alternatives, et de comparer les résultats de celui-ci à différentes mesures expérimentales concernant la dynamique des charges d'espace, l'électroluminescence et le courant.

Dans un premier chapitre, nous décrivons les grandes lignes de ce projet, nous introduisons la physique du transport de charges dans les isolants solides, et nous présenterons les différentes approches de modélisation conduites à ce jour par les équipes de recherche actives dans ce domaine.

Le second chapitre sera axé plus particulièrement sur le modèle lui-même, et nous justifierons les hypothèses que nous avons choisies pour décrire le transport de charges en terme de modélisation. Nous verrons aussi l'importance du choix des schémas numériques nécessaires à la résolution des équations, ainsi que leur influence sur les résultats de simulation.

Dans un troisième chapitre, nous décrivons les résultats expérimentaux qui ont servi de base à l'élaboration du modèle et à son évaluation. Plusieurs protocoles expérimentaux ont été adoptés. Pour des contraintes continues, la distribution spatio-temporelle des charges d'espace, l'électroluminescence et le courant extérieur ont été enregistrés sous différents niveaux de champ et de température, en polarisation et dépolarisation. Sous contrainte alternative, seule l'électroluminescence a été suivie.

Dans un quatrième chapitre, nous évaluerons d'abord la criticité des paramètres du modèle, afin de connaître l'influence de chacun sur les résultats de simulation. Cette étape permettra par la suite d'affiner les paramètres, pour obtenir la meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. Les résultats du modèle, dont les paramètres n'ont pas encore été affinés, seront ensuite comparés à des mesures de charge d'espace, d'électroluminescence et de courant, pour un unique protocole d'application de la tension. Le modèle n'aboutissant pas aux résultats espérés, de nouvelles hypothèses, basées sur des faits physiques et expérimentaux, seront ajoutées au modèle initialement développé.

Dans le dernier chapitre, l'adaptation des paramètres est réalisée, et nous montrerons les résultats de simulation obtenus pour un unique jeu de paramètres, quel que soit le protocole expérimental utilisé, sous contrainte continue et alternative. Pour chaque protocole, la simulation sera confrontée à la mesure.

Enfin, nous conclurons, et exposerons les points forts et les points faibles de ce modèle, ainsi que les perspectives, nombreuses, ouvertes par ce travail.

CHAPITRE 1 :
ETAT DE L'ART

A. Introduction : position du problème

I. Contexte

Alors que la demande en énergie électrique est toujours croissante dans les pays industrialisés, l'objectif actuel est de fournir de l'énergie non polluante, fiable, et peu chère. L'intensification de cette demande se traduit par une augmentation de la capacité de transport à haute tension en particulier vers les grandes métropoles, quel que soit le tracé parcouru : montagne, mer. Pour cela, différentes voies d'acheminement sont possibles : sous-marine, souterraine ou aérienne.

La tendance, en France et en Europe, est à l'enfouissement des lignes à basse, haute et très haute tension, pour des raisons esthétiques et sanitaires, mais avant tout économiques. Le pourcentage de lignes basse tension (200 à 400 V) et moyenne tension (10 à 50 kV) enfouies en France est de 29%, alors qu'il atteint 63% au Royaume-Uni et même 100% aux Pays-Bas. Pour ces mêmes pays, l'enfouissement des lignes Haute Tension (60 à 150 kV) atteint un pourcentage de 4, 15 et 14% respectivement. La France est donc très en retard, se classant juste devant l'Italie et le Portugal [Séna, Comm].

L'enterrement des lignes électriques est un gain en maintenance par rapport aux lignes aériennes, qui sont à la merci des conditions climatiques. Les technologies d'isolation des câbles de transport électrique souterrains n'ont cessé d'évoluer depuis la fin des années 30, et l'isolant papier imprégné d'huile a donné toute satisfaction pour ce type de transport. Pourtant, les isolants synthétiques offrent des avantages vis-à-vis des techniques traditionnelles. Ils sont moins polluants, plus facilement recyclables, offrent une plus grande capacité de transport par rapport aux papiers imprégnés, et moins de maintenance. C'est pour ces raisons qu'ils sont de plus en plus employés dans l'isolation des câbles électriques.

L'inconvénient de l'utilisation de matières synthétiques pour le transport électrique reste le risque de dégradation de ceux-ci, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes électriques pendant une longue période, et sous certaines conditions. Ces dégradations peuvent être de nature électrique, chimique, ou provenir de l'environnement extérieur au câble, comme l'humidité, la présence d'oxygène, et enfin de la fabrication même de l'isolant polymère. Le vieillissement prématuré du matériau peut diminuer la durée de vie de la liaison électrique par rupture diélectrique. Des études sont donc nécessaires pour comprendre les phénomènes liés à ces dégradations, afin de développer de nouveaux matériaux plus compétitifs.

Une des situations les plus critiques est l'application d'une tension continue à un isolant polymère. Dans ce cas, des phénomènes d'injection aux interfaces, ou de dissociation dans

le volume, créent des charges électriques (charges d'espace) qui viennent perturber le champ électrique interne. Ces distorsions de champ peuvent atteindre des valeurs critiques et conduire à la rupture diélectrique.

De nombreuses études expérimentales ont été menées cette dernière décennie afin de comprendre les phénomènes relatifs aux matériaux polymères, selon des approches différentes dédiées aux mécanismes de vieillissement [Sanc], aux mesures de charges d'espace [Tey1], ou à l'identification des espèces chargées [Tey2]. Un des aspects peu exploré reste encore la modélisation des phénomènes de transport. Le nombre limité de travaux s'explique par la complexité des matériaux utilisés, et par la méconnaissance des phénomènes physiques relatifs au transport de charges.

II. Objectifs

Le but de cette étude est la modélisation des phénomènes de transport de charges dans les isolants polymères de type polyéthylène, afin de rendre compte des résultats expérimentaux et d'obtenir des éléments de réponse sur les mécanismes de génération de charges et de conduction dans ces matériaux. La manière de traiter le problème est originale, puisque l'étude porte sur le transport de charges dans des états non stationnaires. La modélisation tient compte des caractéristiques microscopiques du matériau, essentielles à la conduction, mais l'approche est plutôt macroscopique.

Une étroite collaboration entre le Centre de physique des Plasmas et de ses Applications (CPAT) et le Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET) a permis de mener à bien ce projet de thèse. Le savoir faire numérique du CPAT et la connaissance des diélectrique solides du LGET ont abouti au développement du modèle.

Cette étude associe étroitement les démarches expérimentales et de modélisation. Le deuxième objectif de ce travail a donc été de produire des résultats expérimentaux utilisables pour le développement du modèle. Des mesures de charges d'espace (par méthode Electro-Acoustique Pulsée (PEA)) ainsi que des mesures d'électroluminescence (EL) et de courant ont été réalisées dans le but premier d'alimenter le modèle en paramètres et données de base. Dans un deuxième temps ces mêmes mesures ont permis la comparaison de résultats expérimentaux avec ceux du modèle, afin d'évaluer ce dernier et de le raffiner.

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une collaboration européenne, regroupant deux partenaires : l'industriel Borealis (Stenungsund, en Suède) producteur et fournisseur de thermoplastiques, et l'université de Bologne, spécialiste des mesures de charge d'espace et plus particulièrement de la technique PEA. De plus, un échange scientifique France-Japon a

pu être mis en place, afin de réaliser des expériences de PEA en température au Musashi Institute of Technology (MIT) de Tokyo, Japon.

B. Physique du transport

I. Les polymères

I.1. Introduction

Un polymère est une longue chaîne organique constituée de la répétition de molécules de base plus petites, dites unités monomériques. Les propriétés électriques de ces macromolécules dépendent de la nature chimique des unités constitutives de la chaîne, de son architecture, et enfin des conditions de mise en œuvre. La question est de découvrir le lien entre les propriétés électriques du matériau et la structure microscopique. A l'échelle macroscopique, un polymère est considéré comme un matériau homogène, mais à une échelle plus petite, sa structure est beaucoup plus complexe, dû au nombre d'atomes constitutifs, à l'arrangement de ces atomes entre eux, et aux paramètres de mise en œuvre.

Nous décrirons par la suite et de manière générale la structure chimique et physique d'un polymère, ceci afin de discuter dans une deuxième partie des mécanismes de transport liés à cette structure. La troisième partie sera consacrée plus particulièrement aux spécificités du polyéthylène, matériau de notre étude, en ce qui concerne les aspects structure et mécanismes de transport.

I.2. Structure chimique d'un polymère

L'élaboration d'un polymère se fait en reliant entre elles les unités de répétition (provenant elles-mêmes de l'ouverture d'une liaison dans le monomère) par des liaisons covalentes. La chaîne carbonée est appelée squelette du polymère. Lors de la polymérisation, les monomères peuvent s'additionner de manière linéaire, ou former des ramifications. On appelle ces deux types de configurations linéaire et ramifiée. La formation préférentielle d'une de ces configurations est liée à l'encombrement du monomère de départ, et/ou à l'ajout de réactifs qui permettent l'accrochage de chaînes latéralement au squelette de la macromolécule.

La synthèse d'un polymère peut se faire de différentes manières : polymérisation anionique, cationique, radicalaire, en émulsion.... Le point commun à ces synthèses est souvent la présence d'agents amorceurs de réaction et/ou de catalyseurs, qui sont ajoutés pour augmenter la vitesse de polymérisation. Malheureusement, les polymères « purs » sont fragiles, et ils peuvent subir, sous l'action de diverses sources (chaleur, humidité, lumière...) des dégradations qui se traduisent par une modification de leur structure chimique, et entraînent une altération des propriétés physiques. Ils ne peuvent donc pas être utilisés tels

quels. Lors de leur élaboration, les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés :

- des anti-oxydants, permettant aux polymères de ne pas réagir en présence de l'oxygène de l'air ;
- des agents de réticulation, qui, après réaction chimique, peuvent se lier aux chaînes de polymères pour former des ponts inter-moléculaires. Ces agents permettent la formation d'un réseau macromoléculaire, qui confère au matériau une meilleure stabilité mécanique et thermique ;
- d'autres additifs peuvent aussi être ajoutés, comme des plastifiants, des colorants..., en fonction des propriétés recherchées.

Tous ces additifs, lors de l'élaboration du polymère, peuvent réagir avec d'autres molécules, et on retrouve dans la matrice solide des traces de ces substances, ou des produits de dégradation de celles-ci.

Il est impossible de mettre en évidence tous les types d'impuretés, ni de mesurer leur quantité dans la matrice, mais il existe bien un certain désordre dans ces matériaux. Nous appellerons ce désordre de type chimique, car il est dû essentiellement à des résidus liés à la synthèse du polymère. Nous verrons par la suite le rôle que peuvent jouer ces impuretés dans le transport de charge dans ces matériaux.

I.3. Structure physique d'un polymère

On entend par structure physique l'architecture de la chaîne lors de l'élaboration du polymère. L'agencement le plus simple est la disposition des atomes ou des groupes d'atomes les uns par rapport aux autres. Ceux-ci peuvent s'arranger en tournant autour des liaisons covalentes simples, afin d'adopter la conformation qui demande le moins d'énergie (Figure I.1.). L'ADN par exemple, qui est une macromolécule, a une conformation hélicoïdale, mais d'autres peuvent opter pour une conformation plus simple.

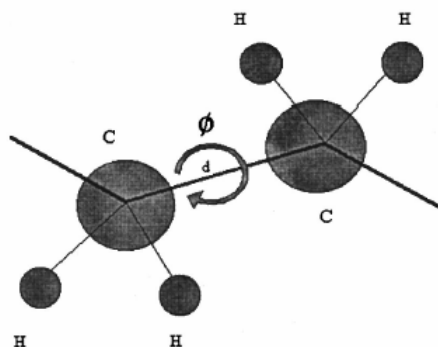


Figure I.1. Représentation schématique de l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres par rotation ϕ autour de l'axe d (exemple d'un groupement $-C_2H_4-$).

La cristallinité qualifie le caractère ordonné à longue distance de molécules ou d'atomes. Les polymères cristallisent lorsqu'ils ont une structure régulière (condition non suffisante). Il existe souvent des irrégularités, comme des ramifications, et le polymère ne cristallise que partiellement. Il est dit semi-cristallin. Il comporte deux phases, une cristalline, très ordonnée, et une amorphe. S'il n'existe aucun arrangement, le polymère est amorphe.

Les impuretés chimiques évoquées au paragraphe précédent altèrent elles aussi la structure physique du polymère, puisqu'elles distordent la maille cristallographique.

Toutes ces distorsions de structure physique créent un désordre au sein de la matrice polymère solide, on l'appellera désordre physique ou conformationnel.

I.4. Notion de bande interdite

La notion de bande interdite est en général associée à des réseaux cristallins hautement ordonnés, comme des cristaux ioniques ou covalents. Pour ce type de cristaux, les interactions entre orbitales moléculaires des atomes forment des états dégénérés, qui conduisent à deux bandes d'énergies distinctes : la bande de valence, dans laquelle les trous peuvent se mouvoir, et la bande de conduction, où les électrons peuvent bouger librement. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, ou gap (Figure I.2.a.). On peut étendre cette notion de diagramme de bande aux polymères, bien qu'ils ne correspondent pas à des réseaux cristallins parfaits. Les désordres chimique et physique introduits précédemment affectent l'architecture du système moléculaire et modifient les états dégénérés de la bande de valence et de la bande de conduction, pour former des états localisés dans la bande interdite (Figure I.2.b.). Suivant leur énergie, ils se situeront en bordure de bande de valence ou de conduction, et la différence d'énergie entre ces états localisés et les deux bandes feront d'eux des pièges à trous ou à électrons.

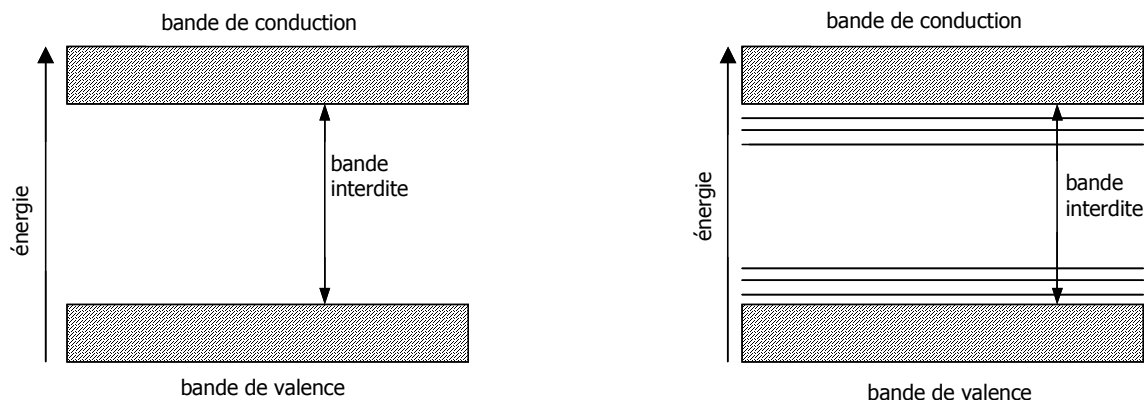


Figure I.2. : Diagramme de bande d'énergie, a) pour un réseau cristallin parfait ; b) pour un polymère

Il faut distinguer deux types d'états localisés [Blai] :

- les sites peu profonds, qui sont dus au désordre conformationnel. Ces niveaux d'énergie sont proches des bandes de valence ou de conduction, et les porteurs de charges (électrons et trous) ayant acquis une faible énergie peuvent se mouvoir en « sautant » de site en site.
- les sites profonds, dus au désordre chimique. Ce sont des états isolés dans la bande interdite, dans lesquels les charges peuvent se piéger durablement. Ces niveaux d'énergie sont appelés pièges profonds, et ils participent peu au transport de charges.

Une représentation schématique d'un diagramme d'énergie appliqué aux polymères est donné Figure I.3.

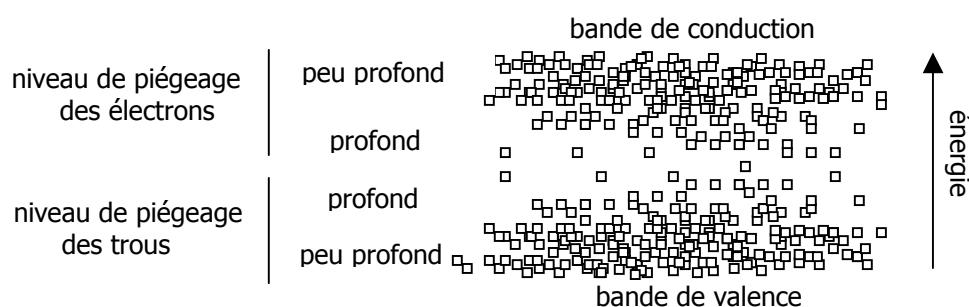


Figure I.3. : Représentation schématique d'un diagramme de bande pour un polymère, les carrés représentent les états localisés dans le gap.

II. Mécanismes élémentaires du transport de charges

Dans ce chapitre, nous traitons des mécanismes physiques de base qui s'appliquent au transport de charges. Les processus sont largement connus mais ces rappels permettront de mieux comprendre les phénomènes entrant en jeu, et ainsi d'asseoir les hypothèses de travail dont nous aurons besoin par la suite.

Il faut distinguer deux types de porteurs de charges participant à l'établissement d'un courant dans un diélectrique : les charges électroniques, qui englobent les électrons et les trous, et les ions. Ces deux types de porteurs sont différenciés selon leur origine. Ils sont dits intrinsèques s'ils sont générés à l'intérieur du matériau, et extrinsèques s'ils proviennent de l'extérieur.

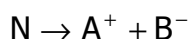
II.1. Transport ionique

II.1.a) Génération

Il est difficile de lister la totalité des ions contenus dans une matrice polymère, et encore moins de connaître leur origine. Cependant, plusieurs pistes semblent converger vers les mêmes mécanismes de génération d'ions.

Des ions, résidus chimiques de la mise en œuvre, existent dans le diélectrique. Ils peuvent provenir de réactions chimiques, comme le soufre présent dans les anti-oxydants, ou des ions organiques (oxalate...) issus de l'oxydation du polymère [Gilb]. Le taux d'humidité semble aussi être un facteur important, puisque les molécules d'eau contenues dans l'isolant influent sur le transport des charges électroniques, et semblent aussi intervenir dans l'ionisation des impuretés [Aida].

D'autre part, l'application d'une tension perturbe l'arrangement électronique de molécules telles que les sels, qui créent des ions par dissociation:



Il en est de même avec toutes les molécules neutres qui peuvent se décomposer en paire cation-anion.

Un mécanisme de génération d'ions moins connu s'opère par diffusion de certains ions des électrodes vers le diélectrique. Ces ions peuvent être d'origine métallique, ou d'origine organique (interface semi-conducteur/diélectrique par exemple) [Take, Ho].

II.1.b) Transport

Lors de l'application d'un champ électrique, la neutralité de la matrice est perturbée, et les ions se meuvent en direction des électrodes. Il est indispensable, pour le transport ionique, de tenir compte de la masse et de la taille de ces ions, en comparaison avec celle des électrons et des trous. La mobilité de ces ions est ainsi beaucoup plus faible que la mobilité électronique. Il est difficile de connaître exactement la nature des ions participant à la conduction, surtout lorsque le matériau d'étude est complexe. Ces ions peuvent se piéger dans des puits de potentiel créés par la conformation de la chaîne de polymère. S'ils acquièrent une énergie suffisante pour sortir d'un puits, ils se déplacent le long du squelette carboné pour se repiéger dans un autre puits de potentiel. L'architecture de la chaîne est donc à l'origine de ces puits de potentiel.

La densité de courant résultant de la conduction ionique est de la forme [Diss] :

$$j_{\text{ion}} = 2 \cdot n_{\text{ion}} \cdot a \cdot v_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B \cdot T}\right) \cdot \sinh\left(\frac{e \cdot E \cdot a}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (\text{I. 1})$$

où n_{ion} la densité d'ions, et ΔG est l'énergie libre de Gibbs.

II.2. Transport électronique

II.2.a) Génération

La génération intrinsèque de charges électroniques est peu connue, car il est difficile d'accéder à des phénomènes se passant ponctuellement à une échelle microscopique. Cependant, certains mécanismes de génération semblent privilégiés, comme la dissociation due à des radiations naturelles (cosmiques [Coel], radioactives, UV), ou plus encore à l'activation thermique. En effet, lorsque une charge électrique a acquit suffisamment d'énergie thermique, elle peut quitter l'environnement électronique auquel elle appartenait, créant ainsi une charge libre. Lors de ces dissociations, des ions peuvent aussi être créés.

Les mécanismes de génération de charges aux interfaces sont plus connus. De nombreuses études [Fowl, O'Dw, Lamp] menées à ce sujet ont permis de comprendre en partie ces processus contrôlés par les interfaces, et en particulier pour des interfaces de type métal-isolant. Dans ce qui suit, nous discutons uniquement la génération de charges aux interfaces.

La hauteur de barrière ϕ séparant le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction du diélectrique est fonction des conditions locales aux interfaces, du polymère et du métal pris en compte. Elle diffère de la fonction de travail de sortie du métal (passage d'un électron

du niveau de Fermi du métal dans le vide) par l'affinité électronique du diélectrique. Cette énergie représente l'énergie minimale que doit acquérir une charge pour sortir du niveau de Fermi du métal et franchir la barrière (Figure I.4.).

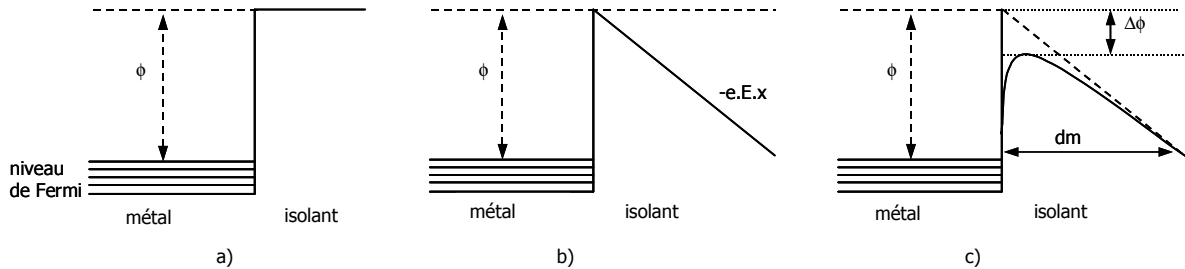


*Figure I.4. Diagramme d'énergie potentielle pour une interface métal-isolant :
a) en absence de champ électrique ; b) lors de l'application d'un champ électrique ; c)
en tenant compte de la charge d'influence.*

Deux mécanismes de franchissement de la barrière sont décrits dans ce qui suit : l'effet Schottky et l'effet Fowler-Nordheim.

II.2.a.1. Injection de type Schottky

La génération de charges dans le diélectrique par effet Schottky est aussi appelée effet thermo-électronique. Elle tient compte de l'attraction électrostatique d'un électron avec le métal. Lorsqu'une charge se trouve à une distance x de l'interface dans le diélectrique, elle induit une charge image sur le métal. La combinaison de cette charge image avec l'application d'un champ électrique diminue l'énergie potentielle, dont l'expression devient :

$$U = -e.E(x).x - \frac{e^2}{4.\epsilon.x} \quad (\text{Figure I.4.c.}). \quad \text{La hauteur de barrière est minorée de } \Delta\phi = \left(\frac{e^3.E}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

La densité de courant d'injection j tenant compte de cette diminution de barrière de potentiel est donnée par [Diss, O'Dw]:

$$j_{\text{Schottky}} = A.T^2 \exp\left(\frac{-w}{k_B.T}\right) \exp\left(\frac{e}{k_B.T} \cdot \sqrt{\frac{e.E}{4.\pi.\epsilon}}\right) \quad (\text{I. 2})$$

où $w = \phi - \Delta\phi$ est la barrière d'injection.

La première partie du terme de droite représente l'émission thermique, alors que la seconde est fonction du champ électrique. Il est à noter que lorsque le champ électrique est nul, la densité de courant n'est pas nulle, mais provient simplement de l'effet thermique.

II.2.a.2. Injection de type Fowler-Nordheim

L'injection par effet de champ, aussi appelée Fowler-Nordheim [Fowl] est liée à la théorie quantique. Un électron de la couche électronique du métal a une probabilité non nulle de se trouver à un instant donné de l'autre côté de la barrière de potentiel. Cette probabilité non nulle permet à certains électrons de passer à travers la barrière de potentiel sans avoir l'énergie nécessaire pour la franchir (tunnel). Le phénomène est intimement lié à la fonction d'onde des particules, qui décroît rapidement avec l'augmentation de la distance. L'injection de type Fowler-Nordheim ne devient significative que pour des champs élevés ($10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$), dans ce cas l'épaisseur de la barrière de potentiel (dm) est très fine (Figure I.4.c.).

L'expression du courant pour l'injection de Fowler-Nordheim s'écrit :

$$j_{F-N} = \frac{e^3 \cdot E^2}{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \phi} \cdot \exp \left[-\frac{4}{3} \cdot \left(\frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{e \cdot E} \right] \quad (\text{I. 3})$$

L'équation I.3 est indépendante de la température, et dépend principalement du champ électrique. Cependant, des études ont montré [Good] que l'effet tunnel était aussi fonction de la température. Ainsi, lors de l'augmentation de température, des électrons se trouvant dans un état excité dans le métal ont une probabilité plus grande de passer dans la bande de conduction du diélectrique par effet tunnel. La densité de courant d'injection par effet tunnel sera donc plus grande pour des températures plus élevées.

II.2.b) Transport

II.2.b.1. Courant limité par charge d'espace

La conduction résulte du mouvement de porteurs de charges sous l'effet d'un champ appliqué. Elle est souvent fonction de l'épaisseur du diélectrique. Considérons le cas idéal d'un diélectrique exempt de pièges, où le transport est unipolaire. Les électrons sont injectés à la cathode par un bon contact ohmique, et la diffusion est négligée [Lamp]. Dans un premier temps, la charge d'espace ρ , injectée à la cathode, est faible à l'intérieur du diélectrique. Ces charges, de mobilité μ , soumises à un champ électrique E , auront une vitesse $v = \mu \cdot E$. La densité de courant résultant du mouvement de ces charges libres, ρ , à la vitesse v , est régie par la loi d'Ohm :

$$j_{\text{Ohm}} = v \cdot \rho = \rho \cdot \mu \cdot E \quad (\text{I. 4})$$

Cette relation ne reste valide que si les charges injectées ne modifient pas le champ interne. Lorsque le courant d'injection augmente sous tension appliquée croissante, un changement de comportement s'opère, dans lequel le champ local est contrôlé par la charge d'espace. En résolvant le système d'équations constitué de l'équation de Poisson, l'équation de continuité et la relation liant le champ à la tension, on arrive à une densité de courant limitée par charge d'espace (SCL) de la forme :

$$j_{SCL} = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \cdot V^2}{L^3} \quad (I. 5)$$

Ainsi, pour un diélectrique idéal sans pièges, la densité de courant est fonction de la densité de charges à l'intérieur du matériau, et elle peut se résumer sous cette forme :

$$j_{cond} = \underbrace{n_0 \cdot \mu \cdot \frac{V}{L}}_{\text{Ohmique}} + \underbrace{\frac{9}{8} \frac{\epsilon \cdot V^2}{L^3}}_{\text{SCL}} \quad (I. 6)$$

Si la densité de charges injectées est plus grande que celle déjà présente dans le diélectrique, alors n_0 est négligeable et on obtient un courant exclusivement limité par la charge d'espace. Il est possible de calculer d'après l'équation (I.6) la tension limite pour laquelle le courant limité par charge d'espace est dominant par rapport au courant ohmique :

$$V_{tr} = \frac{8}{9} \frac{n_0 \cdot \mu \cdot L^2}{\epsilon} \quad (I. 7)$$

Considérons maintenant un diélectrique imparfait, dans lequel on peut trouver un niveau de pièges. La présence de pièges implique la création d'une nouvelle espèce de charges, les charges piégées n_t . Il faut donc introduire un coefficient signifiant la proportion de charges libres par rapport aux charges piégées : $\theta = \frac{n_c}{n_t}$. L'équation (I.5) devient alors :

$$j_{cond} = \theta \cdot \frac{9}{8} \frac{\epsilon \cdot V^2}{L^3} \quad (I. 8)$$

$$\text{et } V_{tr} = \frac{1}{\theta} \frac{8}{9} \frac{n_0 L^2}{\epsilon} \quad (I. 9)$$

Ce coefficient θ peut être très faible, c'est à dire qu'il existe un grand nombre de pièges, et que le nombre de charges disponibles pour le transport est très faible. Alors la tension de transition entre le comportement ohmique et le comportement limité par charge d'espace sera infiniment grande.

Cependant, la densité de pièges n'étant pas infinie, un changement de régime s'opère pour une tension V_{TFL} correspondant à la limite de remplissage des pièges (Trap Filled Limit).

La conduction augmente brusquement et les charges libres peuvent se mouvoir, comme si le diélectrique était exempt de pièges.

La Figure I.5. résume les 4 différents comportements de la densité de courant en fonction de la tension pour un diélectrique contenant un seul niveau de piégeage.

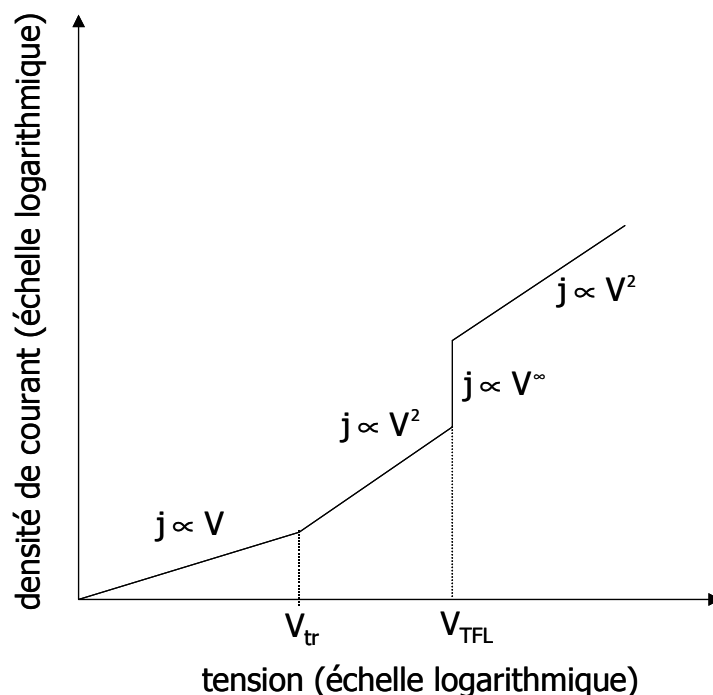


Figure I.5. Caractéristique de la densité de courant limitée par charge d'espace en fonction de la tension, dans le cas d'un niveau de piège unique.

Dans le paragraphe I.4., nous avons introduit les différents types de pièges présents dans les polymères isolants. Ceux-ci ne peuvent donc pas être considérés comme des diélectriques ayant un seul niveau de pièges. Il est donc nécessaire de revoir l'analyse du courant limité par charge d'espace pour une distribution de pièges plus réaliste (exponentielle par exemple), et de prendre en compte un transport bipolaire (électrons et trous). Les calculs sont plus complexes, mais la caractéristique courant-tension se rapproche plus des mesures expérimentales de courant (Figure I.6.). Les limites entre deux régions sont moins marquées, et les pentes de chaque région diffèrent de celles précédemment exposées.

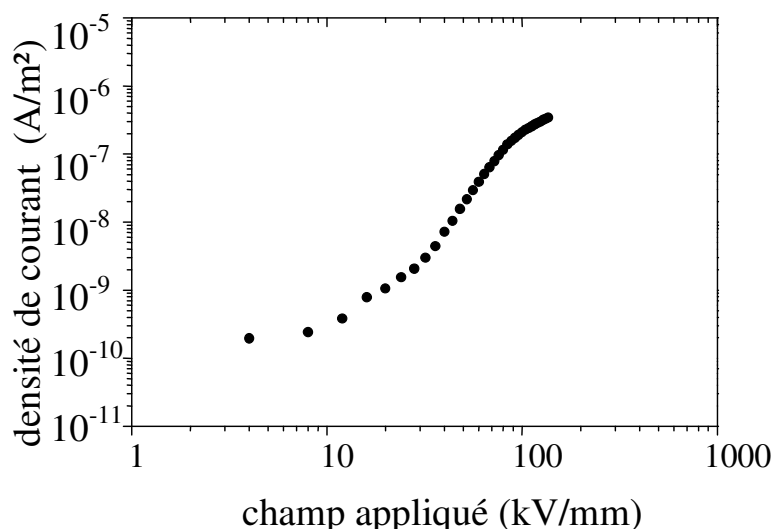


Figure I.6. Caractéristique courant-tension expérimentale obtenue pour du polyéthylène réticulé [Tar3].

II.2.b.2. Conduction par « hopping »

La structure de bande décrite au paragraphe I.4. pour des polymères isolants montre qu'il existe plutôt une distribution de pièges du niveau de Fermi jusqu'aux bandes de valence et de conduction, donnant lieu respectivement à des pièges à trous et à électrons. Les porteurs de charge, injectés dans le diélectrique par le mécanisme de Schottky ou de Fowler-Nordheim, ont une énergie proche de celle du niveau de Fermi de l'isolant. Le transport ne peut donc pas se faire aussi facilement que s'ils se trouvaient proches de la bande de conduction (de valence), où les pièges se chevauchent et où il est facile pour une charge de passer de site en site. Les pièges plus profonds se comportent comme des puits de potentiel, dans lesquels les charges sont attirées et restent pour une durée dépendante du niveau d'énergie du piège. Lorsque les charges ont acquis une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel, elles sont « libérées » pour se repiéger immédiatement dans un piège voisin. Cette énergie de dépiégeage leur est fournie par les vibrations du réseau. La conduction, thermo-activée, se fait donc par saut de piège en piège, ce mécanisme étant plus communément appelée hopping (Figure I.7.a.). Lorsqu'une charge se dépiège, elle peut se repiéger dans un piège voisin suivant la direction du champ électrique, mais elle peut aussi se repiéger dans un piège voisin dans le sens inverse du champ. Le même type de mécanisme a été utilisé au paragraphe précédent pour décrire la conduction ionique, pour laquelle les ions se déplacent de minimum d'énergie en minimum d'énergie le long du squelette de la molécule de polymère.

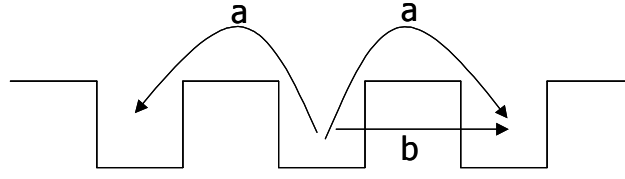


Figure I.7. : Représentation schématique de la conduction a) par hopping, b) par effet tunnel.

L'expression de la densité de courant pour le hopping doit alors tenir compte des valeurs des barrières de potentiel, et de la probabilité de mouvement dans le sens du champ ou dans le sens inverse du champ. L'expression du courant pour une conduction par saut est de la forme [Mott] :

$$j_{\text{hop}} = n \cdot 2 \cdot a \cdot \gamma_0 \exp\left(-\frac{w}{k_B \cdot T}\right) \sinh\left(\frac{e \cdot E \cdot a}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (\text{I. 10})$$

où n est la densité de charges, et w est la barrière de potentiel.

Si ($e \cdot E \cdot a \ll k_B T$), l'équation I.10 se réduit à :

$$j_{\text{hop}} = \frac{e \cdot n \cdot a^2 \cdot \gamma_0 \cdot E}{k_B T} \exp\left(-\frac{w}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{I. 11})$$

Si on compare les mobilités obtenues pour un courant limité par charge d'espace et pour une conduction par hopping, cette dernière est plus faible, puisque les charges passent la majorité du temps sur des pièges, et participent donc moins au transport.

Nous n'avons pas parlé de la conduction par effet tunnel (Figure I.7.b.). En effet, une charge piégée dans un puits de potentiel peut passer dans un piège voisin de même énergie par un mécanisme analogue à l'injection par effet Fowler-Nordheim. Cependant, cet effet reste négligeable par rapport aux autres mécanismes, mis à part à une température très faible. Ce phénomène étant très fortement dépendant de la distance de parcours, il est peu probable pour une charge de franchir la distance séparant un piège d'un autre.

II.2.b.3. Mécanisme de Poole-Frenkel

Le mécanisme de Poole-Frenkel dans le volume est l'analogue de l'injection de Schottky à l'interface métal-isolant. Ce mécanisme tient compte du possible piégeage et dépiégeage des porteurs de charges par activation thermique. Contrairement au phénomène de Schottky, où la barrière d'injection est diminuée par la charge présente dans le diélectrique, le mécanisme

de Poole-Frenkel est basé sur la diminution de la hauteur de la barrière de potentiel à franchir grâce à l'application d'un champ électrique. L'expression de la densité de courant résultant de ce phénomène peut être écrite selon [O'dw]:

$$j_{PF} = j_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{2.k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{e}{k_B T} \sqrt{\frac{e.E}{4.\pi.\epsilon_0.\epsilon_r}}\right) \quad (I. 12)$$

où $\Delta\phi$ est la hauteur de la barrière et j_0 est la densité de courant à $T=0$ K.

II.2.c) Recombinaison de charges et phénomènes de luminescence

Le mécanisme de recombinaison, qui peut donner lieu à une luminescence, est directement lié à l'existence de charges de signe opposé. En effet, dans des matériaux organiques semi-conducteurs, de nombreuses études ont montré que la lumière émise avait pour origine la recombinaison de charges ioniques ou électroniques [Brad]. Dans les matériaux isolants, de type polyéthylène, le mécanisme est le même. La littérature montre qu'il existe deux mécanismes de luminescence distincts [Pipe]. Le premier met en jeu deux charges électroniques de signe opposé. Ces charges, générées aux électrodes, se rencontrent dans le volume, et peuvent se recombiner. Cette interaction électron-trou peut générer des photons.

Le second mécanisme apparaît pour des charges électroniques possédant une certaine énergie cinétique. Elles peuvent alors interagir avec des molécules plus grosses, et par collision, ioniser ou exciter ces molécules. Lors de la désexcitation de ces dernières, il peut aussi y avoir émission de lumière.

Il est cependant difficile dans les matériaux polymères d'avoir accès à des informations sur la recombinaison des charges. Par la suite, nous ne parlerons que de la recombinaison électrons-trous, les phénomènes de recombinaison ions-électrons étant encore plus difficile à appréhender.

III. Cas particulier du polyéthylène

III.1. Polymérisation

Le polymère que nous avons choisi d'étudier est le polyéthylène. Ses qualités électriques et mécaniques (Tableau I.1.) en ont fait un matériau privilégié pour l'isolation des câbles haute tension.

	HDPE	LDPE
Densité (g.cm ⁻³)	0.95	0.92
Cristallinité	65-80%	55-70%
Rigidité électrique à 23°C (kV.mm ⁻¹)	90	80
Permittivité à 23°C et 50 Hz	2.3	2.3
Température de transition vitreuse (°C)	-110	-110
Température de fusion (°C)	128-135	110-120

Tableau I.1. : Caractéristiques électriques et mécaniques de deux types de polyéthylène, haute et basse densité [Dedi].

Le polyéthylène est le polymère le plus souvent utilisé dans la vie de tous les jours. Il fait partie de la famille des polymères vinyliques et est issu de la polymérisation de l'éthylène, ou éthène (Figure I.8.). La répétition de l'unité de base permet d'obtenir le polyéthylène, de formule chimique $[-C_2H_4-]_n$ (Figure I.9.), où n représente le degré de polymérisation de la molécule.

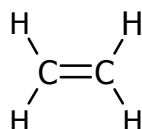


Figure I.8. : Molécule d'éthylène, monomère du polyéthylène.

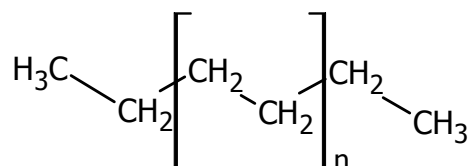


Figure I.9. : Structure chimique du polyéthylène.

Il existe plusieurs types de polyéthylènes, qui sont différenciés par leur structure chimique. Le polyéthylène haute densité (HDPE) (Figure I.10.a.), obtenu à basse pression, est un polymère linéaire, cristallin et rigide. Le polyéthylène basse densité (LDPE) (Figure I.10.b.), élaboré à des pressions plus hautes, est ramifié, et semi-cristallin. Il est cependant plus simple à mettre en œuvre, et son coût est beaucoup moins élevé.

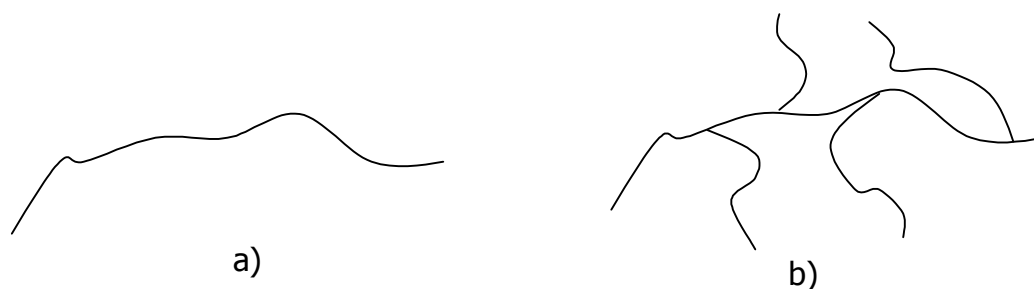


Figure I.10. : Structure a) du HDPE, b) du LDPE.

La manière la plus simple d'élaborer du polyéthylène basse densité est la polymérisation vinylique radicalaire. Elle nécessite l'ajout d'amorceurs, qui sont souvent des peroxydes, que nous noterons R-O-O-R. Sous l'effet de la température ou d'un apport d'énergie, la liaison O-O se casse pour donner deux radicaux libres, notés R-O• (Figure I.11.a.). Chaque radical attaque un monomère d'éthylène, en ouvrant la double liaison, pour former un radical plus gros, qui lui même réagit avec un autre monomère (Figure I.11.b.). Le phénomène se poursuit de proche en proche jusqu'à ce qu'il s'arrête par manque de monomère ou par fixation d'un autre radical ou d'une impureté R' (Figure I.11.c.). La réaction ne se produit pas uniquement en bout de chaîne, mais des radicaux peuvent se créer, via un réarrangement moléculaire, au milieu du squelette. Ces réarrangements donnent naissance à des ramifications sur la chaîne carbonée. La totalité de la réaction est schématisée Figure I.11.

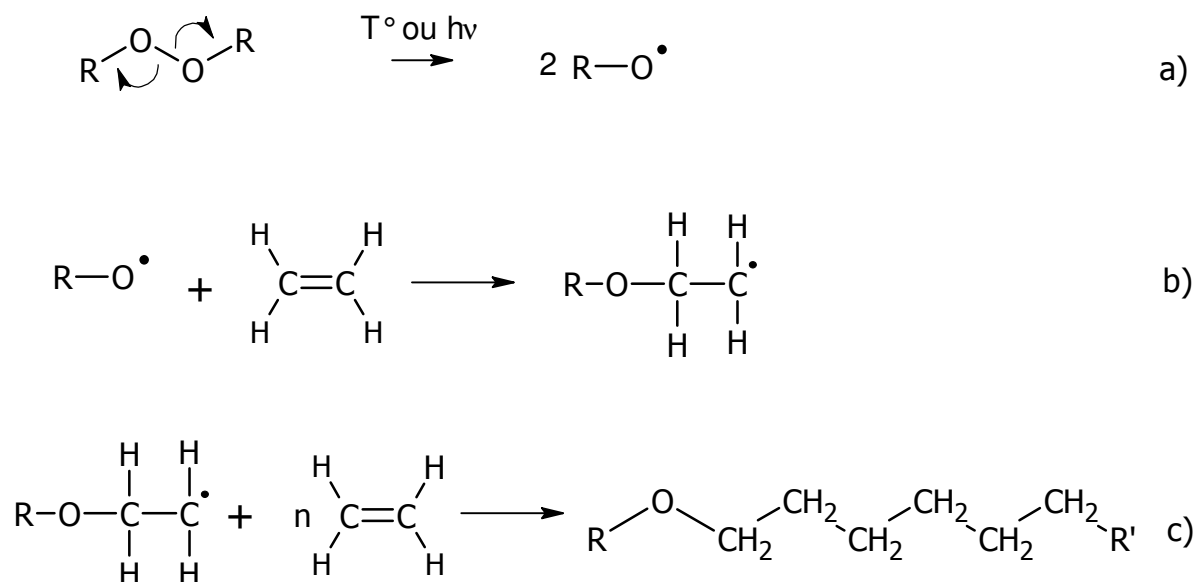


Figure I.11. : polymérisation radicalaire du polyéthylène. a) création des radicaux, b) polymérisation, c) terminaison.

Pour améliorer la tenue thermique et mécanique du polyéthylène, un agent de réticulation est ajouté lors de la mise en oeuvre. Il permet de créer un réseau intermoléculaire. L'agent usuel de réticulation pour le polyéthylène est le dicumyl peroxyde (DCP). De même que les initiateurs de réactions peroxydes, le DCP crée des radicaux libres, capables d'arracher un hydrogène à la macromolécule polyéthylène. La chaîne carbonée est donc insaturée. La rencontre entre deux chaînes insaturées permet la mise en commun de leurs électrons pour créer une liaison intermoléculaire (Figure I.12.).

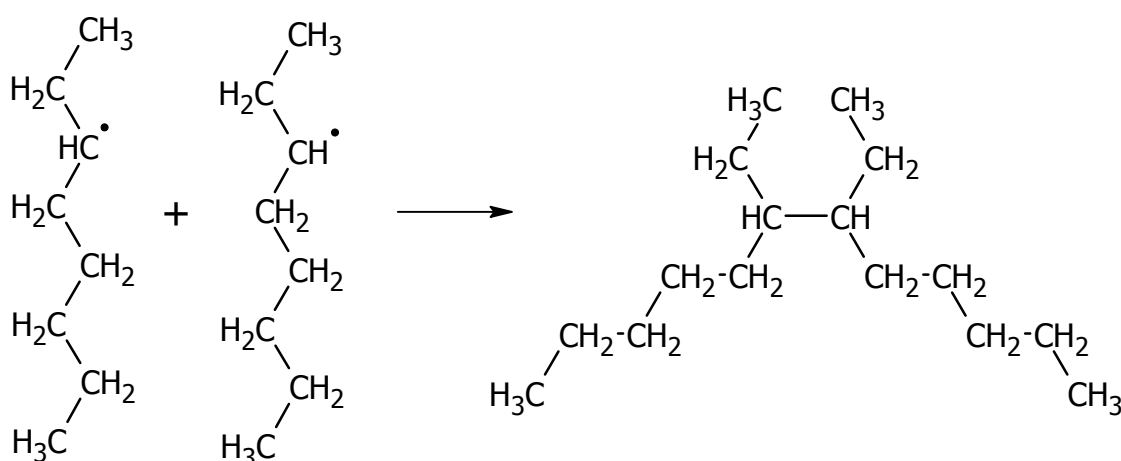


Figure I.12. : réticulation du polyéthylène.

La mise en forme du polyéthylène, en particulier pour les câbles électriques, se fait par co-extrusion du polymère avec un semi-conducteur. Lors de l'extrusion, le polyéthylène se retrouve au contact de l'air, et s'oxyde facilement. Pour parer à cette dégradation, les fabricants introduisent des anti-oxydants avant la mise en forme. Ils permettent de fixer la majeure partie de l'oxygène de l'air, protégeant ainsi le polymère. Ces anti-oxydants peuvent être de plusieurs types : des amines, des sulfures, ou encore des phénols.

III.2. Produits de dégradation des additifs

Il a été vu précédemment que la mise en oeuvre d'un polymère, tel que le polyéthylène, nécessite l'introduction d'additifs afin d'améliorer les tenues thermique et mécanique. Cependant, lors des réactions chimiques, ces additifs ne sont pas totalement consommés. Ils restent sous forme première, ou réagissent pour donner de nouveaux composés. Des études [Tar3] ont permis de mettre en lumière le rôle joué par ceux-ci lors de l'application d'un champ électrique.

Les produits provenant de la décomposition des agents de réticulation se retrouvent uniquement dans les polyéthylènes réticulés. Nous décrirons essentiellement les produits de décomposition du dicumyl peroxyde, agent de réticulation largement employé dans l'industrie. Ses principaux produits de décomposition sont l'alcool cumylique obtenu lors de la formation de radicaux peroxyde par arrachage d'un hydrogène, l' α -méthyl-styrène, et l'acétophénone, obtenus par réaction chimique de l'alcool cumylique. Les Figures I.13. à I.15. montrent les réactions qui conduisent à ces différents dérivés. D'autres produits sont aussi créés à partir de l'alcool cumylique, comme l'éthane ou le méthane, mais on les retrouve en général en plus faible quantité dans le polymère final. Le Tableau I.2. résume les produits issus de la réticulation ainsi que leur quantité dans la matrice finale, pour un pourcentage d'agent de réticulation (DCP) initial de l'ordre de 2%.

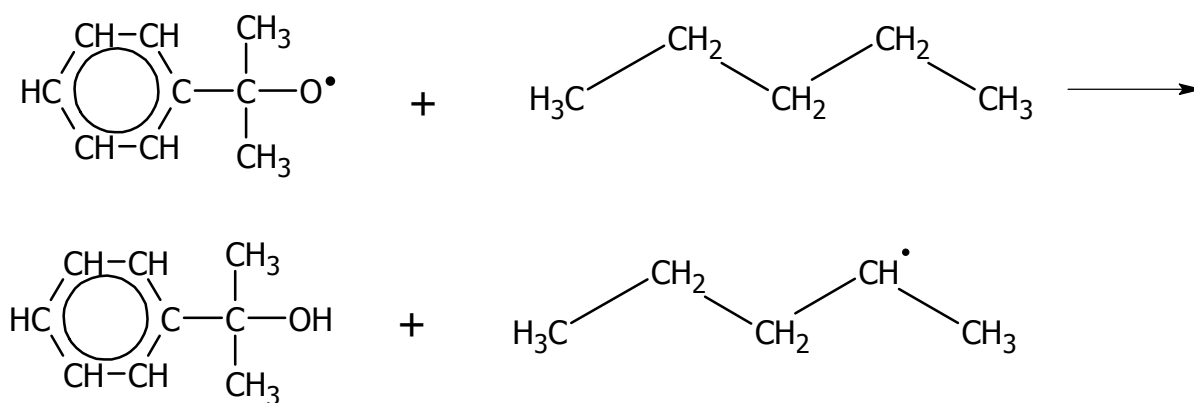


Figure I.13. : Réaction du radical peroxyde du DCP avec la chaîne de polyéthylène pour former de l'alcool cumylique.

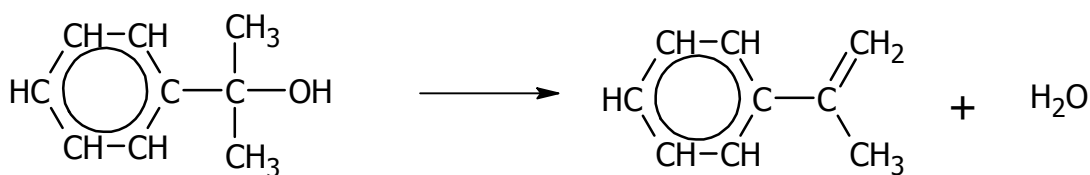


Figure I.14. : Formation de l' α -méthyl-styrène à partir de l'alcool cumylique

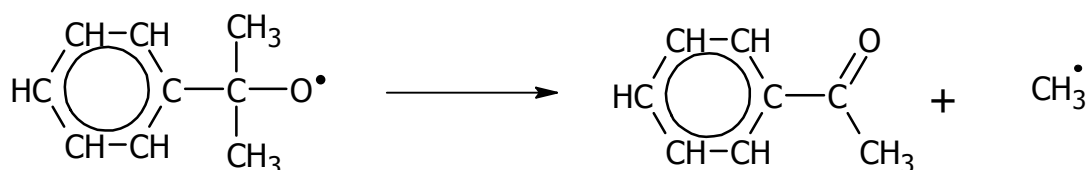


Figure I.15. : Formation de l'acétophénone à partir du radical peroxyde.

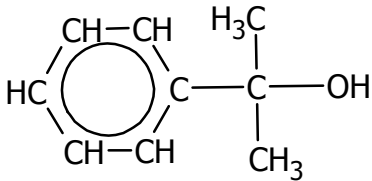
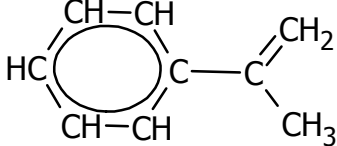
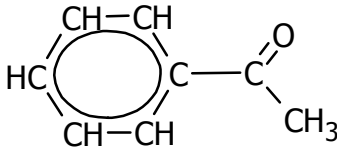
nom	Structure moléculaire	% en poids
alcool cumylique		> 0.5
α -méthyl-styrène		≈ 0.02
acétophénone		> 0.5
méthane	CH_4	< 0.001
éthane	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	< 0.001

Tableau I.2. Principaux dérivés du DCP, leur structure moléculaire, ainsi que leur quantité dans la matrice finale, pour l'introduction initiale de 2% de DCP.

La dégradation des anti-oxydants vient en majorité de l'oxydation naturelle de ceux-ci au contact de l'air. On retrouve dans la matrice polyéthylène des produits de divers degrés d'oxydation. D'autres réactions chimiques peuvent avoir lieu, y compris avec des résidus d'agents de réticulation, formant d'autres composés pouvant se greffer sur les chaînes de polyéthylène.

III.3. Bande interdite et nature des pièges

La notion de bande interdite appliquée aux polymères a déjà été introduite dans le paragraphe I.4. Nous nous concentrons maintenant sur le diagramme de bande du polyéthylène. Celui-ci a une bande interdite de l'ordre de 8.8 eV [Hoff]. Le polyéthylène basse densité est semi-cristallin, formé d'une partie cristalline organisée sous forme de lamelles de taille approximative de 10 nm, et d'une partie amorphe. L'arrangement moléculaire en lamelle est représenté Figure I.16.a). La partie amorphe est due au désordre conformationnel et chimique, introduit entre autres par les espèces insaturées comme le montre la Figure I.16.b).

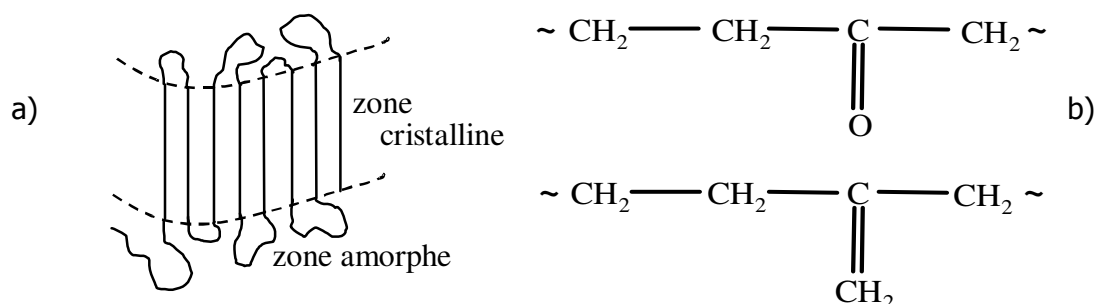


Figure I.16. : Quelques défauts rencontrés dans le polyéthylène basse densité : a) défauts conformationnels dans la zone amorphe, b) exemples d'espèces insaturées à l'origine du désordre chimique.

Grâce à la connaissance des produits de dégradation des agents de réticulation (pour le polyéthylène réticulé) et des espèces insaturées contenues dans le polyéthylène, des études théoriques ont permis de calculer les profondeurs des pièges associés à ces molécules chimiques. Ainsi, il a été montré que ces espèces pouvaient stabiliser des charges positives ou négatives, donnant donc consistance à la notion de pièges à électrons et à trous. Il a aussi été possible de calculer le temps de résidence des porteurs de charges dans les différents pièges. Ainsi, Quirke et al ont montré que les défauts d'origine physique engendraient des niveaux localisés dans le gap dont les énergies varient de 0.05 à 0.3 eV [Meu1]. Le temps de résidence des porteurs de charges varie lui de 10^{-14} à 10^{-11} s dans ces pièges peu profonds.

Une autre étude [Tey2] portant sur les impuretés chimiques a permis de connaître les profondeurs des pièges associés à certains produits de dégradation des agents de réticulation introduits dans le polyéthylène et cités précédemment. Le Tableau I.3. récapitule ces produits ainsi que les niveaux d'énergie associés. En revanche, peu de données sont connues sur les produits dérivés des anti-oxydants. Cependant, ces produits contiennent tous des atomes d'oxygène, et les calculs effectués montrent que ces groupes oxydés peuvent être assimilés à des pièges profonds. Le temps de résidence des charges dans les pièges profonds est largement supérieur à ceux rencontrés pour les pièges peu profonds, et des charges peuvent être stabilisées par des pièges profonds pour des durées virtuellement infinies (notion d'électret [Sess]).

Nom	profondeur des pièges pour les électrons (eV)	Profondeur des pièges Pour les trous (eV)
Alcool cumylique	0.28	0.36
Acétophénone	0.9	0.04
α -méthyl-styrène	1.53	0.79
Exemple de fonction carbonyle (C=O) : 6-tridécanone	0.49	0.43

Tableau I.3. Récapitulatif des différents dérivés des additifs et énergies associées au piégeage des électrons et des trous.

Des calculs *ab initio* effectués par l'équipe de Quirke [Meu2] permettent aussi d'approcher la distribution en énergie de la densité de pièges à électrons, de nature physique ou chimique. La Figure I.17. décrit le résultat de ces calculs.

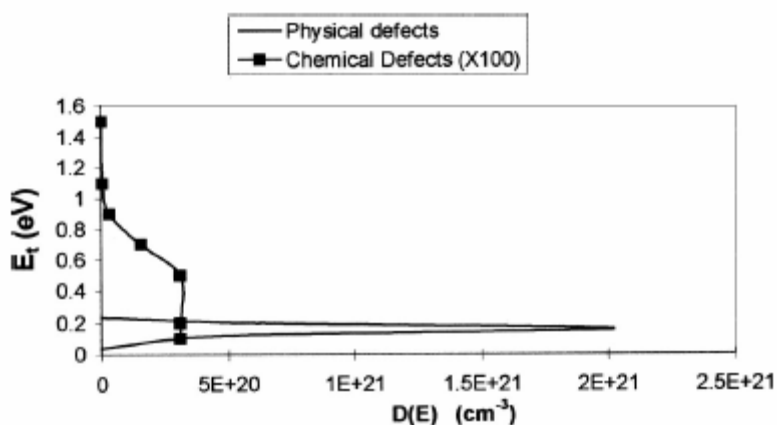


Figure I.17. : Distribution des densités de pièges en fonction de leur énergie. Résultats de calculs effectués par Quirke et al [Meu2].

C. Modélisation

L'approche théorique du transport de charges dans les matériaux isolants polymères, tels que le polyéthylène, est difficile à réaliser. Afin de modéliser la conduction dans ces isolants, il faut avoir accès à un certain nombre de paramètres intrinsèques au matériau, tels que la densité totale de pièges, leur distribution dans la bande interdite, mais aussi à des paramètres relatifs aux charges : mobilité, section efficace de piégeage, etc. Or, la description du matériau et sa modélisation sur le plan physique ne sont pas aisées. Nous avons vu précédemment que la formulation du matériau influe sur la conduction via la présence de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. De plus, le comportement de la charge d'espace n'est pas entièrement connu.

Plusieurs équipes de recherche se sont cependant lancées dans la simulation du transport de charges dans les diélectriques solides, mais leurs approches diffèrent les unes des autres. Certaines se basent sur des faits microscopiques afin de trouver les paramètres nécessaires à la description du transport, d'autres préfèrent une approche plus globale. Nous faisons ici un récapitulatif non exhaustif des différentes voies de modélisation, partant des approches les plus microscopiques pour aller vers des simulations plus macroscopiques. Enfin nous présentons les grandes lignes de notre approche, qui s'inscrit dans un cadre globalement macroscopique.

I. Approches microscopiques

Dans ce paragraphe, nous allons exposer deux types de simulations. La première fait uniquement référence à des calculs permettant de remonter à des paramètres essentiels à la modélisation du transport, mais elles n'ont pas pour but de modéliser cette conduction à proprement parler. La seconde allie le calcul de certains paramètres intrinsèques au matériau à un modèle de transport de charges dans le PE.

I.1. Calculs des paramètres

Le but de certaines équipes de recherche [Ser1] est la connaissance du transport dans les bandes de valence et de conduction. Elles partent pour cela de la structure du polyéthylène cristallin, en particulier de l'arrangement intra et inter-moléculaire, et leur appliquent les éléments de la théorie quantique. Ces études montrent que les niveaux de conduction dans la bande de valence (BV) auraient un caractère intra-chaîne, alors que les

niveaux de conduction de la bande de conduction (BC) auraient un caractère inter-chaîne. Ceci signifie qu'au cours du transport dans la BC, la probabilité de présence des électrons est maximum entre les chaînes moléculaires, alors que la probabilité de présence des trous au cours d'un processus de conduction dans la BV se situe sur les chaînes carbonées constituant les molécules.

De plus, ce même groupe a aussi travaillé sur les énergies des pièges créés par les déformations conformationnelles des chaînes de polymère [Ser2]. Il s'est focalisé sur le comportement des chaînes de polyéthylène lors de l'ajout d'un électron à une matrice polyéthylène neutre, mais aussi sur la localisation de cet électron dans la matrice. Leur expérience a permis de mettre en avant la rotation d'une des chaînes polymère, créant ainsi un niveau d'énergie peu profond (de l'ordre de 0.13 eV) capable de piéger l'électron en excès. La même expérience reproduite pour un trou ne semble pas montrer de déformation de chaîne, donc pas de création de piège capable d'attirer le trou. Il en a conclu que les électrons dans une matrice polyéthylène cristalline pouvaient facilement s'auto-piéger (self-trapping), en créant une déformation de la chaîne de polymère, qui va agir comme un piège peu profond. Au contraire, la probabilité de présence des trous étant centrée sur les liaisons C-C du polymère, plus rigides, les trous ne créent pas de déformation de chaîne, et donc ne s'auto-piègent pas.

Partant d'une approche plus expérimentale, Mizutani et al [Mizu] se sont intéressés au calcul des coefficients de piégeage des électrons dans le polyéthylène basse densité. Leur recherche allie l'expérience par mesure de courant thermo-stimulé (TSC), à des calculs permettant de connaître les valeurs de certains paramètres. La méthode utilisée consiste à irradier par une source ionisante un échantillon de PE en court-circuit. On lui applique ensuite un champ électrique, et on chauffe l'échantillon. Le courant thermo-stimulé est alors mesuré au cours d'une montée linéaire en température. Dans le même temps, des hypothèses de calcul pour la simulation sont faites. L'approche est unipolaire, et il existe un seul niveau de piégeage des électrons dans un niveau proche de la bande de conduction. Lors de la photo-excitation, les pièges sont partiellement remplis par les électrons. Le chauffage de l'échantillon permet alors une activation thermo-stimulée, et les électrons peuvent "sauter" de pièges en pièges, via la bande de conduction, où ils prennent part à l'établissement du courant. Ainsi, il est possible de remonter aux coefficients de piégeage, à la densité de pièges, et à la densité de charges piégées. Ce travail date d'une vingtaine d'années, mais les résultats obtenus semblent coïncider avec des calculs plus récents de densité de pièges et de densité de charges piégées.

Une autre équipe [Opan] a travaillé sur le même principe de TSC, la couplant avec une autre méthode de luminescence thermo-stimulée (TSL), pour déterminer d'une part les coefficients de recombinaison entre électrons piégés et trous piégés, et d'autre part le pourcentage de charges piégées par rapport aux charges mobiles. Cependant, ces travaux n'ont pas été publiés pour le matériau qui nous intéresse, le PE.

I.2. Transport de charges

L'originalité de l'approche de Quirke et al [Anta] est d'allier des calculs *ab initio* de distribution d'énergie de pièges [Meu2] à un modèle de transport de charges par piégeage multiple, calculs effectués par la méthode de Monte Carlo. Si le calcul de ces niveaux localisés a déjà été abordé précédemment (Paragraphe B.III.3), nous allons décrire ici le modèle de conduction. Le matériau simulé est un polyéthylène réticulé, pris en sandwich entre deux électrodes planes, auquel on applique une tension continue. Ce modèle est unipolaire, et les électrons sont injectés à la cathode, l'anode étant considérée comme électrode collectrice. Lorsque des charges sont injectées, elles sont directement piégées dans un niveau proche du quasi-niveau de Fermi (dans la bande interdite). Si un électron est extrait du diélectrique à l'anode, il est automatiquement injecté à l'électrode opposée. Ainsi, le transport de charge n'est pas dépendant de la taille de l'échantillon simulé. La distribution en énergie des pièges est représentée par une Gaussienne et est tridimensionnelle. Un électron piégé dans la bande interdite va pouvoir se dépiéger puis se repiéger dans un piège situé au voisinage de son précédent lieu de résidence. Le transport est activé thermiquement, c'est à dire que la mobilité est basée sur la conduction par "hopping", mais elle tient compte des possibles changements de niveau de piégeage ainsi que de la densité de charges. En effet, lorsque les charges sont injectées, elles viennent d'abord se piéger dans les pièges les plus profonds, la conduction est faible. L'augmentation de la densité de charges permet le remplissage d'une grande partie des pièges profonds, laissant place à une conduction par hopping dans des pièges peu profonds, où le temps de résidence est faible. La mobilité est donc fonction du taux de remplissage des pièges. Le principe du modèle est d'abord le calcul du temps de résidence des charges dans les différents pièges, en fonction de la profondeur de ceux-ci.

Le résultat de sortie de ce modèle est essentiellement la caractéristique courant-tension, pouvant être directement comparée à des mesures expérimentales. Cette comparaison expérience/simulation ne donne pas encore de résultats pleinement satisfaisants, et les

simulations ont été effectuées pour des faibles champs et pour un seul type de porteur de charges.

II. Approches macroscopiques

Contrairement à une approche microscopique, les modèles de type macroscopique traitent dans la globalité les phénomènes physiques mis en jeu lors du transport de charges dans les diélectriques solides en les simplifiant fortement. La dernière décennie a été fructueuse en terme de développement de modèles de conduction, et nous allons exposer par la suite certains de ces modèles. Le but de ces recherches est avant tout de pouvoir comparer des résultats théoriques à des expériences, telles que la mesure de charge d'espace, ou la mesure de courant.

Alison et Hill [Alis] ont publié l'état de leur recherche sur le transport de charge dans le polyéthylène réticulé. Ce modèle a été appliqué à des échantillons maintenus entre deux électrodes métalliques planes, auxquelles sont appliqués des cycles de tension continue. La génération de charges se fait uniquement par injection de charges positives et négatives, à l'anode et à la cathode respectivement, et suivant l'équation :

$$\rho_{\text{injection}} = \rho_{\text{source}} - \rho_{\text{piégés}} \quad (\text{I. 13})$$

où $\rho_{\text{injection}}$ représente la densité de charges injectées pour une espèce de charges mobiles, ρ_{source} est une densité de source constante, et $\rho_{\text{piégés}}$ est la densité de charges piégées pour la même espèce. Il n'y a pas de phénomène de dissociation dans le volume, ni de diffusion. Le transport de charges est modélisé par une mobilité effective indépendante du champ, tenant compte du possible piégeage et dépiégeage des charges dans des pièges peu profonds. Les impuretés de type chimique, créant des états localisés profonds dans le gap, sont représentées par un niveau unique de piégeage pour chaque espèce de porteurs de charges. Le temps de résidence dans ce niveau de piège profond est considéré comme infini. La recombinaison est prise en compte via des coefficients de recombinaison, pour chaque niveau d'énergie et chaque espèce.

Les résultats de ces simulations sont uniquement les densités nettes de charges en fonction du temps et de l'épaisseur du diélectrique, et sont directement comparés à des résultats de mesures de charge d'espace obtenus par Li et Takada [Li].

Fukuma et al [Fuk1] présentent un modèle bipolaire plus complet que celui exposé précédemment. L'échantillon simulé est là aussi un polyéthylène réticulé, auquel on applique une tension continue. La génération de charges se fait par injection de type Schottky, à l'anode et à la cathode, mais une densité initiale de charges existe dans le volume avant application de la tension. Le transport est décrit par « hopping », les deux espèces mobiles pouvant se piéger pour un temps court dans un seul niveau de pièges peu profond. L'extraction des charges est possible via une équation de type Schottky, les charges devant franchir une barrière pour pouvoir sortir de l'isolant. Toutes les barrières, d'injection, de hopping et d'extraction, sont symétriques pour les deux espèces mobiles considérées. Les électrons et trous mobiles peuvent se piéger dans un niveau de piège profond. La recombinaison est prise en compte seulement entre les deux espèces mobiles. Un paramètre de température est ajouté afin de tenir compte de l'augmentation de la température par effet Joule avec l'augmentation du champ local et de la conduction. Une représentation schématique du modèle est donnée Figure I.18.

Comme pour le modèle de Alison et Hill, les résultats obtenus sont exclusivement des densités nettes de charges qui sont comparées aux mêmes mesures de charge d'espace obtenues par Li et al [Li].

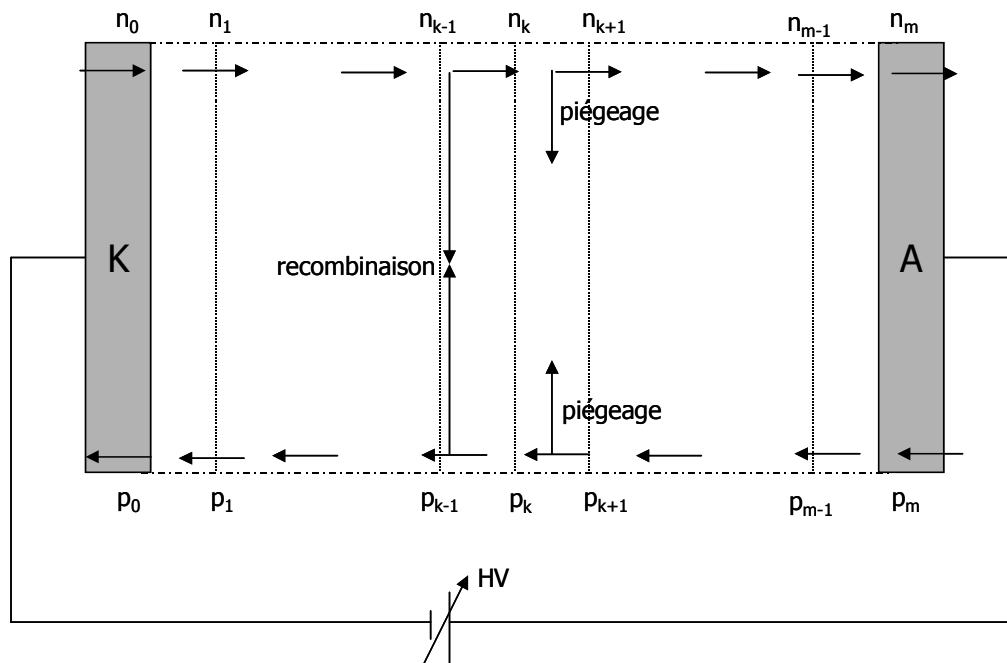


Figure I.18. : Représentation schématique du modèle de Fukuma et al [Fuk1] pour du polyéthylène réticulé.

Kaneko et al [Kan2] présentent un modèle macroscopique, dont les hypothèses sont similaires à celles de Alison et Hill, le matériau simulé est cependant un polyéthylène basse densité, considéré comme pur par rapport à un polyéthylène réticulé. Le modèle est bipolaire, et la génération de charges se fait uniquement aux électrodes, grâce au mécanisme de Schottky. La conduction de chaque porteur de charge se fait par hopping, et l'extraction des charges à l'électrode opposée est continue (Figure I.19.). Dans ce modèle, les barrières d'injection et de hopping pour les électrons et pour les trous ne sont pas symétriques. La recombinaison est prise en compte entre les trous et les électrons. Il n'y a pas de piégeage profond.

Les résultats obtenus pour ce modèle sont la densité nette de charges et la densité de courant, qui sont comparés à des mesures expérimentales faites par la même équipe. Les hypothèses de travail ne leur permettent pas d'obtenir des résultats cohérents avec les résultats expérimentaux, et de futurs travaux doivent prendre en compte d'autres phénomènes impliqués dans la conduction.

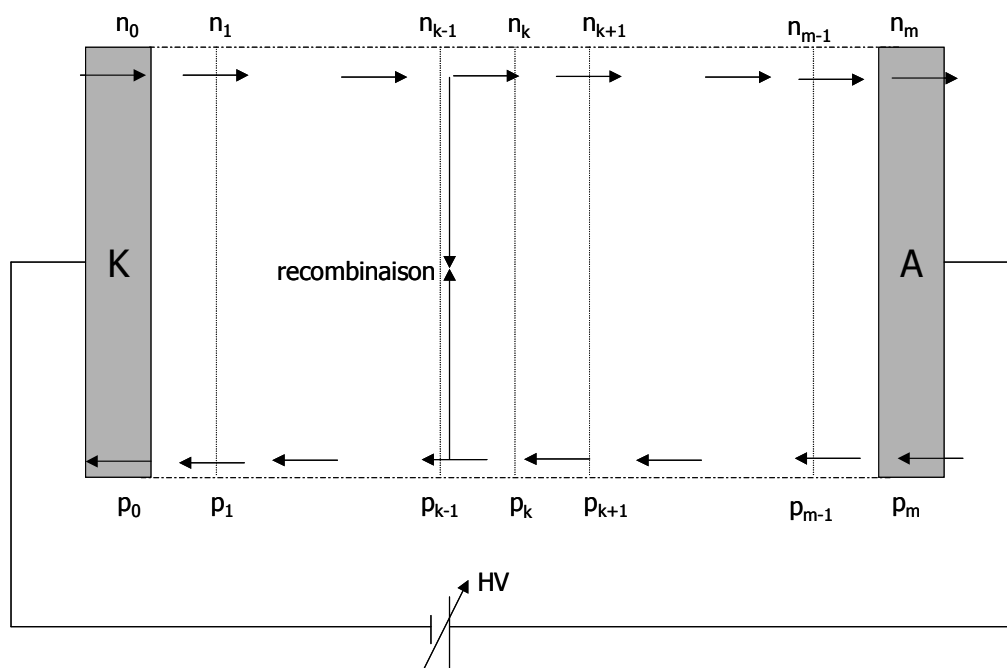


Figure I.19. : Représentation schématique du modèle de Kaneko et al [Kan2] pour du polyéthylène basse densité.

Des approches théoriques portant sur la conduction dans les diélectriques ont aussi permis le développement de ces modèles. Dans ce contexte, il est nécessaire de citer Wintle [Win1, Win2], sans lequel le développement de modèles de conduction dans les diélectriques n'aurait peut-être pas été aussi pertinent...

III. Notre approche

La modélisation du transport de charge n'est pas un problème uniquement lié aux solides. Des recherches portant sur les plasmas gazeux ont permis de développer de nombreux modèles de transport, en particulier parce que la littérature en matière de plasmas est beaucoup plus riche en données de base, tels que les paramètres de transport, de recombinaison ou d'ionisation. On peut donc s'inspirer de ces travaux, en particulier en ce qui concerne les techniques numériques de résolution des équations de transport.

Les travaux de modélisation dans les semi-conducteurs sont plus proches des diélectriques solides, les matériaux pouvant même être de type organique. Toutefois, la recherche sur les semi-conducteurs organiques, bien qu'abondante, est, en terme de développement, au même niveau que la recherche sur la modélisation dans les diélectriques, puisque les mêmes questions sont soulevées [Walk]. De plus, les paramètres importants à la modélisation sont aussi difficiles d'accès dans le cadre des semi-conducteurs que dans celui des diélectriques.

Notre approche est originale par rapport à celles décrites précédemment, car elle est basée sur une démarche modélisation- expérience reposant sur des techniques avancées.

Au niveau du modèle physique, nous avons choisi de suivre l'approche de Alison et Hill [Alis], soit une approche macroscopique, en tenant compte de certaines réalités microscopiques. L'explication de notre approche sera détaillée dans le chapitre suivant.

Au niveau des techniques numériques de résolution des équations de transport, et considérant que la connaissance numérique est un grand atout pour tout développement de modèle, nous utiliserons la connaissance accumulée pour la simulation dans les plasmas qui a connu un grand essor ces dernières années.

Ainsi, notre projet allie la connaissance numérique d'un laboratoire de recherche sur les plasmas, le CPAT, à un laboratoire de génie électrique, le LGET. Un schéma de calcul, initialement conçu par Pierre Ségur et appliqué à des plasmas, a été utilisé pour le développement de notre modèle dans les diélectriques solides.

La deuxième originalité de ce travail réside dans l'approche expérimentale. Le LGET, en particulier l'équipe de Gilbert Teyssedre, est spécialisée dans la compréhension des phénomènes dus aux charges d'espace dans les isolants. De ce fait, une partie de ce travail a porté sur des expériences ciblées, permettant d'alimenter le modèle en paramètres. Pour cela, des mesures de charges d'espace, par la méthode PEA, des mesures de luminescence et de courant ont été mises en œuvre. Ainsi, des informations sur la densité nette de

charges dans le matériau, sur le nombre de recombinaisons liées à la luminescence du matériau, ont permis d'ajuster les paramètres du modèle.

Enfin, ces mêmes expériences de mesure de charge d'espace, de luminescence et de courant, permettent à terme de comparer les résultats expérimentaux aux résultats du modèle. Il est à noter que le but du travail est d'obtenir avec un même jeu de paramètres des résultats théoriques cohérents avec la mesure, que ce soit pour le courant, la charge d'espace mais aussi la luminescence, et ce pour différents protocoles d'application de la tension.

Nous n'avons jusqu'ici pas abordé le phénomène de « paquets de charges », observé notamment dans le polyéthylène à très hauts champs. Pour des champs appliqués supérieurs à 80 kV.mm^{-1} , les mesures de charge d'espace montrent une répétition régulière d'injection massive de charges, alternativement positives et négatives (Figure I.20.). Deux équipes de recherche [Kan1, Hozu] se sont lancées dans la modélisation de ce mécanisme. En plus des hypothèses de transport rencontrées dans les différents modèles explicités précédemment, des hypothèses liées directement à la création du paquet doivent être faites. Ces deux équipes arrivent à reproduire ce phénomène de génération et de propagation de paquets de charges, en injectant dans le modèle une source interne de charges par dissociation assistée par le champ. Nous n'entrerons pas plus dans le détail de ce phénomène qui souligne, si besoin était, l'extrême complexité des phénomènes de transport dans les polymères. Notons toutefois que compte tenu de la valeur élevée des champs électriques à partir desquels sont observés ces phénomènes, on peut penser que l'on entre dans le domaine de la dégradation du diélectrique. Nous nous bornerons à traiter le problème du transport sans envisager de tels processus.

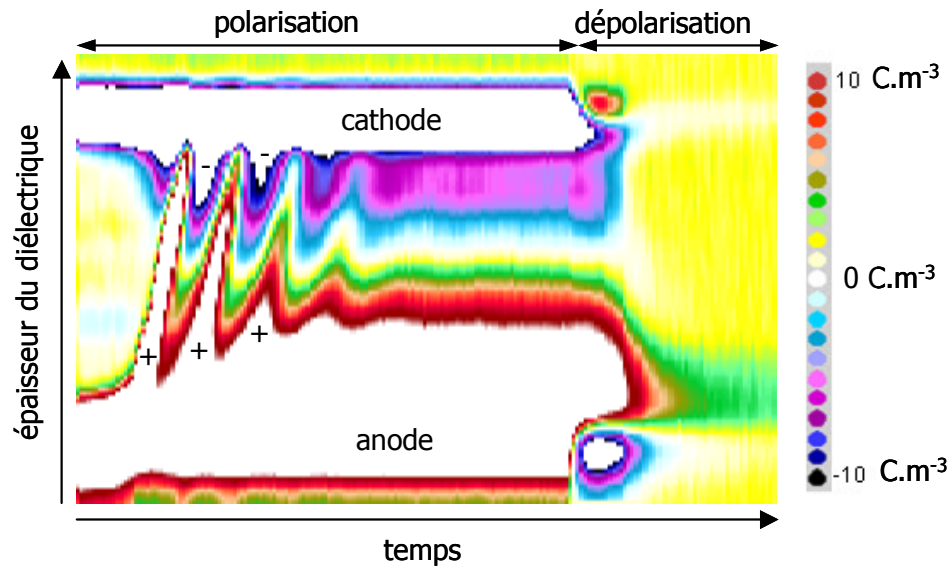


Figure I.20. : Mesure de la charge d'espace par PEA sur du polyéthylène basse densité, pour un champ appliqué de 80 kV.mm^{-1} , montrant la propagation de paquets de charges positives [BIA1] (film de PE de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur, pour trois heures de polarisation et trois heures de dépolarisation). La couleur blanche à proximité de chaque électrode montre une saturation de la densité nette de charges, et non une densité nulle.

CHAPITRE 2 :
MODELE – RESOLUTION NUMERIQUE

INTRODUCTION

Le développement numérique d'un modèle nécessite trois phases bien distinctes. La première consiste à définir les hypothèses physiques qui s'appliquent dans le cadre de la modélisation. Il faut pour cela disposer d'une bonne connaissance du problème posé, des éléments expérimentaux disponibles, et de l'état de l'art concernant la physique dans le domaine considéré. La deuxième phase est la mise en équation des hypothèses faites auparavant. La dernière, et non la moindre, est la résolution numérique de chaque équation. Cette étape est souvent menée de façon peu rigoureuse car rébarbative, mais elle est indispensable, car le choix de l'algorithme influe énormément sur les résultats.

C'est selon cette trame que va s'articuler ce chapitre. Dans un premier temps nous exposerons les objectifs que nous nous sommes fixés dans ce travail, ainsi que les phénomènes dont nous avons tenu compte pour la modélisation du transport de charges. La mise en équation sera abordée dans une deuxième partie, alors que la troisième partie portera sur la résolution numérique des équations ainsi que la comparaison de différents algorithmes. Le dernier paragraphe, qui n'est pas directement lié à la modélisation, décrira le traitement de certains résultats du modèle afin d'obtenir une bonne comparaison visuelle avec les expériences de mesure de charge d'espace.

A. Modèle physique

1. Objectifs fixés

Le Laboratoire de Génie Electrique a étoffé son savoir faire au niveau de la détection de la charge d'espace par mesure électro-acoustique. Il possède de plus une méthode d'expertise nécessaire à la mesure de l'électroluminescence et des courants dans les isolants. Il dispose donc d'un large panel de mesures caractérisant le comportement global de la charge d'espace.

L'avantage d'un tel cadre de travail est de pouvoir s'appuyer sur différentes mesures expérimentales afin d'atteindre un des objectifs fixés dans le cadre de cette thèse, qui est le développement d'un modèle simple, capable de simuler les différentes mesures expérimentales qui décrivent le comportement dynamique de la charge d'espace dans les isolants polymères, et ce pour des états non stationnaires. La simulation doit donc dans un même temps reproduire des mesures de charges d'espace, de courants mais aussi d'électroluminescence. L'originalité de cette étude vient de son simple objectif de faire « fitter » les résultats de simulation sur plusieurs expériences, à la différence d'autres

travaux précédemment publiés [Alis, Fuk1, Kan2], qui se focalisent sur la comparaison avec une seule expérience (mesure de la charge d'espace en général). Ainsi, pour un protocole défini expérimentalement, les résultats du modèle seront comparés à toutes les mesures expérimentales à notre disposition.

De plus, le second objectif du modèle est d'être adaptable à tous les protocoles expérimentaux pouvant être mis en place dans le cadre de mesures de charges d'espace, d'EL et de courant. Il faut donc trouver un jeu unique de paramètres, capable de reproduire le comportement global de la charge d'espace, ou du moins de s'en approcher, quel que soit le protocole de tension appliquée.

Le dernier objectif fixé est d'adapter le modèle, initialement développé pour une tension continue, à un protocole de courant alternatif. Les résultats de simulation seront comparés avec des résultats d'EL, seule expérience disponible en courant alternatif.

II. Hypothèses physiques

Un diélectrique solide est un matériau complexe, dans lequel cohabitent des espèces très diverses, chargées ou non (ions, électrons, atomes et molécules). Toutes ces espèces interagissent entre elles et le comportement de chacune est fortement dépendant des autres. Cette dépendance est accentuée en présence d'un champ électrique.

Une approche mathématique rigoureuse des phénomènes de transport dans les isolants solides impose une connaissance approfondie de tous les mécanismes microscopiques ayant lieu dans l'isolant, et des interactions entre les diverses espèces en présence. Or, les connaissances actuelles sur le LDPE ne permettent pas de répondre à toutes les questions posées sur les phénomènes de génération et de transport de charges dans ces matériaux. De nombreux doutes subsistent. De plus, il est très difficile au niveau de la modélisation d'obtenir des valeurs de paramètres qui soient sûres, puisqu'on ne peut remonter à toutes les valeurs par des mesures expérimentales.

Pour ces raisons, nous avons choisi de nous orienter vers une approche macroscopique, traitant globalement les phénomènes de transport, avec des hypothèses de travail reposant sur des faits microscopiques et expérimentaux que nous allons exposer maintenant.

Le PE est le polymère le plus simple au niveau de sa structure. Nous avons vu dans le Chapitre I que le LDPE paraissait le plus « pur » de tous les PE, hormis le HDPE pas ou faiblement ramifié. Il ne contient pas d'agents de réticulation. Pour ces raisons, nous avons

choisi d'orienter la modélisation vers le LDPE, par rapport à d'autres PE dont la structure est plus complexe.

Le développement des mesures de la charge d'espace a radicalement changé l'approche unipolaire de la modélisation du transport de charges dans les isolants. Le résultat de ces mesures pour du LDPE montre l'existence de deux types de charges de signe opposé [Tan2]. Ces charges positives et négatives sont générées respectivement à proximité de l'anode et de la cathode et sont appelées homocharges (puisqu'elles sont de même polarité que les électrodes adjacentes). De plus, des mesures corrélées d'EL et de charge d'espace pour du LDPE [Tar2] et pour du XLPE [Tey1] concluent à un signal d'EL dominé par la recombinaison de charges après injection aux électrodes et migration dans le volume. Il semble donc nécessaire de considérer un modèle bipolaire caractérisant le transport de charges dans le PE, en tenant compte de la recombinaison de charges, responsable du signal d'EL.

Tanaka et al [Tan1] ont mesuré la charge d'espace dans un LDPE « pris en sandwich » entre deux couches capables de bloquer l'injection de charges aux électrodes. Ils ont montré dans cette configuration la présence de charges positives à la cathode et de charges négatives à proximité de l'anode. Ces hétérocharges proviennent majoritairement de la génération de charges dans le volume (dissociation), alors que seules des homocharges sont observées dans une configuration normale. Ces résultats concluent à une charge d'espace dominée par l'injection de charges électroniques (électrons et trous) aux électrodes dans le cas d'interfaces normalement injectantes, même s'il existe bien un mécanisme de génération de charges dans le volume. Dans une première approche de modélisation, il ne semble pas nécessaire de tenir compte de la génération et du transport ionique dans le LDPE, même si cette hypothèse est simplificatrice.

Les calculs *ab initio* effectués par Quirke et al [Meu2] ont permis de montrer l'existence de deux zones bien distinctes dans la distribution en énergie des pièges dans le LDPE (voir Figure I.16.). La première, très proche de la bande de conduction, est caractérisée par une profondeur de piégeage qui ne dépasse pas 0.3 eV. La seconde, due au désordre chimique, s'étend de 0.5 à 1.5 eV. Pour les charges piégées dans ces pièges profonds, le temps de résidence peut être très long (des années pour les pièges les plus profonds). Ceci justifie notre choix de décrire le piégeage profond en considérant un seul niveau de piégeage à partir duquel la probabilité de dépiégeage thermique est nulle.

B. Modèle mathématique

I. Description générale du modèle

Compte tenu des hypothèses physiques énoncées précédemment, nous avons choisi de nous appuyer sur l'approche d'Alison et Hill [Alis] et de la développer. Ce modèle numérique unidimensionnel, fonction de l'épaisseur du diélectrique, décrit l'injection bipolaire et le transport des charges dans un LDPE. Le piégeage et la recombinaison sont pris en compte. La schématisation du mécanisme de conduction est représentée Figure II.1. Chaque charge (électron et trou) peut être mobile ou piégée. Un électron mobile dans la bande de conduction (trou mobile dans la bande de valence) est associé à une mobilité effective. Celle-ci décrit les phénomènes microscopiques de conduction dans la bande de valence (trous) et dans la bande de conduction (électrons). Elle tient aussi compte du possible piégeage et dépiégeage des charges dans des pièges peu profonds, dans lesquels le temps de résidence est court (10^{-12} s).

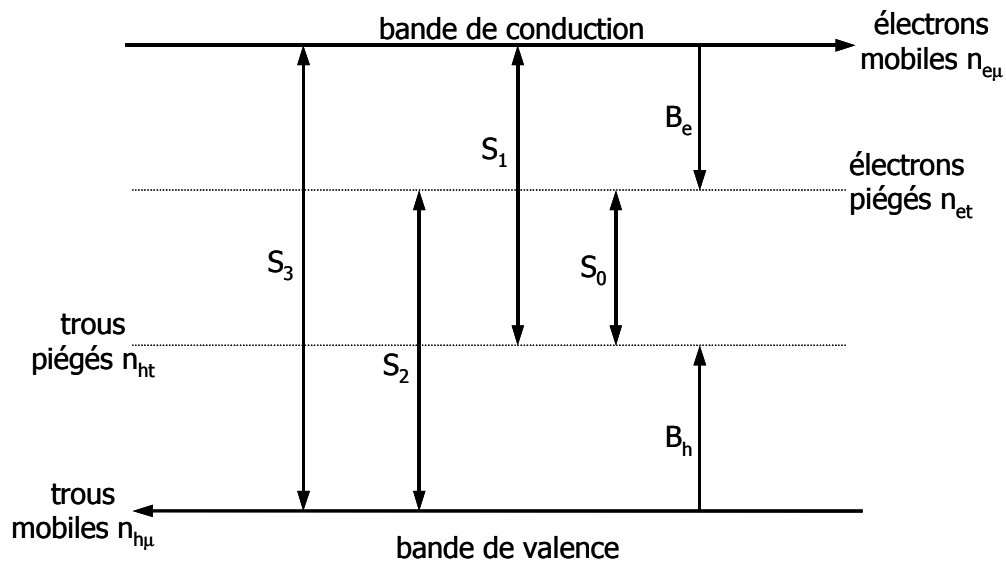


Figure II.1. : Schématisation du mécanisme de conduction. S_0, S_1, S_2, S_3 sont les coefficients de recombinaison ; $n_{eμ}, n_{et}, n_{ht}, n_{hμ}$ sont les densités de porteurs de charges, et B_e, B_h sont les coefficients de piégeage.

Le piégeage est pris en compte en ne considérant qu'un seul niveau de piégeage profond pour chaque espèce de charges. Cette démarche se justifie sur la base des résultats de Quirke [Meu2]. Le piégeage est fonction des coefficients de piégeage B_e et B_h pour chaque porteur de charge, de la densité de charges disponible pour le piégeage, ainsi que de la quantité de charges déjà piégées. Il existe une densité maximale de charges qui peuvent être piégées (densités de pièges n_{0et} pour les électrons et n_{0ht} pour les trous). Les mesures

expérimentales de charge d'espace [Bogg] permettent d'ailleurs de donner un ordre de grandeur pour cette densité maximale, qui est de l'ordre de 1000 C.m^{-3} pour le LDPE. On considèrera dans un premier temps que le temps de piégeage est infini, et que les charges ne peuvent pas se dépiéger. Ces charges peuvent seulement se recombinaison avec un porteur de charge de signe opposé, mobile ou piégé. La recombinaison des porteurs se fait sans créer de nouvelle espèce, même neutre, dans le diélectrique. En terme de modélisation cela revient à réduire la charge nette. Après recombinaison, le piège est libéré et le piégeage redevient donc possible.

Comme on l'a exposé précédemment, la génération de charges électroniques est dominée par l'injection aux électrodes. Celle-ci, à la différence du modèle d'Alison et Hill (qui s'appuie sur un réservoir infini de charges aux électrodes), est décrite en terme de modélisation par la loi d'injection de Schottky, ce qui semble raisonnable compte tenu des résultats de la littérature [Diss, Brow]. C'est du moins l'hypothèse que nous ferons dans un premier temps.

D'autre part, les mesures expérimentales de charge d'espace dans du LDPE ne montrent pas d'accumulation d'hétérocharges, liées à la difficulté d'extraction des porteurs injectés après transit à travers l'épaisseur du diélectrique. Le modèle ne tiendra pas compte de barrières d'extraction.

La simulation de la diffusion des charges, ainsi que de la polarisation des dipôles, peut être facilement introduite dans la modélisation. Cependant, le problème principal reste le paramétrage de ces phénomènes. Négliger la polarisation dipolaire apparaît recevable compte tenu du caractère apolaire du polyéthylène. Au cours d'une première approche, nous négligerons ces phénomènes et nous concentrerons nos efforts sur les termes du transport.

Les mesures de charges d'espace [BIA1] montrent une densité nette de charges initiale nulle pour des échantillons convenablement conditionnés. Avant l'application d'une tension, nous considérerons qu'aucune charge mobile ou piégée n'est présente dans le diélectrique.

Un récapitulatif des caractéristiques du modèle et de la définition des paramètres utilisés est donné ci-dessous (Tableau II.1 et II.2 respectivement).

modèle	
Caractéristiques générales	modèle bipolaire incluant la recombinaison et le piégeage des porteurs de charge
Type de transport	Electronique (électrons et trous)
Génération de charges	Injection de Schottky aux électrodes
Description de la conduction	Mobilité effective constante
Description du piégeage	Niveau unique de piégeage profond pour les électrons et pour les trous, sans dépiégeage
Description de la recombinaison	Recombinaison entre charges de signe opposé, mobiles et piégées

Tableau II.1. : Caractéristiques du modèle numérique.

Mobilités	μ_e pour les électrons μ_h pour les trous
Coefficients de recombinaison	S_0 électron piégé / trou piégé S_1 électron mobile / trou piégé S_2 électron piégé / trou mobile S_3 électron mobile / trou mobile
Coefficients de piégeage	B_e pour les électrons B_h pour les trous
Densités maximales de piégeage	n_{oet} pour les électrons n_{oht} pour les trous
Densité de charges	$n_{e\mu}$ électron mobile n_{et} électron piégé $n_{h\mu}$ trou mobile n_{ht} trou piégé

Tableau II.2. Définition des paramètres du modèle et de leur symbole.

II. Mise en équations

Quel que soit le milieu étudié (gaz, solide ...), la modélisation des phénomènes de transport est basée sur la résolution d'une même système d'équations qui sont les équations de continuité couplées à l'équation de Poisson. Le modèle est conçu pour modéliser le comportement de la charge d'espace dans des états non stationnaires ; ces équations sont donc fonction du temps. La résolution numérique des équations sera abordée au cours d'un paragraphe ultérieur. Nous nous cantonnerons pour l'instant à l'énumération des équations nécessaires à la modélisation.

II.1. Equation de Poisson

Dans le cas unidimensionnel, l'équation de Poisson est de la forme :

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho(x,t)}{\varepsilon} \quad (\text{II. 1})$$

où x est la coordonnée dans l'espace.

II.2. Equation de continuité

Le modèle développé est un modèle fluide, basé sur la résolution de l'équation de continuité. Celle-ci peut s'écrire, pour un type de charges :

$$\frac{\partial n_a(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j_a(x,t)}{\partial x} = s_a \quad (\text{II. 2})$$

où n_a représente la densité de charges et j_a la densité de courant de l'espèce considérée. Electrons libres et piégés par exemple sont considérés comme des espèces distinctes. La densité de courant est exprimée ci-dessous, en ne tenant pas compte de la diffusion :

$$j_a(x,t) = n_a(x,t) \cdot \mu_a \cdot E(x,t) \quad (\text{II. 3})$$

avec μ_a la mobilité de l'espèce correspondante. Bien évidemment, cette densité de courant est nulle pour les espèces piégées.

Le terme s_a représente le terme source, qui traduit l'apparition et la disparition de charges non liées au transport. Cette variation est due au piégeage et à la recombinaison.

Le terme source dans le cas des électrons libres s'écrit de la manière suivante :

$$s_{e\mu} = -S_1 \cdot n_{ht} \cdot n_{e\mu} - S_3 \cdot n_{h\mu} \cdot n_{e\mu} - B_e \cdot n_{e\mu} \left(1 - \frac{n_{et}}{n_{0et}} \right) \quad (\text{II. 4})$$

Disparition par
recombinaison avec les
trous piégés

Disparition par
recombinaison avec les
trous mobiles

Disparition par
piégeage

Dans le cadre du modèle, il existe quatre types d'espèces :

- électrons mobiles
- électrons piégés
- trous mobiles
- trous piégés

L'équation (II. 2) peut être appliquée à toutes les espèces présentes dans le matériau. Or, la densité de charge nette s'écrit :

$$\rho(x, t) = n_{h\mu}(x, t) + n_{ht}(x, t) - n_{e\mu}(x, t) - n_{et}(x, t) \quad (\text{II. 5})$$

La somme des équations de continuité pour chaque type de charges conduit à l'équation de continuité globale, fonction de la densité nette de charge :

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (\text{II. 6})$$

où j représente ici la densité de courant de conduction.

Cette équation traduit la variation dans le temps et dans l'espace de la densité nette de charges. Elle est valable quel que soit le régime considéré (transitoire ou à l'équilibre).

II.3. Injection et extraction des charges

Contrairement à l'approche d'Alison et Hill [Alis], nous avons choisi d'exprimer l'injection aux électrodes en terme d'injection de Schottky, qui s'écrit à l'anode ($x=L$) et à la cathode ($x=0$), pour les trous et les électrons, respectivement :

$$j_{inj}(L, t) = A.T^2 \cdot \exp\left(\frac{-e.w_{hi}}{k_B.T}\right) \cdot \exp\left(\frac{e}{k_B.T} \sqrt{\frac{e.E(L, t)}{4.\pi.\epsilon}}\right) \quad (\text{II. 7})$$

$$j_{inj}(0, t) = A.T^2 \cdot \exp\left(\frac{-e.w_{ei}}{k_B.T}\right) \cdot \exp\left(\frac{e}{k_B.T} \sqrt{\frac{e.E(0, t)}{4.\pi.\epsilon}}\right) \quad (\text{II. 8})$$

où w_{hi} et w_{ei} sont les barrières d'injection respectivement pour les trous et les électrons.

Il n'y a pas de barrières d'extraction pour les porteurs de charges. Les électrons et les trous ont une densité de courant d'extraction, à l'anode et à la cathode, respectivement :

$$j_e(L, t) = n_{e\mu}(L, t) \cdot \mu_e \cdot E(L, t) \quad (\text{II. 9})$$

$$j_h(0, t) = n_{h\mu}(0, t) \cdot \mu_h \cdot E(0, t) \quad (\text{II. 10})$$

III. Calcul du courant externe

Le calcul du courant induit dans le circuit extérieur par les charges dans l'isolant est rarement traité rigoureusement dans la littérature, en particulier dans les diélectriques solides. Nous allons effectuer le calcul du courant de manière globale, en trois dimensions, avant de simplifier les équations dans le cas unidimensionnel, qui est celui qui nous intéresse.

Le calcul du courant s'appuie sur la deuxième équation de Maxwell :

$$\vec{J}_T = j_c + \frac{d\vec{D}}{dt} \quad (\text{II. 11})$$

où J_T est la densité de courant total, j_c la densité de courant de conduction, et D est l'induction électrique :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{II. 12})$$

Nous considérerons par la suite que la permittivité est constante quelque soit le temps. L'équation (II. 11) s'écrit alors :

$$\vec{J}_T = \underbrace{\vec{j}_c}_{\text{conduction}} + \epsilon \underbrace{\frac{d\vec{E}}{dt}}_{\text{déplacement}} \quad (\text{II. 13})$$

Par définition, la divergence de la densité de courant total est nulle, soit :

$$\frac{\partial \vec{J}_T}{\partial \vec{r}} = 0 \quad (\text{II. 14})$$

D'autre part, le champ électrique total résulte du champ électrique appliqué E_0 et du champ de charge d'espace E_p :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_p \quad (\text{II. 15})$$

Le champ appliqué obéit à l'équation de Laplace :

$$\frac{\partial \vec{E}_0}{\partial \vec{r}} = 0 \text{ donc } \frac{\partial^2 \vec{V}_0}{\partial r^2} = 0 \quad (\text{II. 16})$$

avec comme conditions aux limites $V_0(\vec{r}_S) = V$, où V est le potentiel appliqué aux électrodes.

Le champ de charge d'espace obéit à l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial \vec{E}_p}{\partial \vec{r}} = \frac{\rho}{\epsilon} \text{ soit } \frac{\partial^2 \vec{V}_p}{\partial r^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{II. 17})$$

avec comme conditions aux limites $V_p(\vec{r}_S) = 0$ sur toutes les surfaces entourant le système considéré.

On utilisera par la suite l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{j}_c}{\partial \vec{r}} \quad (\text{II. 18})$$

Avec ρ la densité nette de charges et j_c la densité de courant de conduction.

Une façon originale et rigoureuse de traiter la résolution de l'équation de Maxwell est de raisonner sur les puissances. Cette méthode a été développée pour les plasmas, en

particulier pour le traitement du courant de décharge dans les gaz. Ainsi, Sato et al [Morr] partent de la puissance fournie au système pour résoudre l'équation (II. 13). Pour cela, il faut multiplier l'équation de Maxwell par le champ électrique total, et l'intégrer sur le volume :

$$\int_{vol} \vec{E} \cdot \vec{J}_T \cdot d^3r = \int_{vol} \vec{E} \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r + \epsilon \int_{vol} \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot d^3r \quad (II. 19)$$

La résolution complète de l'équation (II. 19) est donnée dans l'Annexe 1. Après simplification, l'équation précédente devient :

$$- \int_{surf} V_0 \cdot \vec{J}_T \cdot \vec{n}_S \cdot dS = \int_{vol} \vec{E}_0 \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r + \epsilon \int_{vol} E_0 \cdot \frac{\partial E_0}{\partial t} \cdot d^3r \quad (II. 20)$$

Le terme de gauche n'est plus intégré sur le volume, mais sur la surface. La relation ci-dessus signifie donc que le déplacement des charges dans le volume (le courant de conduction et le courant de déplacement sont intégrés sur le volume) induit un courant à la surface des électrodes. D'autre part, cette relation n'est plus fonction du champ électrique total, mais uniquement du champ appliqué E_0 . La charge d'espace intervient seulement dans le calcul du courant de conduction.

Prenons maintenant le cas unidimensionnel. L'intégration se fait uniquement sur l'épaisseur du diélectrique. L'équation (II. 20) devient alors :

$$- V_0 \cdot I = S \int_0^L E_0 \cdot j_c \cdot dx + S \cdot \epsilon \int_0^L E_0 \cdot \frac{\partial E_0}{\partial t} \cdot dx \quad (II. 21)$$

où S représente la surface des électrodes.

En remplaçant E_0 par $-\frac{V_0}{L}$ (qui peut être sorti de l'intégrale), on arrive à l'équation du courant extérieur en une seule dimension :

$$I = \frac{S}{L} \int_0^L j_c \cdot dx - \frac{\epsilon \cdot S}{L} \frac{\partial V_0}{\partial t} \quad (II. 22)$$

Le courant total induit aux électrodes par les charges à l'intérieur du diélectrique est en fait la somme du courant de conduction et du courant de déplacement. Cependant, lorsqu'on travaille en courant continu, et qu'il n'y a pas de rampe de tension, la tension appliquée aux bornes de l'isolant est constante quel que soit le temps. Le courant de déplacement est donc nul, et seul le courant de conduction intégré sur la totalité de l'épaisseur du diélectrique contribue à l'obtention d'un courant dans le circuit extérieur.

Une autre remarque importante concerne le courant de conduction, qui est intégré sur l'intervalle $[0, L]$. Cela signifie que les courants d'injection aux électrodes sont eux aussi compris dans le courant externe.

Dans notre cas particulier, l'équation (II. 22) exprimée en terme de densité de courant est simplement :

$$J_T = \frac{1}{L} \int_0^L j_c \cdot dr - \frac{\varepsilon}{L} \frac{\partial V_0}{\partial t} \quad (\text{II. 23})$$

C. Résolution numérique

Le défi de tout développement numérique est d'arriver à utiliser les meilleurs algorithmes capables de résoudre les équations physiques. En effet, chaque schéma numérique peut introduire de la diffusion numérique et/ou des oscillations dans les résultats, et ceux-ci peuvent se retrouver complètement faussés uniquement par un mauvais choix d'algorithme. C'est encore plus vrai dans notre cas, où la génération de charges est uniquement due à l'injection aux électrodes. Dans ce cas particulier, les fronts de charges pénétrant dans le matériau ne doivent pas être lissés. Dans la qualité de l'algorithme, on tiendra également compte de son efficacité en terme de temps de calcul.

Dans ce qui suit, nous présentons successivement les discrétisations spatiale et temporelle qui sont mises en place dans la simulation, suivies des schémas numériques utilisés pour résoudre les équations de transport, de Poisson et de continuité, en les remplaçant dans les solutions existantes.

1. Géométrie et grille de discrétisation

La structure considérée est unidimensionnelle, fonction de l'épaisseur du diélectrique (L). Celle-ci est discrétisée non uniformément en éléments Δx_i , très petits à proximité des électrodes, afin de suivre la pénétration des charges dans l'isolant avec une bonne précision (Figure II.2.). Généralement, la grille de discrétisation est divisée en 300 éléments, dont la largeur la plus faible est de 10 nm, pour une épaisseur des films de polyéthylène de l'ordre de 150 μm . Cependant, pour une meilleure précision, le nombre de cellules peut être augmenté. Une étude de l'impact du nombre de cellules sur les résultats des calculs sera donnée au Chapitre 4.

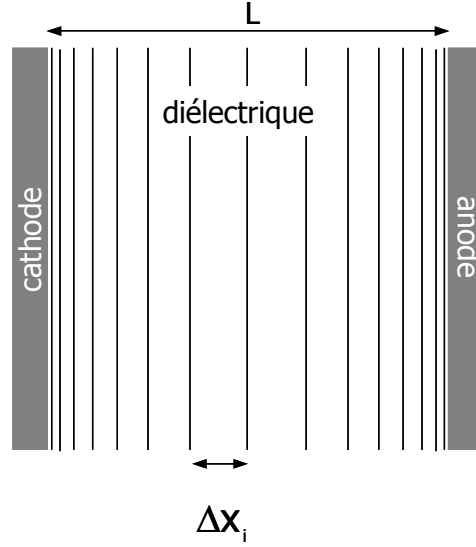


Figure II.2. : Discrétisation de l'épaisseur du diélectrique en éléments Δx_i .

II. Problème du pas dans le temps

Le pas dans le temps doit d'abord satisfaire le critère de stabilité de Courant-Friedrich-Levy qui s'écrit de manière générale:

$$\Delta t < \frac{\Delta x}{w} \quad (\text{II. 24})$$

où Δt est le pas de temps, w la vitesse de dérive, et Δx le pas dans l'espace. Le déplacement d'une charge pendant un temps Δt doit être plus petit que la taille de la cellule Δx .

Dans le modèle, ce critère de stabilité est respecté, mais le pas dans le temps est minimisé pour l'ensemble des cellules, puisque la taille des cellules ainsi que la vitesse de dérive sont variables pour chaque Δx_i :

$$\Delta t_{\text{CFL}} < \frac{\Delta x_i}{w_{i+\frac{1}{2}}} \quad (\text{II. 25})$$

De plus, à chaque phénomène ayant lieu dans le diélectrique (piégeage, recombinaison, diffusion si elle est prise en compte) est associé un pas dans le temps (respectivement Δt_p , un Δt_r pour chaque type de recombinaison, Δt_D), calculé grâce à un opérateur qui est lui aussi minimisé pour l'ensemble des cellules de la grille de discrétisation.

Le pas dans le temps final est calculé pour être inférieur au plus petit des pas dans le temps calculés précédemment (Δt_{CFL} , Δt_p , Δt_r , Δt_D).

III. Résolution de l'équation de transport

Les équations macroscopiques nécessaires à la modélisation du transport de charges dans les diélectriques ont été établies dans la partie précédente. Nous tenterons ici de décrire dans le détail les étapes de la résolution de l'équation de transport, qui traduit l'évolution spatio-temporelle des charges, afin de mettre en lumière les difficultés rencontrées et de justifier le choix du schéma numérique que nous avons utilisé.

III.1. Conditions de positivité et de conservation

Dans la suite de ce chapitre, la densité de charges sera assimilée à la densité de particules, et le courant sera assimilé au flux de particules.

L'équation aux dérivées partielles décrivant la variation spatiale et temporelle de la densité de charges $n(\vec{r}, t)$ d'une espèce quelconque est notée :

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(\vec{r}, t)}{\partial r} = s(\vec{r}, t) \quad (\text{II. 26})$$

où $j(\vec{r}, t)$ représente le flux et $s(\vec{r}, t)$ le terme source rendant compte de la création ou de la disparition de charges de l'espèce considérée.

L'objectif de l'analyse numérique est de pouvoir traduire de manière fidèle les phénomènes physiques décrits par les équations. Ceci est le cas pour l'équation (II. 26), qui doit être approchée par une solution théorique adéquate. Celle-ci doit garantir la positivité de la valeur de la densité de particules, qui n'a pas de sens si elle est négative. Le schéma numérique utilisé pour résoudre l'équation de transport devra donc répondre à cette première condition. Nous verrons par la suite que ce n'est pas toujours le cas selon l'algorithme utilisé.

Plaçons nous maintenant dans un cas général, en supposant que le terme source est nul. En intégrant sur le volume, l'équation (II. 26) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\text{Volume}} n(\vec{r}, t) d^3r = - \int_{\text{Surface}} j(\vec{r}, t) d\vec{S} \quad (\text{II. 27})$$

Cette équation traduit la conservation du nombre total de charges. Le terme de gauche décrit la variation dans le temps du nombre total de charges, alors que le terme de droite traduit l'apparition ou la disparition de ces charges aux limites du système par l'intermédiaire des flux d'injection et d'extraction. Lorsque l'état stationnaire est atteint, le nombre total de

charges est conservé. Cette propriété de conservation est fondamentale et doit être respectée par tout schéma numérique.

III.2. Méthode des volumes de contrôle

Nous allons maintenant appliquer l'équation de transport à notre cas unidimensionnel. La première approximation de l'équation (II. 26) est de travailler sur un espace de dimensions finies, et d'approcher l'équation de transport par des petits volumes de contrôle. Ceux-ci peuvent être définis indifféremment en une, deux ou trois dimensions, pour un pas constant ou variable. On parlera donc dans ce qui suit de schéma discret. La Figure II.3. représente la grille de discrétisation unidimensionnelle détaillée que nous avons utilisée dans tout le modèle. Rappelons que les Δx_i ne sont pas constants.

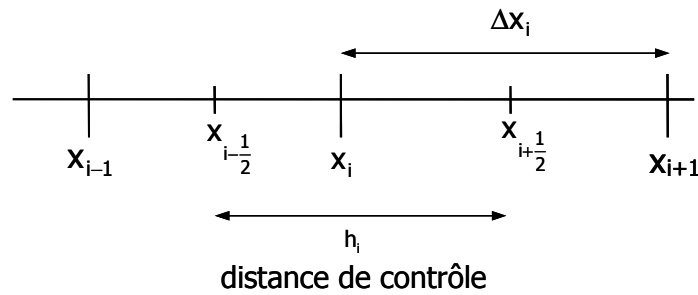


Figure II.3. : Représentation schématique de la discrétisation de l'épaisseur du diélectrique en utilisant la méthode des volumes de contrôle.

L'équation de transport s'écrit, en une dimension, et pour un terme source nul:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (\text{II. 28})$$

En intégrant l'équation précédente sur la distance de contrôle $h_i = x_{i+\frac{1}{2}} - x_{i-\frac{1}{2}}$, on obtient alors :

$$\frac{\partial \bar{n}_i(t)}{\partial t} \cdot h_i + \left(j(x_{i+\frac{1}{2}}, t) - j(x_{i-\frac{1}{2}}, t) \right) = 0 \quad (\text{II. 29})$$

avec $\bar{n}_i(t) = \frac{1}{h_i} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} n(x, t) dx$ représentant la valeur moyenne de la densité de charges sur

l'intervalle $\left[x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}} \right]$.

En intégrant sur un espace de temps $[t_k, t_{k+1}]$, l'équation (II. 29) devient :

$$[\bar{n}_i(t_{k+1}) - \bar{n}_i(t_k)]h_i + \int_{t_k}^{t_{k+1}} j(x_{i+\frac{1}{2}}, t).dt - \int_{t_k}^{t_{k+1}} j(x_{i-\frac{1}{2}}, t).dt = 0 \quad (\text{II. 30})$$

Il est nécessaire de faire des hypothèses simplificatrices sur le comportement de n à l'intérieur d'une distance de contrôle et sur le comportement de j sur un pas dans le temps Δt . Nous adopterons donc les hypothèses suivantes :

$$j(x, t) = j(x, t_k) \quad \forall t \in [t_k, t_{k+1}] \quad (\text{II. 31})$$

$$n(x, t) = \bar{n}_i(t) \quad \forall x \in \left[x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{II. 32})$$

En adoptant une écriture simplifiée, l'équation (II. 30) devient :

$$n_i^{k+1} - n_i^k = -\frac{\Delta t}{h_i} \left(j_{i+\frac{1}{2}}^k - j_{i-\frac{1}{2}}^k \right) \quad (\text{II. 33})$$

où les indices représentent les coordonnées spatiales, et les exposants représentent les coordonnées temporelles. L'équation ci-dessus est la représentation explicite de l'équation (II. 28), et présente les mêmes propriétés de conservation que l'équation initiale.

La relation (II. 33) montre que la valeur de la densité n_i^{k+1} s'obtient à partir des valeurs n_i^k et $j_{i+\frac{1}{2}}^k$. La difficulté principale est de pouvoir déterminer avec précision les valeurs de $j_{i+\frac{1}{2}}^k$, centrées au milieu de l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$. Nous allons voir quelques exemples simples d'approximation du flux, et mesurer l'importance du choix de l'algorithme.

III.3. Choix de l'algorithme

Les schémas numériques permettant l'approximation du flux sont nombreux dans la littérature [Leo2,Wang], c'est pour cette raison que nous avons choisi de ne décrire que quelques uns d'entre eux. De plus, compte tenu de la complexité des équations, les détails de ces schémas sont explicités dans l'Annexe 2 et nous nous bornerons ici à présenter l'influence du choix de l'algorithme sur les résultats numériques.

L'approximation de $j_{i+\frac{1}{2}}^k$ se fait par combinaison linéaire des densités de charges situées de part et d'autre du centre de l'intervalle et les schémas diffèrent par la manière dont cette combinaison est faite et dont les densités de charges sont estimées.

La méthode la plus simple pour approximer le flux est de considérer que la densité n_i^k est constante sur l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$. Selon le sens de propagation des porteurs de charges, on peut donc écrire :

$$j_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_i^k \text{ pour } w > 0 \quad (\text{II. 34})$$

$$\text{et } j_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+1}^k \text{ pour } w < 0 \quad (\text{II. 35})$$

La structure de ce schéma étant dépendante du sens de déplacement des charges, on lui a donné le nom de 'upwind' (déplacement dans le sens du vent). Dans ces conditions, l'équation (II. 33) s'écrit :

$$n_i^{k+1} = n_i^k (1 - c_{i+\frac{1}{2}}) + c_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i-1}^k \text{ pour } w > 0 \quad (\text{II. 36})$$

$$\text{et } n_i^{k+1} = n_i^k (1 + c_{i+\frac{1}{2}}) + c_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+1}^k \text{ pour } w < 0 \quad (\text{II. 37})$$

avec $c_{i+\frac{1}{2}} = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x_i}$ représentant le nombre de courant, qui doit être inférieur à 1 dans

le cas d'un schéma explicite. La densité n_i^{k+1} est donc une combinaison linéaire de termes strictement positifs, l'algorithme respecte la condition de positivité énoncée précédemment. Le schéma 'upwind' est du premier ordre, et décentré (à gauche ou à droite selon le signe de la vitesse de dérive).

Dans le but de tester le schéma 'upwind' ainsi que les autres schémas que nous verrons par la suite, nous avons choisi deux caractéristiques de comportement de la densité de charges qui, par leur forme, constituent des cas critiques à résoudre numériquement. Le premier profil est un palier unité de densité de charges, dont la variation de 1 à 0 s'effectue en un seul pas dans l'espace, le second profil est une onde en sinus carré (Figure II.4). Les caractéristiques initiales sont ensuite translatées à vitesse constante, pour obtenir les solutions que nous appellerons exactes (en trait plein sur les figures), qui seront comparées aux résultats des différents schémas numériques.

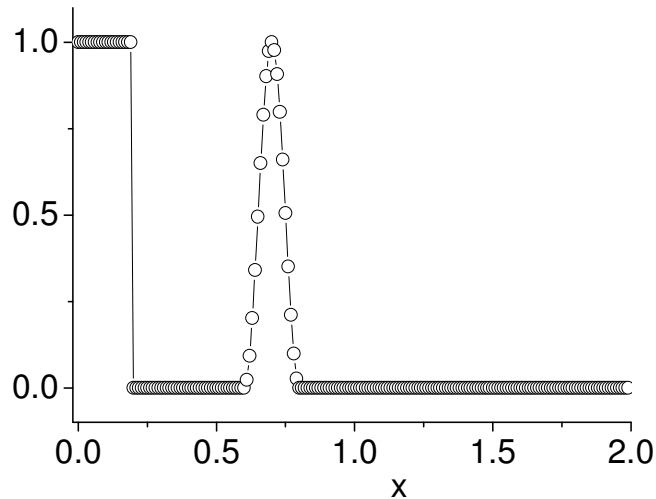


Figure II.4. : Conditions initiales, montrant un palier et une caractéristique sinus carré.

Les résultats obtenus pour le schéma 'upwind' (Figure II.5.) sont strictement positifs. Cependant, ils s'éloignent fortement de la solution exacte, en particulier pour des variations brutales de celle-ci. La résolution du schéma 'upwind' ajoute en réalité un terme de diffusion numérique à l'équation (II. 28), qui explique ce phénomène de lissage observé dans la Figure II.5.

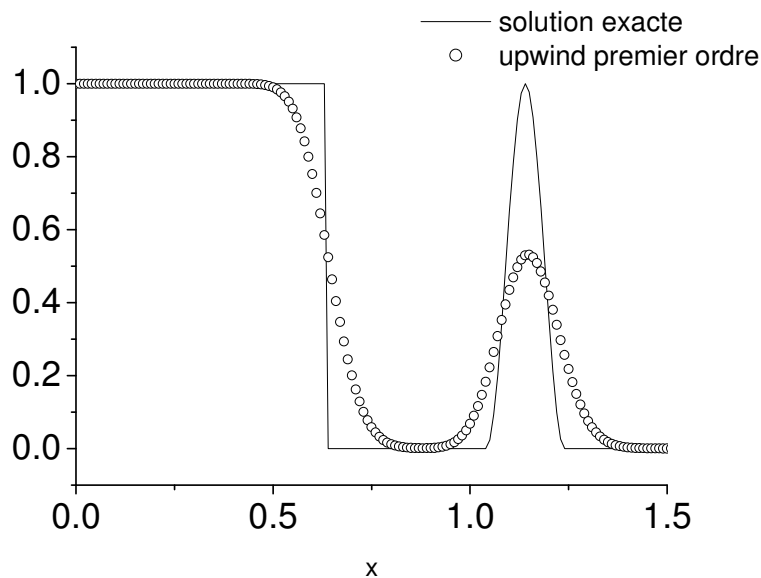


Figure II.5. : Comparaison des résultats de 'upwind' à la solution exacte dans le cas d'un palier et d'un sinus carré. Trait plein : solution analytique ; cercles : solution numérique.

Dans la littérature, il existe aussi des schémas de type centré, contrairement au schéma upwind. C'est le cas du schéma de Lax-Wendroff (cf. Annexe 2), qui est d'ordre 2. Ce schéma donne des résultats présentant de fortes oscillations, donnant lieu à des valeurs de

densités négatives (Figure II.6). Par contre, compte tenu de l'élévation de l'ordre du schéma, il est beaucoup moins diffusif que le schéma upwind.

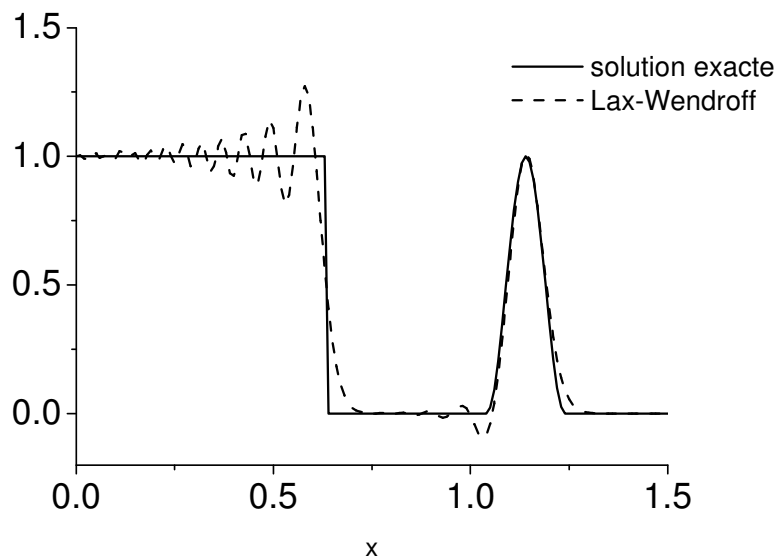


Figure II.6. : Comparaison des résultats de Lax-Wendroff à la solution initiale, dans le cas d'un palier et d'un sinus carré. Trait plein : solution analytique. Pointillés : solution numérique.

D'autres exemples de schémas sont donnés en Annexe 2. L'analyse de la littérature dans le domaine permet de tirer les conclusions suivantes : l'augmentation de l'ordre d'un schéma permet de diminuer la diffusion numérique, alors que les schémas décentrés limitent les oscillations. Pour ces raisons, nous avons choisi un schéma d'ordre 3 décentré, développé par Leonard et appelé QUICKEST (Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinematics with Estimated Streaming Terms) [Leo1]. Les résultats obtenus avec cet algorithme ne sont pas strictement positifs, mais ils se rapprochent de la solution exacte (Figure II.7.). Des valeurs de densité négatives peuvent être observées lors de la variation brutale de la solution exacte.

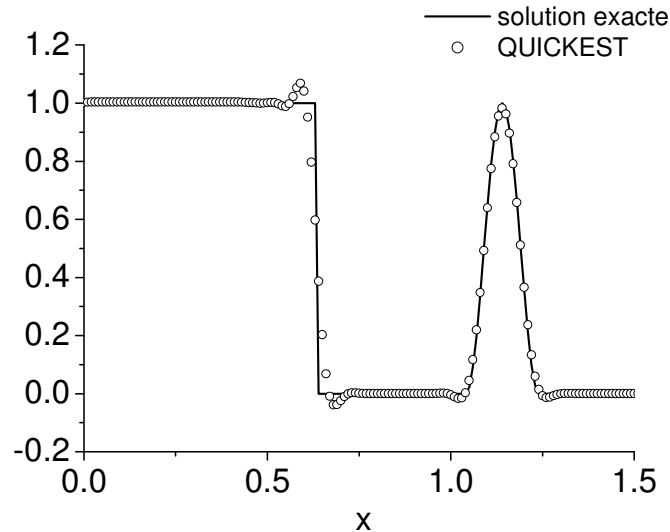


Figure II.7. : Comparaison des résultats de QUICKEST à la solution exacte dans le cas d'un palier et d'un sinus carré. Trait plein : solution analytique. Cercles : solution numérique.

Mis à part 'upwind', aucun schéma à l'heure actuelle ne respecte la condition de positivité énoncée au paragraphe C.III.1. Pour s'affranchir de ce problème, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques numériques.

III.4. Techniques garantissant la positivité des schémas

III.4.a) FCT (Flux Corrected Transport)

La méthode FCT [Bori] consiste à coupler deux schémas numériques : le premier est un schéma de précision élevée (QUICKEST par exemple), le second est le schéma strictement positif 'upwind'. L'addition de ces deux schémas, avec un faible coefficient pour le schéma 'upwind', permet ainsi l'élimination des oscillations, en minimisant la nature diffusive du schéma 'upwind'. C'est cependant une méthode qui alourdit le temps de calcul.

III.4.b) Limiteurs de flux

L'autre solution pour garantir la positivité du schéma consiste uniquement à interpoler la solution de $j_{i+\frac{1}{2}}$, le principe de la méthode étant défini comme limiteur de flux. L'avantage des limiteurs de flux par rapport à une combinaison de schémas est le gain en temps de calcul. Cette approche est largement développée dans la littérature, et là-aussi différentes méthodes existent [Van, Hubb, Thub].

Nous avons choisi d'utiliser le limiteur de flux ULTIMATE, développé par Léonard [Leo2]. Les solutions numériques obtenues avec le test précédemment exposé montrent la positivité des résultats, avec une faible erreur par rapport à la solution exacte (Figure II.8.). Le principal écart à la solution est dans cet exemple un certain lissage du front raide de charges, mais toutes les autres erreurs apparaissant dans les algorithmes précédents ont été corrigées.

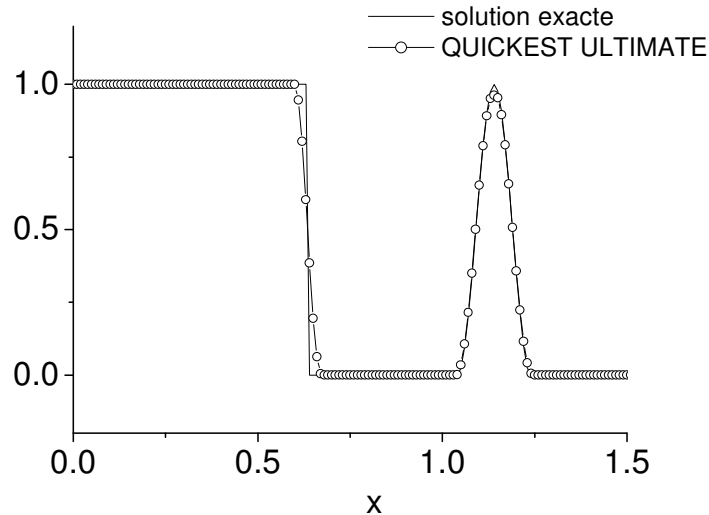


Figure II.8. : Comparaison des résultats de QUICKEST + ULTIMATE dans le cas d'un palier et d'un sinus carré. Trait plein : solution analytique. Cercles : solution numérique.

IV. Résolution de l'équation de Poisson

La résolution de l'équation de Poisson est assez simple par rapport à l'équation de transport que nous avons vu précédemment. Il existe cependant plusieurs méthodes pour résoudre une équation différentielle de ce type. Nous en avons testé deux : la discrétisation de l'équation de Poisson, et la méthode des éléments de frontière, ou Boundary Element Method (BEM) en anglais. Afin de faciliter la lecture, le développement de chaque méthode est présenté dans l'Annexe 3.

La discrétisation de l'équation de Poisson utilise la division de l'épaisseur de l'échantillon en cellules de petite taille, afin de rendre compte du phénomène physique global. Nous utilisons donc la grille de calcul spécifiée précédemment (Figure II.3.). Cette méthode résout dans un premier temps l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (\text{II. 38})$$

où $V(x)$ est le potentiel inconnu sur chaque élément Δx_i , ρ représente la densité nette de charge, et ε la permittivité diélectrique. Deux conditions aux limites doivent être choisies, l'équation différentielle étant d'ordre deux. Nous choisirons donc $V(1)=0$, et $V(n)=V$, pour rester fidèle aux conditions expérimentales. En intégrant l'équation (II. 38) sur chaque Δx_i , on obtient une matrice bande diagonale qui est simple à résoudre [Num1]. Les potentiels sont ainsi connus sur chaque Δx_i . Les valeurs du champ électrique sont calculées dans un deuxième temps pour chaque intervalle, en utilisant l'équation :

$$E_i = -\frac{\partial V_i}{\partial x_i} = -\frac{V_{i+1} - V_i}{\Delta x_i} \quad (\text{II. 39})$$

Il est à noter qu'ici une approximation est faite : puisque le champ électrique est centré en $x_{i+\frac{1}{2}}$, on devrait utiliser la notation $E_{i+\frac{1}{2}}$. En conséquence, le champ électrique n'est pas connu au premier point de la grille, donc sur les électrodes.

L'avantage de la discrétisation de l'équation de Poisson est la facilité de mise en œuvre dans le programme. Cependant, le temps de calcul, dû au nombre de cellules utilisées, est grand. De plus, l'erreur de calcul sur le champ électrique est doublée, puisque le champ électrique est calculé en deux étapes. Un autre inconvénient de cette méthode est le fait que le champ électrique est approximé aux électrodes. Comme le calcul du flux de particules pénétrant dans le diélectrique est directement lié à ce champ électrique (équation de Schottky), il existe potentiellement une erreur importante due à cette approximation.

Contrairement à la discrétisation, la BEM [Bane] permet de résoudre l'équation de Poisson en ne connaissant que les conditions aux limites. Ainsi, pour des calculs à deux ou trois dimensions, seules les valeurs du potentiel ou du champ à la surface doivent être connues. Pour notre cas unidimensionnel, on pourrait penser que cette méthode n'est pas adéquate, mais elle présente certains avantages qui ne sont pas négligeables.

La BEM repose sur le principe de simplification de l'équation différentielle en un jeu d'intégrales, sans faire d'approximations. Le développement détaillé de cette méthode est donné dans l'Annexe 3. On arrive là aussi à une matrice bande diagonale, dont la résolution est simple [Num1]. La résolution de cette matrice permet d'obtenir le champ et le potentiel en chaque point de la grille de discrétisation, et ce en une seule étape de calcul, contrairement à la discrétisation de l'équation de Poisson. Le calcul est aussi coûteux en temps que la méthode précédemment exposée, puisqu'elle est appliquée sur chaque intervalle de la grille de calcul. Cependant, un avantage non négligeable de la BEM est de pouvoir calculer le champ électrique en n'importe quel point du diélectrique, y compris aux

électrodes. Ceci est d'autant plus intéressant que la loi d'injection utilisée dans nos calculs dépend de ce champ électrique aux électrodes, et c'est de plus l'unique génération de charges. Aucune approximation n'est faite sur ce champ électrique aux électrodes, en comparaison avec la discrétisation de l'équation de Poisson. Nous avons donc choisi d'utiliser la BEM pour calculer le champ électrique.

V. Résolution de l'équation de continuité

La résolution de l'équation de continuité, équation aux dérivées partielles, nécessite l'emploi de la méthode à pas fractionnaire (time splitting), qui est basée sur l'éclatement de l'équation (II. 2) en deux niveaux de temps, qui correspondent respectivement à la résolution des équations :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \frac{\partial j_a}{\partial x} = 0 \quad (\text{II. 40})$$

$$\text{puis } \frac{\partial n_a}{\partial t} = S_a \quad (\text{II. 41})$$

Le pas élémentaire dans le temps est ici divisé par 2.

L'équation différentielle (II. 41) est résolue grâce au schéma de Runge-Kutta d'ordre 4 [Num2].

Les valeurs des densités de charges ainsi calculées correspondent aux valeurs des densités pour le temps $t + \Delta t$, en chaque Δx_i et pour chaque espèce.

VI. Organigramme général du modèle

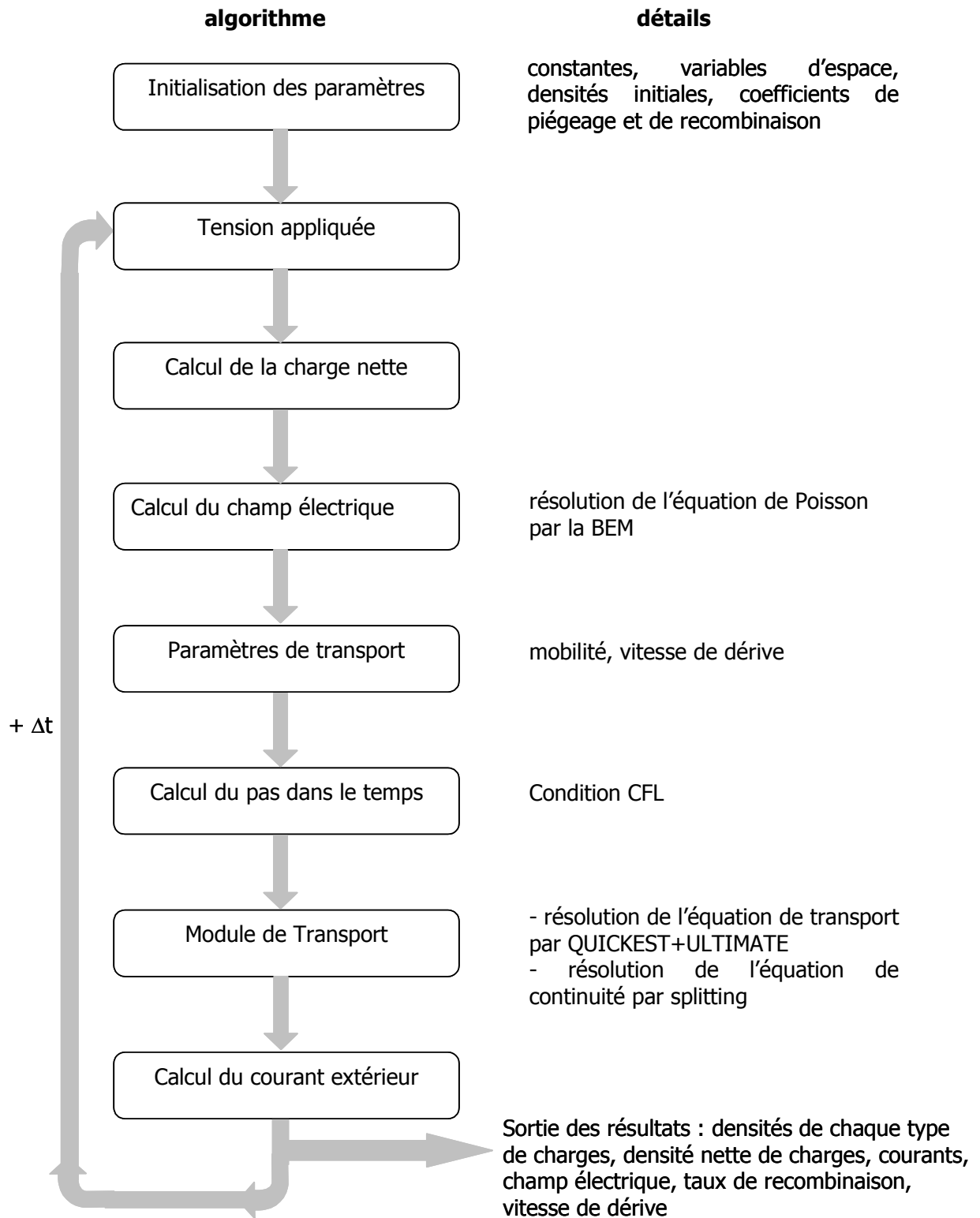
Le déroulement du programme est donné dans l'organigramme suivant, avec les schémas utilisés pour la résolution des équations. Le module appelé tension appliquée permet de choisir le type de contrainte (continue ou alternative) et le protocole appliqué au modèle (les différents types de protocole seront vus dans le Chapitre 3). La densité nette de charges est ensuite calculée par addition des densités des différentes espèces de charges. Le champ électrique et le potentiel sont calculés en tout point du diélectrique, en particulier sur les électrodes, à l'aide des densités des différentes espèces présentes, et par la méthode des éléments de frontière (BEM). Connaissant le champ électrique, les paramètres de transport, mobilité et vitesse de dérive, sont ensuite calculés, en tout point du diélectrique. Dans notre cas, la mobilité est constante, mais le module Paramètres de transport peut tenir compte d'une mobilité dépendante du champ par exemple. Le pas dans le temps est calculé à

chaque boucle, et tient compte du critère CFL, mais aussi de l'opérateur temps pour chaque phénomène ayant lieu dans le volume (recombinaison, piégeage). Le module Transport est de loin le plus volumineux et le plus important dans les calculs. Il permet d'obtenir, en plusieurs étapes, la densité de chaque espèce de charges, mobiles ou piégées, pour le pas dans le temps suivant, en tenant compte de la recombinaison, et du piégeage.

Le modèle permet d'obtenir différents résultats, qui sont fonction du temps, et/ou de l'épaisseur du diélectrique. Les résultats simulés qui seront comparés aux mesures expérimentales, sont :

- la densité nette de charges, fonction du temps et de l'épaisseur du diélectrique. Ce résultat est à comparer avec les mesures expérimentales de charge d'espace.
- le taux de recombinaison total, qui est la somme de toutes les recombinaisons, et qui est intégré sur l'épaisseur du diélectrique. L'évolution temporelle du taux de recombinaison est à comparer avec des mesures d'électroluminescence.
- l'évolution temporelle du courant extérieur, qui est directement comparée à des mesures expérimentales de courants.

D'autres sorties sont disponibles, mais elles ne sont pas directement comparables à des mesures expérimentales. Elles viennent cependant appuyer les résultats ci-dessus, pour une meilleure compréhension des mécanismes qui ont lieu dans l'échantillon. Ces autres résultats sont obtenus pour chaque pas dans le temps et sont fonction de l'épaisseur du diélectrique. Elles permettent d'accéder à la densité de chaque espèce de charges, mobiles ou piégées ; à chaque type de recombinaison ; au champ électrique.



D. Traitement des résultats de simulation

Une des difficultés d'un modèle numérique est la comparaison directe des résultats de simulation avec les résultats expérimentaux, en particulier pour la comparaison des profils de charge d'espace. Nous avons choisi un exemple de profil de charge d'espace (Figure II.9.a.), obtenu par la mesure PEA, pour un échantillon de LDPE de 150 μm d'épaisseur, auquel on a appliqué un protocole expérimental de polarisation/dépolarisation, pour un champ électrique de 40 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. On peut observer sur la Figure II.9.a l'injection et la pénétration de charges positives (en vert sur le profil) à l'intérieur du diélectrique, puis une stabilisation de celles-ci jusqu'à la fin de la polarisation. Ces charges positives disparaissent rapidement en dépolarisation. Par contre, aucune charge négative ne peut être observée. L'expérience mesure aussi la charge capacitive induite à l'anode et à la cathode par le potentiel appliqué d'une part, et la charge image des charges présentes dans le volume d'autre part. Cette charge image pourrait masquer les charges négatives injectées à la cathode.

Les mêmes conditions expérimentales ont ensuite été appliquées au modèle, les paramètres de celui-ci n'ayant pas encore été affinés, mais ayant été choisis comme il sera expliqué au Chapitre 4. Le profil de charge d'espace obtenu par la simulation est montré à la Figure II.9.b. Les résultats n'ont subi aucun traitement, et la figure ne montre pas la charge image induite aux électrodes. Il est donc difficile de comparer visuellement les résultats expérimentaux aux résultats du modèle.

Afin de palier à ce problème de comparaison visuelle, un traitement spécifique est appliqué aux résultats de simulation. Ceci ne rentre en aucun cas dans la modélisation proprement dite, les données de la densité nette de charges en fonction du temps et de l'épaisseur du diélectrique sont traitées après simulation.

La charge image induite aux électrodes de part et d'autre du diélectrique est ajoutée aux résultats de simulation. Elle comprend :

-la charge surfacique portée par les électrodes et due au potentiel appliqué, qui s'écrit :

$$\sigma_{\text{surf}} = \epsilon_s \frac{V}{L} \quad (\text{II. 42})$$

-la charge surfacique image induite aux électrodes par les charges se trouvant à l'intérieur du diélectrique :

$$\text{à la cathode : } \sigma_{\text{ind}}(K) = -\frac{1}{L} \sum_1^n \rho(x) \cdot (L - x) \cdot \Delta x \quad (\text{II. 43})$$

$$\text{à l'anode : } \sigma_{\text{ind}}(A) = -\frac{1}{L} \sum_{1}^n \rho(x).x.\Delta x \quad (\text{II. 44})$$

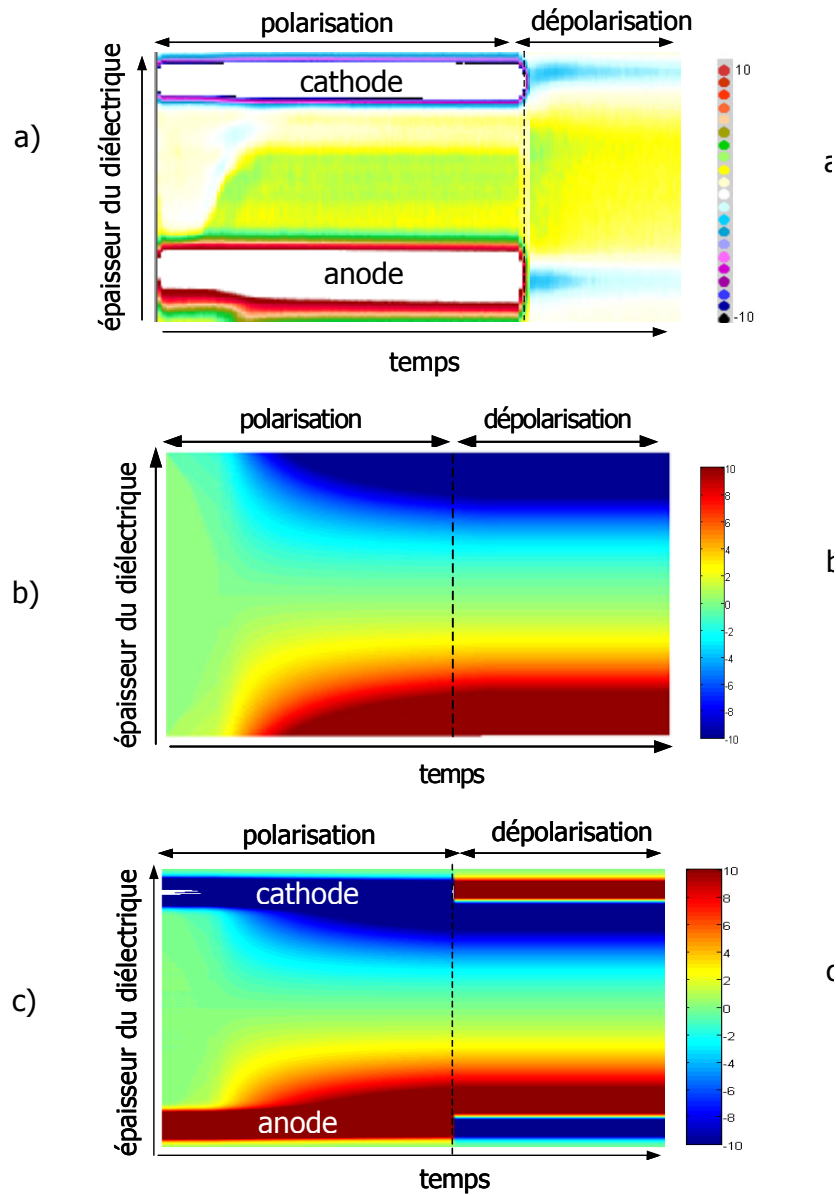


Figure II.9. Profils de charges d'espace pour un LDPE d'épaisseur $150 \mu m$ soumis à un champ électrique de $40 kV.mm^{-1}$, pour un protocole de polarisation/dépolarisation de $3h/3h$. Les échelles de couleur représentent des intervalles de densités de charges, données sur la droite en $C.m^{-3}$.

- a) Profil expérimental obtenu par la mesure PEA.
 b) Profil de simulation sans traitement.
 c) Profil de simulation avec traitement.

En terme de modélisation, une quantité importante de charges se retrouve en $x=0$ et $x=L$, et peut être assimilée à un Dirac (Figure II.10.a). Cependant, expérimentalement, le profil de charge ne montre pas un pic sur les électrodes, mais plutôt un étalement des

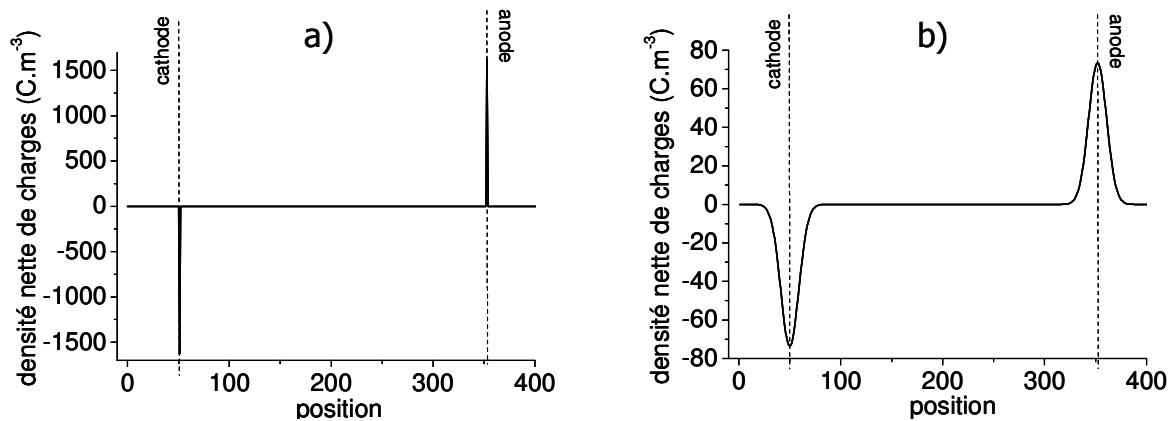
charges sur l'électrode compte tenu en particulier de la résolution spatiale limitée des mesures de PEA. Une loi de convolution est donc appliquée à la distribution de la charge d'espace obtenue par simulation :

$$P(t) = \text{TF}[\rho(t)].F(t) \quad (\text{II. 45})$$

où $F(t)$ est la transformée de Fourier d'un filtre transformant un Dirac en une fonction de Gauss.

Par transformée de Fourier inverse, on obtient facilement la densité nette de charges, à laquelle la charge image a été rajoutée (Figure II.10.b) :

$$\rho(x) = F^{-1}[P(t)] \quad (\text{II. 46})$$



La Figure II.10b montre la forme du profil représenté en a) après application du filtre de Gauss. L'évolution temporelle du profil de charge d'espace simulé, obtenu après filtrage, est donnée à la Figure II.9.c. La comparaison à la mesure expérimentale (Figure II.9.a/Figure II.9.c.) est maintenant acceptable. Il est important de noter, pour le modèle, que l'ajout du filtre gaussien masque partiellement les charges présentes dans le volume (Figure II.9.b./Figure II.9.c.). Cependant, ce phénomène doit aussi avoir lieu expérimentalement. Or, il est impossible avec la mesure PEA de dissocier les charges induites aux électrodes de la charge d'espace mesurée à l'intérieur du diélectrique. Pour cette raison, les charges images aux électrodes seront toujours ajoutées aux résultats du modèle par la suite.

CHAPITRE 3 :
APPROCHE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

L'objectif majeur de notre travail est de comparer les résultats du modèle développé avec des mesures de charge d'espace, d'EL et de courant, et ce quel que soit le protocole expérimental appliqué. Dans cette optique, ce chapitre présente les différents résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour du LDPE, ceci afin d'avoir une idée globale sur le comportement dynamique de la charge d'espace, sur l'électroluminescence et le courant extérieur.

Dans une première partie, la composition chimique du LDPE étudié sera présentée, celle-ci jouant un rôle prépondérant sur le comportement de la charge. Les différentes mesures expérimentales utilisées seront elles aussi décrites, puis les résultats expérimentaux seront abordés, et ce pour chaque protocole expérimental sélectionné.

A. Matériaux et méthodes

I. Matériaux

Les échantillons de LDPE utilisés pour toutes les expériences ont été fournis par l'entreprise BOREALIS. La résine de base (réf. LE 4944) [Tar1] contient des anti-oxydants, pour palier à la dégradation chimique du matériau au contact de l'oxygène de l'air. Ce LDPE est obtenu par polymérisation radicalaire. Afin d'amorcer la polymérisation, des catalyseurs, promoteurs de radicaux libres, sont ajoutés. La mise en œuvre se fait à haute température et à une pression supérieure à 2000 bars. Le polymère obtenu est très ramifié, et sa cristallinité est de l'ordre de 40%. Après la polymérisation, le PE est pressé et moulé. Les échantillons obtenus sont circulaires, de diamètre 10 cm, et d'épaisseur variant de 150 à 250 μm .

Les produits volatils éventuels, issus de la mise en œuvre, sont éliminés par un traitement thermique à 50°C pendant 48 heures. La préparation du film et les traitements préliminaires ont été effectués au sein du laboratoire de chimie de BOREALIS. Les échantillons sont ensuite envoyés au laboratoire dans des enveloppes en aluminium sous vide, pour éviter le contact de l'air. Un second traitement thermique identique au premier est appliqué à chaque échantillon avant chaque expérience. Les échantillons qui ne sont pas utilisés sont conservés dans un dessiccateur, afin d'éviter leur contamination par l'air ambiant ou par d'autres échantillons contenant des produits volatils.

Un récapitulatif des caractéristiques techniques des échantillons est donné dans le Tableau III.1.

Polymérisation	radicalaire sous haute pression (2000 bar)
Mise en œuvre	moulé et pressé
Densité	923 kg.m ⁻³
Vitesse d'écoulement (MFR)	0.8 g/10 min
Taux de cristallinité	40 %
Constante diélectrique	2.3

Tableau III.1. : récapitulatif des caractéristiques techniques du LDPE utilisé dans les expériences [BORE].

Pour compléter le support expérimental, il sera également fait référence à des résultats spécifiques disponibles pour d'autres échantillons de LDPE et d'autres types de matériaux, comme le XLPE.

II. Mesure de la charge d'espace

Il existe deux grandes catégories de méthodes de mesure de la charge d'espace, qui donnent accès ou non à la distribution spatiale des charges [Laur]. L'intérêt de la mesure de la charge d'espace est pour nous de connaître d'une part la quantité de charges présente dans l'isolant, mais aussi leur répartition dans le diélectrique. C'est pour cette raison que nous nous sommes focalisés sur les mesures résolues spatialement. Le principe de ces mesures est la mise en mouvement des charges dans le matériau par une perturbation transitoire non uniforme. Cette perturbation peut être d'origine thermique, acoustique, ou électrique. Nous ne présenterons par la suite que la méthode électro-acoustique, qui est celle que nous avons utilisée pour toutes les mesures de charge d'espace, car elle est très bien adaptée à des mesures sous contrainte.

II.1. Principe de la mesure électro-acoustique

La technique électro-acoustique pulsée, appelée Pulsed Electro Acoustic (PEA) en anglais, a été mise au point au Japon par Maeno et Takada [Taka] en 1987. Le principe de la méthode est de mesurer les ondes acoustiques créées par des charges d'espace lorsque celles-ci sont soumises à une impulsion de champ électrique. La Figure III.1. présente le principe de la PEA pour une charge négative implantée dans l'échantillon. Cette densité négative induit une charge image positive sur chaque électrode. Lorsqu'une impulsion de champ électrique $u_p(t)$ est appliquée aux bornes de l'échantillon, une onde acoustique est

créée par déplacement des charges autour de leur position d'origine. Cette onde ($p_{\Delta}(t)$) se propage à la vitesse du son dans le matériau et est collectée par un capteur piézo-électrique. L'intensité et la forme de l'onde acoustique dépendent de la densité et de la répartition des charges dans le matériau. Le capteur piézo-électrique traduit l'information reçue en un signal électrique $vs(t)$. Un traitement adapté de ce signal permet de remonter à la distribution spatiale des charges dans le matériau [Gall].

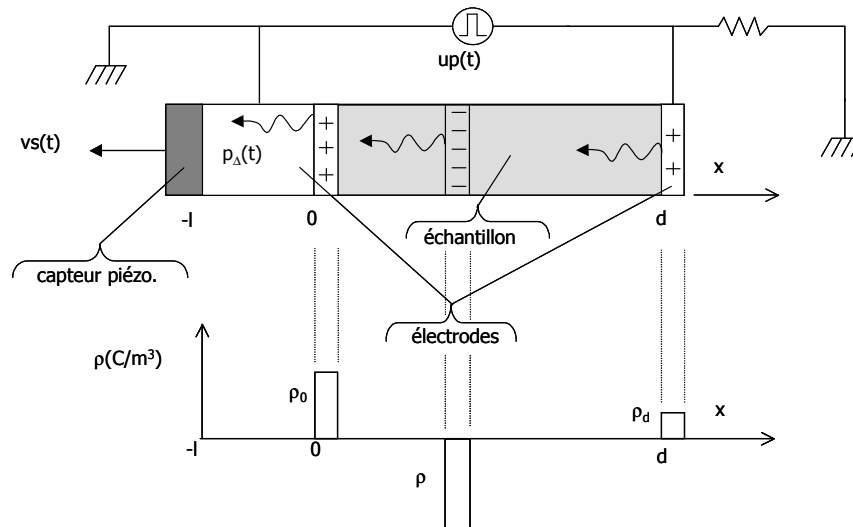


Figure III.1. : Schéma représentatif du principe de la mesure de la charge d'espace par la technique électro-acoustique pulsée.

II.2. Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif expérimental est donné Figure III.2. Il est composé d'une cellule de mesure, d'un générateur d'impulsions, d'une source haute tension continue, d'un oscilloscope numérique et d'un système informatique de contrôle, d'acquisition et de traitement numérique. Le capteur piézoélectrique est en PVDF (polyfluorure de vinylidène). L'électrode supérieure est un semi-conducteur (polyéthylène chargé de noir de carbone), de diamètre 10 mm. L'électrode inférieure est en aluminium.

Le dispositif de mesure a une sensibilité de $0,1 \text{ C.m}^{-3}$ et une résolution spatiale de l'ordre de $10 \text{ }\mu\text{m}$. Les impulsions électriques sont brèves (10 ns) et d'amplitude faible afin de ne pas influencer la répartition des charges dans le matériau.

Il est à noter que la méthode utilisée permet la mesure de la charge nette dans l'épaisseur du diélectrique. Elle reste donc insensible à des volumes chargés contenant une même quantité de charges positives et négatives.

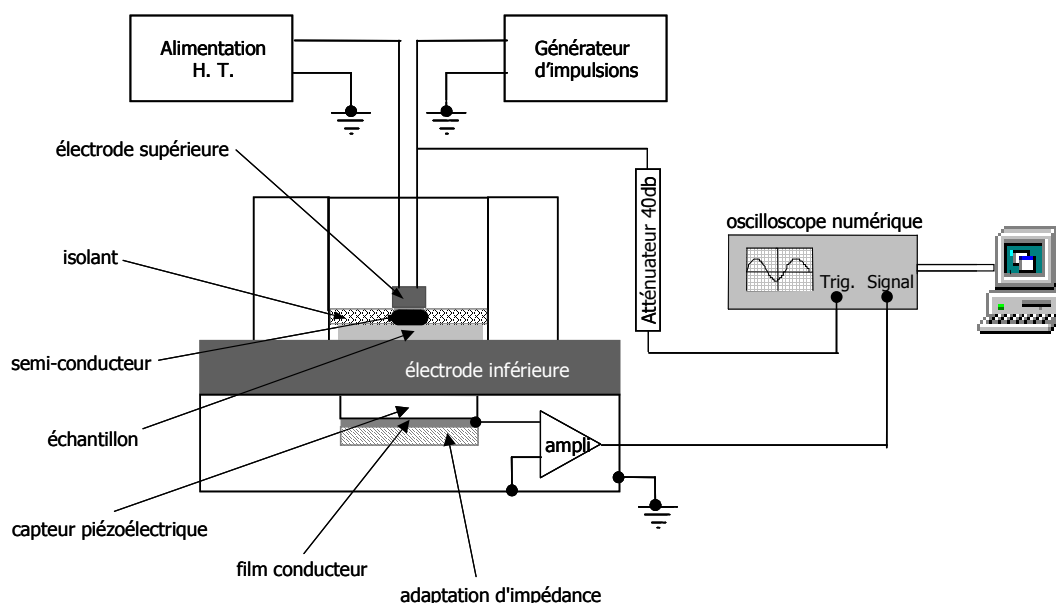


Figure III.2. : Schéma du dispositif de mesure de la charge d'espace par la technique électro-acoustique pulsée.

III. Mesure de l'électroluminescence

III.1. Principe de la mesure

Le principe de la mesure d'électroluminescence (EL) est la détection de la lumière émise par un matériau sous champ électrique. L'application d'un champ peut générer des états électroniques excités dans l'isolant. Leur retour à l'état fondamental se fait par relaxation radiative (émission de lumière), ou non radiative. C'est ce phénomène de relaxation radiative que mesure l'EL. Cependant, la structure des polymères isolants est complexe, et les processus d'excitation sont nombreux. Nous allons détailler différents mécanismes d'excitation relatifs à l'électroluminescence en fonction de leurs critères énergétiques [Pipe], mais cette description est non-exhaustive.

Les porteurs de charges mobiles injectés aux électrodes ou déjà présents dans le diélectrique sont accélérés par un champ électrique. Ils acquièrent une énergie cinétique telle qu'ils peuvent provoquer des collisions inélastiques avec des molécules de la matrice ou des impuretés. Ces collisions inélastiques peuvent être de deux types, suivant l'énergie transférée à la molécule. Si l'énergie cinétique de l'électron est supérieure à l'énergie d'ionisation, la collision va créer une paire de charges libres. Ce phénomène est appelé ionisation par impact. Si, dans le cas contraire, l'énergie cinétique du porteur de charge n'est pas suffisante pour ioniser la molécule, elle pourra quand même créer des états excités. Ce

phénomène est appelé régime d'excitation par impact. Le retour à l'état fondamental des molécules excitées peut être radiatif.

D'autre part, des charges présentes dans le matériau, mais se trouvant piégées dans des centres profonds, ont une énergie cinétique nulle. Par contre, elles peuvent se recombiner avec des charges, piégées ou mobiles, de signe opposé. Cette recombinaison crée des états électroniques excités, qui se dés excitent par relaxation radiative ou non radiative.

L'électroluminescence peut être due à la combinaison de ces deux phénomènes d'excitation (ionisation) par impact et de recombinaison [Augé], l'un des deux mécanismes pouvant être prépondérant en fonction des conditions de l'expérience.

III.2. Dispositif expérimental

La Figure III.3. représente schématiquement le dispositif expérimental de la mesure. L'environnement est constitué d'une enceinte imperméable à la lumière et à l'atmosphère extérieure, qui est couplée à une pompe primaire et une pompe secondaire permettant d'arriver à un vide de l'ordre de 10^{-9} bar. L'organisation de l'enceinte se fait autour d'un seul axe optique relatif au photomultiplicateur, qui collecte les photons émis par le matériau. Différentes alimentations ont été mises en place suivant les protocoles expérimentaux utilisés (DC ou AC).

L'alimentation en courant continu délivre une tension pouvant aller jusqu'à 65 kV, pour un courant maximal de 5 mA, la polarité pouvant être choisie. Il est possible de mesurer simultanément l'EL et les courants (sous tension continue). La gamme de détection de l'électromètre varie de 10^{-16} A à 1 mA.

L'ensemble générateur-amplificateur de tension permet d'obtenir une tension alternative dont l'amplitude crête à crête peut aller jusqu'à 20 kV, la fréquence pouvant varier du continu à plus de 500 Hz.

Pour ces mesures d'EL, les échantillons sont métallisés (Figure III.4.), afin d'appliquer un champ électrique homogène. La métallisation se fait par pulvérisation d'une électrode d'or (cold sputtering) d'une épaisseur de 300 Å sur chaque face du polymère, et de diamètre 5 cm. Pour éviter les contournements électriques, un ruban élastomère est ajouté à l'interface or/polymère.

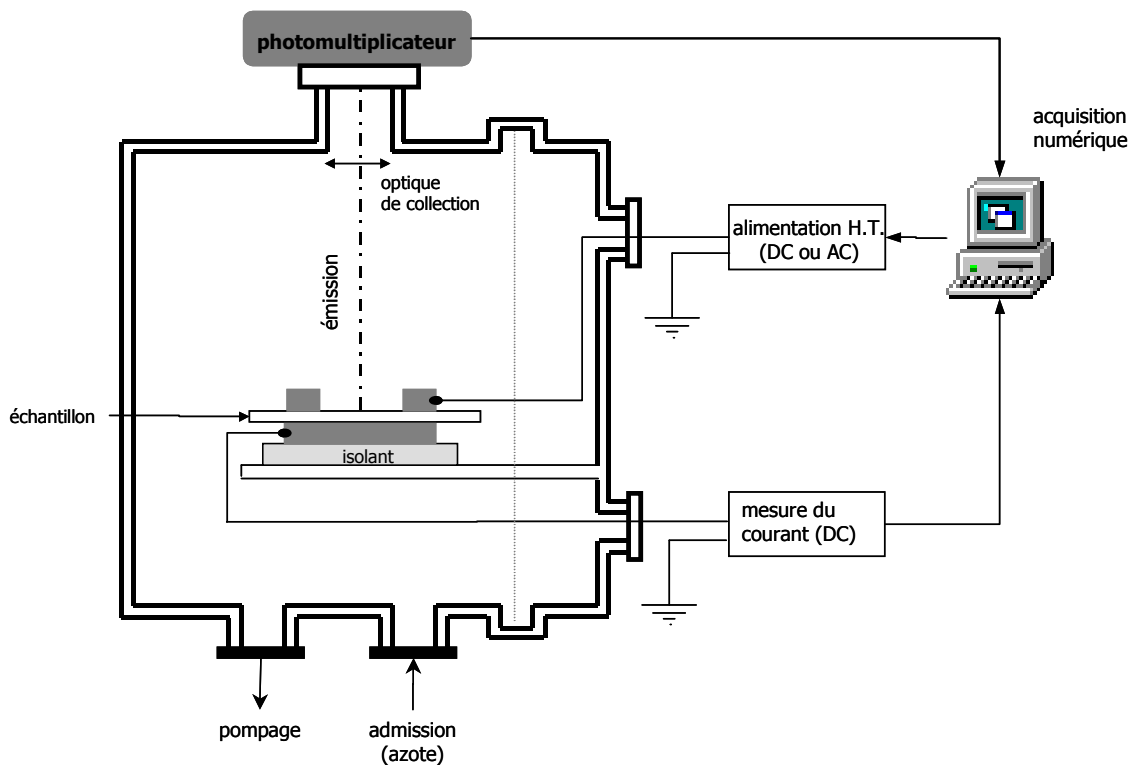


Figure III.3. : Schéma représentatif du dispositif expérimental de mesure d'électroluminescence.

L'échantillon est placé entre les deux électrodes en laiton (Figure III.4.), dont la forme est adaptée pour la mesure de l'EL. L'électrode supérieure a une forme annulaire, afin de laisser passer uniquement les photons provenant de la partie centrale du matériau.

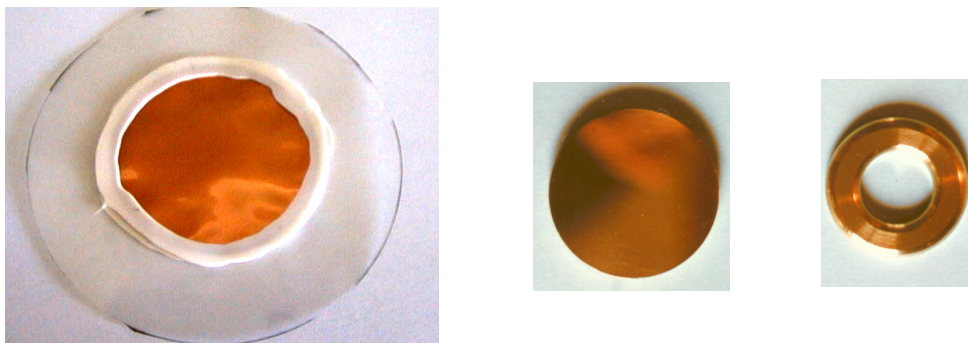


Figure III.4. Photos de l'échantillon et des électrodes (inférieure et supérieure) utilisés pour les mesures d'EL.

B. Mesures sous tension continue en polarisation/dépolarisation

I. Protocole expérimental

Des mesures de charge d'espace par la technique PEA ainsi que des mesures de courants et d'EL ont été effectuées pour le protocole expérimental schématisé Figure III.5. Ce protocole est appliqué pour quatre champs électriques : 10, 40, 60 et 80 kV.mm⁻¹ et ce pour trois températures de fonctionnement : 25, 45 et 70°C. Entre chaque expérience, l'échantillon est placé en court-circuit pendant 48 heures, afin d'évacuer la plus grande partie des charges du matériau.

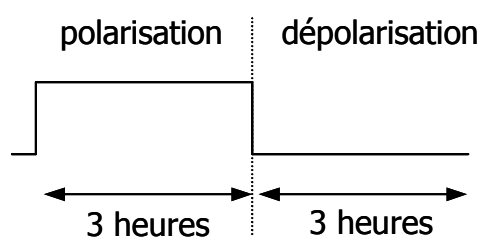


Figure III.5. : Schéma du protocole expérimental d'application de la tension pour les mesures de PEA, de courants et d'EL.

II. Profils de charge d'espace

Les mesures de charge d'espace que nous présentons ici ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration européenne regroupant BOREALIS, l'université de Bologne et le LGET. Le Tableau III.2. présente tous les profils de charge d'espace obtenus sur des échantillons de polyéthylène basse densité, d'épaisseur 200 µm, et ce pour quatre champs appliqués et trois températures différentes. Les profils de charge d'espace sont donnés en fonction de l'épaisseur du diélectrique (axe vertical) et du temps de mesure (axe horizontal). L'échelle des couleurs se rapportant aux profils est donnée à la Figure III.6. Les mesures sont effectuées toutes les 5 secondes pendant 50 secondes, toutes les 10 secondes pendant 100 secondes, toutes les 50 secondes pendant 250 secondes, puis toutes les 100 secondes jusqu'à la fin de l'expérience. L'échelle horizontale n'est donc pas linéaire, mais correspond à la séquence des profils mesurés. L'axe vertical en pointillé représente la limite entre la polarisation et la dépolarisation.

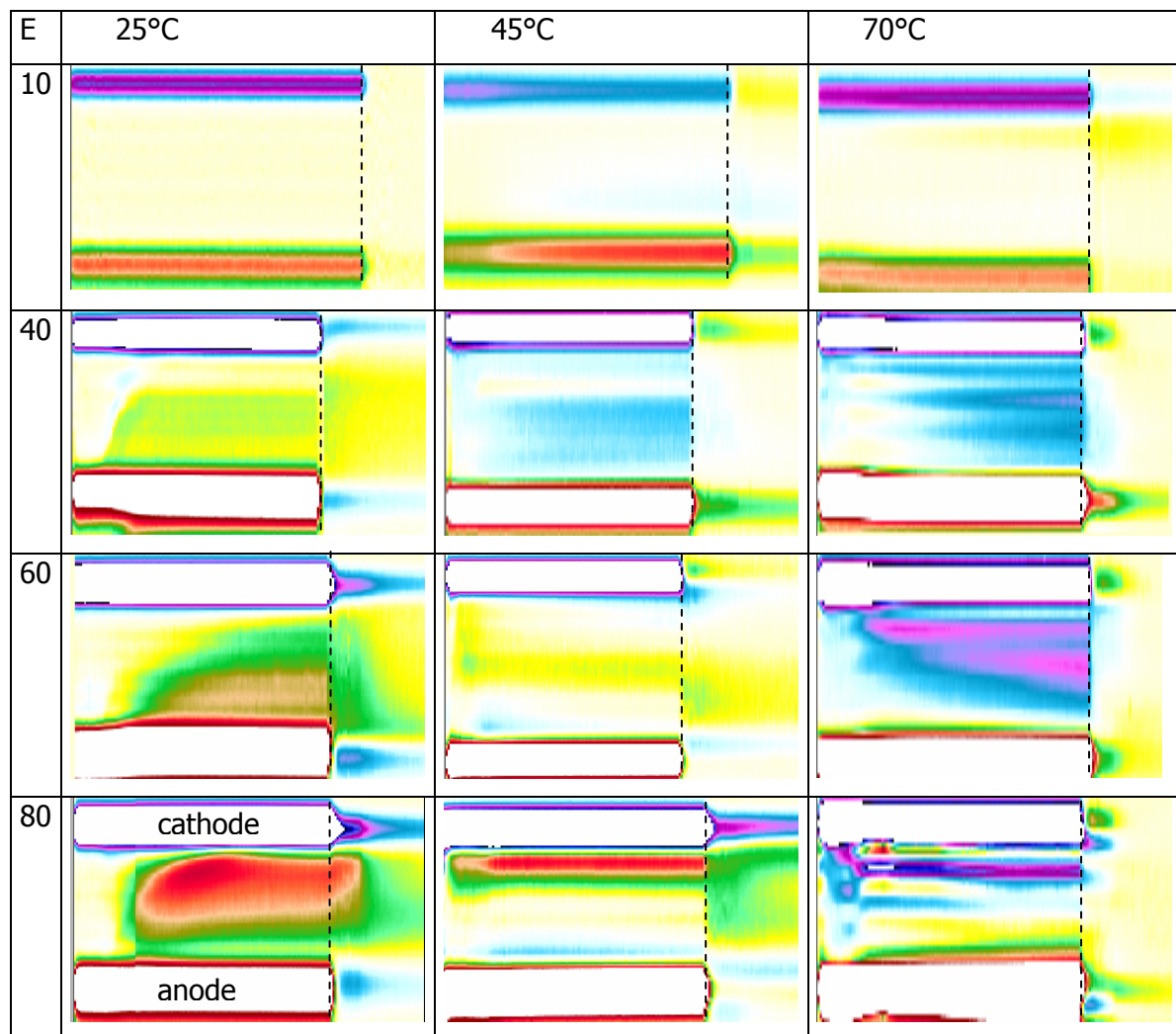


Tableau III.2. : profils de charge d'espace obtenus pour du LDPE en fonction du champ électrique appliqué (en $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$) et de la température. L'épaisseur des échantillons est de l'ordre de 200 μm . La couleur blanche aux électrodes montre la saturation de la densité nette de charges, et non une densité nulle.



Figure III.6. : échelle des couleurs représentant la densité de charge nette.

II.1. Résultats en fonction du champ à température ambiante

Pour un champ appliqué de 10 kV.mm^{-1} à température ambiante, aucune charge n'est observée outre la charge capacitive aux électrodes. La sensibilité de la mesure étant de $0,1 \text{ C.m}^{-3}$, la densité nette de charges mesurée est à la limite du seuil de détection.

Le profil de charge d'espace pour un champ plus élevé (40 kV.mm^{-1}) montre clairement l'apparition de charges positives à proximité de l'anode après quelques secondes. Ces homocharges pénètrent dans le diélectrique et atteignent la cathode en 100 s. Le volume reste ensuite chargé positivement jusqu'à la fin de la polarisation. Aucune charge négative n'est observée. Elles peuvent être présentes, mais masquées par la plus grande quantité de charges positives. Ces résultats sont en accord avec les mesures de charge d'espace de Chen et al [Chen], qui observent uniquement des charges positives pour des électrodes en or. Lors de la dépolarisation, les charges positives disparaissent rapidement du diélectrique.

L'augmentation du champ électrique ne semble pas influencer la mobilité des charges positives, puisque leur temps de transit entre l'anode et la cathode est toujours de l'ordre de 100 s. Par contre, la densité nette de charges à la fin de la polarisation augmente avec le champ appliqué. Plus le champ électrique est élevé, plus la disparition des charges en dépolarisation est lente.

La mesure de la charge d'espace ne permet pas de connaître la nature des charges mesurées (électroniques ou ioniques). Cependant, à température ambiante, les homocharges positives observées semblent provenir de l'anode. Il est possible de conclure à une injection de charges positives (trous) à l'anode, plutôt qu'à la génération de charges dans le volume.

II.2. Résultats en fonction de la température

L'augmentation de la température pour un même champ appliqué correspond à un changement de signe de la densité nette de charges mesurée. En effet, pour chaque champ électrique, à température ambiante, la densité nette de charge est positive. A 45°C , il est difficile de conclure, les deux types de charges pouvant apparaître. Par contre, à 70°C , les profils de charges sont dominés par les charges négatives. Comme à température ambiante, les homocharges négatives semblent provenir de la cathode, laissant penser à une injection d'électrons à l'électrode. A 70°C , l'augmentation du champ électrique semble augmenter l'injection à la cathode. Il est difficile de tirer d'autres conclusions par rapport à ces mesures en température. Les profils de charges ne sont pas assez précis pour avoir une idée sur la mobilité des charges, positives et négatives, en fonction de la température. De même, les profils de charges étant majoritairement négatifs, il n'est pas possible de conclure quant à l'influence de la température sur l'injection des trous.

Un profil se démarque du comportement décrit ci-dessus. Pour un champ appliqué de 80 kV.mm⁻¹ et une température de 45°C, des charges positives et négatives sont présentes dès l'application de la tension, et ces charges s'accumulent à l'électrode opposée à celle d'où elles avaient été injectées. Ces hétérocharges se retrouvent lors de la dépolarisation. Il est difficile de commenter ce profil de charge, d'autant plus qu'à une température plus élevée, on retrouve l'injection d'électrons et de trous respectivement à la cathode et à l'anode.

II.3. Conclusions

La campagne de mesures effectuées sur du LDPE en champ et en température permet de conclure à deux modes d'injection pour les électrons et les trous. Pour ces derniers, l'injection est essentiellement fonction du champ électrique, alors que la température semble jouer un rôle mineur. L'injection des électrons paraît peu perturbée par la variation du champ électrique à température ambiante, alors qu'elle est favorisée par une augmentation de température. Il est plus difficile de montrer une corrélation entre la mobilité des porteurs de charges et les paramètres que nous avons fait varier dans le protocole. Cependant, la mobilité des trous semble indépendante du champ appliqué.

Les profils de charges, à température ambiante, montrent uniquement une conduction dominée par les charges électroniques. Par contre, à des températures plus élevées et à fort champ, l'apparition d'hétérocharges laisse présager des phénomènes de dissociation et de transport ionique.

III. Mesures du courant

L'appareillage est similaire à celui de la PEA, mais l'atmosphère environnant la cellule de mesure est de l'azote à une pression de 3 bars, et l'électrode a une surface de 600 mm². Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour la mesure de la charge d'espace. Le courant a été mesuré pour quatre champs électriques appliqués (5, 10, 40, 60 kV.mm⁻¹) à température ambiante (25°C).

Pour chaque champ électrique à température ambiante, le courant mesuré diminue, mais ne semble pas se stabiliser, même après 10000s (Figure III.7.). L'état stationnaire n'est pas atteint, quel que soit le champ. L'augmentation du courant n'est pas proportionnelle au champ électrique appliqué.

De plus, les courbes révèlent une rupture de pente pour chaque champ appliqué, qui peut indiquer un changement de processus à l'origine du courant. Cette rupture de pente

semble intervenir de plus en plus tôt avec l'augmentation du champ électrique, traduisant un comportement dépendant du champ. Même si le PE est peu polarisable, il semble que la première pente soit due à la polarisation des dipôles dans le diélectrique, dominante à des temps courts. Cette hypothèse est étayée par les travaux d'Adamec et al [Adam], qui concluent eux aussi à un phénomène de polarisation dominant à temps court dans le polyéthylène. La seconde partie de la courbe correspond quant à elle aux mécanismes de transport de charges.

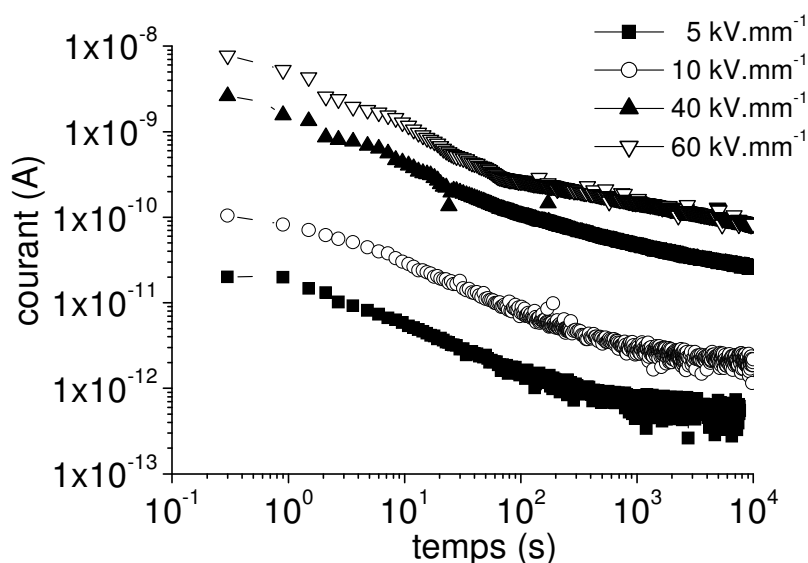


Figure III.7. : Courant en fonction du temps pour quatre champs appliqués, à température ambiante.

IV. Electroluminescence

Les mesures d'EL réalisées sur les échantillons de LDPE fournis par BOREALIS pour le protocole décrit à la Figure III.5. n'ont pas permis de présenter des transitoires de luminescence, le signal enregistré étant trop faible. La seule conclusion qui a pu être tirée de ces expériences est que l'EL est observable uniquement pour un champ électrique de 80 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Pour des champs moins élevés, le signal est inférieur au bruit de fond du PM.

Nous avons choisi de montrer des caractéristiques d'EL en fonction du temps obtenues pour le même type de protocole expérimental (polarisation/dépolarisation pour différents champs électriques), mais sur des échantillons de XLPE dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur que celle de nos échantillons de LDPE [Augé]. Ces mesures ont été effectuées pour une heure de polarisation, et quelques secondes de dépolarisation.

IV.1. Polarisation

La Figure III.8. montre l'EL mesurée pour un XLPE sous un champ électrique de 40 kV.mm⁻¹. Un transitoire de luminescence est observé dans les premières secondes suivant l'application de la tension, mais ce signal décroît rapidement jusqu'à atteindre le bruit de fond du PM (ici, de l'ordre de 5 coups par secondes). Ce phénomène transitoire n'est observé que pour des champs supérieurs à 40 kV.mm⁻¹.

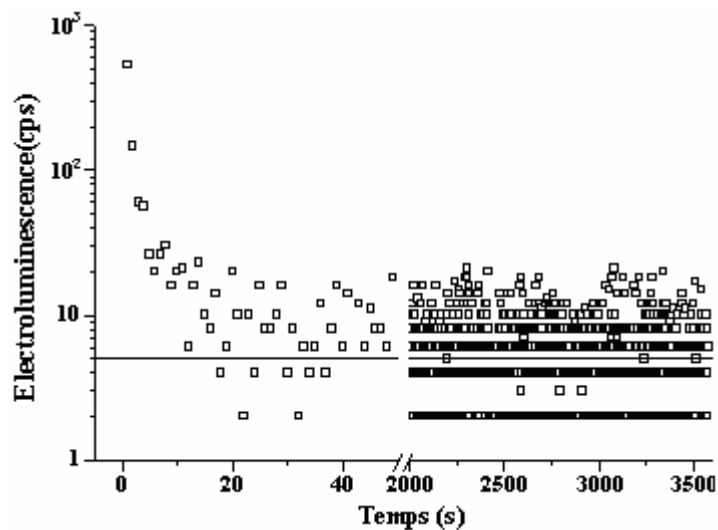


Figure III.8. : Transitoire de luminescence pour du XLPE à 40 kV.mm⁻¹. Le bruit de fond est représenté par la ligne horizontale à 5 cps.

Pour des champs supérieurs à 80 kV.mm⁻¹, un signal significatif est mesuré (Figure III.9.), même à temps long. En effet, le transitoire de luminescence apparaît toujours dans les premières secondes de la mesure, mais ce signal décroît ensuite vers une valeur largement au dessus du bruit de fond, et reste stable pendant toute la durée de la mesure.

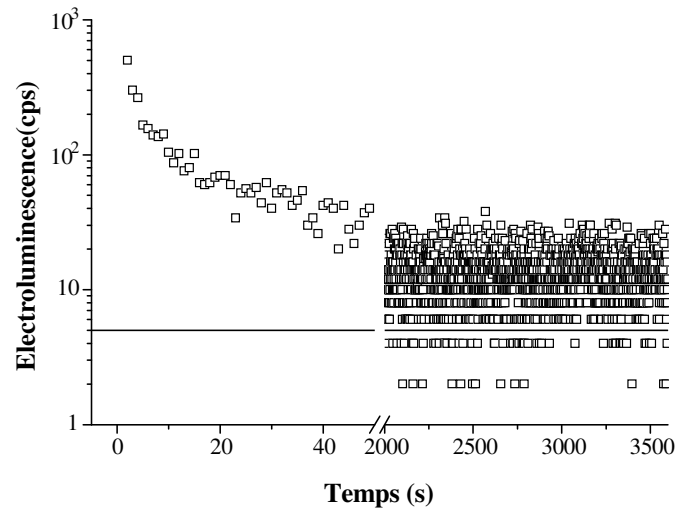


Figure III.9. : Transitoire de luminescence pour du XLPE à 80 kV.mm^{-1} . Le bruit de fond est représenté par une ligne horizontale à 5 cps.

Même si les matériaux sont différents, le seuil en champ à partir duquel l'EL est détectée de façon stable est le même pour le LDPE et pour le XLPE, et est de 80 kV.mm^{-1} , pour les expériences réalisées.

IV.2. Dépolarisation

Les mesures d'EL en dépolarisation ont été réalisées à temps très courts. Il est possible d'observer là-aussi un transitoire de luminescence (Figure III.10.a et b), qui disparaît très rapidement après le court circuit. La durée du transitoire semble être liée au champ préalablement appliqué.

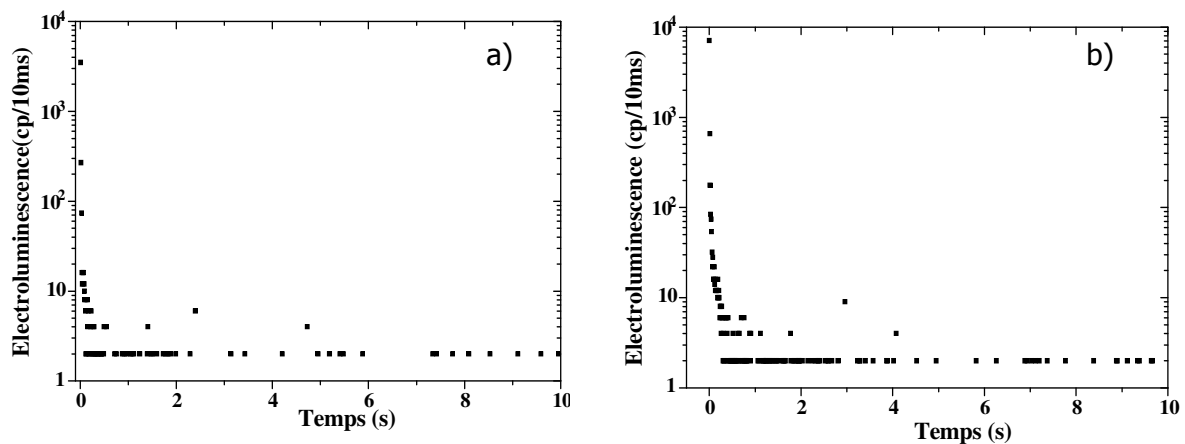


Figure III.10. : Transitoire de luminescence observé pour du XLPE en dépolarisation, après une heure de polarisation : a) à 50 kV.mm^{-1} , b) à 90 kV.mm^{-1} .

IV.3. Conclusions

Les mesures décrites ci-dessus ont été effectuées pour des échantillons de XLPE, matériau plus complexe que le LDPE sur lequel nous avons basé notre étude. Cependant, les différentes mesures d'EL effectuées sur du LDPE et du XLPE montrent que le seuil de champ pour lequel l'EL est mesurée durablement est du même ordre (80 kV.mm^{-1}).

D'autres mesures, à temps court (de l'ordre de quelques ms), sur du LDPE [Fuk2], montrent elles aussi des transitoires de luminescence en polarisation et en dépolarisation, même si le signal enregistré pour du LDPE est plus faible que celui observé sur les figures ci-dessus.

Il faut rappeler que le but des mesures décrites dans ce Chapitre est à terme d'être comparées à des résultats de simulation. Or, en ce qui concerne l'EL, il est actuellement impossible de faire une corrélation entre le nombre de photons comptés par le PM, et le taux de recombinaison calculé par la simulation. En effet, une quantification en terme de densité de recombinaison requiert d'une part un étalonnage du dispositif de mesure pour exprimer la fréquence des impulsions comptées par la PM en terme de flux de photons émis, ce qui est réalisable, mais également de connaître la probabilité pour qu'un événement de recombinaison donne lieu à l'émission d'un photon, ce qui est beaucoup plus aléatoire. La seule possibilité est une comparaison qualitative des résultats. Le LDPE et le XLPE paraissant se comporter de la même manière, nous nous appuierons sur les résultats d'EL décrits ci-dessus par la suite.

C. Mesures sous tension continue incrémentée en créneau

I. Protocole expérimental

Dans ce protocole, le champ électrique est augmenté de 0 à 120 kV.mm⁻¹, par pas de 4 kV.mm⁻¹, toutes les 300 secondes (Figure III.11.). La rampe de tension entre chaque palier est de 1 kV.s⁻¹. Les mesures d'EL et de courant sont effectuées simultanément, toutes les secondes. Les mesures ont été effectuées uniquement à température ambiante.

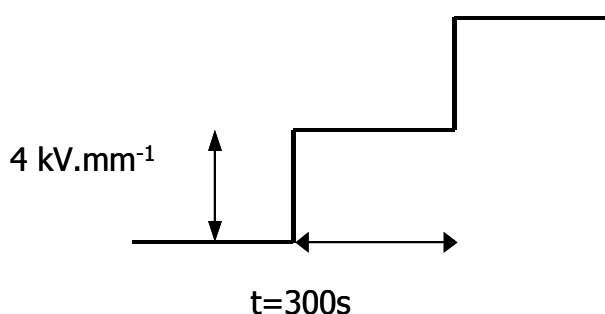


Figure III.11. : Schéma représentatif du protocole expérimental appliqué.

II. Résultats des mesures

La Figure III.12. regroupe les résultats d'EL et de densités de courant obtenus pour le protocole expérimental décrit ci-dessus. La caractéristique courant-champ s'apparente à une caractéristique de courant limité par charge d'espace (voir Figure I.5). Toutefois, et compte tenu de la durée des paliers, le courant ohmique n'est pas observé. Les différents régimes caractéristiques d'une conduction limitée par la charge d'espace sont ici : un régime de forte injection (SCLC) [1 sur la courbe], un régime pour lequel les pièges sont presque tous remplis (TFL) [2], et une région où tous les pièges sont remplis [3]. Les pentes ne semblent pourtant pas correspondre à celles qui ont été calculées théoriquement (Figure I.5.).

L'EL n'est pas observable en dessous de 60 kV.mm⁻¹. Après cette valeur, l'EL augmente avec le champ électrique selon une loi de puissance. Le seuil d'EL (E2) est proche du seuil de courant (E1) pour lequel tous les pièges sont remplis. Ce phénomène a déjà été observé pour le même protocole sur différents types de PE [Tar3, Augé].

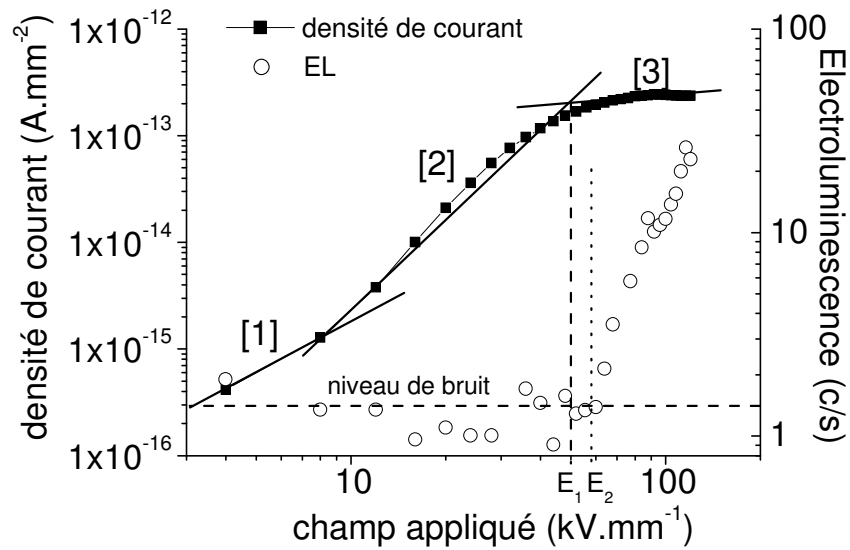


Figure III.12. : Densité de courant et EL en fonction du champ électrique appliqué, à température ambiante, pour du LDPE.

L'EL observée a été interprétée comme provenant de la recombinaison de charges de signe opposé. Elle n'est pas détectée avant $60 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, car il n'existe pas de zone où les deux espèces de charges positives et négatives cohabitent [Tey1].

D. Mesures sous tension alternative

Le temps d'échantillonnage du système de comptage d'impulsions du PM peut être abaissé à quelques μs , et la mesure de l'EL peut être effectuée sur un cycle de tension alternative, avec une bonne résolution temporelle. Des mesures d'EL en courant alternatif ont été effectuées en faisant varier la tension alternative et la fréquence appliquées. Cependant, le signal d'EL, faible sur une période, et le rapport signal/bruit ne permettent pas de faire des mesures sur un cycle unique. Nous avons donc intégré le signal sur un temps beaucoup plus long (50000 périodes). Les mesures permettent ainsi d'obtenir l'amplitude du signal de même que l'angle de phase entre le maximum de luminescence et de tension.

Dans l'exemple présenté à la Figure III.13., la tension crête appliquée est de 8 kV (soit $37 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ r.m.s.), et la fréquence d'excitation est de 50 Hz. Nous avons fixé le nombre de points d'acquisition du signal par période à 200.

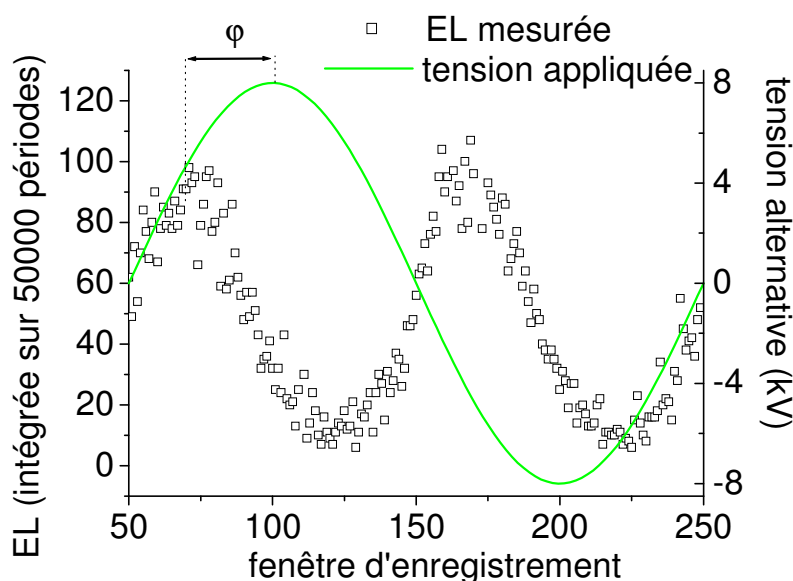


Figure III.13. : angle de phase de l'EL par rapport à la tension appliquée.

La luminescence est enregistrée pour chaque alternance, et il ne semble pas y avoir d'effet de polarité sur le signal. La littérature [Fanj] interprète cet effet comme étant dû à la recombinaison de charges électroniques de signe opposé (électron, trous) à proximité des électrodes.

Le signal de luminescence enregistré est en avance de 45° environ sur la tension appliquée. Ce comportement est attribué à l'injection et au piégeage d'homocharges à proximité de l'électrode, qui abaissent le champ électrique local [Bamj]. Lors du changement

de polarité, l'injection de charges de signe opposé entraîne un taux de recombinaison qui sera maximal avant le maximum de tension.

De plus, quelle que soit la fréquence (domaine d'investigation : 10^{-1} à 10^3 Hz) et la tension d'excitation (4 à 16 kV), le comportement du signal d'EL reste le même. L'angle de phase varie de quelques degrés, mais est toujours en avance sur la tension appliquée. Ces résultats sont en accord avec des mesures préalablement réalisées au laboratoire [Ciss].

CONCLUSIONS

Les mesures de charge d'espace tendent à prouver qu'il existe deux comportements distincts pour les électrons et pour les trous. L'injection des électrons est dépendante de la température, alors que l'injection des trous semble plutôt dépendante du champ électrique. Par contre, quel que soit le protocole d'EL appliqué, le signal semble dominé par la recombinaison des charges de signe opposé. L'hypothèse posée pour le développement du modèle est en accord avec les résultats expérimentaux. Ces résultats expérimentaux vont servir par la suite à tester et valider notre modèle. D'autres expériences viendront étayer celles-ci, mais le but de ce chapitre est avant tout de décrire les comportements expérimentaux typiques en ce qui concerne la charge d'espace, l'EL et le courant, lorsque le PE est soumis à une contrainte, continue ou alternative.

CHAPITRE 4 :
EVALUATION ET EVOLUTION
DU MODELE

INTRODUCTION

L'intérêt de la simulation numérique est de pouvoir prédire, dans un temps raisonnable, le transport dans le diélectrique répondant à un modèle physique complexe et multi-paramètre, modèle qui dans son paramétrage, voire dans ses principes, est appelé à évoluer selon la qualité de l'ajustement aux mesures expérimentales. Les expériences menées précédemment vont permettre de tester le modèle, afin de le valider ou de revoir les hypothèses de travail. Avant ce stade de comparaison, il faut avoir une idée précise de l'influence de chaque paramètre du programme sur les allures et les valeurs numériques obtenues. Nous nous sommes donc attachés à faire varier les différents paramètres du modèle, afin de connaître leur rôle dans les calculs, avec pour objectif d'adapter les paramètres pour obtenir les résultats les plus cohérents par rapport aux expériences. Après cette expérience longue mais néanmoins nécessaire, nous avons confronté nos résultats numériques à une série d'expériences. Une réflexion sur les hypothèses retenues a été nécessaire, les résultats théoriques ne donnant pas entière satisfaction lors de la comparaison avec les résultats expérimentaux. Nous donnerons à la fin de ce chapitre les hypothèses ajoutées au modèle.

A. Criticité des paramètres du modèle

Dans cette partie, nous nous intéressons aux effets de la variation de certains paramètres sur les résultats du modèle. Il est utile de connaître l'influence d'un paramètre sur les valeurs numériques, spécialement quand celui-ci est difficilement accessible expérimentalement. Le deuxième enjeu de cette critique des paramètres est de connaître exactement les variations engendrées par le changement d'un paramètre, avec comme objectif d'adapter les paramètres pour obtenir des comparaisons raisonnables entre les résultats expérimentaux et la simulation.

Les valeurs initiales des paramètres introduits lors de ces simulations sont tirées de la littérature [Alis] ou des résultats expérimentaux précédemment exposés. Elles sont données dans le Tableau IV.1. Les paramètres sont symétriques pour les deux porteurs de charges : électrons et trous, sauf spécification contraire. Ces simulations sont à comparer avec des mesures obtenues sur du polyéthylène basse densité d'épaisseur 150 μm , à température ambiante, et pour un champ appliqué de 60 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Dans toutes les figures qui suivront, la cathode est située à gauche ($x=0$) et l'anode est à droite ($x=150 \mu\text{m}$).

Symbole	Valeur	Unité
Coefficients de piégeage		
B _e électrons	7.10^{-3}	s ⁻¹
B _h trous	7.10^{-3}	s ⁻¹
Coefficients de recombinaison		
S ₀ électrons piégés/ trous piégés	4.10^{-3}	m ³ .C ⁻¹ . s ⁻¹
S ₁ électrons libres/trous piégés	4.10^{-3}	m ³ .C ⁻¹ . s ⁻¹
S ₂ électrons piégés/trous libres	4.10^{-3}	m ³ .C ⁻¹ . s ⁻¹
S ₃ électrons libres/trous libres	0	m ³ .C ⁻¹ . s ⁻¹
Mobilité		
Electrons	9.10^{-15}	m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Trous	9.10^{-15}	m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Densité maximale de pièges		
à électrons	100	C.m ⁻³
à trous	100	C.m ⁻³
Hauteur de barrière pour l'injection de Schottky		
Electrons	1.2	eV
Trous	1.2	eV

Tableau IV.1. Définition des différents paramètres du modèle ainsi que leurs valeurs initiales.

1. Variation de la mobilité

Le transport de charge électronique est décrit dans notre modèle via une mobilité effective tenant déjà compte du possible piégeage et dépiégeage des charges mobiles dans des pièges peu profonds. Des mobilités effectives extraites de mesures de charge d'espace [BIA1] donnent des valeurs de l'ordre de 10^{-14} m².V⁻¹.s⁻¹ pour le LDPE, ce qui justifie le choix de la valeur initiale de la mobilité. Cependant, les valeurs obtenues ne sont pas différenciées pour les deux porteurs de charges, et sont moyennées dans l'espace.

Nous avons fait varier la mobilité des électrons et des trous symétriquement, de 2 décades au dessus de la mobilité initiale de 9.10^{-15} m².V⁻¹.s⁻¹, et de 2 décades en dessous de cette même mobilité. La Figure IV.1. représente la densité de courant en fonction du temps pour ces 5 valeurs de mobilité.

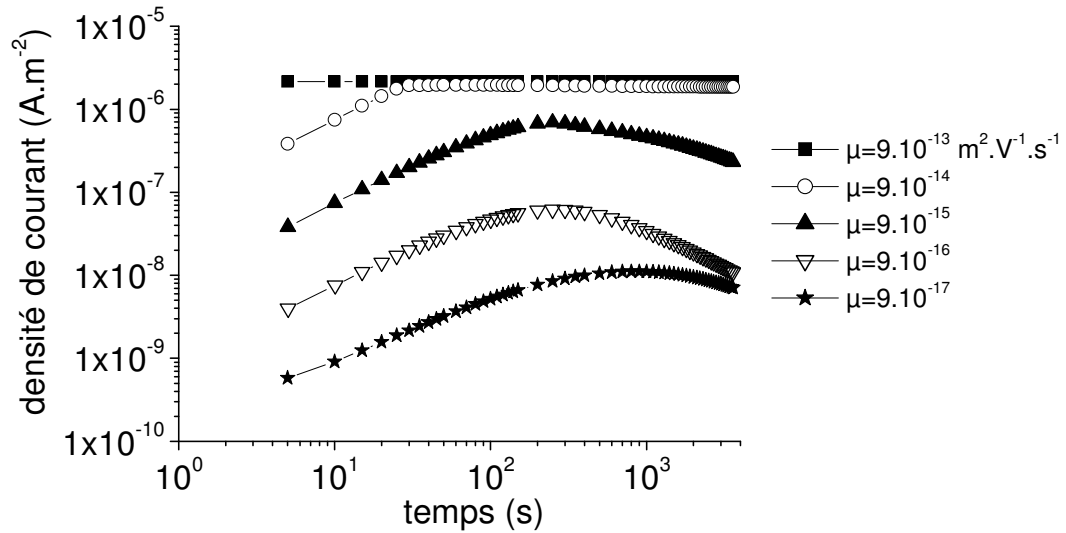


Figure IV.1. Densité de courant en fonction du temps pour cinq valeurs de mobilités.

L'augmentation de la mobilité entraîne une augmentation de la densité de courant, et accélère l'établissement d'un régime quasi-stationnaire. Ce régime est atteint en quelques secondes pour une mobilité de $9.10^{-13} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, alors qu'il existe encore un régime transitoire à la fin de la simulation (une heure) pour les plus faibles mobilités. De plus, il existe un changement de caractéristique des courbes de densité de courant. Celle-ci augmente dans le temps pour les quatre mobilités les plus faibles, jusqu'à un maximum, puis se stabilise (9.10^{-14}) ou diminue (9.10^{-15} - 9.10^{-17}) aux temps longs. Ce changement de caractéristique semble dû à la combinaison de deux phénomènes. En effet, pour les trois plus fortes valeurs de la mobilité, ce maximum de courant coïncide avec l'arrivée des charges à l'électrode de signe opposé (temps de transit). Ce n'est pourtant pas le cas pour les deux valeurs les plus faibles. Pour des mobilités de 9.10^{-16} et $9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, le temps de transit des charges mobiles dépasse les 3600 s, alors que l'inflexion des courbes est observée à 250 et 900 s respectivement. Le deuxième phénomène qui entraîne l'inflexion des courbes est l'injection aux électrodes. Pour des mobilités de 9.10^{-13} et $9.10^{-14} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, le champ électrique aux électrodes est peu perturbé car la densité de charges au voisinage des électrodes est faible. Par contre pour des valeurs de mobilité de 9.10^{-16} et $9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, la densité de charges aux électrodes est grande (Figure IV.2.), et donc la valeur absolue du champ électrique aux électrodes diminue. Or, l'injection de Schottky est fonction du champ électrique. Les densités de charges injectées diminuent dans le temps pour ces valeurs faibles de la mobilité, et le phénomène d'injection devient prédominant par rapport aux mécanismes ayant lieu dans le volume.

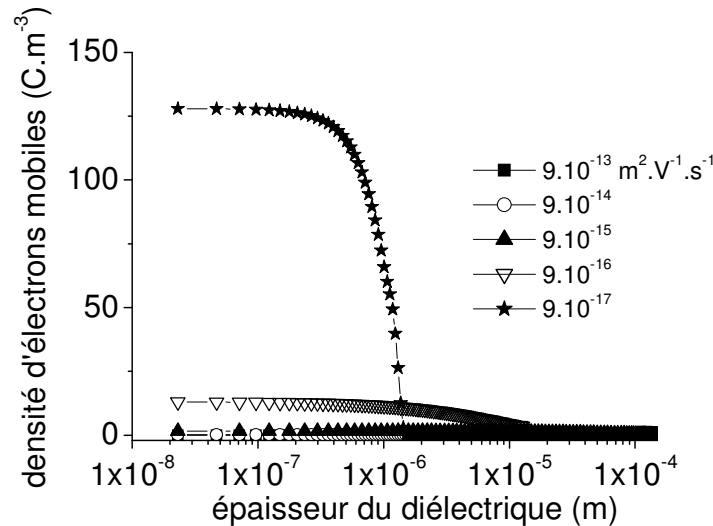


Figure IV.2. : Densité d'électrons mobiles en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour les cinq valeurs de la mobilité. $t=200s$. Noter l'échelle logarithmique en abscisse.

L'augmentation de la mobilité joue aussi sur la densité nette de charge. La Figure IV.3. représente la densité nette de charge en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour un temps de 3000 s. Plus on augmente la mobilité, plus la densité nette de charges est faible. Les charges ayant une vitesse de dérive très grande parcourent une grande distance en peu de temps. Le temps de transit des porteurs de charges est de l'ordre de la seconde pour la mobilité la plus grande, alors qu'elle est de plus d'une heure pour la mobilité la plus faible. Lorsque la mobilité est faible, les charges s'accumulent aux électrodes, et l'injection de charges est alors fortement diminuée.

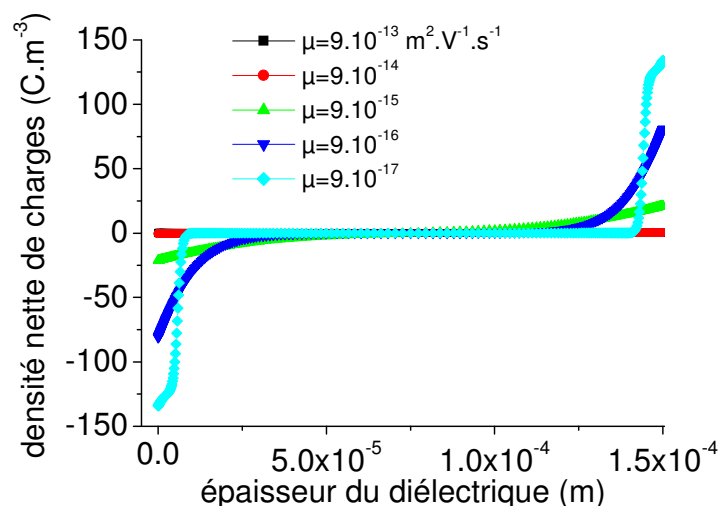


Figure IV.3. Variation de la densité nette de charges en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour cinq valeurs de la mobilité. $t=3000s$.

Un autre résultat important qui dépend fortement de la mobilité est le taux de recombinaison total en fonction du temps (Figure IV.4.). Pour des valeurs de mobilités de 9.10^{-16} et $9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, les charges mobiles de signe opposé ne sont pas encore arrivées au milieu du diélectrique, donc il n'existe pas de zone dans le diélectrique où les charges positives et négatives cohabitent. Le taux de recombinaison est nul. Pour une valeur de mobilité de $9.10^{-15} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, on peut observer un maximum de recombinaison à l'instant où les charges se rencontrent, puis une diminution dans le temps. Ce n'est pas le cas pour des valeurs de mobilité plus fortes, où le taux de recombinaison devient stable ou ne cesse d'augmenter. La stabilisation et l'augmentation du taux de recombinaison sont liées à la faible densité de charges mobiles qui peuvent se recombiner.

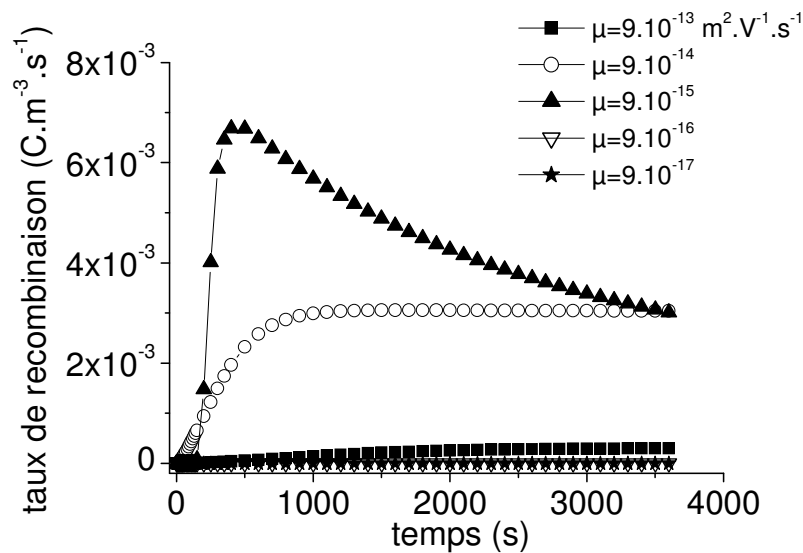


Figure IV.4. Variation du taux de recombinaison total en fonction du temps pour cinq valeurs de la mobilité.

II. Variation de la densité maximale de pièges

Notre modèle est basé sur un unique niveau de pièges profonds, correspondant à des impuretés de type chimique. Mais il est difficile de quantifier le nombre de ces états localisés profondément dans la bande interdite. Il est possible d'arriver à une densité d'électrons piégés de l'ordre de $10^{22} \text{ charges.m}^{-3}$ dans certaines configurations expérimentales spécifiques (champ divergent [Bogg]). L'hypothèse la plus plausible dans le cas du piégeage est qu'un piège peut accueillir un seul porteur de charge. La densité de piège pourrait donc atteindre des valeurs de l'ordre de 10^4 C.m^{-3} . Cependant, cette valeur de densité de piège est fortement dépendante de la nature de l'échantillon, en particulier de la pureté de celui-ci.

La Figure IV.5. représente la densité de courant en fonction du temps, pour des valeurs de densités de pièges variant de 1 à 1000 C.m⁻³.

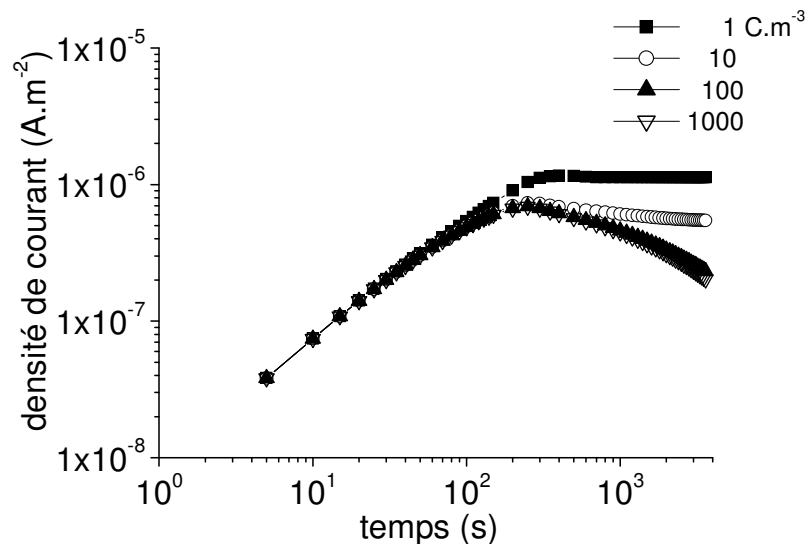


Figure IV.5. Densité de courant en fonction du temps pour quatre valeurs de la densité de pièges.

Le changement de ce paramètre sur trois décades affecte la densité de courant, en particulier pour des grandes valeurs de temps (> 150 s). La densité de courant décroît avec l'augmentation de la densité de pièges. Ce phénomène est dû aux charges injectées qui sont rapidement piégées pour de grandes valeurs de densité de pièges, comme on peut l'observer Figure IV.6. (les paramètres étant symétriques pour les électrons et les trous, la distribution de trous mobiles est l'image à l'anode de la distribution de charges négatives à la cathode). La conséquence de cette grande densité d'homocharges aux électrodes est la diminution du champ à l'interface, donc la diminution du courant.

Un phénomène particulier est observé Figure IV.5. pour des temps supérieurs à 150 s, qui est précisément le temps de transit des charges. Pour des valeurs faibles de densités de pièges (1-10 C.m⁻³), un équilibre est atteint, alors que la densité de courant ne cesse de décroître pour des valeurs plus grandes (100-1000 C.m⁻³). L'explication la plus plausible vient de la densité de charges mobiles (Figure IV.7.), qui est beaucoup plus faible pour les grandes valeurs de densité de pièges. Ce phénomène est encore amplifié par l'injection de charges aux électrodes. En effet, pour de grandes valeurs de densités de pièges, les charges injectées sont directement piégées au voisinage des électrodes (Figure IV.6.), réduisant ainsi

le champ électrique à l'interface (Figure IV.8.). La densité de charges injectées est alors diminuée.

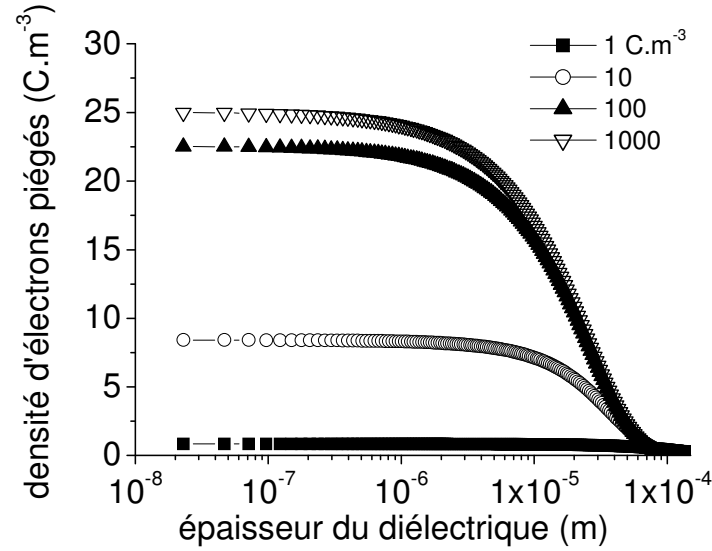


Figure IV.6. : Densité d'électrons piégés en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour quatre valeurs des densités de pièges. Echelle logarithmique pour les abscisses. $t=3500$ s.

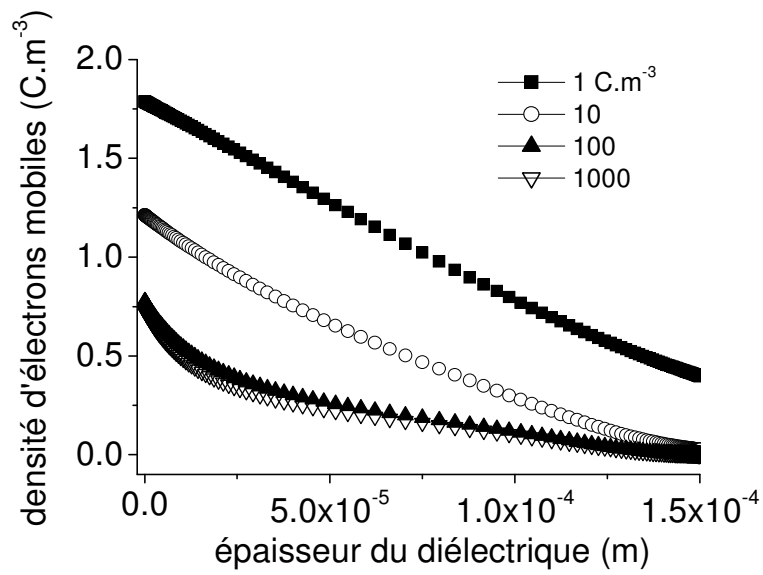


Figure IV.7. : Densité d'électrons mobiles en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour quatre valeurs des densités de pièges. $t=3500$ s.

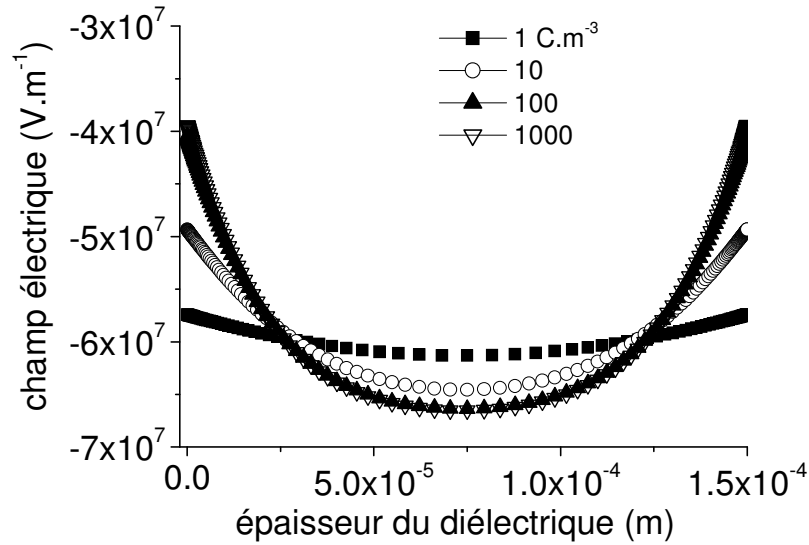


Figure IV.8. : Champ électrique en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour quatre valeurs des densités maximales de pièges. $t = 3500s$.

III. Variation des coefficients de piégeage

Les coefficients de piégeage sont difficilement accessibles par mesure expérimentale. Les valeurs que nous avons utilisées ont été tirées de la littérature [Alis]. La Figure IV.9. montre la variation de la densité de courant en fonction du temps pour cinq coefficients de piégeage des électrons centrés autour de la valeur $7.10^{-3} s^{-1}$. La variation du coefficient de piégeage affecte grandement les résultats de densité de courant, et cela rapidement après l'application de la tension ($B_e = 7.10^{-1}$ et $B_e = 7.10^{-2} s^{-1}$), contrairement au cas de la densité de pièges.

Une augmentation du coefficient de piégeage augmente la densité de charges piégées, en particulier au voisinage des électrodes (Figure IV.10.), et réduit le champ électrique. L'injection de charges est alors diminuée, puisqu'elle est fonction du champ électrique aux électrodes. Les coefficients de piégeage jouent donc un rôle critique dans la conduction de charges, puisqu'ils permettent de moduler l'injection.

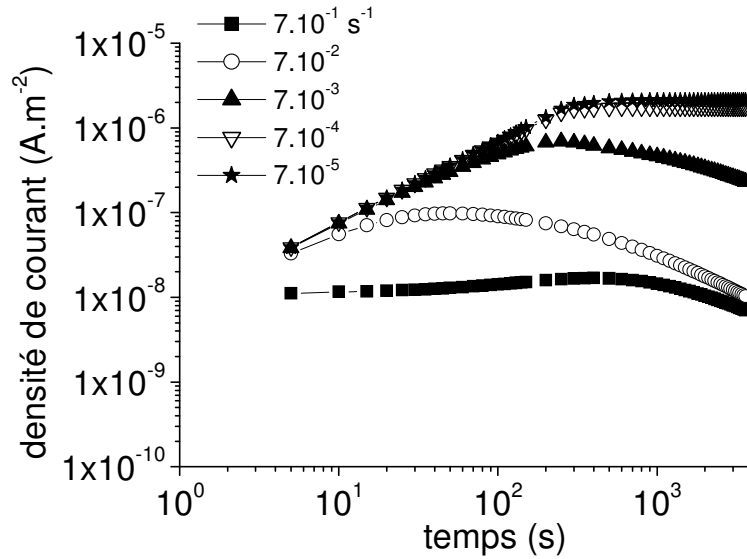


Figure IV.9. : Densité de courant en fonction du temps pour cinq valeurs des coefficients de piégeage.

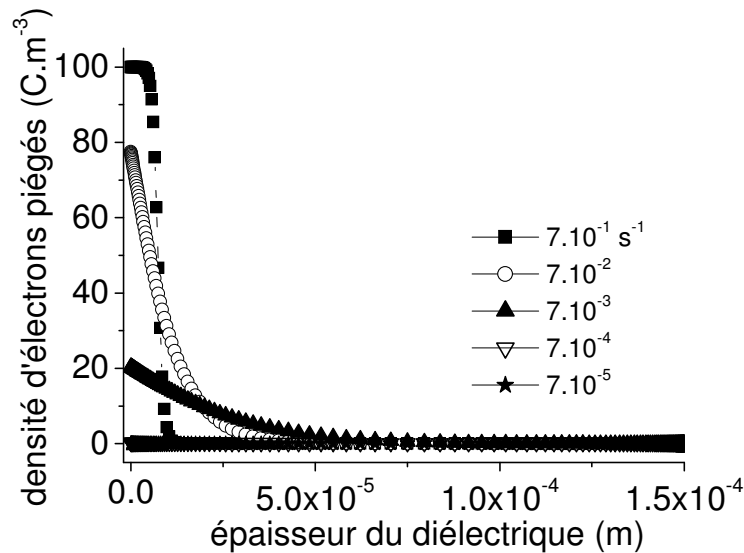


Figure IV.10. : Densité d'électrons piégés en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour cinq valeurs des coefficients de piégeage. $t = 3000s$.

Un autre phénomène est observé lors de cette variation du coefficient de piégeage. On pourrait penser que l'augmentation du coefficient de piégeage entraîne une augmentation du taux maximum de recombinaison, avant de décroître pour tendre vers un état stationnaire. Comme le montre la Figure IV.11., il n'en est rien. Pour une grande valeur du coefficient de piégeage, le taux de recombinaison total est quasiment nul. Le nombre de charges mobiles qui traversent le diélectrique est très faible, et une petite quantité de charges a la possibilité de se recombiner. Pour une valeur de coefficient de $7.10^{-3} s^{-1}$, un équilibre entre charges piégées et charges libres semble atteint. En effet, lorsque les électrons et les trous se

rencontrent au milieu du diélectrique, le taux de recombinaison montre un pic, puis décroît. Il est à noter que la recombinaison entre les deux espèces mobiles est nulle ($S_3=0$). Pour des valeurs plus grandes des coefficients, les proportions de charges piégées sont trop faibles par rapport aux charges libres. Dès qu'une charge est piégée, elle a une forte probabilité pour être recombinaisonnée. Ainsi le taux de recombinaison montre une augmentation brutale lors de la rencontre des deux porteurs de charges au milieu du diélectrique, et ensuite un plateau.

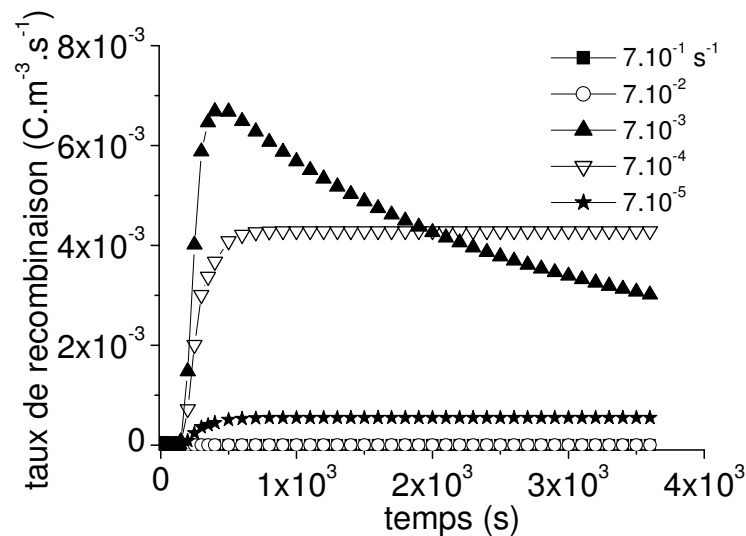


Figure IV.11. : Taux de recombinaison total en fonction du temps pour cinq valeurs des coefficients de piégeage.

IV. Variation des coefficients de recombinaison

Même si la recombinaison est une caractéristique importante du modèle, les coefficients de recombinaison ne semblent pas jouer un rôle important dans le bilan net de charges des résultats de simulation. Nous avons fait varier d'une part le coefficient de recombinaison des électrons piégés avec les trous piégés (S_0), de cinq décades, puis le coefficient de recombinaison des électrons mobiles avec les trous piégés (S_1), là encore de cinq décades. La symétrie du système électrons/trous n'est plus respectée dans le second cas. Les résultats obtenus pour ces deux variations sont observés Figures IV.12. et IV.13., pour S_0 et S_1 respectivement. Pour des temps inférieurs au temps de transit des charges, il n'y a aucune différence entre les cinq valeurs de coefficients de recombinaison. Après $t=150s$, la densité de courant n'est que faiblement affectée.

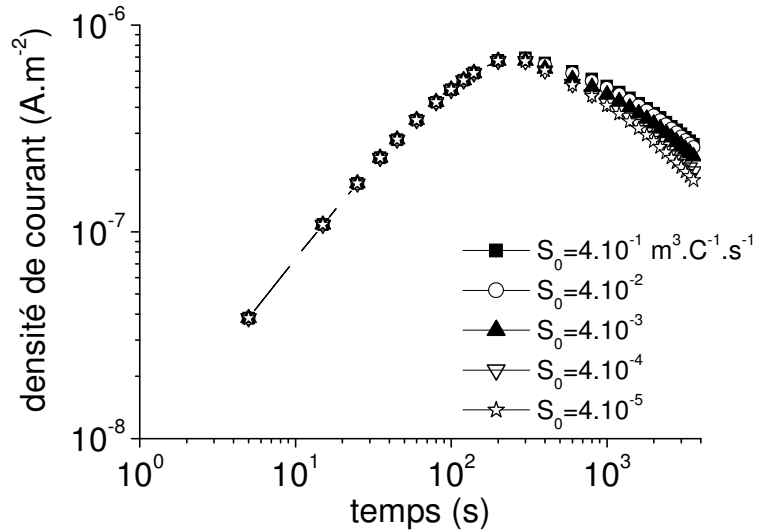


Figure IV.12. : Densité de courant en fonction du temps pour cinq valeurs du coefficient S_0 .

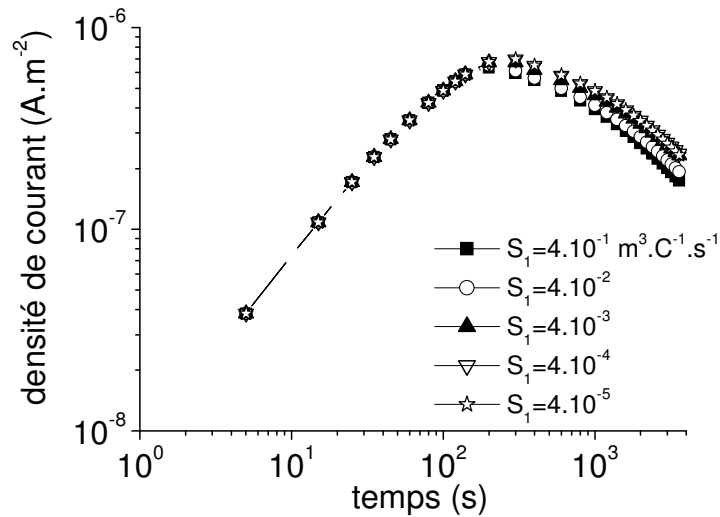


Figure IV.13. : Densité de courant en fonction du champ pour cinq valeurs du coefficient S_1 .

La densité nette de charge, observée sur la Figure IV.14. pour le coefficient S_0 et sur la Figure IV.15. pour le coefficient S_1 , n'est elle aussi que faiblement affectée par la variation des coefficients de recombinaison de cinq décades.

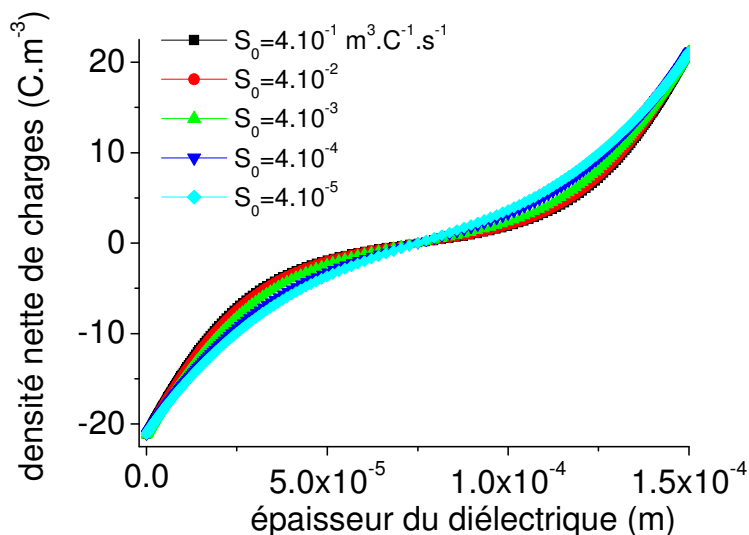


Figure IV.14. : Densité nette de charge en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour cinq valeurs du coefficient de recombinaison S_0 , $t = 3000s$.

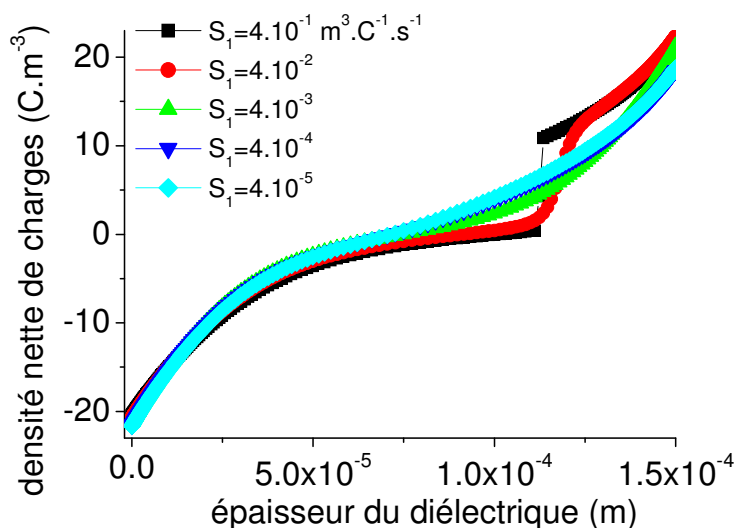


Figure IV.15. : Densité nette de charge en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour cinq valeurs du coefficient de recombinaison S_1 , $t = 3000s$.

Pour des valeurs de S_1 de 4.10^{-1} et $4.10^{-2} \text{ m}^3.\text{C}^{-1}.\text{s}^{-1}$, les courbes montrent une augmentation brutale de la densité nette de charges à proximité de l'anode (Figure IV.15.). Ce phénomène vient de la recombinaison massive d'électrons libres avec des trous piégés. Le maximum de recombinaison entre ces deux espèces intervient d'abord au centre du diélectrique, puis se propage en direction de l'anode, où la densité de trous piégés est plus importante (Figure IV.16.). A $110 \text{ }\mu\text{m}$ de la cathode (pour $t=1000s$), l'équilibre est atteint entre le nombre d'électrons libres provenant de la cathode et les trous piégés. La densité d'électrons libres à proximité de l'anode est nulle (Figure IV.17.), cette espèce étant

totalement consommée par recombinaison. Par contre, la densité de trous injectés à l'anode, et piégés à proximité de celle-ci, augmente dans le temps, d'où cette augmentation brutale de la densité nette de charges au voisinage de l'anode (Figure IV.15. et IV.18.).

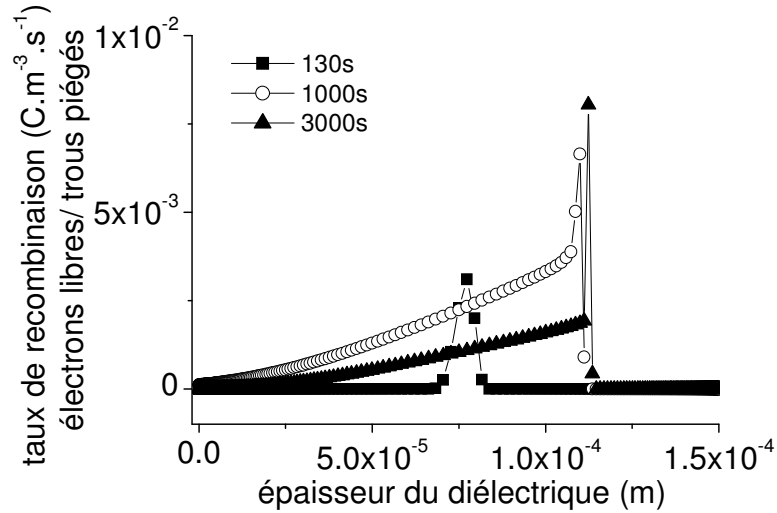


Figure IV.16. : Taux de recombinaison des électrons libres avec les trous piégés en fonction de l'épaisseur du diélectrique, pour différents temps. $S_1 = 4.10^{-1} \text{ m}^3.\text{C}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

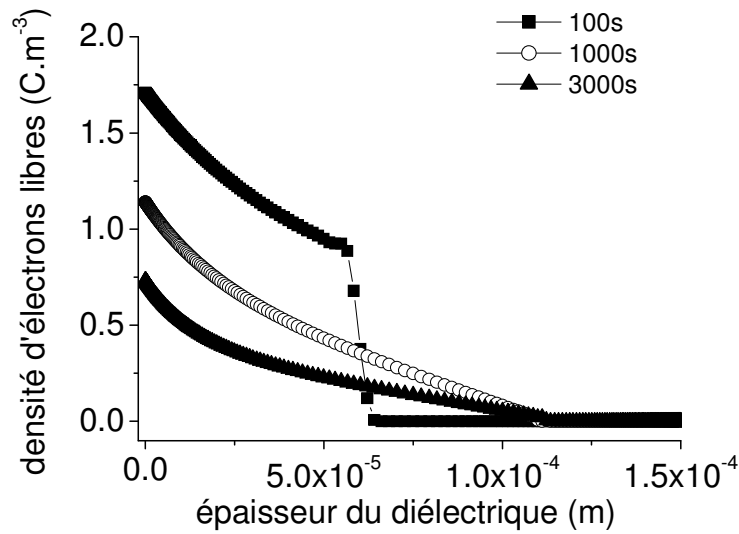


Figure IV.17. : Densité d'électrons libres en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour différents temps. $S_1 = 4.10^{-1} \text{ m}^3.\text{C}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

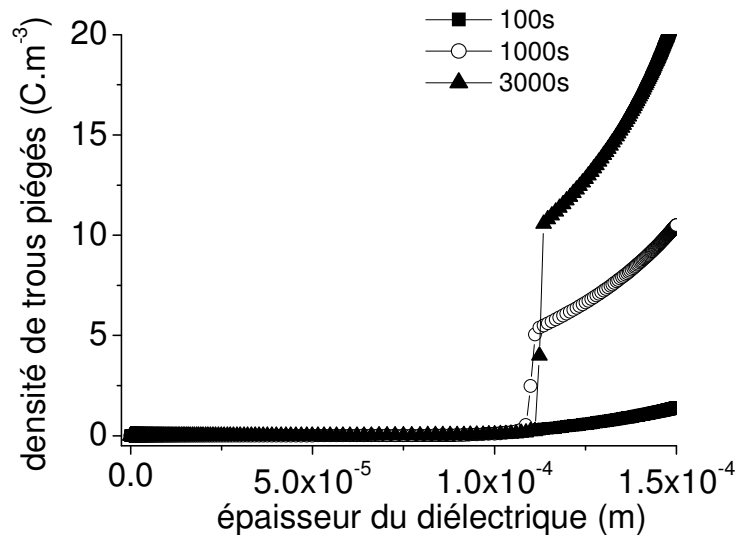


Figure IV.18. : Densité de trous piégés en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour différents temps. $S_1 = 4.10^{-1} \text{ m}^3.C^{-1}.s^{-1}$.

V. Variation des barrières d'injection

L'injection aux électrodes étant l'unique source de génération de charges dans le diélectrique, il semble normal que l'augmentation de la barrière affecte les résultats de simulation. Nous avons fait varier les barrières d'injection symétriquement pour les électrons et les trous, de quelques dixièmes d'électrons-volts. La Figure IV.19. représente la densité de courant en fonction du temps pour quatre valeurs des barrières d'injection. Comme prévu, une augmentation de la barrière d'injection implique une diminution de la densité de courant. Cela semble normal, puisque l'augmentation de la barrière implique une diminution du nombre de charges injectées (Figure IV.20). La densité nette de charges est donc elle aussi diminuée. Il est à noter qu'une très faible variation de ce coefficient a un impact considérable sur les valeurs numériques. Le paramètre est donc extrêmement critique pour la simulation. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

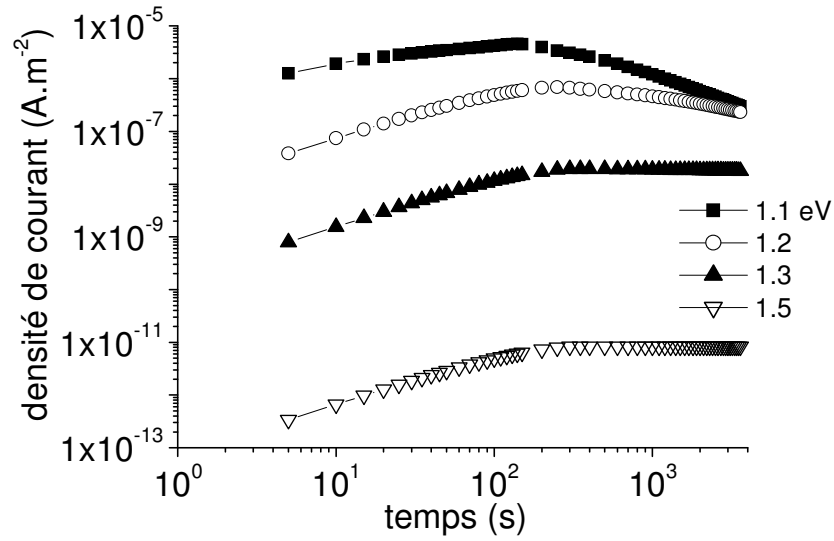


Figure IV.19. : Densité de courant en fonction du temps pour quatre valeurs de barrière d'injection.

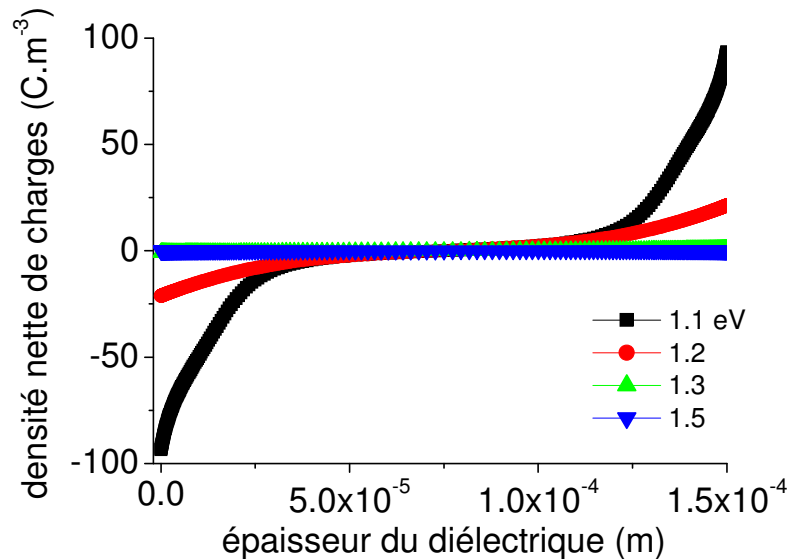


Figure IV.20. : Densité nette de charges en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour quatre valeurs de barrière d'injection. $t=3000$ s.

VI. Variation du nombre de divisions de la grille de calcul

Même si ce paramètre n'est pas lié à un phénomène physique du transport de charges, le nombre de cellules sur lesquelles les calculs sont effectués peut avoir une influence sur les résultats de simulation. C'est pourquoi nous avons voulu tester ce paramètre, clairement numérique, afin de connaître la répercussion de cette valeur sur les résultats. Les simulations précédentes ont toutes été effectuées avec un nombre de divisions de 301. Pour tester ce paramètre, nous l'avons fait varier de 101 à 3001 (il n'est pas possible de descendre en

dessous de 101 divisions, pour les paramètres choisis), les autres paramètres physiques sont ceux donnés dans le Tableau IV.1. Les résultats de densité d'électrons mobiles et de densité nette de charges, en fonction de l'épaisseur du diélectrique, sont représentés Figures IV.21. et IV.22. respectivement. On peut observer une augmentation de la précision (dans la mesure où l'on considère que la solution exacte est une discontinuité parfaite sur le front de charges en propagation), au niveau de la rupture de pente, avec l'augmentation du nombre de points de la grille. Il est donc nécessaire de ne pas négliger cette variable, et de prendre un nombre assez élevé de points. Notons cependant que la différence d'une décade sur ce facteur numérique (entre 301 et 3001 points) semble influencer beaucoup moins sur le résultat que ne le fait une variation entre 101 et 301.

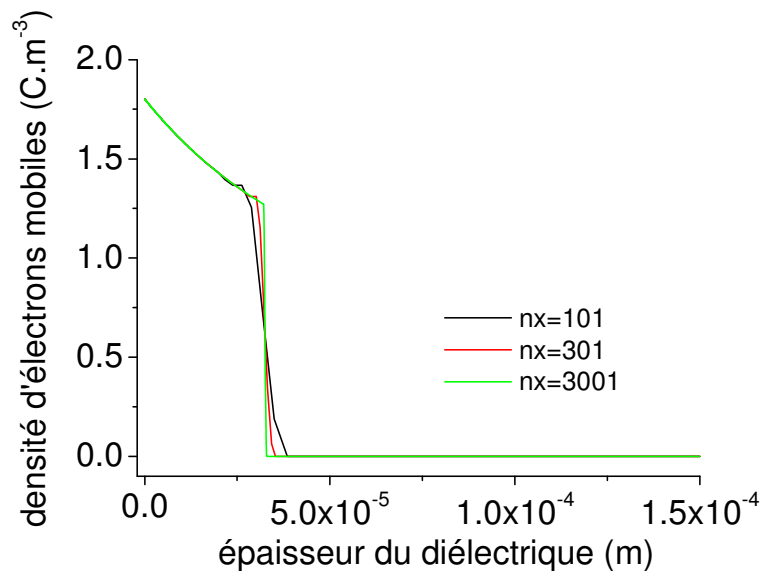


Figure IV.21. : densité d'électrons mobiles en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour trois valeurs du nombre de divisions de la grille. $t=50s$.

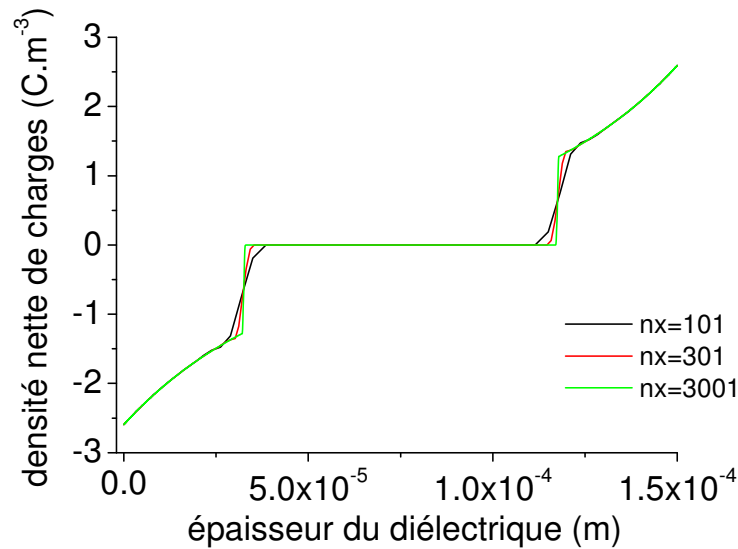


Figure IV.22. : Densité nette de charges en fonction de l'épaisseur du diélectrique pour trois valeurs du nombre de divisions de la grille. $t=50s$.

D'autre part, le temps de calcul est intimement lié à ce nombre de divisions de la grille et il augmente exponentiellement avec le nombre de points. Pour donner un ordre d'idée, il faut moins de cinq minutes de calcul pour une valeur de 101 points, environ une heure pour 301 points, et plus de trois jours pour 3001 points. Compte tenu de ce temps de calcul, nous avons choisi de garder la valeur de 301 points, qui donne des résultats proches de ceux obtenus avec 3001 points.

VII. Conclusion

Le paramètre physique le moins influant dans les résultats de simulation est le coefficient de recombinaison, dans la limite des valeurs testées. En se penchant un peu plus sur les autres paramètres, il est possible de voir qu'ils ont tous un lien avec l'injection de charges, puisque tous permettent de moduler l'injection grâce aux densités de charges au voisinage des électrodes en particulier. Ainsi, mis à part le coefficient de recombinaison, tous les autres paramètres influent grandement sur les résultats du modèle, et ce parce qu'ils peuvent jouer sur l'injection. La génération de charges dans le diélectrique étant uniquement due à l'injection de charges aux électrodes, il est normal que tous les paramètres liés à ce mécanisme aient un rôle non négligeable dans les résultats de simulation.

D'autre part, il est nécessaire de choisir un nombre de division de la grille important, afin d'éviter les erreurs dues au calcul. Nous avons vu que la valeur de 301 points semble

adaptée dans le cas que nous avons choisi, mais dans d'autres cas, la précision de calcul devra être augmentée, et avec elle le nombre de divisions (et aussi le temps de calcul...).

B. Evaluation du modèle initial

Nous avons choisi de tester le modèle développé en comparant les résultats obtenus avec des résultats expérimentaux pour un même protocole d'application de la tension. Les simulations ont été réalisées pour un échantillon de LDPE de 150 μm , auquel on a appliqué le protocole de polarisation/dépolarisation vu au Chapitre 3, pour un champ de 40 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Les mesures disponibles sont celles qui ont été exposées précédemment dans le Chapitre 3. Les valeurs des paramètres sont les mêmes que celles utilisées dans la partie A de ce chapitre (Tableau IV.1). Au cours de ce premier stade, aucune tentative n'a été effectuée pour affiner les paramètres du modèle, afin de se rapprocher des valeurs expérimentales.

Le profil de charge d'espace expérimental est comparé avec les résultats de simulation (Figure IV.23.). L'axe horizontal représente le temps, l'axe vertical correspond à l'épaisseur du diélectrique.

Le profil expérimental est dominé par des charges positives, alors que le profil théorique montre une symétrie entre les charges positives et négatives, symétrie justifiée par le choix de paramètres identiques pour chaque type de charge. Dans la validation du modèle, il faudra prendre en compte le comportement non symétrique des électrons et des trous.

Par contre, la génération et la pénétration des charges dans le diélectrique semblent correctement modélisées. Le temps de transit des charges dans le modèle est de 300s. La mobilité des charges du modèle devra être augmentée, pour arriver à un temps de transit de l'ordre de 100 s, valeur obtenue expérimentalement.

D'autre part, la densité nette de charges dans la simulation ($10\text{-}15 \text{ C}\cdot\text{m}^{-3}$) est beaucoup plus élevée que celle obtenue expérimentalement ($1\text{-}2 \text{ C}\cdot\text{m}^{-3}$). La génération de charges ne se faisant que par l'injection aux électrodes, la barrière d'injection devra être augmentée.

En dépolarisation, le profil expérimental montre la disparition rapide des charges dans le matériau. Ce n'est pas le cas pour le profil de simulation, où les charges restent, même après 3 heures de court circuit. L'analyse des résultats du modèle montre que ces charges sont des charges piégées, qui ne peuvent disparaître que par recombinaison, la probabilité de dépiégeage thermique étant nulle.

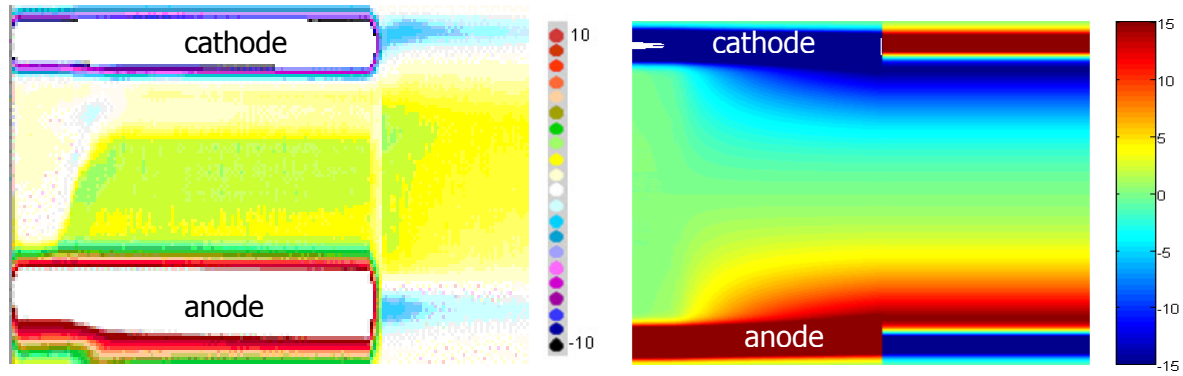


Figure IV.23. : Profils de charge d'espace en fonction du temps et de l'épaisseur du diélectrique pour un échantillon de LDPE d'épaisseur 150 μm soumis à une contrainte continue de 40 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. A gauche, résultats expérimentaux, à droite, résultats de simulation. Les densités de charges sont représentées par des échelles de couleur sur la droite des figures (unité : $\text{C}\cdot\text{m}^{-3}$).

La comparaison des densités de courant de polarisation est donnée à la Figure IV.24. Pour des temps courts (< 300 s), le modèle ne semble pas capable de reproduire les résultats expérimentaux. En effet, l'expression générale de la densité de courant dans un diélectrique est de la forme :

$$j = n \cdot \mu \cdot E - \underbrace{e \cdot D_n \cdot \frac{\partial n}{\partial x}}_{\text{non simulé}} + \underbrace{\varepsilon_0 \cdot \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t}}_{\substack{\text{mesuré mais non} \\ \text{simulé}}} \quad (\text{IV. 1})$$

Nous ne tenons compte ni de la diffusion, ni de la polarisation, or ce dernier phénomène est potentiellement important à temps court.

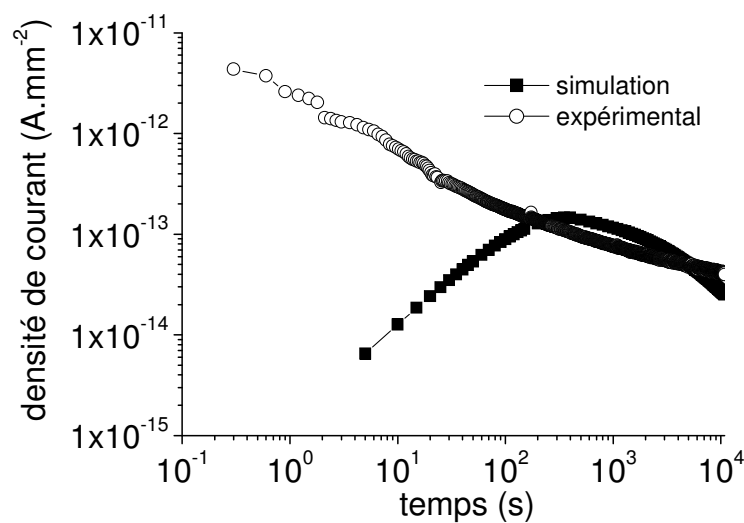


Figure IV.24 : Densités de courant de polarisation en fonction du temps. ■ : résultat de simulation ; ○ : résultat expérimental.

Pour des temps supérieurs à 300 s, la comparaison entre les deux résultats est bonne, tant quantitativement que qualitativement. Seule la pente de la densité de courant simulée semble plus forte que celle mesurée expérimentalement, aux temps les plus longs.

L'évolution temporelle du taux de recombinaison simulé est donné à la Figure IV.25. Ces résultats sont à comparer à l'EL, dans la mesure où l'on considère que l'expérience ne mesure que la luminescence émise par la recombinaison des charges. Pour des temps inférieurs à 150 secondes, le taux de recombinaison est nul car il n'existe pas de zone dans laquelle les charges de signe opposé cohabitent. Pour des temps supérieurs, la figure montre un pic de recombinaison, puis une diminution lente du taux de recombinaison jusqu'à la fin de la polarisation. Dès le court-circuit, le taux de recombinaison diminue rapidement. L'allure générale de l'évolution du taux de recombinaison en fonction du temps est loin des résultats expérimentaux obtenus au chapitre 3.

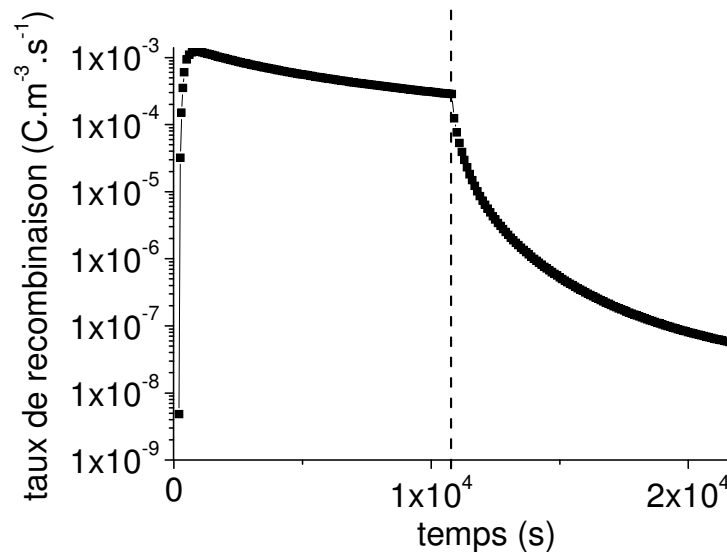


Figure IV.25. : Taux de recombinaison total en fonction du temps. Le trait vertical représente la limite entre la polarisation et la dépolarisation.

Conclusion :

Aucune tentative n'a été faite jusqu'à présent pour s'approcher des résultats expérimentaux, et certains résultats du modèle montrent des lacunes dans les hypothèses prises en compte. En effet, si l'on regarde les profils de charge d'espace (Figure IV.23.), même si la génération et le transport de charges semblent correctement modélisés (hormis le fait que les paramètres électrons/trous ne sont pas symétriques), le profil de simulation en volt-off montre une densité nette de charges stable dans le temps. Ceci n'est pourtant pas

observé expérimentalement. De même, les densités de courant, à temps court en particulier, sont loin des valeurs expérimentales. Aussi, dans ce qui suit, nous considérons l'opportunité de prendre en compte diverses évolutions du modèle.

C. Evolution du modèle

I. Paramètres de dépiégeage

Nous avons vu ci-dessus que la densité nette de charges expérimentale diminuait lors de la dépolarisation. Or, ce n'est pas le cas pour les résultats du modèle.

Les échantillons de LDPE fournis contiennent des impuretés chimiques, telles que des doubles liaisons ou des liaisons C=O, et des produits de réaction de l'anti-oxydant, qui, selon les travaux de Quirke [Meu2], donnent des profondeurs de pièges de l'ordre de l'eV. Les charges piégées dans ce type de pièges ont un temps de résidence allant de 10^{-2} à 10^2 s, temps nettement inférieur au temps de la mesure (21000s). Nous avons donc opté pour l'ajout d'un paramètre de dépiégeage, sous la forme d'un processus activé par la température. Ce paramètre de dépiégeage s'écrit :

$$\text{Pour les électrons : } D_e = v \cdot \exp\left(\frac{w_{tre}}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{IV. 2})$$

$$\text{Pour les trous : } D_h = v \cdot \exp\left(\frac{w_{trh}}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{IV. 3})$$

où w_{tre} et w_{trh} sont les barrières de dépiégeage pour les électrons et les trous respectivement.

Pour la comparaison des résultats de simulation avec et sans dépiégeage, les barrières de dépiégeage sont symétriques pour les électrons et les trous et ont pour valeur 0.95 eV.

On peut observer une nette différence entre les profils de charge d'espace obtenus avec et sans prise en compte du dépiégeage (Figure IV.26.). En effet, la densité nette de charge est globalement plus faible sur l'image de droite. La prise en compte d'un processus de dépiégeage permet de moins accumuler de charges, même en polarisation. Contrairement à ce qui a été simulé précédemment, la densité nette de charge diminue en dépolarisation.

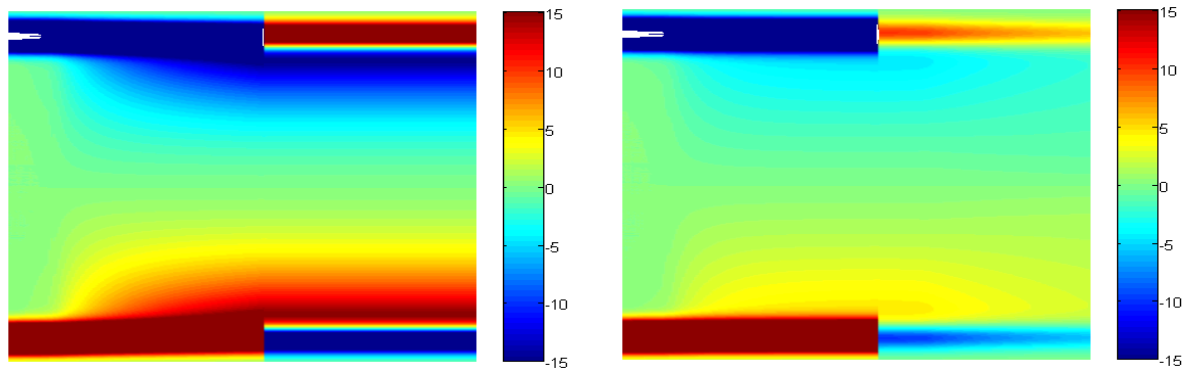


Figure IV.26. : Comparaison des profils de charge d'espace obtenus par la simulation. A gauche, pas de dépiégeage, à droite, prise en compte du dépiégeage.

D'autre part, la comparaison des densités de courant de polarisation (Figure IV.27.) montre une allure similaire pour des temps courts (inférieurs au temps de transit des charges). Par contre, au dessus de 300 s, l'allure des courbes diffère. L'ajout du dépiégeage permet d'atteindre rapidement un état apparemment stationnaire après 300 s, ce qui n'est pas le cas sans dépiégeage.

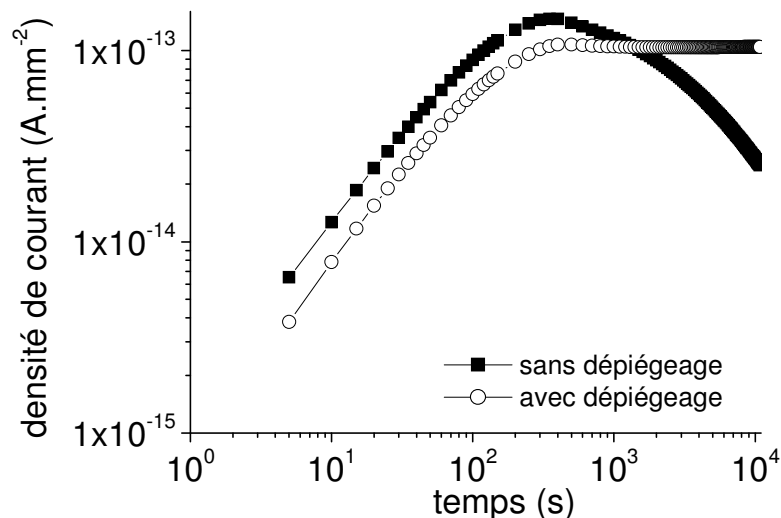


Figure IV.27. : Comparaison des densités de courant en fonction du temps avec et sans prise en compte du dépiégeage.

Conclusion :

L'ajout d'un paramètre de dépiégeage permet d'arriver à une diminution de la densité nette de charge en dépolarisation. Il permet de plus de diminuer la densité de charges même en polarisation. Cependant, la densité de courant s'éloigne des mesures expérimentales.

Malgré ce dernier point, nous avons choisi de conserver cette hypothèse, mais les barrières de dépiégeage devront être adaptées lors de l'étape d'affinage des paramètres.

II. Injection de charges aux électrodes en dépolarisation

Dans la première évaluation du modèle, l'injection de charges aux électrodes était bloquée en court-circuit. Les charges pouvaient seulement être extraites à l'une ou l'autre des électrodes, selon le signe de la vitesse de dérive. Cependant, l'injection de charges est fonction du champ électrique aux électrodes. Or, celui-ci change de signe en court circuit. Aucune expérience de charge d'espace ne montre d'injection de charges en dépolarisation, de signe opposé à la précédente injection sous tension. Mais la sensibilité de l'appareillage ne permet certainement pas d'avoir accès à cette information. De plus, pour la technique électro-acoustique pulsée en particulier, la charge surfacique portée par les électrodes tend à masquer cette injection.

Nous avons donc autorisé l'injection de charges en dépolarisation, injection qui est fonction du signe du champ électrique aux électrodes.

Le profil de la charge d'espace ainsi obtenu est donné à la Figure IV.28. La densité nette de charge en polarisation ne varie pas. Il en est de même pour la densité nette de charge au milieu du diélectrique en dépolarisation, celle-ci ne subit pas l'influence des charges injectées aux électrodes. Cependant, la densité de charges à proximité des électrodes tend à diminuer. Ceci est dû à l'injection de charges de signe opposé, qui viennent masquer la densité de charges déjà présente. Une partie des charges injectées donne lieu à des phénomènes de recombinaison avec les charges précédemment implantées à proximité des deux électrodes.

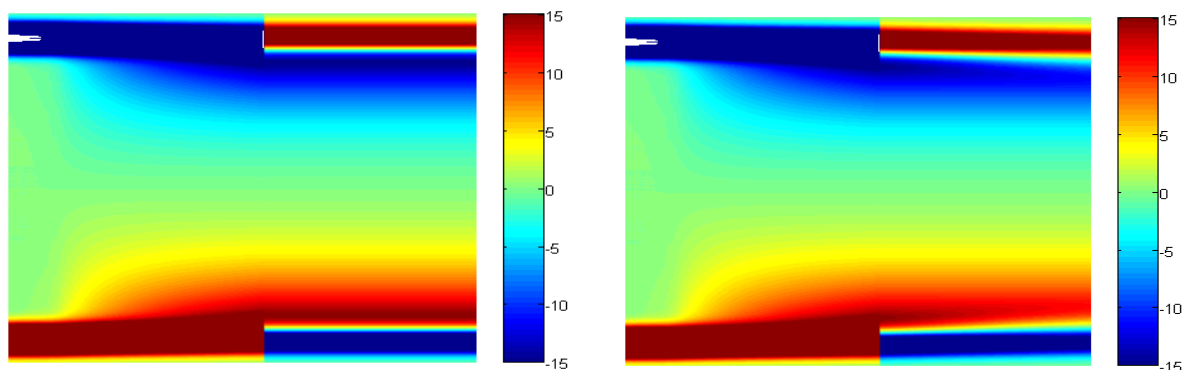


Figure IV.28. : Comparaison des profils de charge obtenus par la simulation. A gauche, pas d'injection en dépolarisation, à droite : injection en dépolarisation.

Le profil de charge obtenu avec une injection en dépolarisation ne montre pas de charges de signe opposé à proximité des électrodes, en dépolarisation. Ce phénomène est dû au

filtre de Gauss appliqué aux résultats du modèle, qui masque cette injection. A titre de comparaison, le profil de charges directement obtenu après simulation, sans ajout des charges images aux électrodes est donné à la Figure IV.29. On observe bien l'injection de charges de signe opposé en dépolarisation, qui vient diminuer la densité nette de charges à proximité des électrodes.

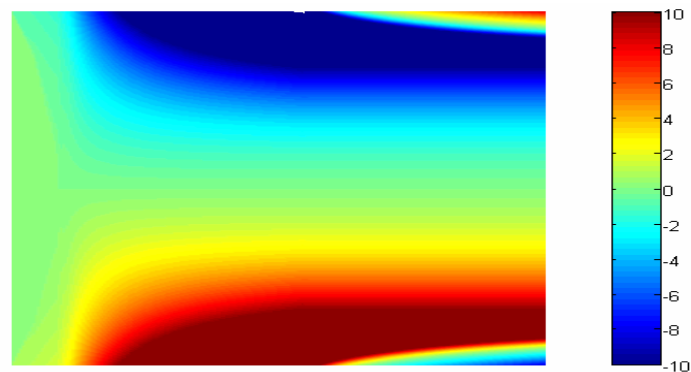


Figure IV.29. : Profil de charge d'espace obtenu par la simulation lors de l'ajout d'une injection de charges en dépolarisation. Les charges images aux électrodes ne sont pas prises en compte.

Cette nouvelle hypothèse d'injection n'affecte pas les résultats obtenus sous tension. Par contre, en court circuit, la densité de courant devient négative (Figure IV.30.), c'est à dire de signe opposé au courant de charge, ce qui n'était pas le cas lorsque l'injection était bloquée, donnant lieu à des courants de même signe que le courant de charge. Des mesures de courants sur des échantillons de LDPE en dépolarisation [BIA2] montrent l'existence de courants négatifs pour le même type de protocole (Figure IV.31.), ce qui tend à conforter l'évolution du programme.

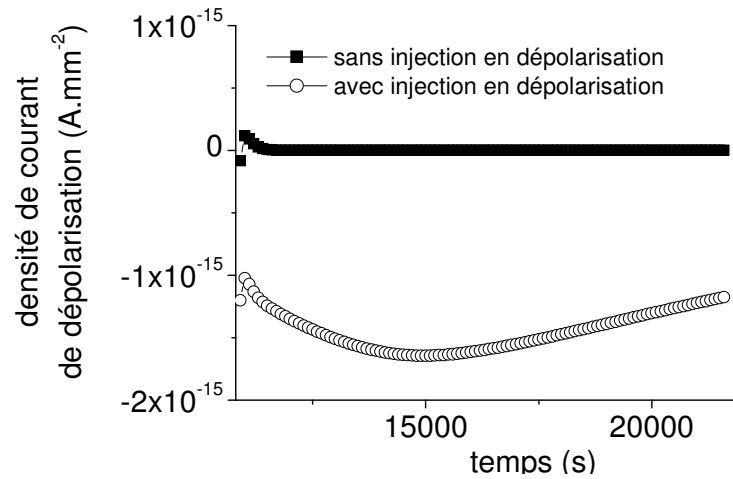


Figure IV.30. : Comparaison des densités de courant de dépolarisation en fonction du temps avec et sans injection de charges en dépolarisation.

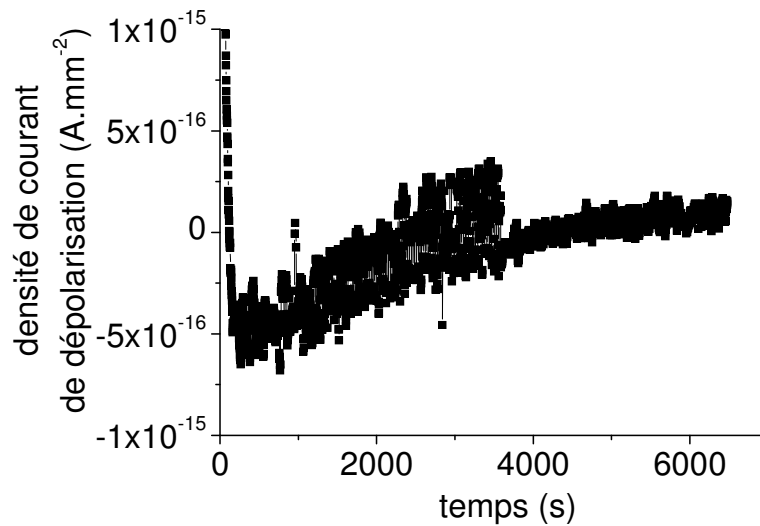


Figure IV.31. : Densité de courant de dépolarisation en fonction du temps. Résultats de mesure sur du LDPE pour un champ appliqué de 40 kV.mm^{-1} .

L'évolution temporelle du taux de recombinaison montre un pic en dépolarisation, pic qui n'apparaissait pas lorsque l'injection de charges en dépolarisation était interdite (Figure IV.25.). Ce pic est dû à la présence de charges de signe opposé à proximité des électrodes, qui se recombinent massivement. Le taux de recombinaison décroît rapidement après le court circuit.

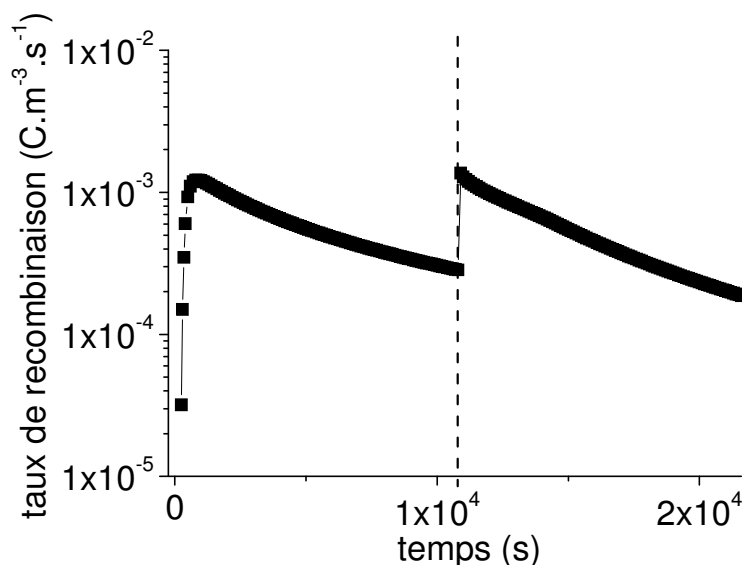


Figure IV.32. : Taux de recombinaison en fonction du temps lorsque l'hypothèse d'injection en dépolarisation est ajoutée. Le trait vertical représente la limite entre la polarisation et la dépolarisation.

Conclusion :

Le fait d'autoriser l'injection de charges en court circuit affecte peu les résultats relatifs à la distribution de la charge d'espace, l'injection étant majoritairement masquée par la densité de charges préalablement présente. Toutefois, la similarité des profils d'EL et de recombinaison ainsi que des courants de dépolarisation simulés et mesurés justifie la prise en compte de cette hypothèse.

III. Conduction par 'hopping'

Nous avons abordé au Chapitre 1 les différents mécanismes de transport des charges électroniques, en particulier la conduction par 'hopping'. Certains modèles macroscopiques de la littérature [Fuk1, Hozu, Kan2] privilégient ce type de mécanisme de conduction. Nous avons voulu comparer les résultats de notre modèle pour une mobilité constante, et pour une mobilité dépendante du champ. Pour cela, nous avons utilisé l'équation (I.9) pour traduire la mobilité des électrons :

$$\mu_e(x,t) = \frac{2.a.\gamma_0}{E} \exp\left(-\frac{w_e}{k_B.T}\right) \sinh\left(\frac{e.E.a}{2.k_B.T}\right) \quad (\text{IV. 4})$$

où w_e est la barrière de potentiel à franchir pour les électrons. La même équation peut être écrite pour les trous (w_h est la barrière de potentiel à franchir pour les trous).

Nous avons comparé les résultats obtenus précédemment pour une mobilité constante à ceux obtenus pour une conduction par 'hopping'. Les barrières de potentiel w_e et w_h sont symétriques et ont pour valeur 0,6 eV. Ainsi, les valeurs de départ (à 60 kV.mm⁻¹) des mobilités sont de l'ordre de 10⁻¹⁴ m².V⁻¹.s⁻¹, valeur de la mobilité effective utilisée. Les profils de charge d'espace (Figure IV.33.) sont quasiment identiques. Notons que le dépiégeage et l'injection en court-circuit n'ont pas été introduits dans cette comparaison. Seules les densités de charges positives et négatives au centre du diélectrique sont un peu plus faibles pour une conduction par saut que pour une mobilité effective.

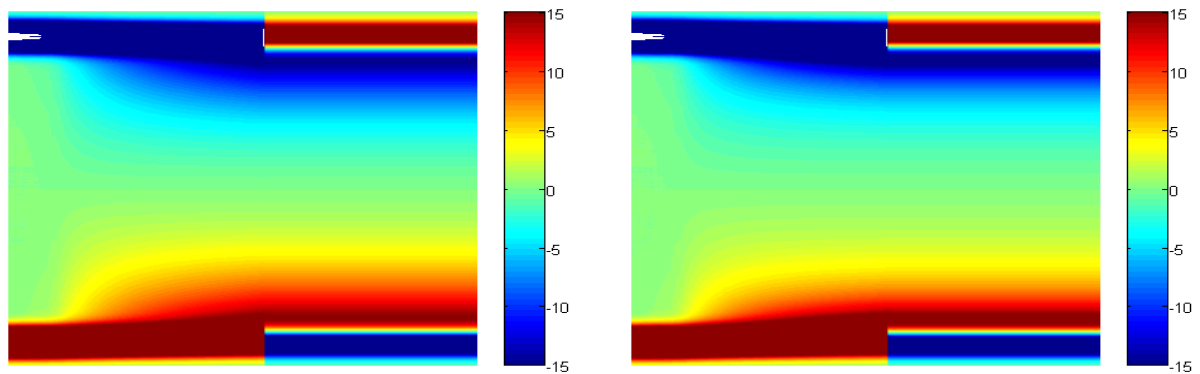


Figure IV.33. : Comparaison des profils de charge d'espace obtenus par la simulation, pour une mobilité constante (à droite) et pour une mobilité dépendante du champ (à gauche).

Les densités de courant de polarisation sont elles aussi semblables (Figure IV.34.). Pour des temps dépassant les 300 s, la densité de courant diminue plus rapidement pour une conduction par 'hopping' par rapport à une mobilité effective.

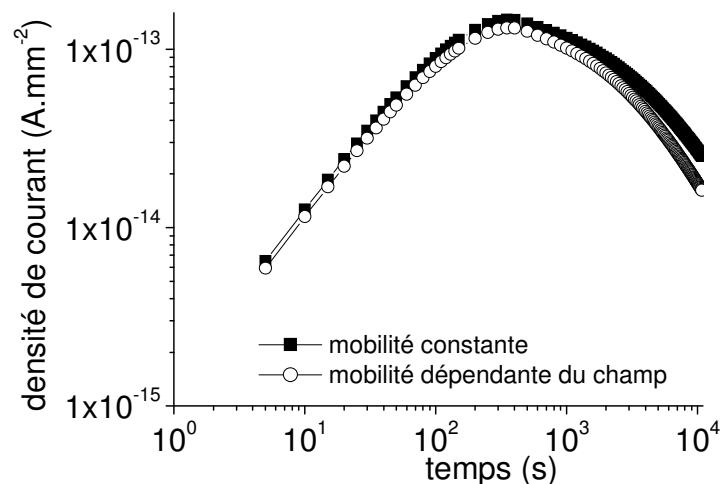


Figure IV.34. : Comparaison des densités de courant en fonction du temps pour une mobilité constante (■) et pour une conduction par 'hopping' (○).

Conclusion :

Compte tenu de ce qui précède, les résultats obtenus pour une conduction par 'hopping' ne diffèrent pas de ceux obtenus avec une mobilité constante. Cependant, l'ajout d'une telle conduction implique deux nouveaux paramètres, qui sont eux aussi des paramètres critiques lors de l'étape d'approche aux résultats expérimentaux. Etant donné le peu de différence amené par cette évolution, nous avons choisi de conserver une mobilité effective constante. Il est à noter qu'aucune simulation n'a été présentée pour des températures variables. Mais, si le modèle développé ne donnait pas satisfaction, il serait utile de tenir compte d'une mobilité dépendante de la température, au moyen par exemple d'une équation du type de l'équation (IV.4).

IV. Charges initialement présentes avant l'application d'une tension

Toutes les simulations ont été jusqu'à présent effectuées sans charges initiales dans le diélectrique. Les mesures expérimentales sur du LDPE (Tableau III.2) montrent une densité nette de charges nulle au début de l'expérience. Ceci ne prouve cependant pas que le matériau est exempt de charges. Il est en effet possible d'avoir un équilibre entre les charges positives et négatives, ce qui conduit à une densité nette nulle, donc indétectable par la méthode PEA. La densité de charge peut aussi être présente mais en quantité moindre, ne pouvant pas être mesurée par l'appareillage.

D'un autre côté, les mesures de charge d'espace spécifiques [Tan1] montrent une quantité non négligeable de charges présentes avant l'application d'une tension.

Nous avons donc introduit une quantité identique de charges mobiles positives et négatives ($0,5 \text{ C.m}^{-3}$), réparties uniformément sur l'épaisseur du diélectrique, afin d'évaluer leur influence. Les autres hypothèses développées précédemment (dépiégeage, injection en volt-off) n'ont pas été prises en compte pour cette évaluation.

Les profils de charge d'espace -et leur dynamique- obtenus pour des simulations avec ou sans charges initiales dans le diélectrique sont identiques (Figure IV.35.). L'addition de ces charges ne perturbe pas la génération de charges aux électrodes.

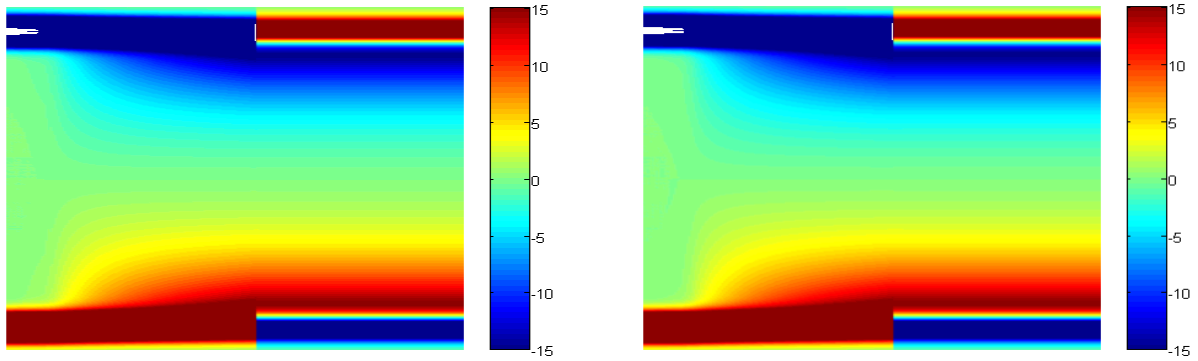


Figure IV.35. : Comparaison des profils de charge d'espace obtenus par la simulation sans charges initiales (à gauche), et avec une densité de charges initiales de $0,5 \text{ C.m}^{-3}$ (à droite).

Par contre, les résultats concernant la densité de courant diffèrent de ceux obtenus initialement (Figure IV.36.). En effet, pour des temps longs ($> 300 \text{ s}$) les courbes sont superposables. Par contre, à temps court, les charges initiales, mobiles, prennent part à la conduction, et la densité de courant est beaucoup plus élevée dès l'application de la tension. Le courant diminue durant toute la simulation, mais deux pentes sont observables, la première due aux charges initiales, et la seconde due aux charges injectées (avant et après 300s). Ce résultat se rapproche des résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent.

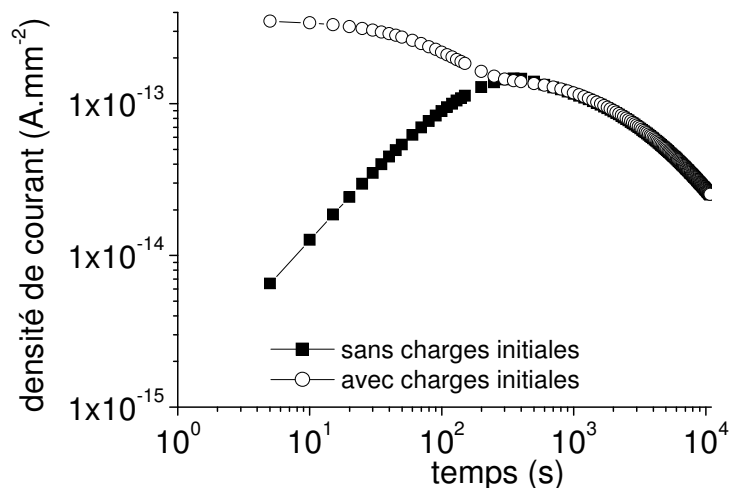


Figure IV.36. : Comparaison des densités de courant de polarisation en fonction du temps avec et sans charges initiales.

La comparaison de l'évolution temporelle du taux de recombinaison avec et sans charges initiales (Figure IV.37.) montre que la présence de charges augmente le maximum de

recombinaison. Seuls les résultats de polarisation sont montrés dans la figure, les taux de recombinaison en dépolarisation restent les mêmes.

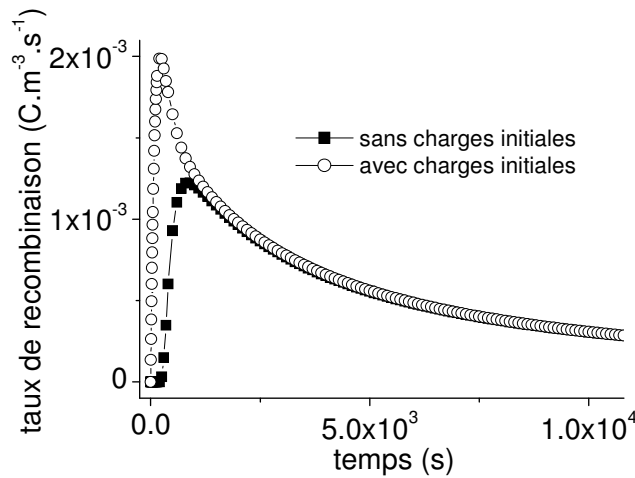


Figure IV.37. : Comparaison des taux de recombinaison en fonction du temps pour la polarisation avec et sans charges initiales.

Conclusion :

La présence de charges positives et négatives également réparties sur l'épaisseur du diélectrique ne modifie pas l'allure des profils de charge d'espace. Par contre, la densité de courant de polarisation s'approche des résultats expérimentaux, puisque celle-ci décroît quel que soit le temps.

Cette hypothèse est à retenir par la suite, puisqu'elle permet d'ajuster les résultats du modèle aux expériences. C'est de plus un paramètre qui peu varier d'une expérience à l'autre, si l'on considère que chaque échantillon de LDPE a un historique différent, donc contient initialement une densité nette de charges différentes des autres échantillons.

CONCLUSIONS

Ce chapitre permet d'une part d'évaluer les paramètres du modèle, en particulier ceux qui ne sont pas accessibles par les expériences ou dans la littérature. D'autre part, l'évaluation initiale du modèle et la comparaison des résultats avec les différentes expériences disponibles justifient l'ajout d'hypothèses basées sur des faits expérimentaux, dont le modèle ne tenait pas compte dans son développement initial. Ainsi, l'ajout d'un paramètre de dépiégeage semble nécessaire, ainsi que la présence de charges initiales avant application d'une tension. De plus, l'injection de charges pendant la dépolarisation, hypothèse non retenue en premier lieu, a elle aussi été ajoutée. Un récapitulatif des hypothèses physiques est donné dans le Tableau IV.2.

Il s'agit maintenant de trouver un jeu de paramètres unique, capable de reproduire toutes les expériences de mesure de charge d'espace, d'électroluminescence et de courant disponibles, et ce pour les différents protocoles expérimentaux développés dans le Chapitre 3. La comparaison de ces mesures avec les résultats de simulation est détaillée dans le chapitre suivant.

modèle	
Caractéristiques générales	Modèle incluant la recombinaison et le piégeage des porteurs de charges électroniques (électrons et trous)
Génération de charges	Injection de Schottky, autorisée en dépolarisation
Extraction des charges	Pas de barrières d'extraction
Description de la conduction	Mobilité effective
Description du piégeage	Un seul niveau de piégeage profond, dépiégeage sous forme d'énergie d'activation
Description de la recombinaison	Recombinaison entre charge de signe opposé pour chaque espèce de charge
Condition initiale	Charges initiales présentes

Tableau IV.2 : Récapitulatif des hypothèses physiques retenues pour le modèle.

CHAPITRE 5 :
COMPARAISON DES RESULTATS DU
MODELE AUX VALEURS
EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

A ce stade du développement du modèle, les paramètres ont été affinés, afin d'obtenir les meilleurs comparaisons possibles avec les mesures expérimentales. Cette adaptation des paramètres n'étant pas automatisée, elle a été réalisée 'à la main', ce qui représente un travail long et fastidieux. Cependant, un jeu unique de paramètres a été trouvé, et la partie finale qu'est la validation du modèle a pu être abordée. Nous montrons dans ce chapitre les résultats obtenus avec différents protocoles d'application de la tension, en courant continu mais aussi en courant alternatif, ainsi que la confrontation avec les résultats expérimentaux que sont la mesure de charge d'espace, l'électroluminescence, et la mesure du courant, dont les résultats ont été décrits dans le Chapitre 3. La discussion sera ensuite ouverte sur la possible validation du modèle, son futur développement ainsi que sur des hypothèses pouvant ou devant être ajoutées.

Le jeu de paramètres utilisé dans toutes les simulations est donné dans le Tableau V.1. Il est à noter que la densité initiale de charges présentes dans le diélectrique avant application de la tension est variable de $5 \cdot 10^{-2}$ à $1 \cdot 10^{-1} \text{ C.m}^{-3}$ suivant la simulation (densité faible et symétrique pour les deux types de charges, donc non détectée par la mesure PEA).

Symbole	Valeur	Unité
Coefficients de piégeage		
B _e électrons	1.10^{-1}	s ⁻¹
B _h trous	2.10^{-1}	s ⁻¹
Coefficients de recombinaison		
S ₀ électrons piégés/ trous piégés	4.10^{-3}	m ³ .C ⁻¹ . s ⁻¹
S ₁ électrons libres/trous piégés	4.10^{-3}	m ³ .C ⁻¹ . s ⁻¹
S ₂ électrons piégés/trous libres	4.10^{-3}	m ³ .C ⁻¹ . s ⁻¹
S ₃ électrons libres/trous libres	0	m ³ .C ⁻¹ . s ⁻¹
Mobilité		
Electrons	1.10^{-14}	m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Trous	2.10^{-13}	m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Densité maximale de pièges		
à électrons	100	C.m ⁻³
à trous	100	C.m ⁻³
Hauteur des barrières pour l'injection de Schottky		
Electrons	1.27	eV
Trous	1.16	eV
Hauteur des barrières pour le dépiégeage		
Electrons	0.96	eV
Trous	0.99	eV
Densité initiale de charges		
Electrons	Variable de 10^{-1} à $5 \cdot 10^{-1}$	C.m ⁻³
Trous		

Tableau V.1 : Valeurs des paramètres du modèle après l'étape d'approche des résultats expérimentaux.

A. Mesures sous tension continue en polarisation/dépolarisation

Le protocole de simulation est le même que celui précédemment exposé dans le Chapitre 3, à savoir l'application d'un champ électrique pendant 3 heures, puis une dépolarisation de 3 heures également. Ce protocole est appliqué pour quatre champs électriques, à température ambiante uniquement.

1. Profils de charge d'espace

Les profils de charge d'espace expérimentaux et de simulation sont comparés dans le Tableau V.2 pour les quatre champs électriques appliqués. Noter que les échelles de couleurs sont différentes pour expérience et simulation. Globalement, le modèle est capable de reproduire les résultats expérimentaux obtenus, en particulier en polarisation. En effet, pour des champs électriques faibles (10 et 40 kV.mm^{-1}), la simulation arrive à reproduire la densité nette de charges, le temps de transit, et la dominance des charges positives par rapport aux charges négatives. Cependant, pour des champs plus élevés (60 et 80 kV.mm^{-1}), la simulation montre une augmentation de la densité de charges, pour arriver à saturation à 80 kV.mm^{-1} , par rapport à l'échelle proposée ($-10 / 10 \text{ C.m}^{-3}$). De plus, pour ces mêmes champs électriques, on voit nettement l'apparition de charges négatives, charges qui ne sont pas observées expérimentalement. Ces deux problèmes sont directement liés à l'injection de charges aux électrodes, par la loi de Schottky. Celle-ci ne permet pas de réduire notablement l'injection lorsque le champ électrique est faible aux électrodes, mais il existe toujours une injection, qui est due à l'effet thermique. Ainsi, même lorsqu'une densité non négligeable de charges est piégée à proximité de l'électrode et réduit le champ local, il existe toujours une injection. Ce phénomène explique d'une part l'augmentation de la densité de charges positives qui sont continuellement injectées à l'anode, et d'autre part l'apparition de charges négatives, dont la densité augmente et n'est plus masquée par les trous provenant de l'anode. En outre, la présence de charges positives à la cathode tend à renforcer le champ électrique.

En dépolarisation, même à champ faible, la simulation montre des charges positives à proximité de l'anode, qui ne disparaissent pas, même après 3 heures de court-circuit. C'est encore plus vrai pour des champs plus élevés. Les charges observées après quelques secondes en dépolarisation sont toutes des charges piégées. L'hypothèse de dépiégeage ajoutée ne permet pas de faire disparaître la totalité de la charge, ou en tout cas pas assez rapidement. Il est à noter que la densité de charges en polarisation est déjà trop élevée, ce

qui rend d'autant plus difficile l'ajustement des résultats expérimentaux en dépolarisation. Cependant, le but de ce modèle étant de reproduire toutes les mesures expérimentales à disposition pour plusieurs protocoles, il est impossible de faire coïncider toutes les données pour un seul jeu de paramètres.

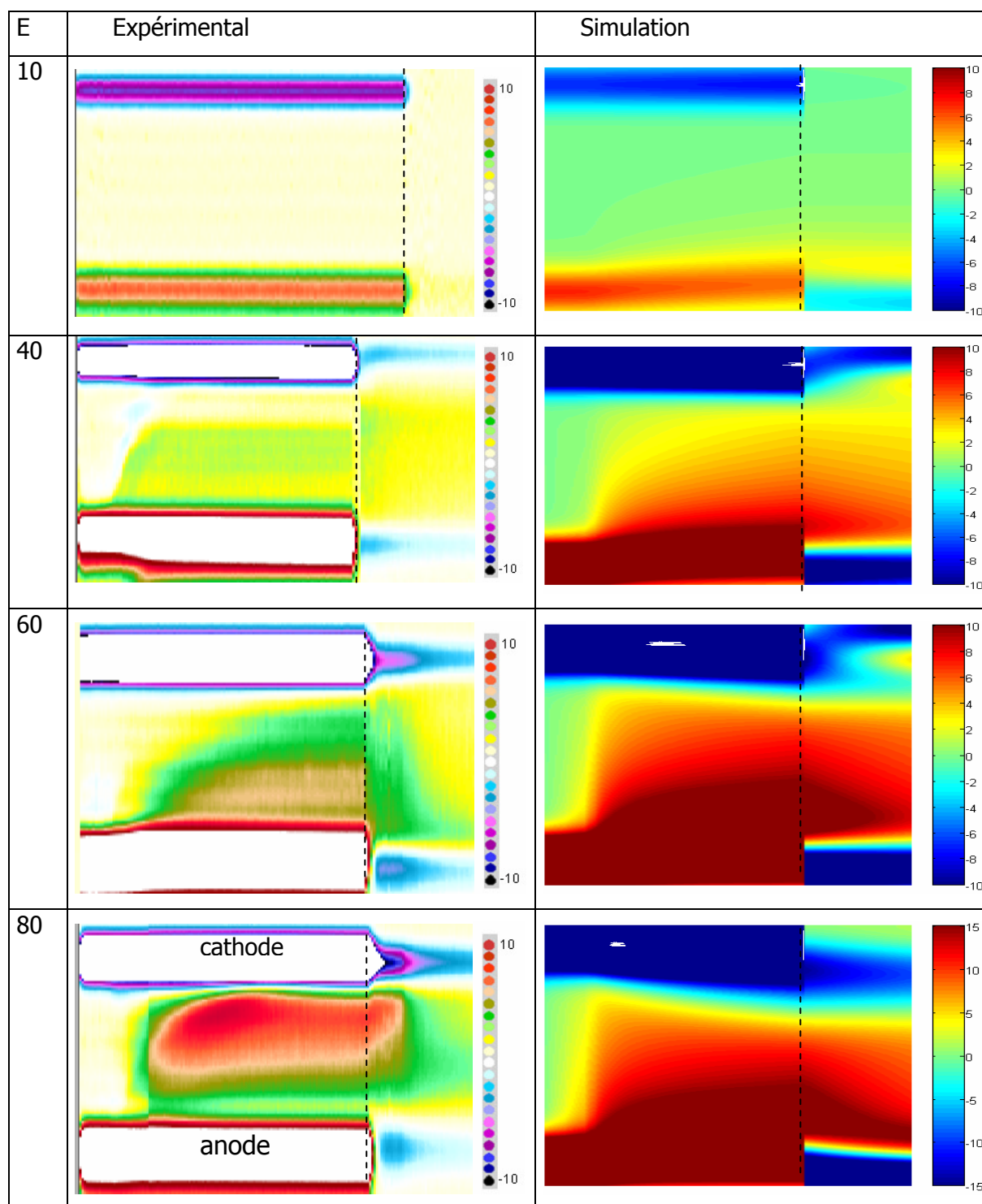


Tableau V.2 : Comparaison des profils de charges expérimentaux (à gauche) et de simulation (à droite) pour quatre champs appliqués à température ambiante. Noter que la répartition des couleurs dans les échelles de densités de charges sont différentes pour expérience et simulation.

II. Mesures de courant

Pour les mêmes simulations, les densités de courant de polarisation sont confrontées aux résultats expérimentaux (Tableau V.3), pour les quatre champs électriques à température ambiante. Il est à noter que la mesure de courant pour un champ de 80 kV.mm^{-1} n'a pas été réalisée.

Le modèle donne quantitativement de bons résultats, quel que soit le champ électrique appliqué. Bien sûr, à temps court, il est impossible de reproduire les courbes expérimentales, puisque la polarisation n'est pas prise en compte dans le modèle, et que d'autres phénomènes rapides entrent en jeu. L'allure de toutes les courbes de modélisation est similaire, on peut y décrire 3 pentes (détails dans la Figure d. du Tableau V.3), alors qu'expérimentalement une seule rupture de pente est observée.

Pour les trois champs les plus élevés (b, c et d dans le tableau V.3), la densité de courant arrive à un quasi-équilibre, ce qui ne semble pas être le cas expérimentalement.

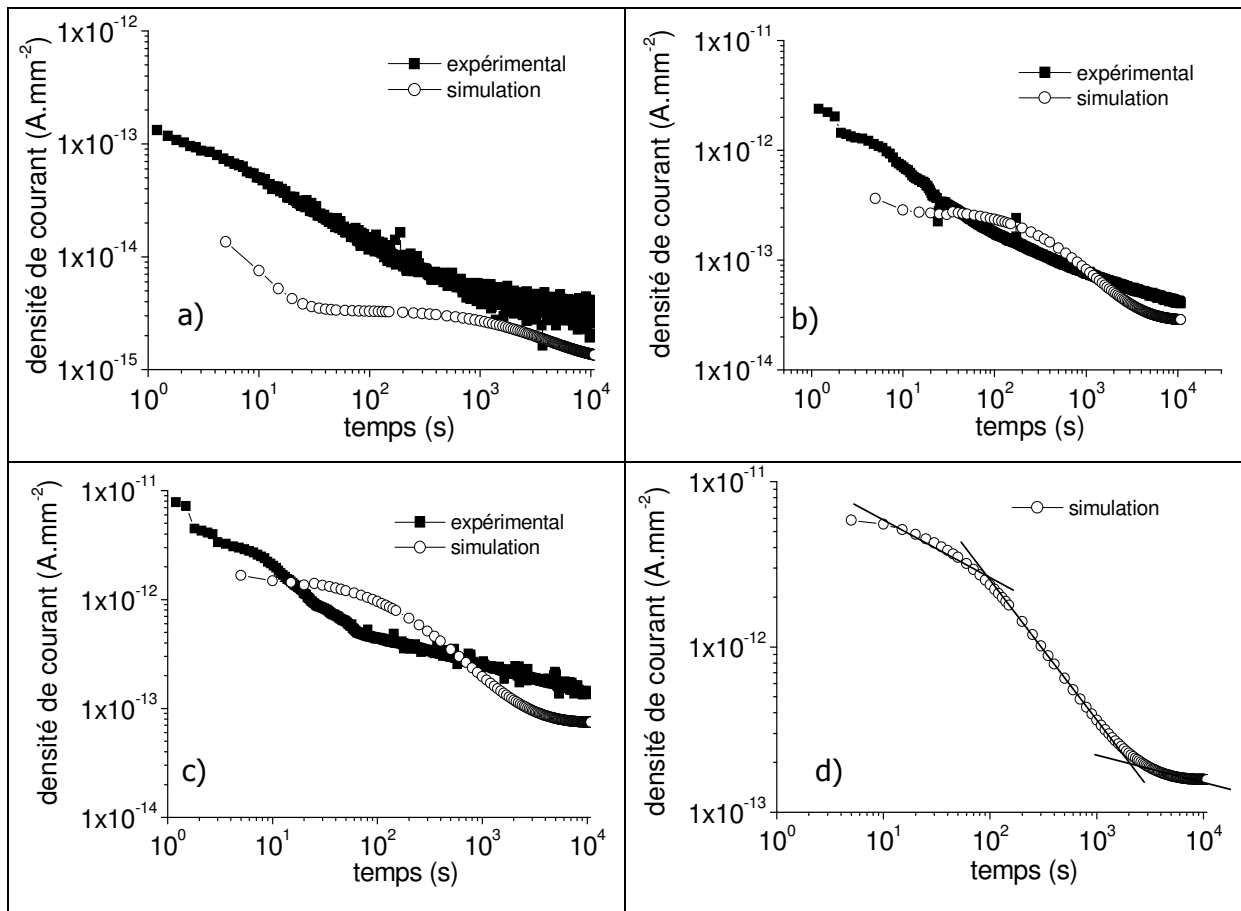


Tableau V.3 : Comparaison des densités de courant de polarisation expérimentales et de simulation en fonction du temps pour : a) 10 kV.mm^{-1} , b) 40 kV.mm^{-1} , c) 60 kV.mm^{-1} , et d) 80 kV.mm^{-1} , à température ambiante.

III. Mesures d'EL

Il est difficile de confronter les résultats du modèle avec les mesures d'EL, sachant que l'EL ne mesure pas uniquement la recombinaison des charges dans l'échantillon, mais que d'autres phénomènes radiatifs peuvent avoir lieu. De plus, il est actuellement impossible de pouvoir faire une corrélation entre le nombre de photons comptés par le PM de la mesure, et le taux de recombinaison obtenu en simulation. Pourtant, qualitativement, on peut arriver à certains résultats en comparant l'allure des courbes obtenues.

Les résultats du modèle obtenus pour la recombinaison, en polarisation et dépolarisation, pour quatre champs électriques appliqués à température ambiante, sont donnés dans le Tableau V.4. Quel que soit le champ électrique, un pic de recombinaison apparaît dès les premières secondes de polarisation. Ce pic vient des charges initiales présentes dans le matériau, qui, lors de l'application de la tension, se recombinent massivement avec les charges de signe opposé injectées aux électrodes. Dès les premières secondes de dépolarisation, un second pic de recombinaison apparaît, beaucoup plus faible que le pic observé en polarisation. Cette recombinaison est due à l'injection de charges de signe opposé, et la recombinaison avec les charges piégées injectées en polarisation a majoritairement lieu à proximité des électrodes. D'autre part, le taux de recombinaison augmente avec le champ électrique, mais la forme des transitoires varie. Le taux de recombinaison est globalement en dessous de $10^{-5} \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour un champ de 10 kV.mm^{-1} , alors qu'il dépasse $10^{-3} \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour un champ de 80 kV.mm^{-1} . Mis à part le champ électrique le plus faible, où le taux de recombinaison ne cesse de diminuer pendant toute la durée de la polarisation, pour les autres champs électriques, il y a stabilisation du taux de recombinaison, voire même une augmentation en fin de polarisation.

Le transitoire de luminescence observé expérimentalement en début de polarisation et de dépolarisation a été interprété par des mécanismes d'excitation rapides (électrons chauds), impliquant une durée du transitoire très brève (quelques secondes). Au contraire, en simulation, la durée du pic est plus longue (une centaine de secondes). Cette remarque ne veut pas dire que le modèle donne des résultats erronés, mais que plusieurs mécanismes entrent en jeu, et que les mécanismes rapides, non simulés dans le modèle, sont dominants à temps court.

Les résultats expérimentaux montrent un signal de luminescence stable et au dessus du bruit de fond pour un champ électrique de 80 kV.mm^{-1} . A partir de cette observation, nous avons tenté de déduire le taux de recombinaison minimal correspondant à un signal de luminescence mesurable expérimentalement, compte tenu de la sensibilité des mesures.

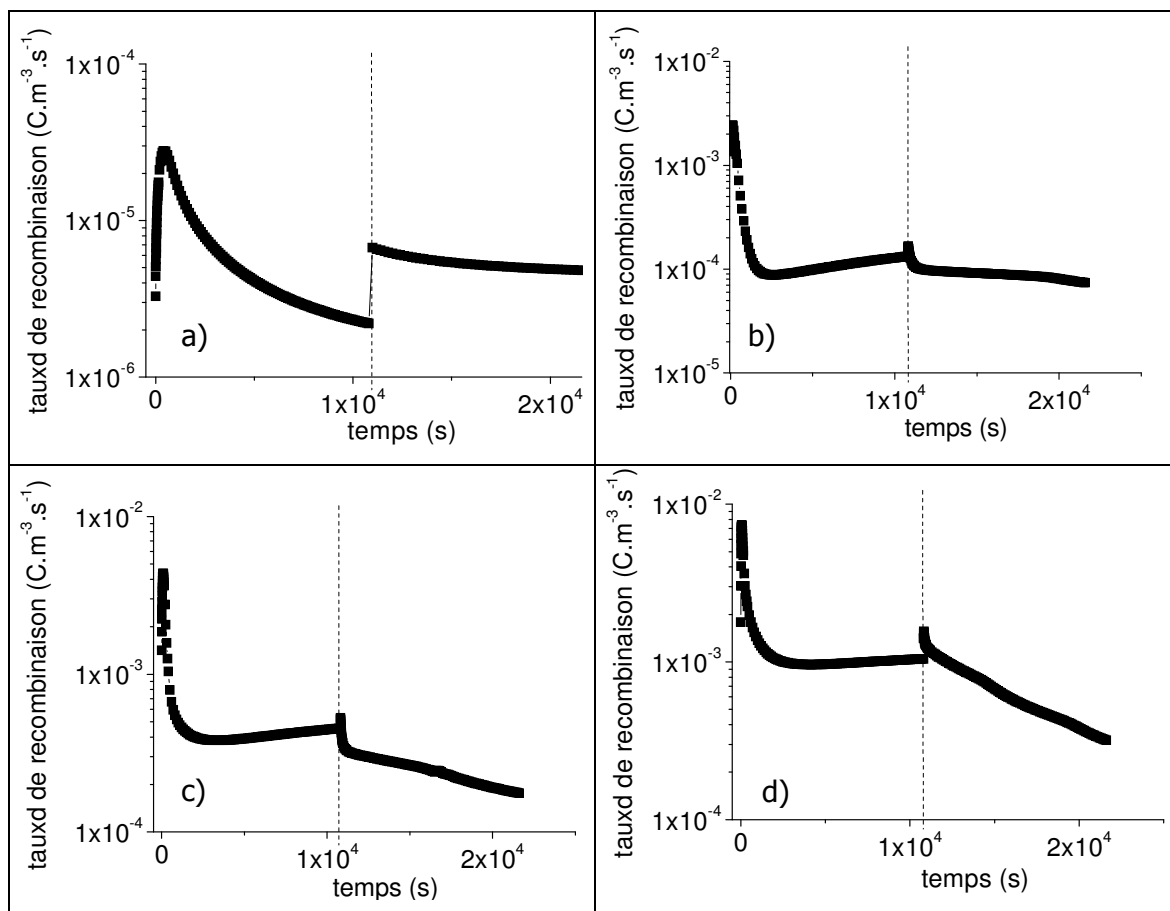


Tableau V.4 : Taux de recombinaison en fonction du temps à température ambiante pour a) 10 kV.mm⁻¹, b) 40 kV.mm⁻¹, c) 60 kV.mm⁻¹, et d) 80 kV.mm⁻¹. Résultats de simulation.

Etant donnés les résultats de simulation du Tableau V.4, nous avons considéré que le seuil de sensibilité des mesures de luminescence correspondait à un taux de recombinaison de $10^{-3} \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. En dessous de cette valeur, on considérera le taux de recombinaison comme trop faible pour donner lieu à un signal de luminescence mesurable. Les données du modèle ainsi traitées sont données dans le Tableau V.5. Avec l'hypothèse retenue, le seuil de détection serait donc de l'ordre de $6 \cdot 10^{15} \text{ rec./m}^3/\text{s}$. Si l'on considère d'une part l'efficacité de collection d'un des bancs de mesure - prenant en compte la géométrie de l'optique de collection ainsi que la conversion par le détecteur et la chaîne de comptage - estimée à 1 cps détecté pour 300 photons/s émis [Canet], et qui représente aussi l'ordre de grandeur du bruit de fond expérimental, et d'autre part la géométrie des échantillons testés (épaisseur 150 μm , diamètre intérieur de l'électrode supérieure de 10mm), alors on peut considérer que le facteur de conversion serait de l'ordre de 1 photon émis pour 10^6 recombinaisons.

On peut remarquer que le pic de recombinaison, en polarisation, n'est observable qu'à partir d'un champ de 40 kV.mm⁻¹, ce qui correspond au champ expérimental pour lequel le transitoire de lumière est détecté. Cependant, aucun pic de recombinaison (d'intensité

supérieure au seuil de sensibilité défini précédemment) n'est observé en dépolarisation. Il en est de même pour un champ électrique de 60 kV.mm^{-1} . Par contre, pour 80 kV.mm^{-1} , la figure montre un pic de recombinaison à temps court en polarisation et en dépolarisation, ainsi qu'un taux de recombinaison au dessus du minimum détectable fixé pour les résultats de simulation. Le pic de recombinaison observé en dépolarisation est plus faible que celui observé en polarisation, ce qui semble coïncider avec la mesure. Le modèle, qui ne tient pas compte des mécanismes d'excitation rapides, ne permet pas de simuler exactement le comportement luminescent du diélectrique pour ce protocole (cinétique des transitoires en particulier). Cependant, les deux mécanismes radiatifs (électrons chauds et recombinaison) co-existant très certainement, il pourrait être utilisé pour évaluer leur contribution.

Le modèle arrive globalement à reproduire les caractéristiques des mesures de luminescence, en polarisation et en dépolarisation, et, si l'on tient compte du seuil de sensibilité des mesures, certains faits expérimentaux, comme l'apparition d'un transitoire à partir d'un champ seuil, ainsi que la mesure d'un signal stable, peuvent être modélisés. Cette valeur du taux de recombinaison équivalent au seuil de sensibilité des mesures devra cependant être confirmée par la suite.

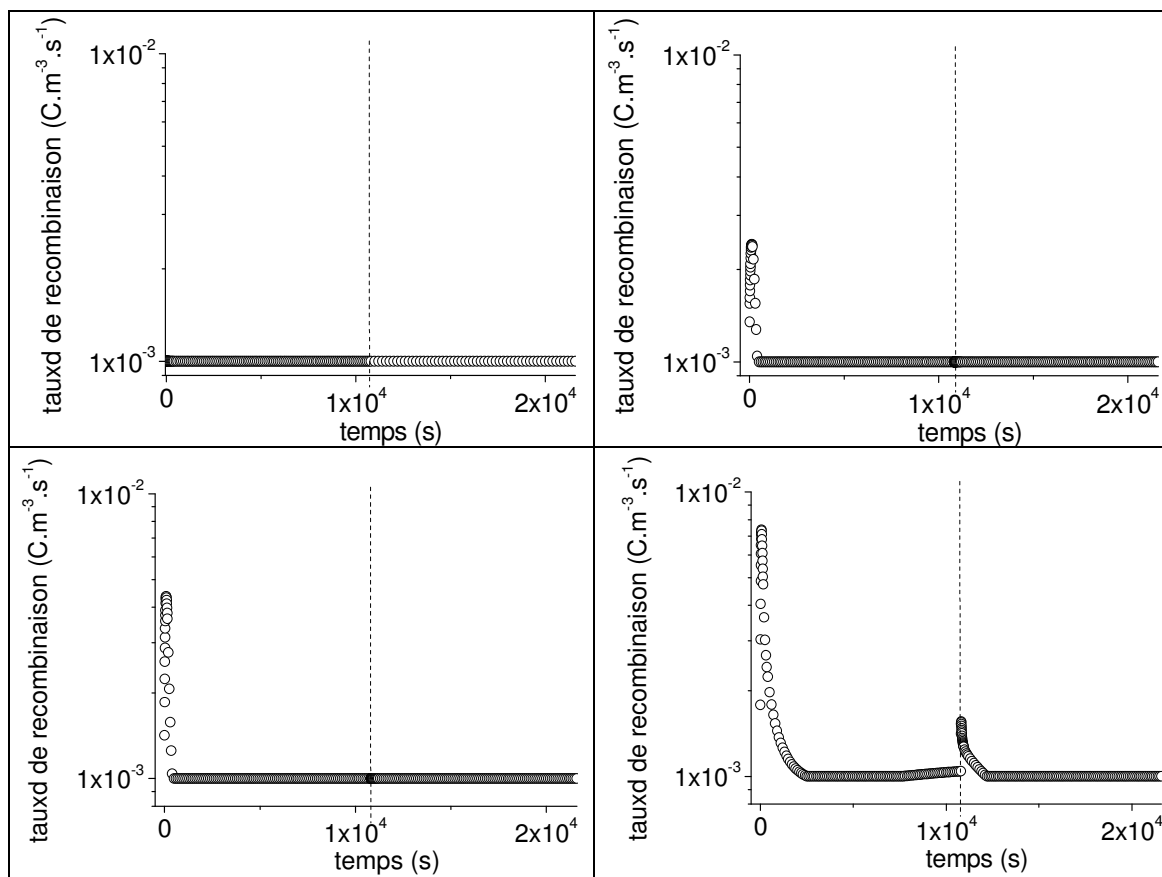


Tableau V.5 : Taux de recombinaison en fonction du temps à température ambiante pour a) 10 $kV.mm^{-1}$, b) 40 $kV.mm^{-1}$, c) 60 $kV.mm^{-1}$, et d) 80 $kV.mm^{-1}$. Résultats de simulation, tenant compte de l'hypothèse retenue quant à la sensibilité des mesures de luminescence.

B. Mesures en tension continue incrémentée en créneau

Le protocole de simulation est le même que celui exposé au Chapitre 3, à savoir une augmentation du champ électrique appliqué par pas de 4 kV.mm^{-1} , toutes les 300 secondes. Le jeu de paramètres utilisé est celui donné dans le Tableau V.1.

La confrontation des densités de courant en fonction du champ électrique, obtenues expérimentalement et par le calcul, donne une réponse qualitativement correcte (Figure V.1.). Cependant, pour ce jeu de paramètres, le modèle semble incapable de reproduire l'allure de la caractéristique courant-champ expérimentale. La durée des paliers ne permet pas d'observer le courant ohmique, mais la courbe de simulation ne montre qu'une seule légère rupture de pente, qui est observée pour un champ de 60 kV.mm^{-1} . Néanmoins, pour des paramètres non affinés (donnés dans le Tableau IV.1), et pour le même type de protocole, la caractéristique courant/champ résultant de la simulation peut être assimilée à une caractéristique SCLC [Ler1]. Ce changement de caractéristique peut être dû à la valeur relativement élevée de la mobilité des porteurs de charges choisie pour les paramètres affinés (voir comparaison entre les Tableaux IV.1 et V.1), notamment celle des trous, porteurs dominants dans ces simulations. Cette mobilité élevée tendrait à empêcher le piégeage des charges, en particulier à proximité de l'électrode, et différerait dans le temps la limite entre le courant limité par la charge d'espace (les pièges se remplissent), et le courant pour lequel les pièges sont tous remplis (TFL). Cependant, des mesures de courant sur du LDPE contenant des anti-oxydants [Tar1] montrent la même caractéristique courant/champ que celle obtenue en simulation. Les mesures expérimentales sont souvent différentes selon l'historique du matériau, et il est difficile de baser notre conclusion sur une seule expérience.

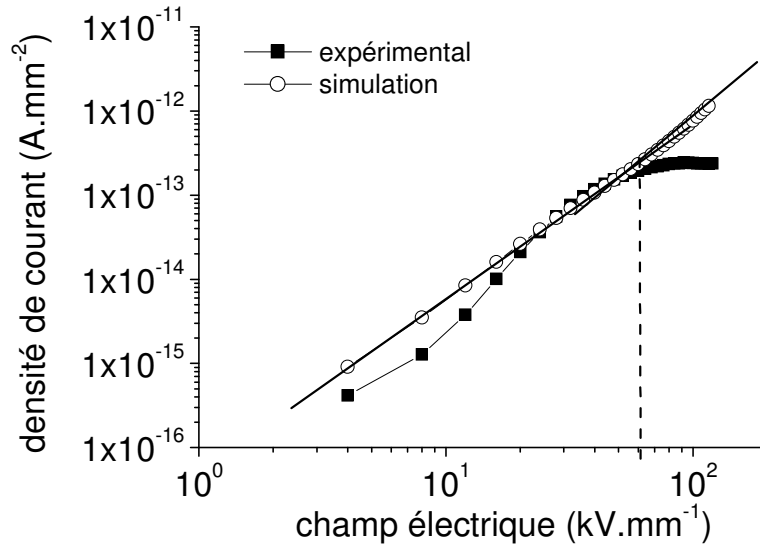


Figure V.1. : Comparaison des densités de courant expérimentale et de simulation en fonction du champ électrique pour un protocole d'incrémentation en créneau.

La comparaison de la simulation avec les mesures d'EL est donnée à la Figure V.2. Le seuil de luminescence expérimental est observé pour un champ de 60 kV.mm⁻¹. Avant ce seuil, le rapport signal/bruit est trop faible. Les résultats de simulation donnés à la Figure V.2. révèlent une très forte augmentation (pente 3.5 en représentation log-log) du taux de recombinaison à partir de 30 kV.mm⁻¹.

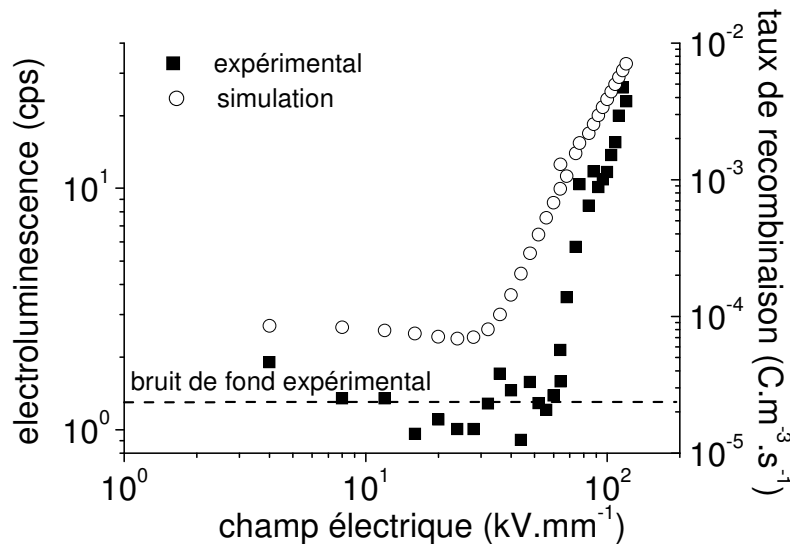


Figure V.2. : Comparaison de l'EL et du taux de recombinaison en fonction du champ électrique pour un protocole d'incrémentation en créneau.

Dans le paragraphe précédent, nous avons fixé un 'bruit de fond' équivalent pour la simulation, correspondant à un taux de recombinaison de 10⁻³ C.m⁻³.s⁻¹. Ce 'bruit de fond' est

maintenant appliqué aux résultats de simulation de la Figure V.2., et l'expérience et la simulation sont comparées à la Figure V.3. Il semble y avoir une bonne corrélation entre les résultats de simulation et la mesure, puisque d'une part le champ à partir duquel la luminescence (équivalent du taux de recombinaison en simulation) est observable est le même (60 kV.mm^{-1}), et d'autre part l'augmentation de cette luminescence est linéaire, la pente expérimentale étant de 3,9, alors que la pente de simulation est de 3,5. L'hypothèse du 'bruit de fond' appliqué au taux de recombinaison, même si elle n'est pas démontrée, fonctionne sur plusieurs protocoles d'application de la tension, et permet d'obtenir une bonne corrélation entre la simulation et l'expérience.

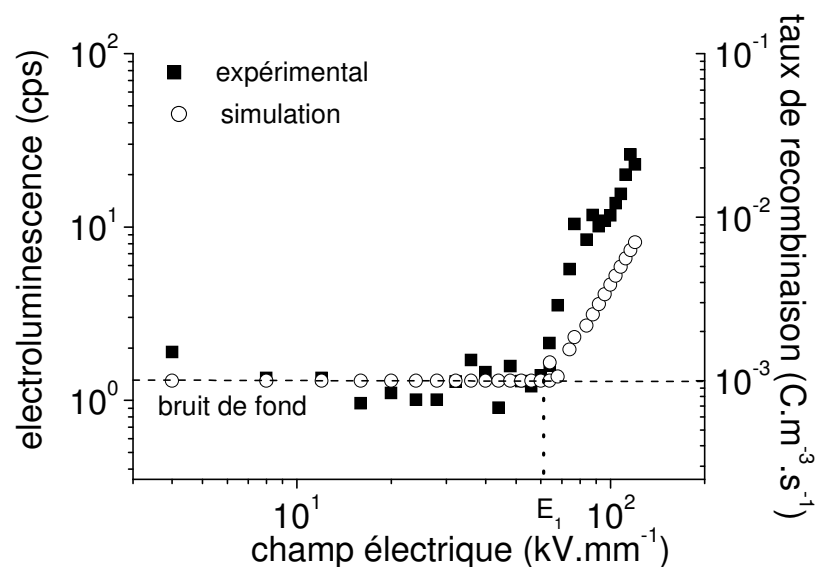


Figure V.3. : Comparaison de l'EL et du taux de recombinaison traité en fonction du champ électrique pour un protocole d'incrémentation créneau.

C. Mesures sous tension continue : protocole d'EL

Des mesures spécifiques supplémentaires d'EL et de courant ont été effectuées simultanément pour différents champs électriques appliqués : 10, 40, 60 et 80 kV.mm⁻¹ à température ambiante. Le protocole expérimental est donné à la Figure V.4. Ces mesures ont été effectuées pour un temps de polarisation d'une heure, et un temps de dépolarisation de trois heures, afin d'évacuer le plus de charges possible du diélectrique. La tension est appliquée avec une rampe de tension de 1 kV.s⁻¹ lors de la polarisation, et est ramenée à 0 naturellement lors de la dépolarisation (<5s). La différence majeure avec le protocole de polarisation/dépolarisation est que le même échantillon est utilisé pour toutes les mesures en champ, et il aura donc préalablement été polarisé, excepté pour la première valeur de champ. Il sera possible de voir s'il existe un effet mémoire de l'échantillon, dû à la présence de charges, et si cet effet peut être simulé par le modèle. De plus, des mesures de courant en dépolarisation ont été obtenues, et seront comparées aux résultats du modèle. Le même protocole d'application de la tension est aussi appliqué au modèle, avec les paramètres du Tableau V.1. Les rampes de tension sont prises en compte dans la simulation.

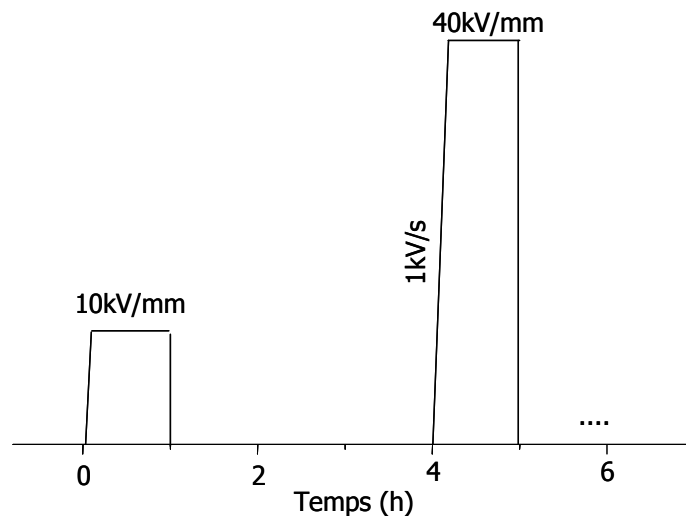


Figure V.4. : Schéma du protocole d'application de la tension pour des mesures d'EL et de courants.

Les caractéristiques densité de courant-temps obtenues expérimentalement et par la simulation sont données dans le Tableau V.6. Expérimentalement, la densité de courant mesurée pour 10 kV.mm⁻¹ diminue de deux décades pour la durée de l'expérience, ce qui n'est pas le cas pour les autres champs, pour lesquels la densité de courant semble stable. On note une grande différence entre les courants mesurés pour ce protocole, et ceux

mesurés pour le protocole de polarisation/dépolarisation, dans lequel les échantillons sont court-circuités pendant 48 heures avant chaque expérience (Tableau V.3). Le protocole appliqué ici ne permet pas d'évacuer la totalité des charges lors de la dépolarisation, et ces charges participent à la conduction. La présence de charges, injectées lors d'une précédente polarisation, et piégées dans le matériau, semble accélérer l'établissement d'un quasi-équilibre au niveau de la densité de courant.

Les résultats du modèle, obtenus pour ce protocole, montrent eux aussi une différence notable entre le transitoire de courant obtenu pour le premier champ appliqué (10 kV.mm^{-1}) et les 3 autres, pour lesquels le courant semble se stabiliser plus rapidement.

Quantitativement, les résultats du modèle sont du même ordre de grandeur que les mesures pour les deux champs les plus faibles. Cependant, pour 60 et 80 kV.mm^{-1} , la densité de courant est nettement plus élevée en modélisation. Nous avons vu dans le paragraphe A.1 de ce Chapitre, que l'injection de Schottky, pour des champs élevés, n'était plus capable de reproduire les résultats expérimentaux de profil de charge d'espace. Cette élévation de la densité nette de charges, dans le cas présent, joue un rôle important dans les résultats de courant. En effet, une augmentation de cette densité de charges, qui n'est pas totalement évacuée lors de la dépolarisation, implique une densité de courant plus élevée lors de la polarisation suivante. C'est pour cette raison que la densité de courant à champ élevé, ne peut être comparée aux valeurs expérimentales. Cependant, la stabilisation de la densité de courant peut être modélisée.

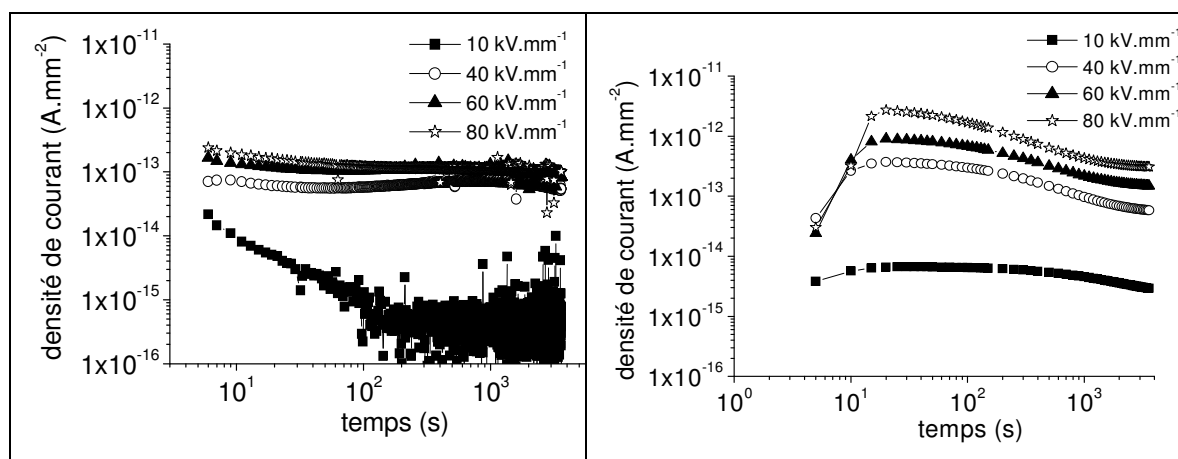


Tableau V.6 : Comparaison des densités de courant de polarisation en fonction du temps. Résultats expérimentaux (à gauche), résultats de simulation (à droite).

En dépolarisation, le modèle donne des transitoires de courants présentant une inversion de signe (Tableau V.7): le courant est d'abord du même signe que le courant de polarisation, et s'inverse ensuite pour progressivement s'annuler. La forme de ce courant de

dépolarisation est en adéquation qualitative avec le courant expérimental et les valeurs des courants sont proches. Cependant, l'établissement d'un courant négatif est plus rapide en simulation, et le retour à zéro est plus lent, en comparaison avec les résultats expérimentaux.

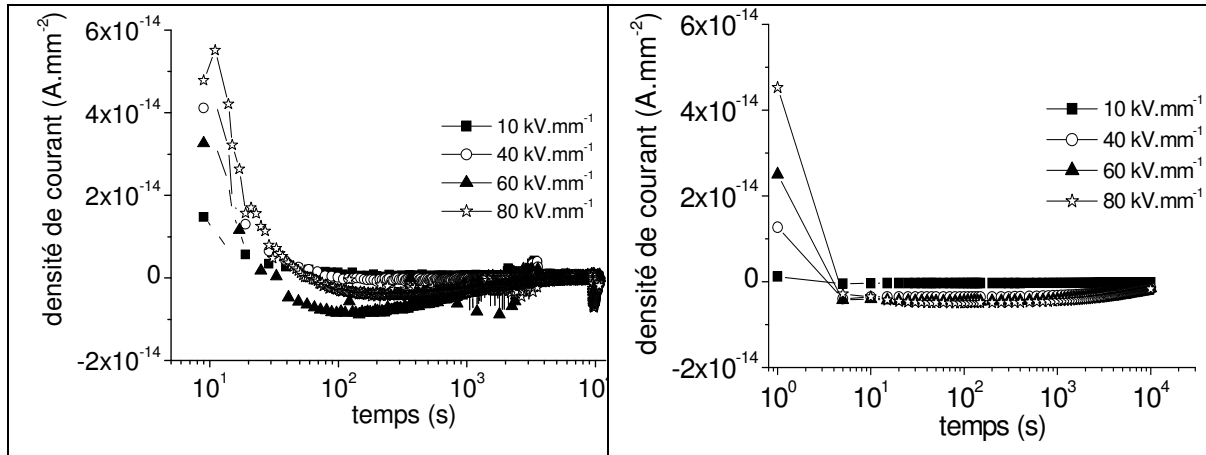


Tableau V.7 : Comparaison des densités de courant de dépolarisation en fonction du temps. Résultats expérimentaux (à gauche), résultats de simulation (à droite).

L'ajout de ce protocole permet de plus d'étayer l'hypothèse du 'bruit de fond' équivalent pour la simulation que nous avons posée précédemment. En effet, les expériences d'EL pour ce protocole détectent un signal de luminescence uniquement pour un champ électrique de 80 kV.mm⁻¹. Les taux de recombinaison (simulation) calculés en polarisation augmentent avec le champ électrique (Figure V.5.). Cependant, si l'on tient compte du 'bruit de fond' de simulation (10⁻³ C.m⁻³.s⁻¹), alors le modèle prédit qu'un signal n'est détectable qu'à partir de 80kV/mm. Le transitoire de taux de recombinaison obtenu à 80 kV.mm⁻¹ est présenté à la Figure V.6.

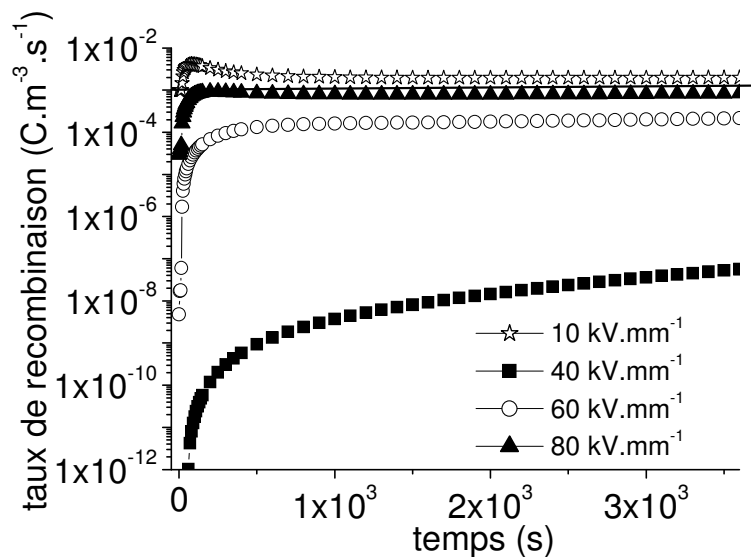


Figure V.5. : Taux de recombinaison en fonction du temps pour les quatre champs appliqués. Résultats de simulation. Le 'bruit de fond' de simulation est indiqué par un trait plein.

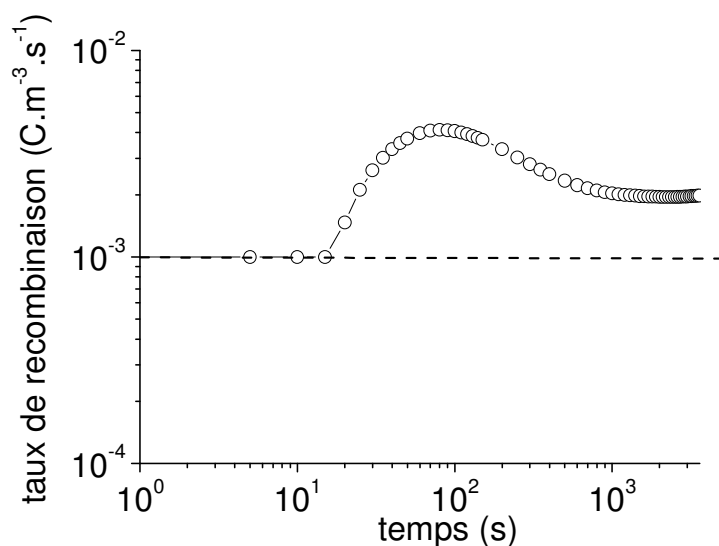


Figure V.6. : Taux de recombinaison en fonction du temps pour un champ électrique de 80 kV.mm^{-1} . Résultats de simulation auxquels on a imposé un 'bruit de fond' de simulation.

D. Mesures sous tension alternative

Le protocole de mesure sous tension alternative décrit dans le Chapitre 3 a été appliqué au modèle. La tension est de 8 kV crête, soit un champ r.m.s. de $37\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ et la fréquence d'excitation est de 50 Hz. Les mêmes paramètres (Tableau V.1) ont été utilisés pour cette simulation.

Le Tableau V.8 présente la comparaison des résultats expérimentaux et ceux de simulation obtenus pour ce protocole. Les résultats sont obtenus par l'intégration du signal sur 50000 périodes, pour les mesures et pour le modèle.

Les résultats, expérimentaux ou de simulation, montrent l'obtention de deux pics d'EL, un pour chaque polarité, et dont l'amplitude ne semble pas dépendre du signe de la tension. Le signal expérimental peut être assimilé à une fonction sinus carré, ce qui n'est pas le cas au niveau de la simulation, puisque un épaulement est observé au pied des pics principaux.

D'autre part, le pic de luminescence est en avance de φ_1 sur le pic de tension, alors que le pic de recombinaison des résultats du modèle est en retard de φ_2 sur le pic de tension, avec φ_1 et φ_2 qui ne sont pas les mêmes (45 et 27 degrés respectivement). De plus, l'amplitude des variations du taux de recombinaison (simulation) est faible devant un fond continu à un niveau très élevé. Ce fond continu augmente continûment au cours du temps. Au contraire, la mesure indique que le signal revient pratiquement au bruit de fond autour des abscisses 140 et 220.

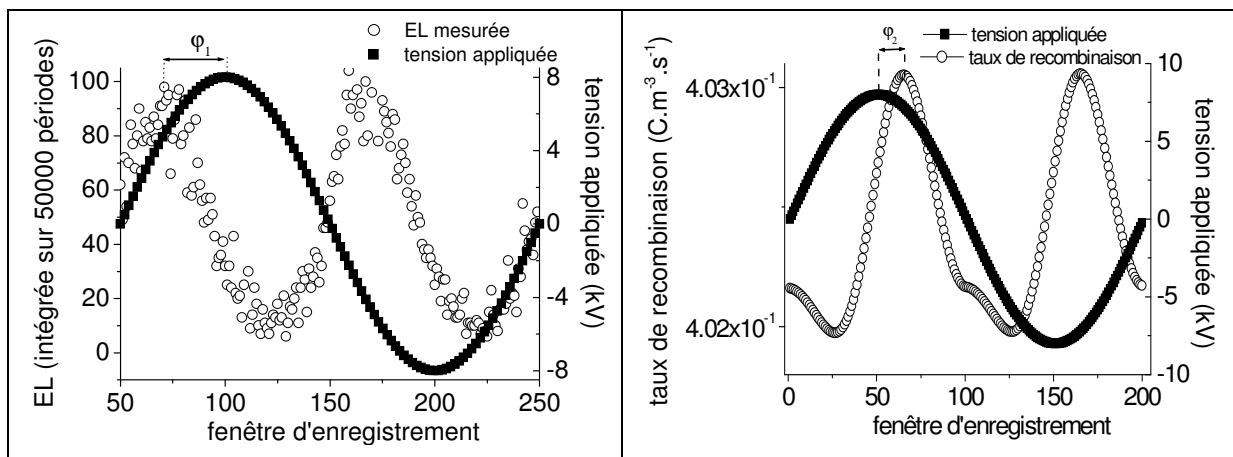


Tableau V.8 : Comparaison des résultats expérimentaux (à gauche) et des résultats de simulation (à droite) pour un protocole de tension alternative de 8 kV, à une fréquence de 50 Hz.

La simulation n'est pas en mesure de donner des résultats cohérents avec les mesures expérimentales en courant alternatif. Le modèle ne décrit pas correctement les phénomènes

ayant lieu dans le diélectrique en courant alternatif, puisque le pic de recombinaison de simulation est en retard sur la tension, alors que l'inverse est observé dans les mesures.

Les différentes références [Fanj, Bamj, Ciss] sur le comportement dynamique de la charge d'espace en courant alternatif semblent toutefois indiquer que l'EL observée est due à la recombinaison des charges de signe opposé. Compte tenu de cette remarque, les hypothèses considérées dans le modèle devraient pouvoir traduire le comportement lumineux associé à la charge d'espace. Cependant, ces mêmes auteurs mettent en avant la prédominance du comportement des interfaces en courant alternatif. Fanjeau et al [Fanj] montrent ainsi qu'aucune charge n'est observée dans le diélectrique, et que la recombinaison doit avoir lieu sur les interfaces. Or, dans la simulation, il existe une grande densité de charges positives et négatives présentes à proximité des électrodes, mobiles et piégées. Nous avons déjà remarqué, dans les paragraphes précédents, que l'injection de Schottky, qui tient compte de l'effet thermique, ne semble pas entièrement adaptée à notre modèle. L'influence de cette loi d'injection sur les résultats du modèle en DC semblait déjà poser quelques problèmes, mais il est possible qu'en courant alternatif, où les interfaces jouent un rôle clé, celle-ci soit complètement inadaptée.

E. Discussion

Le modèle a été testé avec différents protocoles de contraintes électriques continues et alternatives, le but principal étant de reproduire globalement les profils de charge d'espace, l'EL et les courants mesurés, et ce pour un jeu unique de paramètres.

Sous contrainte continue, les résultats du modèle se comparent favorablement avec chaque expérience, quel que soit le protocole utilisé. Les profils de charge d'espace à champs faibles peuvent être prévus par le modèle. A champ plus élevé, les limites du modèle semblent atteintes, pour le comportement dynamique de la charge d'espace dans le temps, et la loi d'injection de Schottky semble être inadaptée.

Sous contrainte alternative par contre, le modèle ne peut reproduire le comportement luminescent associé à la charge d'espace, seule expérience disponible. Les résultats simulés montrent un retard du pic de recombinaison par rapport à la tension appliquée, pour le jeu de paramètres choisi. De nombreuses simulations ont été effectuées avec des paramètres différents, mais celles-ci n'ont pas conduit à un pic de recombinaison en avance sur la tension, comme c'est le cas expérimentalement. Le modèle, ainsi développé, montre ses limites lorsqu'il est appliqué à une contrainte alternative, et là encore l'injection, mais aussi la description physique du diélectrique au voisinage de l'interface, semblent être les facteurs incriminés.

L'injection de charges aux électrodes est de loin le critère le plus important du modèle, puisque c'est l'unique source de charges dans le diélectrique. Les résultats du modèle conduisent, particulièrement en courant alternatif, même si le fait est remarqué aussi pour une contrainte continue, à la conclusion que la loi d'injection de Schottky n'est pas totalement adaptée, puisqu'elle ne rend pas entièrement compte de ce qui se passe dans les mesures. Le poids de l'effet thermique semble trop important par rapport à celui du champ. Cependant, pour la gamme de champs étudiés, la loi d'injection de Fowler-Nordheim ne peut pas être envisagée. De plus, les mesures de charge d'espace en champ et en température (Chapitre 3) semblent montrer une injection différente, favorisée par le champ électrique pour les trous, et par la température pour les électrons. Dans cette étude, nous avons seulement tenu compte de cette remarque dans le choix des valeurs des barrières d'injection pour les deux types de porteurs de charges. Mais aucune loi, autre que Fowler-Nordheim (non envisagée pour la gamme de champs étudiés), et répondant à nos critères, n'ayant été trouvée dans la littérature, l'injection de Schottky a été conservée. A plus long terme, une loi

d'injection pour chaque porteur de charge devra être trouvée, afin d'obtenir une meilleure comparaison aux résultats expérimentaux.

Quantitativement, il existe un bon accord entre les courants de simulation et ceux qui ont été mesurés. Qualitativement, l'analyse est plus difficile. A temps court, on peut penser que la polarisation des dipôles est dominante. Cette hypothèse peut d'ailleurs être facilement ajoutée dans le modèle; il s'agit alors simplement d'injecter une dépendance temporelle de la permittivité. Cependant, le LDPE est un matériau peu polaire, et il semble peu probable de mesurer expérimentalement la variation temporelle de la permittivité. L'autre hypothèse, ajoutée au modèle initialement développé, est que la densité de charges à l'intérieur du diélectrique avant l'application de la tension n'est pas nulle. Si la densité initiale de charges est suffisamment faible, ou si elle est régulièrement répartie sur l'épaisseur de l'échantillon, la mesure de PEA ne peut détecter sa présence. Cette hypothèse donne d'ailleurs des résultats cohérents avec les mesures expérimentales de courant, puisque elle permet d'approcher les transitoires à temps court. A temps plus long, le modèle donne une bonne approximation de la densité de courant mesurée. Certaines caractéristiques spécifiques du courant ne peuvent être reproduites, pour le jeu de paramètres choisis (caractéristique s'apparentant à SCLC par exemple). Cependant, il n'est pas possible de généraliser les mesures décrites dans cette étude à un ensemble de matériaux, même si on considère l'ensemble restrictif des LDPE. Le comportement dynamique de la charge d'espace dépend de nombreuses conditions (mise en œuvre, stockage, pré-conditionnement des échantillons...) de sorte qu'il est difficile d'obtenir une reproductibilité pour chaque type de mesure. Pour l'ensemble des protocoles simulés sous contrainte continue, on peut quand même conclure à une comparaison acceptable des densités de courant.

La comparaison des mesures d'EL avec les résultats de simulation est de loin l'objectif le plus difficile à atteindre. Non seulement l'EL ne mesure pas uniquement le signal provenant de la recombinaison des charges, mais il est de plus quasiment impossible de valider l'adéquation entre le nombre de photons comptés par le PM, et le taux de recombinaison calculé par la simulation. Seule une comparaison qualitative est possible. Malgré cette difficulté, l'analyse des résultats de recombinaison a permis de trouver une valeur du taux de recombinaison, comparable au bruit de fond expérimental, valeur qui est validée pour tous les protocoles DC. Grâce à ce bruit de fond de simulation, l'évolution temporelle du taux de recombinaison donne une bonne prévision des mesures d'EL, pour tous les protocoles DC. Le modèle parvient même à prévoir les différents champs seuils, pour lesquels l'EL est détectée, de façon transitoire ou permanente. Bien sûr, les mécanismes rapides, dominants à temps court, ne sont pas simulés, mais les transitoires de recombinaison sont quand même prédits

par le modèle. Il n'est pas interdit de considérer, lors de la mesure des transitoires, que les deux phénomènes radiatifs (électrons chauds et recombinaison) aient lieu, même si le signal est dominé par les mécanismes rapides. Ainsi, le modèle, ne considérant pas les mécanismes d'excitation et d'ionisation par impact, peut quand même prévoir l'apparition de pic de luminescence, à temps court.

Le modèle développé reste restrictif dans les hypothèses prises en compte, et l'objectif fixé de cette thèse, le choix d'un unique jeu de paramètres pour simuler toutes les expériences à disposition, rend le travail encore plus compliqué. Cependant, compte tenu du nombre d'expériences auxquelles le modèle a été confronté, sous contrainte continue, il n'est pas possible de conclure à une simple coïncidence quant à la validité des résultats. D'ailleurs, une collaboration France-Japon [Ler2], dans laquelle des mesures simultanées de charge d'espace et d'EL, comparées aux résultats du modèle, pour un autre jeu de paramètres, donne une corrélation expérience-simulation tout à fait acceptable. Ceci vient renforcer le bien-fondé du modèle.

Certains paramètres, voire la plupart, ne peuvent être extraits de la littérature, notamment les coefficients de piégeage et de recombinaison. Le jeu unique de paramètres utilisé pour la comparaison des résultats du modèle arrive cependant à des mobilités de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-14} $\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, selon le porteur de charge considéré. Ces valeurs de mobilités semblent être dans la gamme de mobilités qui peuvent être trouvées dans la littérature [Perl, Mazz, Diss]. Les barrières de dépiégeage, utilisées dans le modèle, sont basées sur les calculs *ab initio* effectués par Quirke et al [Meu2] et sont de l'ordre de 1 eV. D'autres études, sur du LDPE et du XLPE notamment, arrivent à des barrières de dépiégeage du même ordre de grandeur (0.9-1 eV) [Mazz], et qui correspondent à des pièges chimiques (type double liaisons) dans lesquels les charges ont un temps de résidence assez long (10^{-2} - 10^2 s). Enfin, la hauteur de barrière théorique correspondant à l'interface or-polyéthylène est de l'ordre de 5 eV, pour l'injection d'électrons. Cette valeur conduit à des valeurs de courant irréalistes, inférieurs d'une dizaine de décade à ce qui est mesuré. Elle ne tient pas compte des conditions locales de l'interface (renforcement éventuel du champ sur des sites particuliers, impuretés chimiques créant des pièges profonds), et ne peut être utilisée dans les simulations. Les différents modèles de transport de charges qui tiennent compte d'une injection aux électrodes, de même que certaines caractéristiques expérimentales, concluent à une valeur de barrière d'injection de l'ordre de l'eV [Kan2, Fuk1, Hozu].

Le modèle, bien que simple dans sa description du transport (mobilité effective), donne des résultats cohérents avec la mesure, à température ambiante. Des simulations ont été réalisées à des températures plus élevées, avec le même jeu de paramètres obtenu lors de l'étape d'affinage. Ces simulations n'ont pas donné satisfaction par confrontation avec les valeurs expérimentales. Sous l'effet de la température, l'injection et le dépiégeage sont accrus, et la densité de charges libres présentes dans le diélectrique est augmentée. Les résultats relatifs à la densité nette de charges et à la densité de courant sont largement au-dessus des valeurs expérimentales. Le changement de la loi d'injection pourrait arriver à contrôler la densité de charges injectée dans l'isolant. Cependant, il est possible, pour rendre compte du transport de charges en température, qu'il faille utiliser une équation de mobilité dépendante du champ et de la température.

CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans la thématique de recherche de l'équipe, qui est de comprendre les mécanismes de transport dans les isolants solides soumis à une contrainte électrique, afin de prévoir leur dégradation, souvent synonyme de vieillissement du matériau. Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse était de développer un modèle numérique, basé sur des faits physiques, et capable de reproduire les différentes expériences permettant de prévoir le comportement de la charge d'espace dans ce type de matériau. Ce travail a permis d'initier au Laboratoire une activité de modélisation du transport dans les diélectriques solides. Soulignons aussi que cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le LGET et le CPAT. L'équipe à laquelle nous étions rattaché au LGET a développé depuis de nombreuses années une approche expérimentale basée sur une méthodologie avancée permettant la mesure de facteurs importants tels que l'évolution et la distribution spatio-temporelle des charges d'espace. L'équipe du CPAT est quant à elle spécialisée dans la modélisation numérique des décharges dans les gaz. Les mêmes équations fondamentales sont résolues dans les gaz et les solides, dès qu'il s'agit de décrire les mécanismes de transport de charges. Nous avons donc dû assimiler des notions relatives aux techniques numériques et aux techniques expérimentales en ce qui concerne les isolants solides.

Nous nous sommes d'abord intéressé aux différents résultats de la littérature, expérimentaux et théoriques, ceci afin de baser notre étude sur des faits physiques pouvant traduire la conduction dans les isolants polyéthylène en terme de modélisation. Le modèle résultant de cette réflexion est un modèle fluide bipolaire simple, dans lequel la conduction est prise en compte via une mobilité effective, traduisant le possible piégeage et dépiégeage des charges dans des pièges peu profonds. Le piégeage est pris en compte en ne considérant qu'un seul niveau de pièges profonds pour chaque espèce de charges, et qui correspond aux pièges chimiques dans lesquels les charges piégées ont un temps de résidence long. Pour chaque espèce mobile et piégée, la recombinaison est prise en compte. L'unique source de charges est l'injection aux électrodes. La seconde partie de ce travail montre aussi la difficulté de la résolution numérique des équations nécessaires au développement du modèle, ainsi que l'influence du choix d'un schéma numérique sur les résultats de modélisation.

Dans le cadre d'une collaboration européenne, nous avons conduit différentes expériences (mesure de charge d'espace, d'électroluminescence et de courant) pour comprendre le comportement global de la charge d'espace dans le polyéthylène basse

densité (LDPE). Les échantillons ont été fournis par l'industriel BOREALIS, alors que l'Université de Bologne a effectué les mesures de charge d'espace par la méthode PEA.

L'évaluation du modèle a pu être réalisée à partir de ces mesures, et d'autres hypothèses ont dû être ajoutées au modèle initial, les résultats de celui-ci n'étant pas satisfaisants. Les évolutions sont elles aussi basées sur des observations expérimentales, et viennent compléter la description du transport de charges dans le LDPE.

Après une longue étape d'affinage des paramètres, un jeu unique a été retenu, permettant de reproduire globalement le comportement de la charge d'espace pour différents protocoles d'application de la tension, continue et alternative. Les résultats du modèle, en courant continu, se comparent favorablement aux résultats expérimentaux, et ce pour chaque type de mesure, et pour tous les protocoles testés. Des caractéristiques spécifiques au LDPE, observées expérimentalement en polarisation (décroissance du courant extérieur, dominance d'un type de porteur de charge, pic de recombinaison en début de polarisation) et en dépolarisation (inversement du signe du courant, évacuation de la charge d'espace, transitoire de luminescence en début de dépolarisation) ont toutes été reproduites par le modèle. Seul le comportement luminescent associé à la charge d'espace en courant alternatif n'a pu être approché. Le modèle, bien que simple dans sa description du transport, a conduit à des résultats encourageants, mais a surtout ouvert un ensemble de perspectives qui s'inscrivent dans un projet de recherche à long terme.

En effet, ce travail n'est qu'une première étape dans le développement d'un modèle capable de prévoir le transport de charges dans un diélectrique solide, et les perspectives sont nombreuses, tant dans le domaine numérique que physique, mais aussi chimique. Une meilleure connaissance des produits présents dans le volume, et leur rôle dans le transport, pourrait conduire à une description physique plus cohérente de la conduction dans ce type de matériau. Un second modèle bipolaire développé en parallèle à ce travail [Bouf], pour un matériau plus complexe (polyéthylène réticulé), tient compte d'une distribution exponentielle de pièges, pour chaque type de porteur de charges. La mobilité μ est décrite comme fonction de la densité de charges. Ce modèle, reposant sur des faits plus physiques, donne déjà de bons résultats. Cependant, il ne tient pas compte de la recombinaison des charges, et les seules expériences auxquelles les résultats peuvent être comparés sont les profils de charges et les courants.

L'évolution du modèle vers des matériaux plus complexes, notamment le XLPE utilisé pour l'isolation des câbles électriques, ainsi qu'une prise en compte des phénomènes irréversibles, doit passer par une meilleure compréhension de la chimie même du matériau. Il est possible dans l'absolu d'imaginer un modèle, reposant sur les réactions chimiques qui ont lieu dans le diélectrique, couplé à un modèle de transport de charges. Cependant, les données de base de la littérature, concernant les diélectriques solides, ne sont pas encore assez développées pour concevoir ce type de travail. De plus, quel que soit le matériau en jeu, il est impossible de connaître parfaitement l'historique et la cartographie de chaque échantillon. Ceci implique qu'il est actuellement nécessaire de faire des hypothèses simplificatrices sur les mécanismes en jeu, et le type de microstructure (homogène ou non), afin de pouvoir généraliser un modèle, ne serait-ce qu'à un type de matériau.

Au niveau numérique, le modèle a été développé afin de résoudre la dynamique d'établissement de la charge. On n'est cependant pas en mesure d'estimer, pour une durée d'application de la contrainte, l'écart au régime stationnaire. Aussi est-il envisagé de résoudre numériquement les équations de transport dans ce régime, ce qui est a priori plus simple que ce qui a été fait ici. Une des évolutions futures sera également de prendre en compte la géométrie cylindrique des câbles électriques, afin de s'approcher de la réalité. Le développement de la modélisation pour ce type de géométrie pose des problèmes quant à l'injection de charges aux électrodes, mais aussi sur le champ, qui n'est plus uniforme.

Une autre perspective est de pousser l'orientation des recherches vers la caractérisation et la description des interfaces (métal/polymère, mais aussi semi-conducteur/polymère), puisqu'il semble que celles-ci jouent un rôle clé dans le transport de charges, et que ce domaine reste relativement inconnu. Le fait même que les interfaces jouent un rôle critique non seulement dans les sorties du modèle, mais également dans nombre de résultats expérimentaux, en particulier les mesures de charge d'espace, souligne la nécessité d'une description plus réaliste de ces interfaces. Une fois affranchie de cette difficulté, la modélisation physique des propriétés électriques en volume de l'isolant en serait simplifiée.

De façon plus large, une telle approche associant étroitement simulation et expérience pourrait être appliquée à d'autres matériaux isolants, organiques ou inorganiques, constitutifs des composants électriques actifs ou passifs. D'ailleurs, le modèle développé ici a été testé dans le cadre du transport de charges dans un isolant soumis à un faisceau de particules en environnement spatial [Golm].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Adam] V. Adamec, and J. H. Calderwood, *"The Significance of Dipolar Mechanisms in Relation to Charge and Discharge Currents in Polyethylene"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **16**, pp. 203-211, 1983.
- [Aida] F. Aida, S. Wang, M. Fujita, G. Tanimoto, and Y. Fujiwara, *"Study of the Mechanism of Space Charge Formation in Polyethylene"*, J. Electrostatics, vol. **42**, pp. 3-15, 1997.
- [Alis] J. M. Alison, and R. M. Hill, *"A Model for Bipolar Charge Transport, Trapping and Recombination in Degassed Crosslinked Polyethylene"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **27**, pp. 1291-1299, 1994.
- [Anta] J. A. Anta, G. Marcelli, M. Meunier, and N. Quirke, *"Models of Electron Trapping and Transport in Polyethylene: Current-Voltage Characteristics"*, J. Appl. Phys., vol. **92**, pp. 1002-1008, 2002.
- [Augé] J. L. Augé, *"Corrélation entre Electroluminescence et Distribution Spatiale de Charges dans les Polymères pour l'Isolation Electrique"*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2000.
- [Bamj] S. S. Bamji, A. T. Bulinski, and R. J. Densley, *"Degradation of Polymeric Insulation due to Photoemission Caused by High Electric Fields"*, IEEE Trans. Electr. Ins., vol. **24**, pp. 91-98, 1989.
- [Bane] P. K. Banerjee, *"The Boundary Element Methods in Engineering"*: Mc GRAW-HILL Book Company Europe, 1994.
- [BIA1] G. C. Montanari, M. Olivieri, and F. Palmieri, *"Electrical Characterisation and Comparison of Borealis Materials"*, Rapport de Contrat BIAS : Borealis- LIMAT- LGET, Bologne, ITALIE, Sept. 2002.
- [BIA2] S. Le-Roy, G. Teyssedre, C. Laurent, and P. Segur, *"Electroluminescence Characterization, Charging-Discharging Current Measurements on Borealis Samples"*, Rapport de Contrat BIAS : Borealis-LIMAT-LGET, Toulouse, FRANCE, Dec. 2002.
- [Blai] G. Blaise, *"Charge Localization and Transport in Disordered Dielectric Materials"*, J. Electrostatics, vol. **50**, pp. 69-89, 2001.
- [Bogg] S. Boggs, *"A Rational Consideration of Space Charge"*, IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. **20**, n° 4, pp. 22-27, 2004.
- [BORE] Base de données publique du groupe BOREALIS (www.borealisgroup.com/public/).
- [Bori] J. P. Boris, and D. L. Book, *"Flux-Corrected Transport I. SHASTA, A Fluid Transport Algorithm That Works"*, J. of Comp. Phys., vol. **11**, pp. 38-69, 1973.
- [Bouf] F. Boufayed, S. Le-Roy, G. Teyssedre, C. Laurent, P. Ségur, E. Cooper, L. A. Dissado, and G. C. Montanari, *"Numerical Resolution of Charge Transport in Cross-Linked Polyethylene by means of a Bipolar Model with a Distribution of Traps"*, proc. International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, FRANCE, pp. 562-566, 2004.

[Brad] D. D. C. Bradley, *"Electroluminescence : a bright future for conjugated polymers ?"* Adv. Mat., vol. **4**, pp. 756-758, 1992.

[Brow] M. A. Brown, G. Chen, and P. A. Norman, *"High Voltage Performance of Bulk, and Amalgamated, PE insulation Systems: Part I. Space Charge Characteristics"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **36**, pp. 3191-3196, 2003.

[Cane] P. Canet, *"Mise en Evidance et Analyse des Phénomènes d'Electroluminescence dans les Matériaux Polymères pour l'Electrotechnique et l'Electronique. Corrélation avec les Mécanismes de Conduction Electrique."* Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III, 1992.

[Chen] G. Chen, T. Y. Tay, A. E. Davies, Y. Tanaka, and T. Takada, *"Electrodes and Charge Injection in Low-density Polyethylene"*, IEEE Trans. Diel. Elec. Ins., vol. **8**, pp. 867-873, 2001.

[Ciss] L. Cisse, *"Contribution à l'Etude des Mécanismes d'Electroluminescence dans les Isolants Polymères"*, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III, 1998

[Coel] R. Coelho, and B. Aladenize, *"Les Diélectriques: Propriétés Diélectriques des Matériaux Isolants"*. HERMES, 1993.

[Comm] *"Undergrounding of Electricity Lines in Europe"*, Rapport de la Commission Européenne 2003.

[Dedi] Base de données des polymères, groupe Dedienne (www.polymeres.dedienne.com)

[Diss] L. A. Dissado, and J. C. Fothergill, *"Electrical Degradation and Breakdown in Dielectrics"*. London: Peter Peregrinus Ltd., 1992.

[Fanj] O. Fanjeau, D. Mary, and D. Malec, *"A Note on Charge Recombination in Low Density Polyethylene under a Moderate AC 50 Hz Field"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **33**, pp. L61-L64, 2000.

[Fowl] R. H. Fowler, and L. Nordheim, *"Electron Emission in Intense Electrical Field"*, Proceedings of the Royal Society, vol. **119**, pp. 173, 1928.

[Fuk1] M. Fukuma, M. Nagao, and M. Kosaki, *"Computer Analysis on Transient Space Charge Distribution in Polymer"*, proc. International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Brisbane, AUSTRALIE, pp. 24-27, 1994.

[Fuk2] M. Fukuma, G. Teyssedre, K. Fukunaga, and C. Laurent, *"Millisecond-time Range Analysis of Space Charge Distribution and Electroluminescence in PE and PEN under Transient Electric Stress"*, proc. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Boulder, USA, à paraître 2004.

[Gall] O. Gallot-Lavallée, and G. Teyssedre, *"Space Charge Measurement in Solid Dielectrics by the Pulsed Electro-Acoustic Technique"*, proc. International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, FRANCE, pp. 268-271, 2004.

- [Gilb] R. Gilbert, J.-P. Crine, B. Noirhomme, and S. Péliou, *"Measurement of Organic and Inorganic Ions in Cable Insulation and Shields"*, proc. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Leesburg, USA, pp. 235-240, 1989.
- [Golm] J. Golmayo, *"Evaluation d'un Logiciel de Simulation de Transport de Charge et Application au Cas Spatial"*, Rapport de stage de maîtrise CNES, LGET 2004.
- [Good] R. H. Good, and E. W. Müller, *"Handbuch der Physik"*, vol. 21. Berlin: S. Flügge (Springer-Verlag), 1956.
- [Ho] Y. F. F. Ho, G. Chen, A. E. Davies, R. N. Hampton, S. G. Swingler, and S. J. Sutton, *"Do Semiconductors Affect Space Charge?"* proc. International Conference on Solid Dielectrics, Eindhoven, PAYS-BAS, pp. 105-108, 2001.
- [Hoff] R. Hoffmann, C. Janiak, and C. Kollmar, *"A Chemical Approach to the Orbitals of Organic Polymers"*, *Macromolecules*, vol. **24**, pp. 3725-3746, 1991.
- [Hozu] N. Hozumi, T. Takeda, H. Suzuki, and T. Okamoto, *"Space Charge Behaviour in XLPE Cable Insulation under 0.2-1.2 MV/cm DC Fields"*, *IEEE Trans. Dielect. Elec. Ins.*, vol. **5**, pp. 82-90, 1998.
- [Hubb] M. E. Hubbard, *"Multidimensional Slope Limiters for MUSCL-Type Finite Volume Schemes on Unstructured Grids"*, *J. Comput. Phys.*, vol. **155**, pp. 54-74, 1999.
- [Kan1] K. Kaneko, T. Mizutani, and Y. Suzuoki, *"Computer Simulation on Formation of Space Charge Packets in XLPE Films"*, *IEEE Trans. Dielect. Elec. Ins.*, vol. **6**, pp. 152-158, 1999.
- [Kan2] K. Kaneko, Y. Suzuoki, and T. Mizutani, *"Transient Current and Space Charge Behaviour due to Double Injection"*, proc. International Symposium on Electrical Insulating Materials, Himeji, JAPAN, pp. 44-47, 2001.
- [Lamp] M. A. Lampert, and P. Mark, *"Current Injection in Solids"*. New York and London: Academic Press, 1970.
- [Laur] C. Laurent, *"Diélectriques Solides et Charge d'Espace"*, *Techniques de l'Ingénieur*, vol. D 2 305.
- [Leo1] B. P. Leonard, *"A Stable and Accurate Convective Modelling Procedure based on Quadratic Upstream Interpolation"*, *Comput. Methods Appl. Mech. Engg.*, vol. **19**, pp. 59-98, 1979.
- [Leo2] B. P. Leonard, *"The ULTIMATE Conservative Difference Scheme Applied to Unsteady One-Dimensional Advection"*, *Comput. Methods Appl. Mech. Engg.*, vol. **88**, pp. 17-74, 1991.
- [Ler1] S. Le-Roy, P. Segur, G. Teyssedre, and C. Laurent, *"Description of Bipolar Charge Transport in Polyethylene using a Fluid Model with a Constant Mobility : Model Prediction"*, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. **37**, pp. 298-305, 2004.

- [Ler2] H. Miyake, S. Le-Roy, Y. Tanaka, T. Takada, G. Teyssedre, and C. Laurent, *"Simultaneous Measurement of Electroluminescence and Space Charge Distribution in Low-Density Polyethylene under DC Field"*, proc. International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, FRANCE, pp. 186-189, 2004.
- [Li] Y. Li, and T. Takada, *"Experimental Observation of Charge Transport and Injection in XLPE at Polarity Reversal"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **25**, pp. 704-716, 1992.
- [Mazz] G. Mazzanti, G. C. Montanari, and J. M. Alison, *"A Space-Charge based Method for the Estimation of Apparent Mobility and Trap Depth as Markers for Insulation Degradation-Theoretical Basis and Experimental Validation"*, IEEE Trans. Dielect. Elec. Ins., vol. **10**, pp. 187-197, 2003.
- [Meu1] M. Meunier, and N. Quirke, *"Molecular Modeling of Electron Trapping in Polymer Insulators"*, J. Chem. Phys., vol. **113**, pp. 369-376, 2000.
- [Meu2] M. Meunier, N. Quirke, and A. Aslanides, *"Molecular Modelling of Electron Traps in Polymer Insulators: Chemical Defects and Impurities"*, J. Chem. Phys., vol. **115**, pp. 2876-2881, 2001.
- [Mizu] T. Mizutani, Y. Suzuoki, M. Hanai, and M. Ieda, *"Determination of Trapping Parameters from TSC in Polyethylene"*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. **21**, pp. 1639-1641, 1982.
- [Mon1] G. C. Montanari, G. Mazzanti, F. Palmieri, A. Motori, G. Perego, and S. Serra, *"Space-charge Trapping and Conduction in LDPE, HDPE and XLPE"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **34**, pp. 2902-2911, 2001.
- [Morr] R. Morrow, and N. Sato, *"The Discharge Current induced by the Motion of Charged Particles in Time-Dependent Electric Fields :Sato's Equation Extended"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **32**, pp. L20-L22, 1999.
- [Mott] N. F. Mott, and R. W. Gurney, *"Electronic Processes in Ionic Crystals"*, 2nd edition (reprinted by Dover, New York) ed. London: Oxford U.P., 1948.
- [Num1] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *"Numerical Recipes in Fortran 77 : The Art of the Scientific Computing"*. Chapitre 2, pp 22: Cambridge University Press, 1992.
- [Num2] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *"Numerical Recipes in Fortran 77 : The Art of the Scientific Computing"*. Chap. 16, pp 701: Cambridge University Press, 1992.
- [O'dw] J. J. O'Dwyer, *"The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics"*. Oxford: Clarendon, 1973.
- [Opan] A. Opanowicz, *"Determination of the Recombination Coefficient and the Density of Deep Traps from the Simultaneous Measured Thermally Stimulated Conductivity and Luminescence"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **33**, pp. 1635-1642, 2000.
- [Perl] M. M. Perlman, T. J. Sonnonstine, and J. A. St-Pierre, *"Drift Mobility Determinations using Surface-Potential Decay in Insulators"*, J. Appl. Phys., vol. **47**, pp. 5016-5021, 1976.

- [Pipe] W. W. Piper, and F. E. Williams, *"Theory of Electroluminescence"*, Phys. Rev., vol. **98**, pp. 1809-1813, 1955.
- [Sanc] L. Sanche, *"Electronic Aging and Related Electron Interactions in Thin-Film Dielectrics"*, IEEE Trans. Elect. Insul., vol. **28**, pp. 789-819, 1993.
- [Séna] C. Kert, *"Apport de Nouvelles Technologies dans l'Enfouissement des Lignes Electriques à Haute et Très Haute Tension"*, Rapport du Sénat 2001.
- [Ser1] S. Serra, E. Tosatti, S. Iarlori, S. Scandolo, G. Santoro, and M. Albertini, *"Interchain States and the Negative Electron Affinity of Polyethylene"*, proc. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Atlanta, USA, pp. 19-22, 1998.
- [Ser2] S. Serra, S. Iarlori, S. Scandolo, M. C. Righi, and G. Santoro, *"Self-Trapping vs. Non-Trapping of Electrons and Holes in Organic Insulators: Polyethylene"*, Chem. Phys. Lett., vol. **360**, pp. 487-493, 2002.
- [Sess] G. M. Sessler, and R. Gerhard-Mulhaupt, *"Electrets"*, third ed. Morgan Hill, CA, USA: Laplacian Press, 1998/1999.
- [Taka] T. Takada, T. Maeno, and H. Kushibe, *"An Electric Stress-Pulse Technique for the Measurement of Charges in a Plate irradiated by an Electron Beam"*, IEEE Trans. Elect. Insul., vol. **22**, pp. 497-501, 1987.
- [Take] T. Takeda, N. Hozumi, H. Suzuki, and T. Okamoto, *"Factors of Hetero Space Charge Generation in XLPE under DC Electric Field of 20 kV/mm"*, Elec. Engg. Jpn., vol. **129**, pp. 13-21, 1999.
- [Tan1] Y. Tanaka, Y. Li, T. Takada, and M. Ikeda, *"Space Charge Distribution in Low-Density Polyethylene with Charge-Injection Suppression Layers"*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **28**, pp. 1232-1238, 1995.
- [Tan2] Y. Tanaka, G. Chen, A. Vaughan, and T. Takada, *"Space Charge Formation in quenched Low Density Polyethylene"*, proc. International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, JAPAN, pp. 970-973, 2003.
- [Tar1] G. Tardieu, G. Teyssedre, and C. Laurent, *"Deep Trapping Centres in Cross-Linked Polyethylene Studied by Luminescence Techniques"*, Rapport de Contrat Borealis-LIMAT-LGET, Toulouse, FRANCE, Janv 2001.
- [Tar2] G. Tardieu, G. Teyssedre, C. Laurent, G. C. Montanari, A. Campus, and U. Nilsson, *"An Investigation of the Effect of Cross-Linking in Polyethylene through Space Charge and Luminescence Measurements"*, proc. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun, MEXIQUE, pp. 672-675, 2002.
- [Tar3] G. Tardieu, *"Apport des Mesures de Luminescence à la Compréhension du Piégeage et du Transport dans les Isolants Synthétiques"*, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III, 2003
- [Tey1] G. Teyssedre, C. Laurent, G. C. Montanari, F. Palmieri, A. See, L. A. Dissado, and J. C. Fothergill, *"Charge Distribution and Electroluminescence in Cross-Linked Polyethylene under DC Field"*, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. **34**, pp. 2830-2844, 2001.

[Tey2] G. Teyssedre, C. Laurent, A. Aslanides, N. Quirke, L. A. Dissado, G. C. Montanari, A. Campus, and L. Martinotto, *"Deep Trapping Centers in Crosslinked Polyethylene Investigated by Molecular Modeling and Luminescence Techniques"*, IEEE Trans. Diel. Elec. Ins., vol. **8**, pp. 744-752, 2001.

[Thub] J. Thuburn, *"Multidimensional Flux-Limited Advection Schemes"*, J. Comput. Phys., vol. **123**, pp. 74-83, 1996.

[Van] B. Van-Leer, *"Towards the Ultimate Conservative Difference Scheme. II. Monotonicity and Conservation combined in a Second-Order Scheme"*, J. Comput. Phys., vol. **14**, pp. 361-370, 1974.

[Walk] A. B. Walker, A. Kambili, and S. J. Martin, *"Electrical Transport Modelling in Organic Electroluminescent Devices"*, J. Phys. : Condens. Matter, vol. **14**, pp. 9825-9876, 2002.

[Wang] Y. Wang, and K. Hutter, *"Comparisons of Numerical Methods with respect to Convectively dominated Problems"*, Int. J. Numer. Meth. Fluids, vol. **37**, pp. 721-745, 2001.

[Win1] H. J. Wintle, *"Charge Motion and Trapping in Insulators. Surface and bulk effects"*, IEEE Trans. Diel. Elec. Ins., vol. **6**, pp. 1-10, 1999.

[Win2] H. J. Wintle, *"Charge Motion in Technical Insulators: Facts, Fancies and Simulations"*, proc. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Albuquerque, USA, pp. 1-15, 2003.

ANNEXES

ANNEXE 1 : CALCUL DU COURANT EXTERNE

L'équation de Maxwell, s'écrit, si on tient compte des hypothèses exposées dans le Chapitre 2 :

$$\vec{J}_T = \underbrace{\vec{j}_c}_{\text{conduction}} + \underbrace{\epsilon \frac{d\vec{E}}{dt}}_{\text{déplacement}} \quad (\text{A1. 1})$$

Sato et al [Morr] traitent le problème en raisonnant sur les énergies. En multipliant l'équation (A1. 1) par le champ électrique total, et en intégrant sur le volume, on obtient, pour le terme de gauche, la puissance fournie au système par le générateur, et pour le terme de droite, la puissance dissipée dans le système :

$$\underbrace{\int_{\text{vol}} \vec{E} \cdot \vec{J}_T \cdot d^3r}_A = \underbrace{\int_{\text{vol}} \vec{E} \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r}_B + \underbrace{\epsilon \int_{\text{vol}} \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot d^3r}_C \quad (\text{A1. 2})$$

Afin de simplifier la résolution du calcul du courant, l'équation précédente est divisée en trois parties, et chacune de ces parties est traitée séparément. La résolution de chacune de ces parties fait appel aux équations II.14 à II.18 du Chapitre 2.

PARTIE A

$$\begin{aligned} A &= \int_{\text{vol}} \vec{E} \cdot \vec{J}_T \cdot d^3r = - \int_{\text{vol}} \frac{\partial V}{\partial r} \cdot \vec{J}_T \cdot d^3r = - \int_{\text{vol}} \frac{\partial (V_0 + V_p)}{\partial r} \cdot \vec{J}_T \cdot d^3r \\ &= - \int_{\text{vol}} \frac{\partial}{\partial r} (V_0 \cdot \vec{J}_T) \cdot d^3r - \int_{\text{vol}} \frac{\partial}{\partial r} (\underbrace{V_p}_{=0} \cdot \vec{J}_T) \cdot d^3r \end{aligned} \quad (\text{A1. 3})$$

$$A = - \int_{\text{vol}} \frac{\partial}{\partial r} (V_0 \cdot \vec{J}_T) \cdot d^3r = - \int_{\text{surf}} V_0 \cdot \vec{J}_T \cdot \vec{n}_S \cdot dS = -V_0 \cdot I \quad (\text{A1. 4})$$

où $\vec{n}_S$ est un vecteur unitaire, et S est la surface.

PARTIE B

$$B = \int_{\text{vol}} \vec{E} \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r = \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r + \int_{\text{vol}} \vec{E}_p \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r = \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r - \int_{\text{vol}} \frac{\partial V_p}{\partial r} \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r \quad (\text{A1. 5})$$

$$B = \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r - \int_{\text{vol}} \left[\frac{\partial}{\partial r} (V_p \cdot \vec{j}_c) - \frac{\partial j_c}{\partial r} \cdot V_p \right] \cdot d^3r \quad (\text{A1. 6})$$

$$B = \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r - \int_{\text{vol}} \frac{\partial}{\partial r} (V_p \cdot \vec{j}_c) \cdot d^3r + \int_{\text{vol}} \frac{\partial j_c}{\partial r} \cdot V_p \cdot d^3r$$

$$B = \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r + \int_{\text{vol}} \frac{\partial j_c}{\partial r} \cdot V_p \cdot d^3r \quad (\text{A1. 7})$$

PARTIE C

$$C = \epsilon \int_{\text{vol}} \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot d^3r = \epsilon \int_{\text{vol}} (E_0 + E_p) \cdot \frac{\partial (E_0 + E_p)}{\partial t} \cdot d^3r \quad (\text{A1. 8})$$

$$C = \underbrace{\epsilon \int_{\text{vol}} E_0 \cdot \frac{\partial E_0}{\partial t} \cdot d^3r}_a + \underbrace{\epsilon \int_{\text{vol}} E_0 \cdot \frac{\partial E_p}{\partial t} \cdot d^3r}_b + \underbrace{\epsilon \int_{\text{vol}} E_p \cdot \frac{\partial E_0}{\partial t} \cdot d^3r}_c + \underbrace{\epsilon \int_{\text{vol}} E_p \cdot \frac{\partial E_p}{\partial t} \cdot d^3r}_d \quad (\text{A1. 9})$$

terme b :

$$b = \epsilon \int_{\text{vol}} E_0 \cdot \frac{\partial E_p}{\partial t} \cdot d^3r = -\epsilon \int_{\text{vol}} E_0 \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V_p}{\partial r} \right) \cdot d^3r = -\epsilon \int_{\text{vol}} \left[\frac{\partial}{\partial r} (E_0 \cdot V_p) - \frac{\partial E_0}{\partial r} \cdot \frac{\partial V_p}{\partial t} \right] \cdot d^3r \quad (\text{A1. 10})$$

D'après les conditions aux limites, on obtient :

$$b = 0$$

terme c :

$$c = \epsilon \int_{\text{vol}} E_p \cdot \frac{\partial E_0}{\partial t} \cdot d^3r = -\epsilon \int_{\text{vol}} \frac{\partial V_p}{\partial r} \cdot \frac{\partial E_0}{\partial t} \cdot d^3r = -\epsilon \int_{\text{vol}} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(V_p \cdot \frac{\partial E_0}{\partial t} \right) - \frac{\partial E_0}{\partial t} \cdot \frac{\partial V_p}{\partial r} \right] \cdot d^3r \quad (\text{A1. 11})$$

D'après les conditions aux limites, on obtient :

$$c = 0$$

terme d :

$$d = \epsilon \int_{\text{vol}} E_p \cdot \frac{\partial E_p}{\partial t} \cdot d^3r = -\epsilon \int_{\text{vol}} \frac{\partial V_p}{\partial r} \cdot \frac{\partial E_p}{\partial t} \cdot d^3r = -\epsilon \int_{\text{vol}} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(V_p \cdot \frac{\partial E_p}{\partial t} \right) - \frac{\partial E_p}{\partial t} \cdot \frac{\partial V_p}{\partial r} \right] \cdot d^3r \quad (\text{A1. 12})$$

D'après les conditions aux limites, on obtient :

$$d = \epsilon \int_{\text{vol}} \frac{\partial E_p}{\partial t} \cdot V_p \cdot d^3r = \epsilon \int_{\text{vol}} V_p \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{\epsilon} \right) \cdot d^3r = \int_{\text{vol}} V_p \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot d^3r \quad (\text{A1. 13})$$

$$d = - \int_{\text{vol}} V_p \cdot \frac{\partial j_c}{\partial r} \cdot d^3r \quad (\text{A1. 14})$$

En regroupant tous les termes a, b, c, d, la partie C s'écrit :

$$C = \varepsilon \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}_0}{\partial t} d^3r - \int_{\text{vol}} V_\rho \cdot \frac{\partial j_c}{\partial r} d^3r \quad (\text{A1. 15})$$

L'équation initiale peut alors s'écrire, en sommant les parties A, B et C :

$$- \int_{\text{surf}} V_0 \cdot \vec{J}_T \cdot \vec{n}_S \cdot dS = \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r + \int_{\text{vol}} \frac{\partial j_c}{\partial r} \cdot V_\rho \cdot d^3r + \varepsilon \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}_0}{\partial t} d^3r - \int_{\text{vol}} V_\rho \cdot \frac{\partial j_c}{\partial r} d^3r \quad (\text{A1. 16})$$

$$- V_0 \cdot I = \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \vec{j}_c \cdot d^3r + \varepsilon \int_{\text{vol}} \vec{E}_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}_0}{\partial t} d^3r \quad (\text{A1. 17})$$

ANNEXE 2 : CHOIX DE L'ALGORITHME

Nous exposons dans cette annexe différents schémas numériques d'ordre croissant, centrés et décentrés, ainsi que les équations permettant l'approximation du flux, afin de résoudre l'équation :

$$n_i^{k+1} - n_i^k = -\frac{\Delta t}{h_i} \left(j_{i+\frac{1}{2}}^k - j_{i-\frac{1}{2}}^k \right) \quad (\text{A2. 1})$$

Pour cela, nous utiliserons la grille de discrétisation suivante :

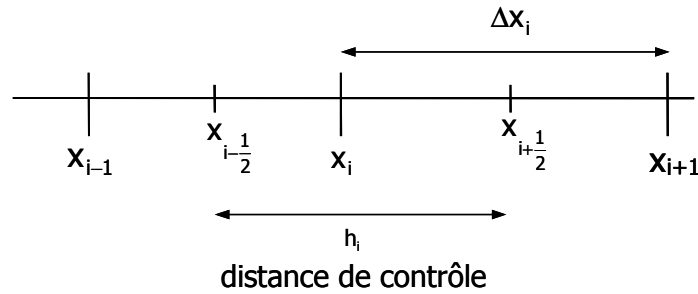


Figure A1. : Schématisation de la discrétisation de l'épaisseur du diélectrique par la méthode des volumes de contrôle.

Cette annexe fait aussi appel aux conditions et hypothèses exposées dans le Chapitre 2.

Schémas du premier ordre

1) Schéma FTCS

La méthode la plus simple pour approximer le flux est de considérer que la densité de charges varie linéairement sur l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$. Dans ces conditions, on peut écrire :

$$j_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot \frac{(n_i^k + n_{i+1}^k)}{2} \quad (\text{A2. 2})$$

L'équation (A2. 1) peut s'écrire :

$$n_i^{k+1} = n_i^k - n_{i+1}^k \cdot \frac{c_{i+\frac{1}{2}}}{2} + n_{i-1}^k \cdot \frac{c_{i+\frac{1}{2}}}{2} \quad (\text{A2. 3})$$

avec $c_{i+\frac{1}{2}} = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x_i}$ représentant le nombre de courant. On peut montrer dans le cas d'un schéma explicite comme celui-ci que $c_{i+\frac{1}{2}} \leq 1$.

Cette représentation est appelée Forward-Time Centered-Space (FTCS), puisque l'approximation du flux est centrée sur l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$. Nous avons testé les schémas

numériques avec le même protocole que celui exposé dans le Chapitre 2, à savoir un palier et une onde en sinus carré. La Figure A2. montre les résultats obtenus avec le schéma FTCS. Ce schéma est instable, causant des oscillations énormes et donnant des valeurs de densités négatives. La condition de positivité n'est pas respectée. D'autre part, les résultats sont trop éloignés des solutions exactes.

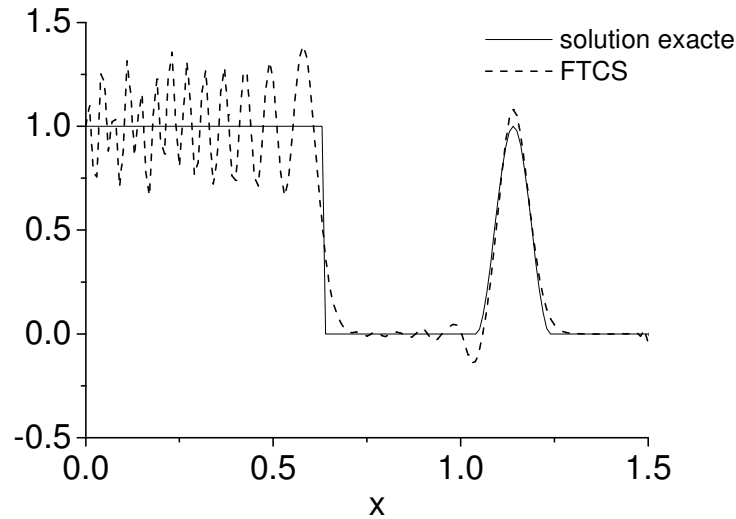


Figure A2. : Comparaison des résultats du schéma FTCS avec la solution exacte dans le cas d'un palier et d'un sinus carré. Trait plein : solution analytique, pointillés : solution numérique. ($c=0.05$)

2) Schéma « upwind »

Une autre approximation du flux peut être faite en considérant que la densité n_i^k est constante sur l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$. Selon le sens de propagation des charges, le flux s'écrit :

$$j_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_i^k \text{ pour } w > 0 \quad (\text{A2. 4})$$

$$\text{et } j_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+1}^k \text{ pour } w < 0 \quad (\text{A2. 5})$$

Dans ces conditions, l'équation (A2. 1) s'écrit :

$$n_i^{k+1} = n_i^k (1 - c_{i+\frac{1}{2}}) + c_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i-1}^k \text{ pour } w > 0 \quad (\text{A2. 6})$$

$$\text{et } n_i^{k+1} = n_i^k (1 + c_{i+\frac{1}{2}}) + c_{i+\frac{1}{2}} \cdot n_{i+1}^k \text{ pour } w < 0 \quad (\text{A2. 7})$$

La structure de ce schéma étant dépendante du sens de déplacement des charges, on lui a donné le nom de « upwind » (dans le sens du vent). Comme le nombre de courant doit

être inférieur à 1, la densité n_i^{k+1} est une combinaison linéaire de termes strictement positifs. Les solutions numériques obtenues pour le schéma « upwind » respectent donc la convention de positivité, comme le montre la Figure A3. Cependant, les résultats obtenus, bien que positifs, s'écartent des valeurs exactes, en particulier lors de variations brutales de celles-ci. Ceci est dû à la diffusion numérique.

Il est à noter que ce schéma « upwind » est centré sur une des faces de l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$. Il sera appelé schéma décentré (à gauche ou à droite selon le signe de la vitesse de dérive), par rapport au schéma FTCS qui est centré sur l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$.

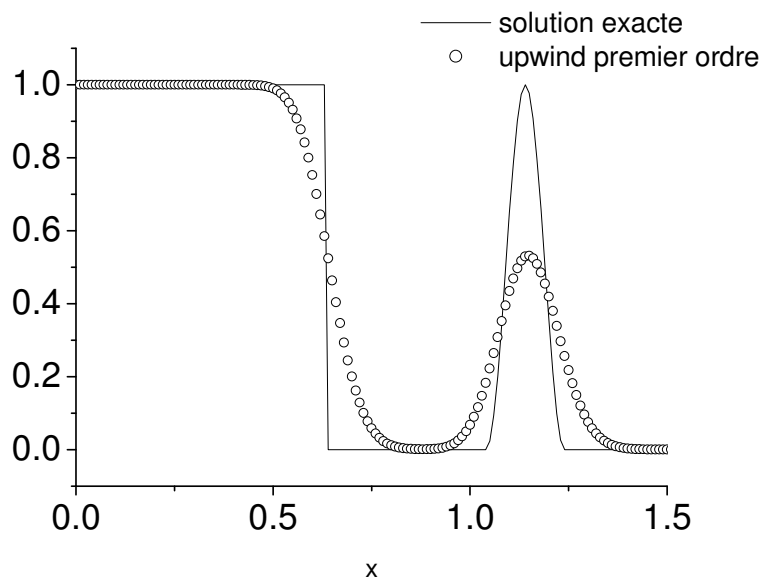


Figure A3. : Comparaison des résultats du schéma « upwind » avec la solution exacte pour un palier et un sinus carré. Trait plein : solution analytique, cercles : solution numérique. ($c=0.05$).

Schémas du second ordre

1) Schéma Lax-Wendroff

Les schémas numériques cités ci-dessus sont tous du premier ordre. On a vu que l'approximation du flux engendrait des erreurs, celles-ci peuvent être quantifiées par un développement en série de Taylor. En appliquant ce développement en série de Taylor au schéma numérique centré FTCS, on peut écrire :

$$j_{i+\frac{1}{2}}^k = w_{i+\frac{1}{2}} \cdot \frac{(n_i^k + n_{i+1}^k) - c_{i+\frac{1}{2}} \cdot (n_{i+1}^k - n_i^k)}{2} \quad (\text{A2. 8})$$

et l'équation initiale devient :

$$n_i^{k+1} = n_i^k - \frac{c_{i+\frac{1}{2}}}{2} \left[n_{i+1}^k - n_{i-1}^k - c_{i+\frac{1}{2}} (n_{i+1}^k - 2n_i^k + n_{i-1}^k) \right] \quad (\text{A2. 9})$$

Ce schéma numérique est connu sous le nom de Lax-Wendroff. Il est du second ordre, et, comme le FTCS, il est centré sur l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$. Comme le montre la Figure A4., il n'est pas strictement positif, mais il ne présente pas de diffusion numérique importante. En comparant les deux schémas centrés (FTCS et Lax-Wendroff), on s'aperçoit que l'augmentation d'un ordre dans le schéma numérique diminue l'erreur due au choix de l'algorithme.

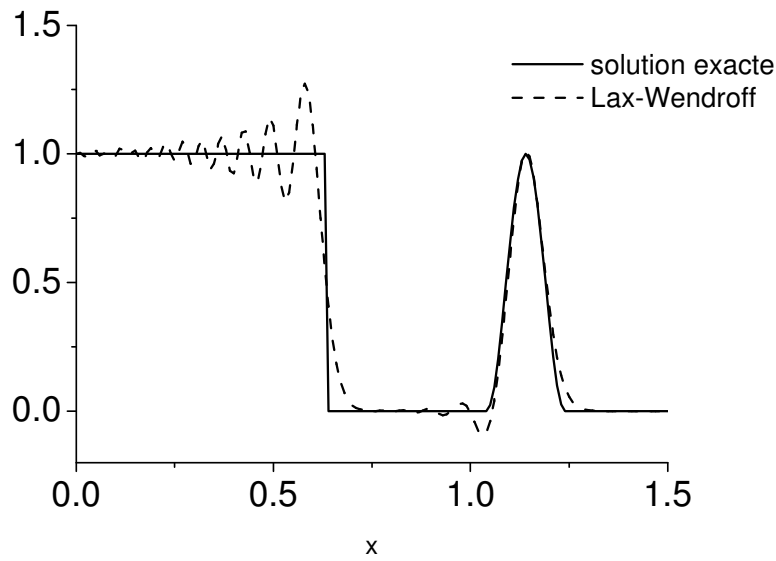


Figure A4. : Comparaison des résultats du schéma de Lax-Wendroff avec la solution exacte pour un palier et un sinus carré. Trait plein : solution analytique. Pointillés : solution numérique. ($c=0.05$).

2) Schéma décentré du second ordre

Pour un schéma du second ordre, basé sur 'upwind', la densité s'écrit :

$$n_i^{k+1} = n_i^k - c \left[n_{i+\frac{1}{2}}^k - n_{i-\frac{1}{2}}^k \right] \quad (\text{A2. 10})$$

Par simplification de la lecture, $c_{i+\frac{1}{2}} = c$.

$n_{i+\frac{1}{2}}^k$ et $n_{i-\frac{1}{2}}^k$ représentent les valeurs des densités sur les faces de l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$, et

valent :

$$n_{i+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot (n_{i+1} + n_i) - \frac{c}{2} \cdot (n_{i+1} - n_i) \quad (\text{A2. 11})$$

$$- \left(\frac{(1-c)}{4} \right) \{ [n_{i+2} - n_{i+1} - n_i + n_{i-1}] - (\text{signe } c) [n_{i+2} - 3n_{i+1} + 3n_i - n_{i-1}] \}$$

Les solutions obtenues avec le schéma décentré du second ordre sont données à la Figure A5. Contrairement au schéma 'upwind', la solution numérique n'est pas strictement positive, mais par contre, l'augmentation d'un ordre de ce type de schéma décentré permet de gagner en précision, la diffusion numérique est diminuée.

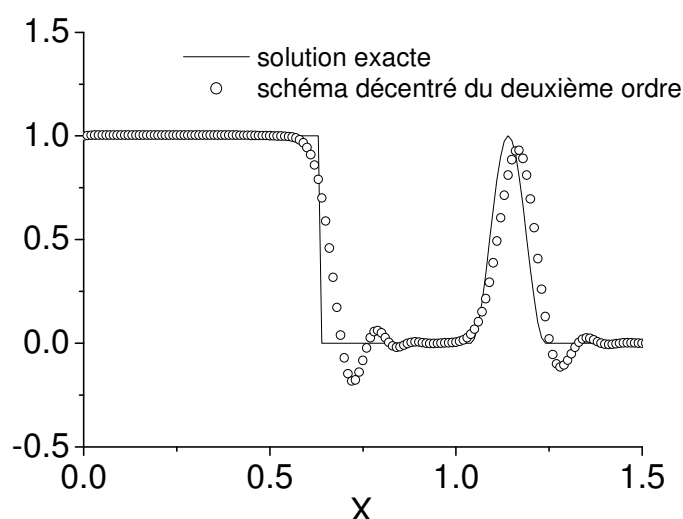


Figure A5. : Comparaison des résultats du schéma du second ordre décentré, par rapport à la solution exacte, pour un profil palier et un sinus carré. Trait plein : solution analytique, cercles : solution numérique. ($c=0.05$).

Schéma d'ordre supérieur : QUICKEST

Les résultats précédents semblent indiquer que les schémas numériques décentrés de type « upwind » sont plus performants que les schémas de type centré, puisqu'ils minimisent les oscillations, donc évitent les valeurs négatives de densité de charges. De plus, on a pu se rendre compte que l'augmentation de l'ordre d'un schéma diminue l'erreur engendrée sur les résultats. C'est pour ces raisons que nous avons choisi un schéma numérique décentré d'ordre 3, développé par Leonard [Leo1]. L'approximation du flux à l'aide de ce schéma permet d'obtenir l'équation de la densité :

$$n_i^{k+1} = n_i^k - c \left[n_{i+\frac{1}{2}}^k - n_{i-\frac{1}{2}}^k \right] \quad (\text{A2. 12})$$

avec $n_{i+\frac{1}{2}}^k$ et $n_{i-\frac{1}{2}}^k$ représentant les valeurs des densités sur les faces de l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$, et valant :

$$n_{i+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot (n_{i+1} + n_i) - \frac{c}{2} \cdot (n_{i+1} - n_i) + \left(\frac{1-c^2}{12} \right) \left[\{n_{i+2} - n_{i+1} - n_i + n_{i-1}\} - (\text{signe } c) \{n_{i+2} - 3 \cdot n_{i+1} + 3 \cdot n_i - n_{i-1}\} \right] \quad (\text{A2. 13})$$

La Figure A6. représente les résultats obtenus avec ce schéma nommé QUICKEST. On constate que les oscillations et la diffusion numérique sont plus faibles que pour tous les autres schémas. Cependant, pour des changements draconiens de la solution exacte, la condition de positivité n'est pas respectée.

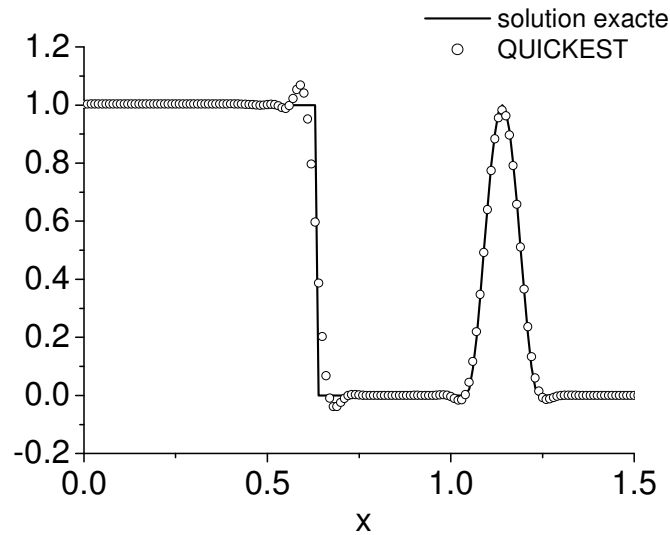


Figure A6. : Comparaison des résultats du schéma QUICKEST avec la solution exacte dans le cas d'un palier et d'un sinus carré. Trait plein : solution analytique. Cercles : solution numérique. ($c=0.05$).

ANNEXE 3 : RESOLUTION DE L'EQUATION DE POISSON

La résolution de l'équation de Poisson est assez simple par rapport à l'équation de transport. Il existe cependant plusieurs méthodes pour résoudre une équation différentielle de ce type. Nous avons choisi d'en exposer deux, la discrétisation et la méthode des éléments de frontière, qui seront comparées afin de choisir celle qui semble la plus adaptée à notre étude.

Discrétisation de l'équation de Poisson

Cette méthode de résolution d'équations différentielles utilise la division de l'épaisseur de l'échantillon en cellules de petite taille, afin de rendre compte du phénomène physique global. Nous utiliserons donc la grille de calcul spécifiée précédemment (Figure II.3.).

L'équation de poisson peut s'écrire en fonction du potentiel et de la charge uniquement :

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (\text{A3. 1})$$

où $V(x)$ est le potentiel inconnu sur chaque élément Δx_i . Deux conditions aux limites doivent être choisies, l'équation différentielle étant d'ordre deux. Nous choisirons donc $V(1)=0$, et $V(n)=V$, pour rester fidèle aux conditions expérimentales.

En intégrant sur chaque Δx_i , l'équation précédente devient :

$$\int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = - \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (\text{A3. 2})$$

Pour simplifier les équations, nous utiliserons par la suite la notation $V(x_i)=V_i$. Aucune approximation n'est faite ici, puisque le potentiel est centré en x_i . L'équation (A3. 1) devient :

$$\frac{V_{i+1} - V_i}{\Delta x_i} - \frac{V_i - V_{i-1}}{\Delta x_{i-1}} = -\frac{\rho_i}{\epsilon} h_i \quad (\text{A. 3})$$

soit, en arrangeant l'équation précédente :

$$\left[V_{i-1} \left\{ \underbrace{\frac{\epsilon}{h_i} \cdot \frac{1}{\Delta x_{i-1}}}_{V_w} \right\} - V_i \left\{ \underbrace{\frac{\epsilon}{h_i} \left(\frac{1}{\Delta x_{i+1}} + \frac{1}{\Delta x_i} \right)}_{V_c} \right\} + V_{i+1} \left\{ \underbrace{\frac{\epsilon}{h_i} \cdot \frac{1}{\Delta x_{i+1}}}_{V_e} \right\} \right] = -\rho_i \quad (\text{A3. 4})$$

La dernière équation peut être écrite sous forme de matrice pour chaque x_i :

$$\begin{pmatrix} V_{c1} & V_{e1} & 0 & \dots \\ V_{w2} & V_{c2} & V_{e2} & \dots \\ & & \dots & \\ & & & V_{wn-1} & V_{cn-1} & V_{en-1} \\ & & & 0 & V_{wn} & V_{cn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \dots \\ V_{n-1} \\ V_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \dots \\ \rho_{n-1} \\ \rho_n \end{pmatrix} \quad (A3. 5)$$

Les potentiels aux électrodes ($x=1$ et $x=n$) sont connus, tous les termes de la matrice sont calculables, et les densités de charge nette sont elles aussi connues sur chaque élément Δx_i . Il est donc possible de calculer les autres potentiels grâce à une décomposition de matrice LU [Num1].

Les valeurs du champ électrique sont calculées dans un deuxième temps pour chaque intervalle, en utilisant l'équation : $E_i = -\frac{\partial V_i}{\partial x_i} = -\frac{V_{i+1} - V_i}{\Delta x_i}$.

Il est à noter qu'ici une approximation est faite, puisque le champ électrique est centré en $x_{i+\frac{1}{2}}$, on devrait utiliser la notation $E_{i+\frac{1}{2}}$. Le champ électrique n'est pas connu au premier point de la grille, donc sur les électrodes.

L'avantage de la discrétisation de l'équation de Poisson est la facilité de mise en œuvre dans le programme. Cependant, le temps de calcul, dû au nombre de cellules utilisées, est grand. De plus, l'erreur de calcul sur le champ électrique est doublée, puisque le champ électrique est calculé en deux temps. Un autre inconvénient de cette méthode est le fait que le champ électrique est approximé aux électrodes. Le calcul du flux de particules pénétrant dans le diélectrique est directement lié à ce champ électrique (équation de Schottky), il existe donc une erreur due à cette approximation.

Méthode des éléments de frontière (Boundary Element Method)

Contrairement à la discrétisation, la BEM [Bane] permet de résoudre l'équation de Poisson en ne connaissant que les conditions aux limites. Ainsi, pour des calculs à deux ou trois dimensions, seules les valeurs du potentiel ou du champ à la surface doivent être connues. Pour notre cas unidimensionnel, on pourrait penser que cette méthode n'est pas adéquate. Nous allons cependant voir les avantages qu'elle présente.

La méthode des éléments de frontière repose sur le principe de simplification de l'équation différentielle en un jeu d'intégrales, sans faire d'approximations.

En une dimension, le problème peut être posé de la façon suivante : sur l'épaisseur du diélectrique limitée par deux points, Q et R, d'abscisses respectives 0 et L, une source de

charges d'intensité ψ est appliquée en un point ξ de l'intervalle $[0,L]$, et on ajoute un troisième point P d'abscisse x (Figure A7.). L'équation différentielle générale peut être écrite de la manière suivante :

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} + \frac{\rho(x)}{\epsilon_D} = 0 \quad (\text{A3. 6})$$

où ϵ_D représente la permittivité du diélectrique (pour ne pas la confondre avec l'épaisseur de la fonction de Dirac, que nous utiliserons par la suite).

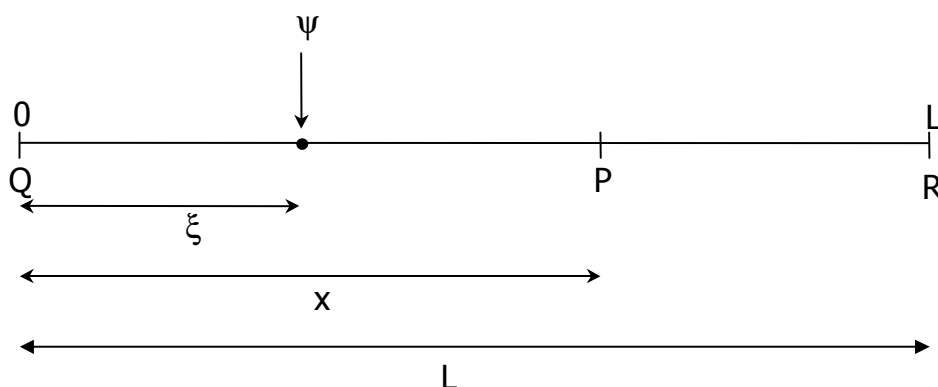


Figure A7. : Représentation schématisée de la problématique des éléments de frontière.

Afin de résoudre l'équation différentielle de Poisson, il nous faut introduire la fonction de Green G , solution de l'équation précédente :

$$\frac{\partial^2 G(x, \xi)}{\partial x^2} + \delta(x, \xi) = 0 \quad (\text{A3. 7})$$

où δ est la fonction de Dirac. L'avantage de la fonction de Dirac est qu'elle est égale à 0 en chaque point de l'intervalle excepté à proximité de l'abscisse ξ (Figure A2.). L'interprétation physique de cette équation mathématique est l'application d'une source unique de charges ψ en un point ξ de l'intervalle, la source étant nulle pour tous les autres points.

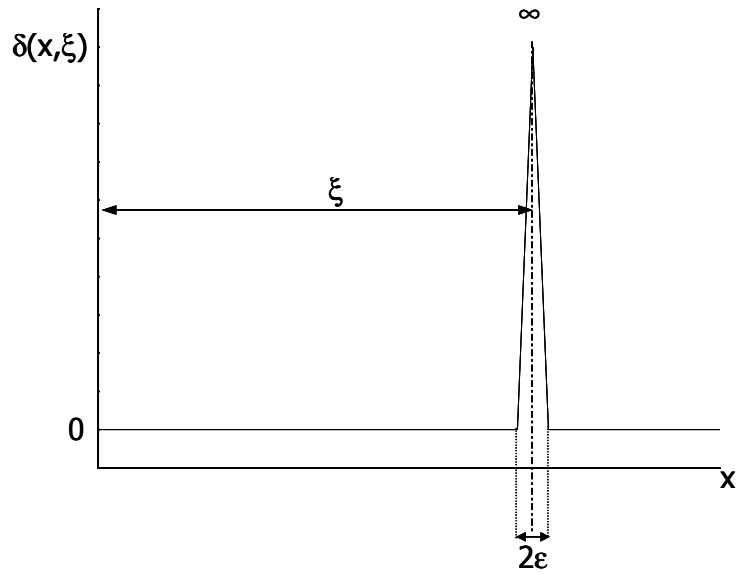


Figure A8. : Fonction de Dirac.

Les solutions de l'équation contenant la fonction de Green sont du type :

$$G(x, \xi) = 0.5(L - |x - \xi|) \quad (\text{A3. 8})$$

$$-\frac{\partial G(x, \xi)}{\partial x} = F(x, \xi) = \pm 0.5 \quad \text{le signe de } F \text{ est dépendant de } |x - \xi| \quad (\text{A3. 9})$$

Si on multiplie maintenant l'équation (A3. 6) par la fonction de Green et qu'on l'intègre par partie sur un intervalle $[0, L]$, on obtient :

$$\left[G(x, \xi) \cdot \frac{\partial V(x)}{\partial x} - V(x) \cdot \frac{\partial G(x, \xi)}{\partial x} \right]_0^L + \int_0^L V(x) \cdot \frac{\partial^2 G(x, \xi)}{\partial x^2} dx + \frac{1}{\varepsilon} \int_0^L \rho(x) \cdot G(x, \xi) dx = 0 \quad (\text{A3. 10})$$

On peut alors substituer les équations (A3. 8) et (A3. 9) dans l'équation (A3. 10):

$$V(\xi) = -G(L, \xi)E(L) + G(0, \xi)E(0) + V(L)F(L, \xi) - V(0)F(0, \xi) + \frac{1}{\varepsilon} \int_0^L \rho(x) \cdot G(x, \xi) dx \quad (\text{A3. 11})$$

En déplaçant le point source d'une limite à l'autre de l'intervalle $[0, L]$, on peut écrire pour la limite droite $\xi = L - \varepsilon$, et pour la limite gauche $\xi = 0 + \varepsilon$, ε représentant l'épaisseur de la fonction de Dirac.

En adoptant la notation matricielle, l'équation ci-dessus devient:

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} V(L - \varepsilon) \\ V(0 + \varepsilon) \end{Bmatrix} &= - \begin{bmatrix} G(L, L - \varepsilon) & -G(0, L - \varepsilon) \\ G(L, 0 + \varepsilon) & -G(0, 0 + \varepsilon) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E(L) \\ E(0) \end{Bmatrix} \\ &+ \begin{bmatrix} F(L, L - \varepsilon) & -F(0, L - \varepsilon) \\ F(0, L - \varepsilon) & -F(0, 0 + \varepsilon) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} V(L) \\ V(0) \end{Bmatrix} + \frac{1}{\varepsilon_D} \int_0^L \rho(x).G(x, L - \varepsilon)dx \\ &+ \frac{1}{\varepsilon_D} \int_0^L \rho(x).G(x, 0 + \varepsilon)dx \end{aligned} \quad (A3. 12)$$

L'épaisseur du Dirac étant infiniment petite, l'approximation $\varepsilon \rightarrow 0$ peut être faite. En remplaçant les valeurs de G et F par leurs valeurs dans l'équation (A3. 12) :

$$\begin{aligned} - \begin{bmatrix} 0.5L & 0 \\ 0 & -0.5L \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E(L) \\ E(0) \end{Bmatrix} - \begin{bmatrix} 0.5 & -0.5 \\ -0.5 & 0.5 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} V(L) \\ V(0) \end{Bmatrix} + \frac{1}{\varepsilon_D} \int_0^L \rho(x).G(x, L - \varepsilon)dx \\ + \frac{1}{\varepsilon_D} \int_0^L \rho(x).G(x, 0 + \varepsilon)dx = 0 \end{aligned} \quad (A3. 13)$$

L'utilisation de la BEM n'a pas d'intérêt si elle n'est pas appliquée à chaque élément Δx_i de la grille de discrétisation. L'équation doit donc être intégrée sur chaque intervalle $[x_i, x_{i+1}]$, et non sur la totalité de l'épaisseur du diélectrique. Il est cependant nécessaire de faire une approximation sur le dernier terme de l'équation (A3. 13), qui représente la densité nette de charges intégrée sur une cellule. Plusieurs approximations de ρ sur un intervalle $[x_i, x_{i+1}]$ ont été testées : une valeur constante, une variation linéaire ou exponentielle de la densité nette de charges sur l'intervalle $[x_i, x_{i+1}]$. Nous avons choisi de simplifier le problème en considérant la densité comme constante sur un volume de contrôle, étant donné que ceux-ci sont petits par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. L'intégration de l'équation (A3. 13) sur chaque volume de contrôle conduit à la résolution d'une équation matricielle du même type que celle obtenue précédemment (la matrice obtenue ici étant bande diagonale). La résolution de cette équation matricielle permet d'obtenir les valeurs du champ et du potentiel en chaque point de la grille de discrétisation, et ce en une seule étape de calcul. L'erreur numérique est diminuée par rapport à la discrétisation.

Le calcul est aussi coûteux en temps que la méthode précédemment exposée. Cependant, un avantage non négligeable de la BEM est de pouvoir calculer le champ électrique en n'importe quel point du diélectrique, y compris aux électrodes. Ceci est d'autant plus intéressant que la loi d'injection utilisée dans nos calculs dépend de ce champ électrique aux électrodes, et c'est de plus l'unique génération de charges. Aucune approximation n'est faite sur ce champ électrique aux électrodes, en comparaison avec la discrétisation de l'équation de Poisson. D'autres méthodes de calculs sont disponibles pour l'équation de Poisson, comme la résolution analytique de celle-ci. Cependant, le modèle devant à long

terme être développé en deux dimensions, il sera plus aisé de travailler avec la BEM, et le calcul sera allégé.

Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique

Résumé : L'enfouissement des lignes haute tension est un objectif clairement établi par la Commission Européenne. Les matières synthétiques utilisées dans les câbles électriques servant au transport ont d'ailleurs donné toute satisfaction par rapport aux techniques traditionnelles. Pourtant, les polymères utilisés comme isolant dans les câbles haute tension peuvent subir des dégradations, entraînant le vieillissement prématuré du matériau. Ce vieillissement a pour origine la charge d'espace créée dans le diélectrique, par injection ou dissociation à l'intérieur du diélectrique. Ces charges induisent des distorsions de champ telles qu'elles peuvent entraîner la rupture diélectrique du matériau. Pour palier à ce phénomène, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de transport dans les isolants polymères. Pour cela, nous avons développé un modèle numérique simple capable de rendre compte des résultats expérimentaux et d'obtenir des éléments de réponse sur les mécanismes de génération de charges et de conduction dans ces matériaux. L'approche est originale, puisque l'étude porte sur le transport de charges dans des états non stationnaires. Elle tient compte des caractéristiques microscopiques du LDPE, matériau isolant des câbles électriques, mais la modélisation est plutôt macroscopique. Cette étude allie étroitement la modélisation numérique à des mesures expérimentales. Des mesures de charge d'espace, d'électroluminescence et de courant ont permis dans un premier temps d'alimenter le modèle développé en données de base. Dans un second temps, ces mêmes expériences ont permis d'affiner les paramètres. La validation du modèle a ensuite été réalisée, en choisissant un seul jeu de paramètres. Les résultats de simulation ont été comparés à différentes mesures expérimentales, traduisant le comportement global du matériau. Différents protocoles d'application de la tension ont pour cela été utilisés, et ce pour un courant continu et alternatif.

Mots clefs : *solide diélectrique, modélisation numérique, polymère, transport, états non stationnaires, charge d'espace, électroluminescence.*

Numerical modelling of electrical transport phenomena in a polyethylene insulator under electrical stress

Abstract: Undergrounding overhead electrical lines is a define goal for the European Commission. Synthetic materials used as insulators in electric cables for the transport of electricity gave entire satisfaction as compared to the traditional techniques. However, polymers used as insulators in those high voltage cables suffer degradations, causing early aging of the material. This aging comes from the space charge created in the dielectric, due to injection or dissociation inside the bulk. Those charges induce such distortions of the field that it can cause the dielectric rupture of the material. In order to overcome this problem, it is necessary to understand the transport mechanisms in polymeric dielectrics. Thus, we developed a simple numerical model, able to reproduce the experimental results and to obtain some responses about the charge generation and conduction phenomena in polyethylene. It is an original approach, as we studied charge transport in non-stationary states. This study takes into account microscopic characteristics of the LDPE, but the modelling is macroscopic. It strongly allies numerical modelling and experiments. Space charge, electroluminescence and current measurements provide in a first step some parameters for the modelling. In a second step, they permit to adjust the parameters, in order to valid the model. A unique set of parameters has been chosen, and the results of the simulation have been compared to different experiments, traducing the global behaviour of the polyethylene. Different protocols of application of the voltage have been used to valid the model, under DC and AC.

Key words : *solid dielectric, numerical modelling, polymer, charge transport, non stationary states, space charge, electroluminescence.*