



HAL
open science

PHENOMENES AUX INTERFACES DES ISOLANTS : MESURE ET SIMULATION

Mandana Taleb

► **To cite this version:**

Mandana Taleb. PHENOMENES AUX INTERFACES DES ISOLANTS : MESURE ET SIMULATION. Energie électrique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT : . tel-00670594

HAL Id: tel-00670594

<https://theses.hal.science/tel-00670594>

Submitted on 15 Feb 2012

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III-Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Génie Electrique*

Présentée et soutenue par Mandana TALEB

Le 7 juin 2011

Titre :

**PHENOMENES AUX INTERFACES DES ISOLANTS :
MESURE ET SIMULATION**

JURY

A. BEROUAL	Professeur, ECL, Ampère, Lyon	Rapporteur
P. BIDAN	Professeur, LAPLACE, Toulouse	Examineur
A. KALLEL	Professeur, LaMaCop, Tunisie	Rapporteur
S. LE ROY	Chargée de Recherches CNRS, LAPLACE, Toulouse	Co-directrice de thèse
A. SYLVESTRE	Maître de Conférences, G2ELab, Grenoble	Examineur
G. TEYSSEDRE	Directeur de Recherches CNRS, LAPLACE, Toulouse	Directeur de Thèse

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique et télécommunications (GEET)*
Unité de recherche : *Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie - LAPLACE - UMR 5213*
Directeur(s) de Thèse : *G. TEYSSEDRE - S. LEROY*
Rapporteurs : *A. BEROUAL - A. KALLEL*

à mes parentes,

à mon mari...

Remerciements

Je tenais à remercier en premier lieu laboratoire Laplace de Toulouse de l'université Paul Sabatier (UPS) et son directeur, Christian Laurent, pour m'avoir accueilli dans le cadre de cette thèse, et particulièrement l'équipe Diélectriques Solides et Fiabilité (DSF).

Je ne peux envisager ces remerciements sans évoquer mes deux directeurs de thèse :

Gilbert Teyssedre et Séverine Leroy que je remercie pour m'avoir proposé cette thèse et pour le formidable encadrement qu'ils m'ont accordé tout au long de ce travail. Je ne peux que les remercier, non seulement pour leurs compétences scientifiques, mais aussi pour leurs qualités humaines et pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée. Je tiens particulièrement à remercier Séverine pour son encadrement de tous les instants, pour m'avoir orientée, écoutée et encouragée pendant ces 3 ans. Cette thèse a également été encadrée par Christian Laurent que je remercie pour tous ces échanges fructueux, ses conseils précieux.

Je remercie sincèrement Abderrahmane Beroual du Laboratoire AMPERE de l'Ecole Centrale de Lyon, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse. Je le remercie également pour m'avoir vivement conseillé cette thèse au cours de mon stage de master sous sa propre direction. Je remercie chaleureusement Ali Kallel pour avoir accepté d'être le rapporteur de ce travail, ainsi que Pierre Bidan pour m'avoir fait l'honneur et le plaisir présider le jury.

Je souhaite également remercier tous les membres de l'équipe DSF (Virginie Griseri, Fulbert Baudoin, Laurent Boudo, ...) avec qui j'ai pu discuter, qui sont restés disponibles et avec qui les échanges ont toujours été enrichissants. Je remercie également Benoît Schlegel pour sa collaboration et surtout pour ce fameux dépôt de métal sur mes échantillons et sans lesquelles cette thèse ne serait pas ce qu'elle est.

Je remercie bien évidemment mes collègues de bureau, Bertrand, Mohammed, Cécilien, Eddy pour leur aide, leur soutien quotidien et pour l'excellente ambiance générale partagée ensemble. Je pense aussi à toutes les personnes avec qui j'ai partagé des moments agréables au travail et ailleurs, merci à Duc, Tung, Mustapha, Sedigheh, Mireille, Michaël, Sombel, Siham et à toutes personnes que j'aurais pu oublier.

Enfin je dis un grand merci à ma chère famille en Iran, merci maman, merci papa... vous qui m'avez toujours soutenue et encouragée de loin, pour vos prières et la confiance que vous avez en moi. Je remercie profondément mon cher mari qui m'a aidé et supporté pendant ces trois années, très éprouvantes. Il a su rester calme et me soutenir. Je te remercie au fond du cœur...



Liste des Abréviations

LISTE DES ABBREVIATIONS ET SYMBOLES

AC: Courant alternatif

AT: Analyse thermique gravimétrique

BTP: Bâtiment/Travaux Publics

CST: Courants thermostimulés

DC: Courant continu

DSC: Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)

EL: Electroluminescence

Ev: Evaporation sous vide

FLIMM: Focused Laser Intensity Modulation Method

HDPE : Polyéthylène à Haute Densité

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

HT: Haute Tension

LDPE: Polyéthylène à Basse Densité

LDPE-A: Polyéthylène basse densité sans additifs

LDPE-AS: Polyéthylène basse densité contenant un anti-oxydant

LT: Luminescence thermostimulée

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MD: Interfaces Métal/Diélectrique

MEB: Microscopie à Balayage Electronique

PE: Polyéthylène

PEA: Pulsed Electro Acoustic method

PET: polyéthylène téréphtalate

PHB: Polyhydroxybutyrate

PI: Polyimide

PMMA: Poly méthacrylate de méthyle

PPX: Poly (p-xylylène)

PTFE: Poly (tetrafluoroéthylène)

Pv: Pulvérisation cathodique

PVC: Polychlorure de vinyle

THT: Très Haute Tension

UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

XLPE: Polyéthylène réticulé

χ : Affinité électronique [eV]

$\Delta\phi$: Barrière de potentiel [eV]

ϕ : Travail de sortie [eV]

ϕ_e : Hauteur de barrière pour les électrons [eV]

ϕ_h : Hauteur de barrière pour les trous [eV]

ϕ_I : Travail de sortie de l'isolant [eV]

ϕ_m : Travail de sortie du métal [eV]

γ : Coefficient de dissymétrie

E : Champ électrique [$V \cdot m^{-1}$]

E_i : Energie d'ionisation [eV]

E_c : Bande de conduction [eV]

E_F : Niveau de Fermi de l'isolant [eV]

E_{Fm} : Niveau de Fermi du métal [eV]

E_v : Bande de valence [eV]

Δ_e : Profondeur des pièges pour les électrons [eV]

Δ_f : Limite minimale pour la profondeur du piège [eV]

Δ_{f0} : Profondeur du piège dans la première cellule [eV]

Δ_h : Profondeur des pièges pour les trous [eV]

- Δ_{max} : Limite maximale pour la profondeur du piège [eV]
- ζ : Niveau du vide du métal [eV]
- μ : Mobilité [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
- A: Constante de Richardson-Dushman [$1.2 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-2} \text{K}^{-2}$]
- a: T_0/T
- d : Distance moyenne entre les pièges [m]
- h : Constante de Planck [$6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$]
- $J_c(x,t)$: Densité de courant de conduction [Am^{-2}]
- $J_d(x,t)$: Densité de courant de déplacement [Am^{-2}]
- k_B : Constante de Boltzmann [$1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$]
- L : Largeur de l'échantillon [m]
- L_r : Largeur réelle du profil [m]
- m: Masse électronique [$9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$]
- N : Densité de charges [Cm^{-3}]
- N' : Facteur pré exponentiel [$\text{J}^{-1} \text{m}^{-3}$]
- N_s : Densité des états de surface [$\text{m}^{-2} \text{eV}^{-1}$]
- $N_{t(e,h)}$: Distribution de la densité de piège pour les électrons et les trous [$\text{J}^{-1} \text{m}^{-3}$]
- n_f : Densité de charges mobiles disponible pour la conduction [Cm^{-3}]
- n_t : Densité de charges piégées [Cm^{-3}]
- P_m : Nombre de pics par unité de longueur [mm^{-1}]
- q : Charge élémentaire [$1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$]
- Q : Densité de charges totale mesurée [C.m^{-3}]
- Q_m : Densité de charge moyenne [C.m^{-3}]
- R_a : Rugosité moyenne [m]
- R_p : Pic maximum [m]
- S: Aire de l'électrode [m^2]
- S_G : Aire géométrique [m^2]

S_R : Aire réelle [m²]

T : Température [°C]

T_0 : Paramètre relatif à la forme de la fonction de distribution exponentielle [K]

T_c : Température de cristallisation [°C]

T_f : Température de fusion [°C]

T_g : Température de transition vitreuse [°C]

V : Potentiel électrique [V]

w : Vitesse de dérive [ms⁻¹]

X : Taux de cristallinité

β_{sc} : Constant Schottky [C V^{0.5}m^{0.5}]

Δ : Niveau d'énergie [eV]

ΔH_f^0 : Enthalpie massique de fusion du polymère 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique [J/g]

ΔH_f : Enthalpie massique de fusion spécifique du polymère [J/g]

Δt : Pas dans le temps [s]

$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$

ε_0 : permittivité du vide [8.8542 10⁻¹² C V⁻¹ m⁻¹]

ε_r : permittivité relative de l'isolant

μ_3 : Troisième moment centré

v : Fréquence de sauts [s⁻¹]

ρ : Densité nette de charge d'espace [C.m⁻³]

ρ_{anode} : Densité volumique de charges sur l'anode [C.m⁻³]

$\rho_{cathode}$: Densité volumique de charges sur la cathode [C.m⁻³]

σ : Largeur des Gaussiennes [m]

TABLE DES MATIERES

Table des matières

Introduction générale.....	1-22
1 Etat de l'art	1-31
1.1 Introduction	1-31
1.1.1 Polymères dans l'isolation des câbles Haute Tension.....	1-32
1.1.2 Objectif de la thèse	1-35
1.2 Physique du polymère	1-36
1.2.1 Définition d'un polymère	1-36
1.2.2 Structure chimique et physique d'un polymère.....	1-36
1.3 Charge d'espace	1-38
1.3.1 Définition	1-38
1.3.2 Origine.....	1-38
1.3.3 Théorie des bandes	1-39
1.3.4 Piégeage dans le diélectrique	1-40
1.4 Phénomènes d'interface	1-41
1.4.1 Type de contacts métal-polymère	1-41
1.4.2 Impact de la nature des électrodes.....	1-45
1.4.3 Etats de surface.....	1-46
1.4.4 Rugosité.....	1-48
1.5 Modèles théoriques de génération de charges.....	1-50
1.5.1 Mécanismes élémentaires de transport électronique	1-50
1.5.2 Modèles élaborés	1-54
2 Approche expérimentale.....	2-63
2.1 Matériaux d'étude	2-63
2.1.1 Mise en œuvre des échantillons	2-63
2.1.2 Mise en œuvre des échantillons rugueux	2-65
2.2 Méthodes de métallisation.....	2-69
2.2.1 Pulvérisation d'Or.....	2-69
2.2.2 Evaporation sous vide	2-71
2.3 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	2-72
2.4 Mesures de charge d'espace	2-74
2.4.1 Principe de la méthode PEA.....	2-74

2.5	Mesures d'Electroluminescence.....	2-75
2.5.1	Principe de la mesure	2-75
2.5.2	Dispositif expérimental	2-76
2.6	Profilométrie.....	2-77
2.7	Conclusion.....	2-78
3	Impact des matériaux d'interface sur la formation de charges d'espace	3-83
3.1	Protocoles expérimentaux	3-83
3.2	Etude préliminaire	3-84
3.2.1	Influence de la métallisation sur la formation de la charge d'espace.....	3-84
3.2.2	Influence des électrodes de la cellule PEA	3-88
3.2.3	Effet du champ électrique et de la température sur la charge d'espace	3-91
3.3	Choix de la nature du polymère	3-93
3.4	Choix de la méthode de métallisation	3-96
3.4.1	Contact direct électrode en métal/isolant	3-96
3.4.2	Evaporation du métal sous vide	3-97
3.5	Profils de charge d'espace pour différents métaux d'électrodes	3-98
3.6	Mesures de courant de conduction et d'électroluminescence	3-103
3.6.1	Protocoles expérimentaux	3-103
3.6.2	Impact de l'atmosphère.....	3-104
3.6.3	Impact de la nature des électrodes.....	3-106
3.7	Conclusion.....	3-115
4	Caractérisation et modélisation de la rugosité de surface	4-122
4.1	Rugosité.....	4-122
4.1.1	Mesure de rugosité	4-123
4.1.2	Effet de la métallisation sur la rugosité des échantillons	4-124
4.1.3	Développement d'un modèle numérique de rugosité de surface	4-127
4.1.4	Introduction-outil numérique	4-129
4.1.5	Modèle de rugosité de surface.....	4-129
4.2	Impact de la rugosité sur les mesures.....	4-146
4.2.1	Profils de charge d'espace.....	4-146
4.2.2	Mesures de courant de conduction.....	4-146
4.3	Conclusion.....	4-147

5 Proposition d'un nouveau modèle d'interface.....	5-154
5.1 Modèle et résolution numérique.....	5-154
5.1.1 Description du modèle physique	5-155
5.1.2 Description du modèle mathématique.....	5-160
5.2 Interface graphique.....	5-168
5.3 Criticité des paramètres sur la densité de charges et la mobilité.....	5-169
5.3.1 Influence de T_0	5-170
5.3.2 Influence de la source constante de charges (Q_{inj}).....	5-170
5.3.3 Influence de N'	5-171
5.3.4 Influence de Δ_m	5-172
5.4 Influence de la température et du champ électrique.....	5-173
5.5 Résultats en mode unipolaire	5-174
5.5.1 Injection de charges.....	5-174
5.5.2 Comparaison de notre modèle avec l'injection de Schottky	5-176
5.5.3 Extraction de charges	5-178
5.6 Résultats en modèle bipolaire	5-180
Conclusion générale.....	5-187
Références bibliographiques.....	5-193
Annexes.....	5-209

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les diélectriques organiques sont de plus en plus utilisés dans les systèmes allant du composant de microélectronique aux systèmes haute tension en passant par l'électronique de puissance et les machines électriques. Ces diélectriques sont en contact avec différents composants: avec les semi-conducteurs dans les câbles haute tension, avec d'autres diélectriques dans les systèmes multicouches, avec différents métaux, ...etc. Ainsi, ces interfaces sont incontournables dans les systèmes électriques et elles constituent un point faible dans le sens où elles représentent un des moyens par lesquels des charges sont générées dans l'isolant, à long terme, notamment lorsqu'ils doivent résister à de forts gradients de tension de l'ordre de quelques kV/mm.

Ces charges internes, dites d'espace, peuvent conduire à la rupture diélectrique de l'isolant. Si des études antérieures ont montré que ces interfaces jouent un rôle clé dans la génération de charges, les mécanismes associés restent relativement mal maîtrisés et aucune loi théorique d'injection de charges, par exemple la loi d'injection Schottky, ne permet actuellement de traduire ce qui est observé expérimentalement. Une meilleure compréhension des mécanismes d'interface métal/isolant est alors nécessaire afin de pouvoir garantir la fiabilité de ces composants, de dimensionner des isolants et de développer des modèles alternatifs pour l'injection de charges.

Les imperfections de la surface d'un contact métal/isolant sont considérées comme une source du désordre énergétique supplémentaire. Ces imperfections peuvent avoir différentes origines physiques et chimiques, comme l'interruption de la structure périodique du polymère, la présence d'impuretés, l'oxydation et le polissage... Ces imperfections créent des états de surface localisés à l'interface métal/isolant. Ces états sont distribués dans la bande interdite de l'isolant et créent des pièges plus profonds que ceux du volume et sont susceptibles d'avoir un impact non négligeable sur l'injection et l'extraction de charges.

Depuis quelques années, l'équipe DSF du laboratoire LAPLACE développe une approche modélisation 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 les isolants. Nous avons actuellement à disposition une base de données expérimentale assez volumineuse qui sert à la validation des modèles physiques. Dans ce cadre nous avons amorcé une activité de modélisation des phénomènes d'injection et de transport de charges dans les diélectriques en accord avec les modèles existants. L'isolant choisi pour nos études est le polyéthylène basse densité (LDPE), utilisé pour les isolants des câbles électriques.

L'étude expérimentale et la modélisation numérique bipolaire unidimensionnelle du processus d'injection de charges à partir d'une interface métal/isolant dans des polymères sous champ électrique constituent donc le principal intérêt de notre présent travail. L'originalité de cette étude réside dans la volonté d'obtenir un modèle unique capable de reproduire les états localisés à l'interface métal/isolant.

L'exposé des travaux qui suivent se déroule de la manière suivante :

Le premier chapitre rappelle les principaux mécanismes d'injection et de transport de charges dans les isolants solides. Nous détaillons dans ce chapitre, les différents phénomènes d'interface, tels que les états de surface et la rugosité....Nous présentons, par la suite, les différentes approches de modélisation couplant injection et transport en volume ainsi que les modèles tenant compte des états de surface mis au point à ce jour par les équipes de recherche actives dans ce domaine.

Le second chapitre sera focalisé sur l'approche expérimentale, les matériaux d'étude et la procédure de mise en œuvre des échantillons. Nous décrirons les dispositifs expérimentaux dont nous disposons pour les mesures électriques et thermiques et qui ont servi pour notre étude. Ces mesures sont principalement les mesures de charge d'espace, de courant de conduction, d'électroluminescence, d'analyse enthalpique différentielle. Nous développons également les contraintes liées à ces techniques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'impact des matériaux d'interface sur la formation de la charge d'espace dans les isolants. Deux protocoles expérimentaux ont été adoptés. Dans un premier temps, une étude préliminaire de l'influence de la polarité, de la métallisation, du champ électrique et de la température va être présentée, ensuite nous évoquerons les raisons du choix du matériau d'étude et la méthode de métallisation. Dans un second temps, la distribution spatio-temporelle des charges d'espace et du courant extérieur ont été enregistrés sous différents niveaux de champ, en polarisation et dépolarisation pour différents métaux d'électrodes.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'effet de la rugosité de surface sur la formation de charges d'espace. Nous avons été amenés à caractériser la rugosité des échantillons. Nous expliquons ensuite à l'aide de simulations numériques le mécanisme qui lie la perturbation électrostatique à la rugosité des interfaces. Nous proposons dans ce chapitre, un modèle numérique de la rugosité de surface basé sur les mesures expérimentales. Enfin, nous comparons les résultats de ce modèle avec les caractéristiques de courants externes expérimentaux sur des échantillons comportant des interfaces de rugosités différentes.

Le cinquième chapitre est axé sur le modèle proposé pour l'injection de charges et nous justifierons les hypothèses que nous avons choisies pour décrire l'injection de charges avec une description originale des interfaces métal/diélectrique en termes de modélisation. Une analyse de sensibilité des paramètres de l'interface sera ensuite présentée afin de voir leur impact sur les résultats numériques. Ce chapitre se termine en présentant les résultats de simulation pour le modèle unipolaire et bipolaire pour certains phénomènes originaux que nous rencontrons fréquemment dans les mesures.

Un bilan global viendra clôturer ce manuscrit. Nous proposerons des perspectives afin de compléter la compréhension des phénomènes aux interfaces métal/isolant.

CHAPITRE 1
ETAT DE L'ART

1	Etat de l'art	1-31
1.1	Introduction	1-31
1.1.1	Polymères dans l'isolation des câbles Haute Tension.....	1-32
1.1.2	Objectif de la thèse	1-35
1.2	Physique du polymère	1-36
1.2.1	Définition d'un polymère	1-36
1.2.2	Structure chimique et physique d'un polymère.....	1-36
1.3	Charge d'espace	1-38
1.3.1	Définition	1-38
1.3.2	Origine.....	1-38
1.3.3	Théorie des bandes	1-39
1.3.4	Piégeage dans le diélectrique	1-40
1.4	Phénomènes d'interface	1-41
1.4.1	Type de contacts métal-polymère	1-41
1.4.2	Impact de la nature des électrodes.....	1-45
1.4.3	Etats de surface.....	1-46
1.4.4	Rugosité.....	1-48
1.5	Modèles théoriques de génération de charges.....	1-50
1.5.1	Mécanismes élémentaires de transport électronique.....	1-50
1.5.2	Modèles élaborés.....	1-54

Chapitre 1

1 Etat de l'art

Notre contribution concerne la compréhension des phénomènes de génération de charges au sein de matériaux isolants, et en particulier la description physique de l'injection aux interfaces métal/isolant. Même si les problématiques que nous abordons s'adressent principalement aux systèmes d'isolation électrique, comportant des matériaux organiques en particulier, les phénomènes en jeu se retrouvent dans tous les dispositifs associant électrodes et matériau isolant, voire semi-conducteur, allant des composants de la microélectronique aux éléments de stockage d'énergie électrique et aux isolations des systèmes du génie électrique. Dans ce qui suit, nous résumons les éléments contextuels de ce travail qui nous paraissent essentiels, en les considérant tout d'abord sous l'angle des matériaux considérés.

1.1 Introduction

Les bio-polymères tels que l'amidon ou le latex de l'hévéa existent depuis la nuit des temps, mais le terme polymère n'a été introduit dans l'industrie qu'en 1832. Bien que leur utilisation industrielle soit relativement récente, les polymères ont très vite trouvé leur place et ont envahi notre vie quotidienne. Il est maintenant difficile de trouver un aspect de notre vie qui ne soit pas affecté par les polymères. Au cours des cinquante dernières années, les outils de synthèse des polymères se sont développés et l'industrie des plastiques est devenue l'une des industries à plus forte croissance dans le monde. De nos jours, la production totale de polymère s'élève à quelques centaines de millions de tonnes par an.

L'utilisation des matériaux polymères nous offre de grands avantages. Par exemple dans le cas d'un câble haute tension, ils sont moins polluants et plus économiques par rapport aux papiers imprégnés et surtout leur principal avantage est leur facilité de production. Selon leur origine, les polymères peuvent être divisés en trois groupes principaux; les polymères *naturels* (protéines, lignine, caoutchouc), les polymères *artificiels* (les matières premières existent dans la nature : cellulose), les polymères *synthétiques* (l'unité de base n'existe pas dans la nature : polyéthylène).

Les polymères synthétiques sont majoritairement issus de la pétrochimie, le premier polymère synthétique (Phénol-formaldéhyde) a été commercialisé en 1909 sous la marque Bakélite [Utra 02], tandis que la première matière thermoplastique (polystyrène) l'a été six ans plus tard. Depuis, leur production mondiale annuelle est en constante progression (258 millions de tonnes en 2010) [Rosa 06].

Les matériaux polymères, quelle que soit leur origine, occupent des secteurs de plus en plus variés dans l'industrie. Nous pouvons citer pour exemple : le bâtiment/travaux publics (**BTP**), le textile, l'ameublement, l'électroménager, les équipements sportifs, l'emballage alimentaire, le transport, l'agriculture et l'industrie électrique et électronique. Certains secteurs comme celui de l'industrie de l'emballage (38%), le BTP (23%), l'industrie du textile (20%), le transport (13%) et l'industrie des loisirs (4%) en font une utilisation importante (cf. Figure 1-1) [Ehre 00].

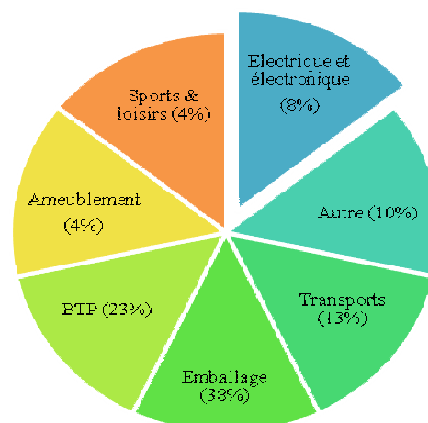


Figure 1-1: Principaux domaines d'application des matières polymères [Ehre 00].

L'industrie électrique et électronique est parmi les plus importants consommateurs des polymères *synthétiques* avec 8% de la consommation mondiale annuelle. Dans ce secteur, les polymères sont largement utilisés en raison de leurs propriétés thermiques et diélectriques spécifiques, de la flexibilité de leur mise en œuvre et de leur faible coût. Le champ d'application des polymères est étendu : électronique et microélectronique (cellules photovoltaïques, écrans à cristaux liquides, diodes électroluminescentes organiques), télécommunications (fibre optique) et surtout stockage d'énergie électrique (condensateurs) et isolation des systèmes électriques (câbles, transformateurs...).

1.1.1 Polymères dans l'isolation des câbles Haute Tension

Pour l'isolation de câbles, les matériaux utilisés sont en général : les papiers imprégnés, le PVC, le caoutchouc vulcanisé et le **polyéthylène (PE)**. Les caoutchoucs vulcanisés sont utilisés pour les câblages domestiques et industriels de faible puissance. Le PVC est inerte à l'oxygène et à l'humidité. Si les conditions de fonctionnement sont telles que le taux de ces éléments soit élevé, l'utilisation du PVC offre un avantage certain.

Le polyéthylène est généralement utilisé dans les câbles haute tension pour la transmission d'énergie **AC** (courant alternatif) ou **DC** (courant continu). Les principaux avantages d'utilisation du polyéthylène sont ses propriétés électriques comme un champ de rupture élevé, une perte diélectrique faible et une très faible conductivité électrique.

Nous pouvons citer trois différents types du polyéthylène fréquemment utilisés dans le domaine du génie électrique:

- Le polyéthylène à basse densité (**LDPE**) possède un plus grand nombre de ramifications que le HDPE, ce qui produit une structure moléculaire moins compacte et un taux de cristallinité moindre.
- Le polyéthylène à haute densité (**HDPE**) possède peu de ramifications, ce que le rend plus rigide et moins perméable que le LDPE.
- Le polyéthylène réticulé (**XLPE**) est une forme de polyéthylène basse densité dans lequel les chaînes moléculaires individuelles sont liées les unes aux autres pour former un polymère en réseau avec toutefois des réseaux beaucoup moins denses que dans le cas des résines époxydes par exemple. Par rapport au LDPE, ce sont principalement les propriétés thermomécaniques qui sont améliorées. Le matériau est plus complexe, chimiquement et structurellement que le LDPE.

Les matériaux les plus couramment utilisés sont le polyéthylène, haute et basse densité, mais surtout sous sa forme réticulée. La structure d'un câble très haute tension (**THT**) 400 kV pour les réseaux souterrains est présentée sur la Figure1-2. L'âme centrale est en aluminium, elle est entourée d'un polymère ayant une forte proportion de carbone graphitique (semi-conducteur) ce qui donne une conductivité électrique très inférieure à celle du conducteur métallique ($\sigma_{Al} = 3.7 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) et évidemment très supérieure à celle de l'isolant ($\sigma_{HDPE} = 1 \times 10^{-18} \text{ S.m}^{-1}$). La partie isolante est généralement en polyéthylène réticulé (XLPE), obtenue en créant des liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires de PE dans le but d'améliorer les caractéristiques thermiques et mécaniques du polyéthylène. Cette partie isolante se situe donc entre deux couches d'écran semi-conducteur.

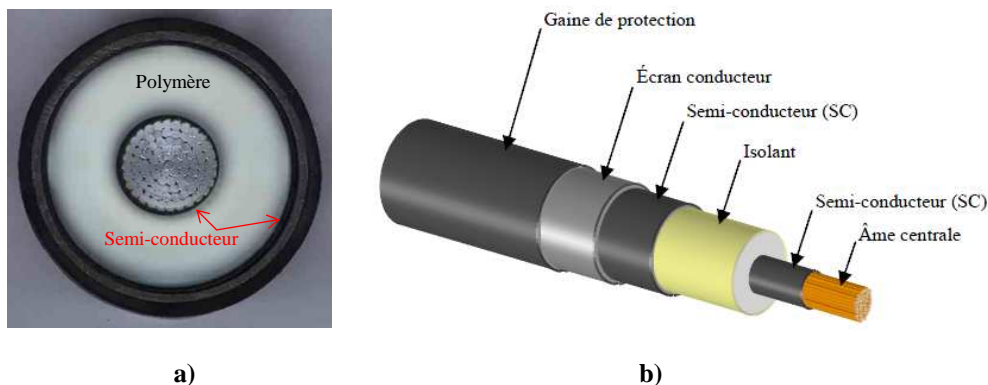


Figure1-2 : Structure d'un câble THT 400 kV (Diamètre = 13 cm) pour les réseaux souterrains. a) section et b) vue déployée.

Il existe depuis peu une réelle pression pour l'enfouissement des câbles haute tension, tant pour des problèmes esthétiques et sanitaires que pour la diminution des coûts de maintenance. Cependant, l'enfouissement des câbles demande un investissement lourd, et il est donc nécessaire de connaître la durée de vie du câble haute tension [Warn 05].

L'inconvénient de l'utilisation de matériaux synthétiques tels que le polyéthylène dans l'isolation des câbles haute tension est leur capacité à stocker des charges électriques (appelées *charges d'espace*) lorsqu'ils sont soumis à de fortes contraintes (champ électrique élevé, irradiations, efforts et frottements mécaniques importants, variations de température). Il semble aujourd'hui de plus en plus probable que les problèmes de baisse de performances et de rupture des isolants soient liés à la présence et à l'accumulation de la charge d'espace en volume et en surface du diélectrique. Cette présence peut donc nuire à la fiabilité des systèmes dans lesquels ils sont utilisés, et ce quelle que soit l'échelle des dispositifs. Ces effets néfastes peuvent être vus sous deux aspects:

- La présence de charges conduisant au vieillissement à travers la relaxation d'énergie cinétique et potentielle; ces phénomènes peuvent se manifester pour des champs électriques nettement inférieurs au champ de rupture propre au matériau. Cette baisse de performance est attribuée principalement au vieillissement électrique des diélectriques, terminologie générique qui regroupe l'ensemble des mécanismes par lesquels les caractéristiques de ces matériaux évoluent au cours du temps.
- L'accumulation de la charge d'espace provoque la distorsion du champ électrique interne qui peut excéder le champ de design du matériau dans le cas des câbles. Pour les câbles AC, nous n'avons pas de problème d'accumulation de charges d'espace mais pour les câbles DC, ce problème est largement rencontré et conduit à la distorsion du champ électrique interne qui peut entraîner la rupture diélectrique du matériau.

De nombreuses études ont été menées afin de comprendre le comportement des charges dans les diélectriques sous contrainte électrique [Fukn 04], [Kane 06] et en particulier sur le polyéthylène [Mura 79], [Mizu 200], [Chen 08] et [Huss 08] mais peu de recherches portent sur la génération de ces charges aux interfaces. Or quel que soit le domaine d'application (génie électrique, électronique de puissance, microélectronique), il existe toujours des contacts métal/isolant, semi-conducteur/isolant ou même isolant/isolant.

Des études antérieures, expérimentales et de simulation [Leroy 04], [Mizu 05] et [Chen 06], ont montré l'importance des interfaces dans la génération de charges à l'intérieur du diélectrique. Il est maintenant bien établi que la formation de charge d'espace dépend, non seulement des caractéristiques propres des matériaux, mais aussi des phénomènes d'interface. Cependant, s'agissant d'isolants, les mécanismes physiques de génération de ces charges sont très mal compris contrairement aux semi-conducteurs (organiques ou inorganiques).

1.1.2 Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse est de comprendre les phénomènes d'injection pour une interface métal/diélectrique organique dans le but de modéliser cette interface de manière macroscopique en fonction de la complexité des phénomènes. En effet, les lois empiriques de type Schottky ou Fowler-Nordheim [Mizu 86], [Leroy 04], [Tal 08] et [Tal 09] ne peuvent s'appliquer en utilisant les barrières d'injection théoriques. La Figure 1-3 donne à titre d'exemple la densité de courant d'injection de type Schottky en fonction du champ électrique appliqué pour les électrons dans le cas d'un contact or/polyéthylène. La densité de courant d'électrons a été calculée avec une barrière d'injection théorique de l'ordre de 6 eV. La densité de courant Schottky est très sensible à la valeur de la barrière d'injection, et ne correspond pas aux mesures expérimentales (les valeurs théoriques sont très faibles). Jusqu'à présent, les modèles développés [Leroy 04], [Bouf 06], [Fuk 94] et [Kane 99] ont largement sous-évalué la barrière d'injection de charges du métal vers le diélectrique (environ 1,2 eV pour l'or), argumentant sur la structure particulière de l'interface non prise en compte par la valeur théorique de la barrière de potentiel. C'est cette structure microscopique spécifique de l'interface, i.e. une densité d'états plus grande avec des pièges plus profonds dans la bande interdite, que nous voulons prendre en compte dans notre description de la génération de charges aux interfaces.

Le rôle du métal d'interface ainsi que la rugosité de l'interface sont des phénomènes qui sont non négligeables et que nous voulons aussi évaluer. Ce travail est basé sur une approche duale modélisation et expérience. Dans ce but, des mesures doivent être mises en place afin d'avoir accès à des informations concernant l'injection pouvant nourrir le modèle. Ces mesures, disponibles au laboratoire sont des mesures de charges d'espace, de courant de conduction, et de luminescence.

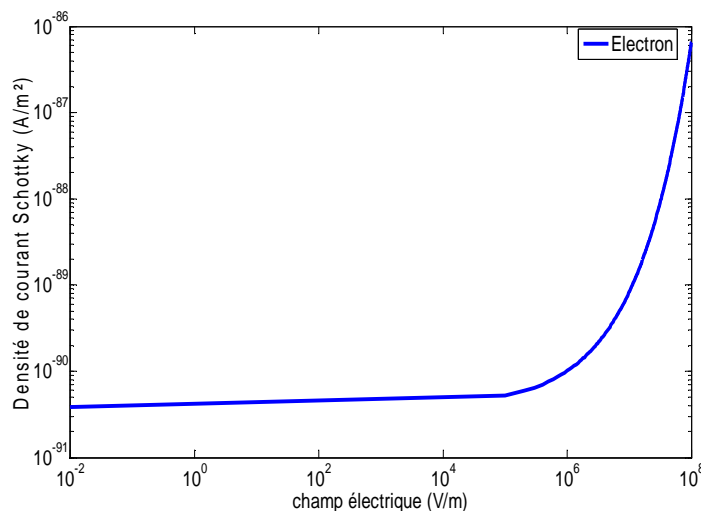


Figure 1-3: Densité de courant Schottky en fonction du champ appliqué pour les électrons pour un contact or/polyéthylène, $\phi_e=6$ eV, $T=25^\circ\text{C}$.

1.2 Physique du polymère

1.2.1 Définition d'un polymère

Le polymère, du mot grec *polumerēs* (**Poly** : préfixe qui marque plusieurs éléments du type de suffixe qui suit + **mère** : suffixe qui définit un composé chimique), est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées *macromolécules*. Une macromolécule est un enchainement linéaire de motifs structuraux identiques, *monomères* qui sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes (cf. Figure1-4). Les macromolécules sont connectées les unes aux autres par des liaisons faibles de type Van der Waals.

La structure et les propriétés finales du matériau dépendent de la nature des atomes constitutifs, de l'agencement des unités monomères et de l'organisation des chaînes dans l'espace. Lors de la mise en œuvre du polymère, des additifs sont ajoutés pour conférer au matériau des propriétés spécifiques : thermique, mécanique, etc. Ces derniers jouent un rôle important sur le comportement du polymère vis-à-vis des différentes contraintes.

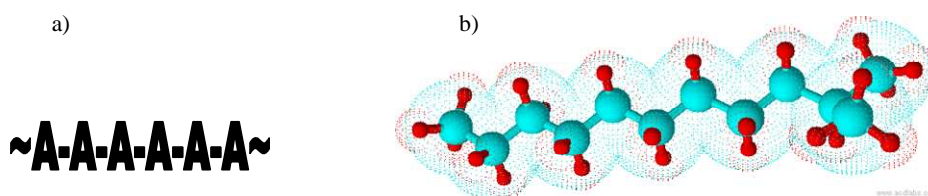


Figure1-4 : a) macromolécule (A)_n composée des monomères A, b) structure chimique d'une chaîne polyéthylène avec des monomères de C₂H₄.

1.2.2 Structure chimique et physique d'un polymère

Les additifs incorporés pour améliorer les propriétés de fonctionnement des polymères sont notamment :

- des agents de réticulation, qui donnent une meilleure performance mécanique et thermique; ces agents relient les chaînes de polymère par des pontages chimiques pour former des réseaux macromoléculaires géants.
- des agents antioxydants, qui peuvent être ajoutés lors de la fabrication des polymères pour augmenter leur résistance à l'oxydation.

La structure physique de certains polymères, dits semi-cristallins, est constituée de deux phases : cristalline et amorphe. Les chaînes du polymère sont ordonnées dans la partie cristalline, contrairement à la partie amorphe, où il n'existe pas d'arrangement à longue distance. Un exemple d'arrangement de zones amorphes/cristallines est représenté sur la Figure 1-5. Plus le taux de cristallinité est grand, plus l'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres est régulier. La structure physique se forme au moment de la fabrication du polymère, qui peut être différente selon les conditions de fabrication : température, pression,

étirement [Yaha 80]. A titre d'exemple, le polyéthylène est semi-cristallin et le polystyrène atactique est complètement amorphe.

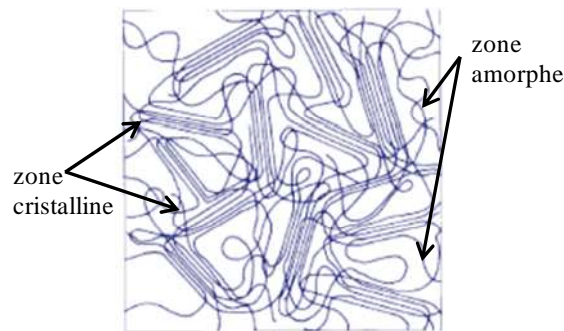


Figure 1-5 : Structure d'un polymère semi-cristallin.

Il existe différentes techniques pour étudier les transitions thermiques d'un polymère : l'analyse thermique gravimétrique (AT) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, l'explication de cette méthode sera détaillée dans le chapitre suivant). Ces techniques permettent de connaître le taux de cristallinité d'un polymère et les changements qui interviennent en le chauffant.

La température de transition vitreuse et la température de fusion constituent d'importants paramètres relatifs aux polymères utilisés dans l'industrie. Elles déterminent des limites supérieures d'utilisation pour de nombreuses applications. A la *température de fusion* (T_f), les cristaux du polymère commencent à s'écrouler et les macromolécules perdent leur arrangement ordonné. La *température de cristallisation* (T_c), observée en refroidissant le polymère après l'avoir préalablement chauffé, est la température à laquelle les molécules s'arrangent pour former des zones cristallines. La Figure 1-6 représente un thermogramme DSC obtenu à partir d'un échantillon de PE subissant une montée puis une descente en température. Lors de la montée en température, nous observons un pic endothermique (109°C), correspondant à la température de fusion du PE. Le pic exothermique observé lors du refroidissement (92°C) correspond à la recristallisation.

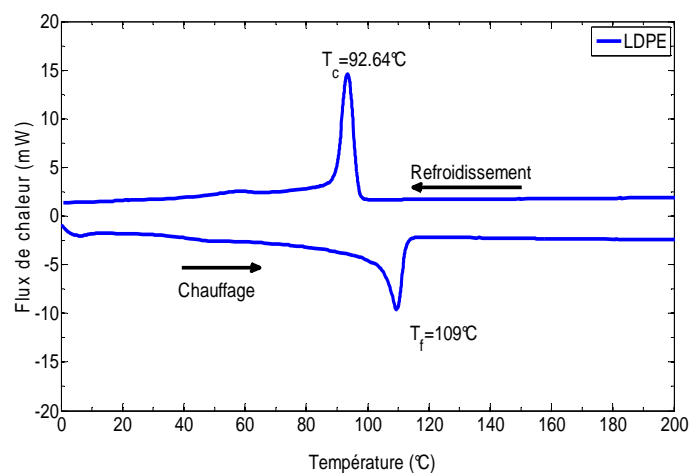


Figure 1-6 : Exemple de thermogramme représentant différentes transitions de structure pour un échantillon de PE.

1.3 Charge d'espace

1.3.1 Définition

Lorsqu'un diélectrique est soumis à des contraintes électrique, thermique ou mécanique, nous pouvons observer dans certaines régions du matériau un excès de charges électriques que nous appelons charges d'espace. La charge d'espace est un facteur majeur dans le comportement diélectrique des isolants (la fiabilité à haute tension, le facteur de dissipation diélectrique en fonction de la température et la fréquence). Le rôle de la charge d'espace dans le vieillissement diélectrique des isolants fait l'objet d'études approfondies depuis plus de soixante dix ans [Von 37], [Diss 92] et [Diss 95].

1.3.2 Origine

Dans ce chapitre, nous traitons des mécanismes physiques de base qui s'appliquent à la formation de la charge d'espace dans le diélectrique. La charge d'espace a différentes origines (Figure 1-7):

- La génération de charges dans le diélectrique : polarisation des dipôles (a), porteurs ioniques intrinsèques ou extrinsèques (b), électro-dissociation d'espèces neutres (c).
- La génération de charges aux interfaces : injection de trous à l'anode (d) et d'électrons à la cathode (e), états de surface (f), réactions chimiques (g) [Laur 99].

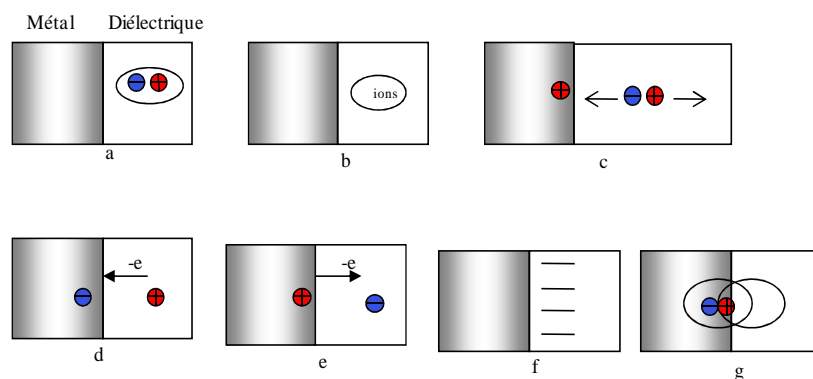


Figure 1-7 : Schéma récapitulatif des situations possibles pour la génération de charges. a) dipôles, b) porteurs ioniques, c) électro dissociation d'espèces neutres, d) injection de trous, e) injection d'électrons, f) états de surface, g) réaction chimique.

Les porteurs de charges 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. Mis à part les dipôles, la charge d'espace, intrinsèque ou extrinsèque, peut se déplacer dans le diélectrique. Le déplacement de charges provoque des accumulations de charges et l'intensification locale du champ qui peuvent être périlleuses pour les matériaux et les équipements. La Figure 1-8 montre la formation de charges d'espace dans un diélectrique

soumis à une contrainte électrique en raison de trois processus différents: a) la polarisation des dipôles électriques sous l'effet du champ électrique, b) la migration des porteurs ioniques pour former des hétérocharges aux électrodes, c) l'injection de charges aux interfaces qui conduit à la formation d'homocharges dans le diélectrique.

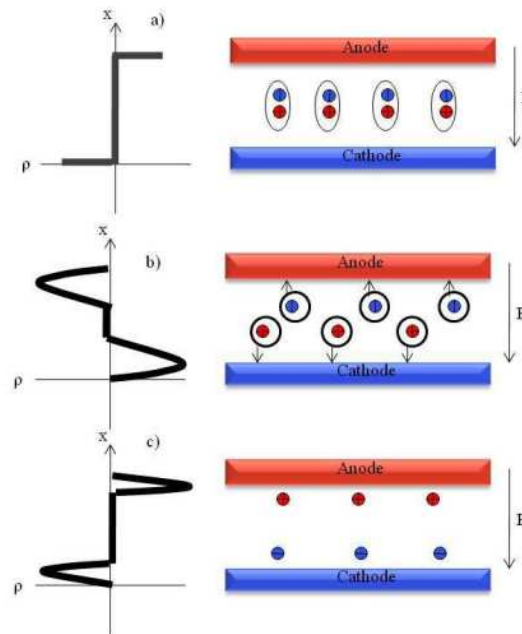


Figure 1-8 : Profils de densité de charge d'espace (ρ) dans l'isolant pour un champ électrique appliqué dans le cas a) de la polarisation des dipôles, b) de la migration des porteurs ioniques, c) de l'injection de charges aux interfaces.

1.3.3 Théorie des bandes

La théorie des bandes a initialement été élaborée pour les matériaux semi-conducteurs puis étendue au cas des isolants. Celle-ci stipule que lorsque des atomes ou des molécules s'assemblent pour former un solide, les niveaux d'énergie discrets s'élargissent et forment des bandes. La bande la plus élevée occupée par les électrons, E_v , est appelée bande de valence (HOMO), et la première bande non occupée, E_c , est appelée bande de conduction (LUMO, cf. Figure 1-9.a) [Diss 92], où :

- χ (Affinité électronique) : énergie nécessaire pour amener un électron du bas de la bande de conduction au niveau du vide.
- E_F (Niveau de Fermi) : niveau de référence appelé également potentiel électrochimique.
- ϕ (Travail de sortie) : énergie minimum pour amener un électron du niveau de Fermi d'un matériau dans le vide.
- E_i (Energie d'ionisation) : énergie nécessaire pour amener un électron de la bande de valence au niveau du vide.

- Niveau du vide : correspond à l'énergie potentielle d'un électron à un point où la force d'attraction entre les électrons et la surface du matériau est négligeable, autrement dit, il correspond à l'énergie d'un électron entièrement sorti du matériau.

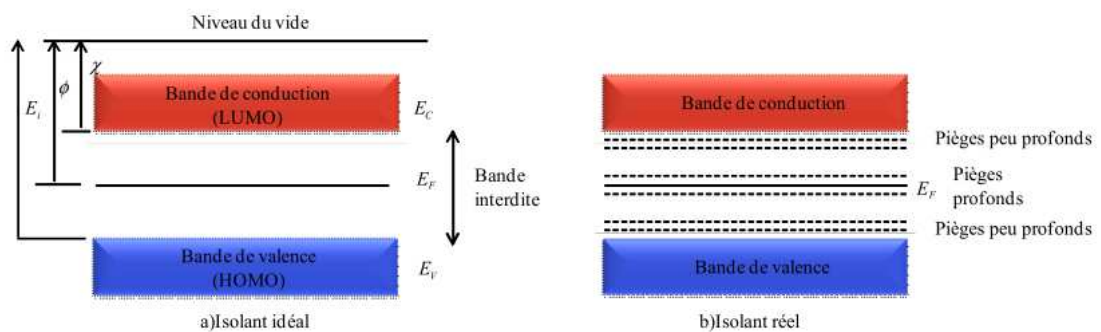


Figure 1-9 : a) Diagramme de bandes d'un isolant idéal b) d'un isolant réel.

Les propriétés électroniques et optiques d'un matériau découlent de sa structure de bandes. Dans le cas des diélectriques, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par la bande interdite ou gap, qui est de l'ordre de 8.8eV pour le polyéthylène [Hoff 91]. Même à température ambiante, quasiment aucun électron ne peut passer de la bande de valence à la bande de conduction.

1.3.4 Piégeage dans le diélectrique

Dans la bande interdite, en théorie, aucun état d'énergie n'est disponible. En réalité, il existe des défauts de structure dans les polymères dus par exemple à la présence d'impuretés : additifs, agents de réticulation, antioxydant...etc. Ces défauts de structure se traduisent par des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite (Figure 1-9.b), qui peuvent piéger des charges dans le polymère. Ces états d'énergie sont considérés comme des pièges à trous lorsqu'ils sont au-dessus de la bande de valence, et des pièges à électrons lorsqu'ils se situent juste en dessous de la bande de conduction. Des mesures de courants thermostimulés (CST ou TSC en anglais) ou de luminescence thermostimulée (LT ou TL en anglais), induits par rayons X permettent d'approcher la nature et la profondeur des pièges dans le polyéthylène [Ieda 84].

Les pièges peuvent être profonds ou peu profonds selon leur origine. Les pièges profonds sont dus généralement à des défauts chimiques (agents de réticulation, antioxydants, additifs...). Par contre, les pièges peu profonds sont dus au désordre physique. Les pièges se distribuent dans la bande interdite selon la morphologie de l'isolant. Par exemple, Chowdry considère une distribution de pièges discrète pour les matériaux cristallins, et plutôt une distribution continue pour les matériaux amorphes [Chow 74].

Les charges, une fois injectées dans le diélectrique peuvent être piégées dans les niveaux d'énergie situés dans la bande interdite. En effet, elles viennent d'abord se piéger dans les pièges les plus profonds dans lesquels les charges peuvent rester de quelques minutes à plusieurs jours [Tey 01]. 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 [Meu 00], [Leroy 04].

Meunier et son collaborateur [Meu 00], [Meun 01] ont établi une relation entre le temps de résidence des électrons piégés et les propriétés moléculaires d'un polyéthylène. Le temps de résidence d'un électron dans un piège chimique est supérieur à celui des pièges physiques par plusieurs ordres de grandeurs comme le montre la Figure 1-10.

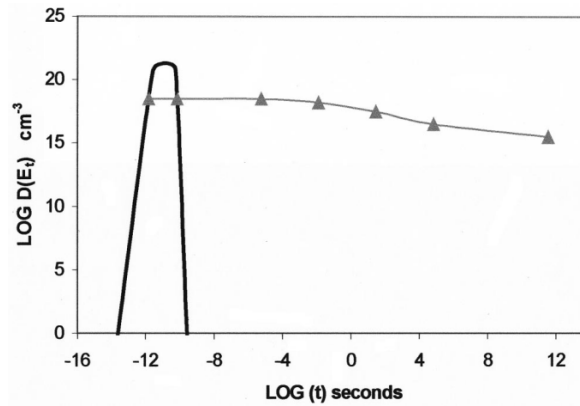


Figure 1-10 : Distribution logarithmique des densités de pièges en fonction du temps de résidence des électrons, la ligne épaisse et les triangles correspondent aux défauts physiques et chimiques respectivement. Résultats de calculs effectués par Meunier [Meun01].

1.4 Phénomènes d'interface

1.4.1 Type de contacts métal-polymère

Lorsque deux matériaux avec différents niveaux de Fermi sont mis en contact, il y a transfert de charges d'un matériau à l'autre afin d'aligner les niveaux d'énergie de Fermi jusqu'à atteindre un équilibre thermique. Ce flux de charges met en place des zones de charges d'espace positives d'un côté du contact et négatives de l'autre (cf. Figure 1-11 .b). Cette double couche crée un champ électrostatique et un potentiel électrique entre le métal et le diélectrique appelé potentiel de contact (ou potentiel de diffusion).

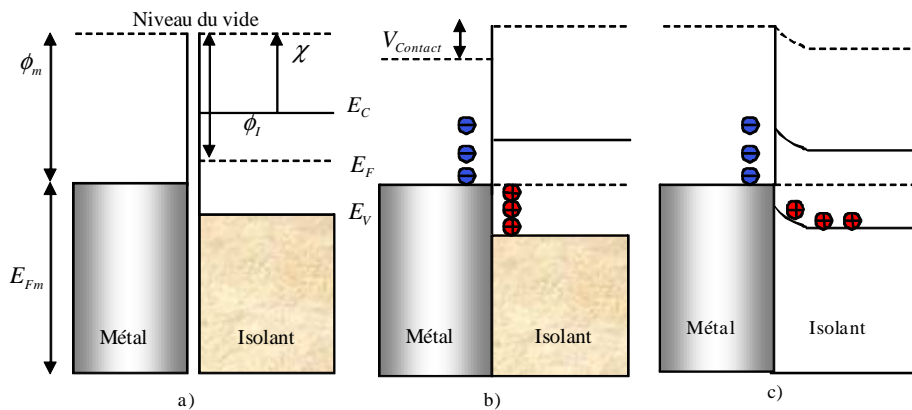


Figure 1-11 : Bandes d'énergie du métal et de l'isolant, a) avant, b) pendant le contact avec la formation de dipôles à l'interface, c) après le contact [Kao1 04].

Le travail de sortie d'un métal s'écrit:

$$\phi_m = \zeta - E_{Fm} \tag{1-1}$$

Où E_{Fm} représente le niveau de Fermi du métal et ζ représente le niveau du vide du métal qui dépend de la structure du cristal et de l'état de la surface du métal. Le potentiel de contact est donné par [Kao1 04] :

$$V_{Contact} = \frac{1}{q}(\phi_m - \phi_I) = \frac{1}{q}(\phi_m - \chi - (E_C - E_F)) \tag{1-2}$$

$$V_{Contact} = \frac{1}{q}[(\zeta - \chi - E_C) + (E_F - E_{Fm})] \tag{1-3}$$

Où E_F représente le niveau de Fermi du diélectrique. Ce potentiel de contact est une caractéristique propre des matériaux et joue un rôle important pour l'injection de charges. Plus la charge injectée dans le diélectrique est importante, plus le potentiel de contact augmente [Gart 74].

Selon les différences entre les niveaux d'énergie de Fermi métal/polymère, plusieurs contacts peuvent être définis. A ce stade, l'injection de charges se fait uniquement par l'alignement des niveaux d'énergie de Fermi et nous ne considérons pas de champ électrique externe.

1.4.1.1 Contact neutre

Lorsqu'il n'y a pas de différence entre les niveaux d'énergie de Fermi du métal et du diélectrique, ou que celle-ci est très faible, le contact est dit électriquement neutre. Il n'y a pas (ou de façon négligeable) de transfert de charges, ni dans le diélectrique ni dans le métal. Par conséquent il n'y a pas de modification locale de l'énergie des électrons en raison de charge d'espace, la bande de conduction et la bande de valence restent plates jusqu'à l'interface. Une telle situation est parfois appelée condition de bande plate (cf. Figure 1-12).

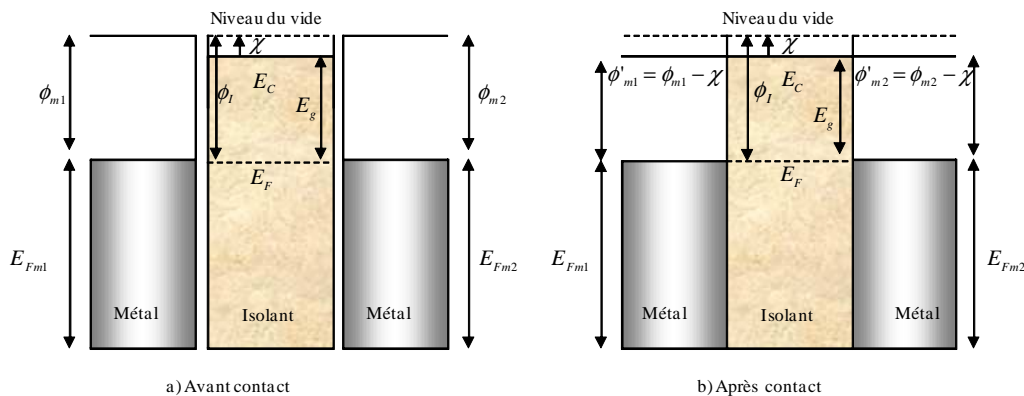


Figure 1-12 : Bandes d'énergie de contact neutre $\phi_{m1} = \phi_{m2} \approx \phi_I$ a) avant, b) après le contact.

1.4.1.2 Contact bloquant

Contact bloquant pour les électrons ($\phi_m > \phi_I$) : Pour ce type de contact, le transfert d'électrons se fera du diélectrique vers le métal, ce qui laisse une zone de charge d'espace positive dans le diélectrique de largeur W comme le montre la Figure 1-13. Ce contact sera considéré bloquant pour des électrons injectés du métal dans l'isolant.

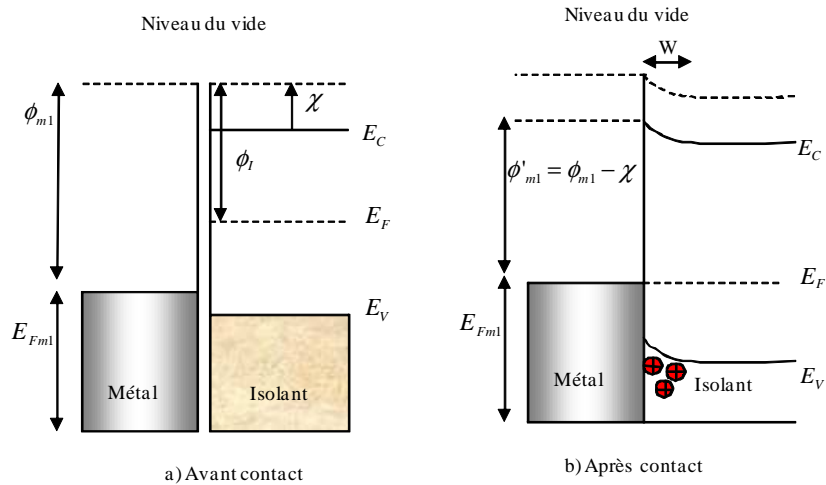


Figure 1-13 : Schématisation d'un contact bloquant pour les électrons.

Contact bloquant pour les trous, ($\phi_m < \phi_I$) : Pour ce type de contact, le transfert d'électrons lors de la mise en contact se fait du métal vers le diélectrique, ce qui laisse une charge d'espace négative dans le diélectrique. Ce contact sera considéré comme bloquant pour des trous injectés du métal dans le diélectrique (cf. Figure 1-14)

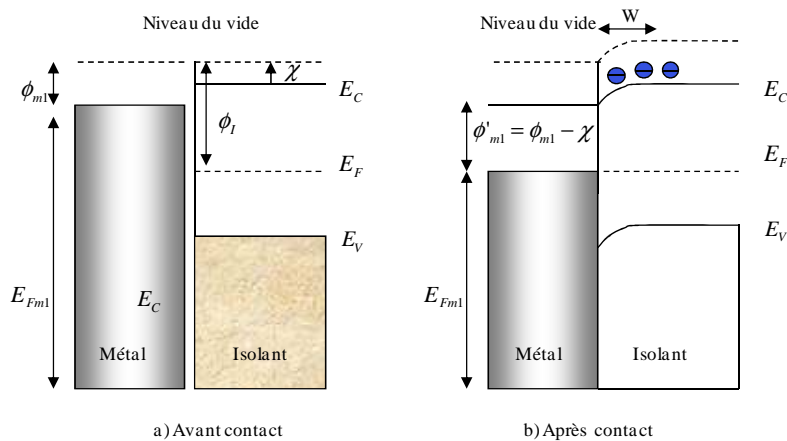


Figure 1-14 : Schématisation d'un contact bloquant pour les trous.

1.4.1.3 Contact ohmique

Le contact entre un métal et un diélectrique est considéré comme ohmique lorsqu'il y a excès de charges à l'interface par rapport à la densité de charges dans le volume du

diélectrique. Un contact ohmique peut également être défini comme celui qui crée une accumulation de charges étendue de l'interface à l'intérieur de diélectrique. En général, la conduction est ohmique à des champs électriques faibles, et elle devient non linéaire ou non ohmique lorsque l'effet de la charge d'espace devient prédominant. Le contact ohmique fournit toujours des porteurs de charge dans le diélectrique, agissant comme un réservoir infini de charges. Il y a deux façons de créer un contact ohmique:

- choisir des métaux avec des travaux de sortie différents de celui du matériau isolant. $\phi_m < \phi_I$ pour l'injection de charges négatives et $\phi_m > \phi_I$ pour l'injection de charges positives. Les diagrammes d'énergie pour un contact ohmique métal-diélectrique (électron ou trou) sont présentés sur la Figure 1-15.
- Doper la surface de l'isolant au voisinage du contact. Cette méthode est surtout utilisée pour obtenir un contact ohmique fiable pour la plupart des dispositifs à semi-conducteurs.

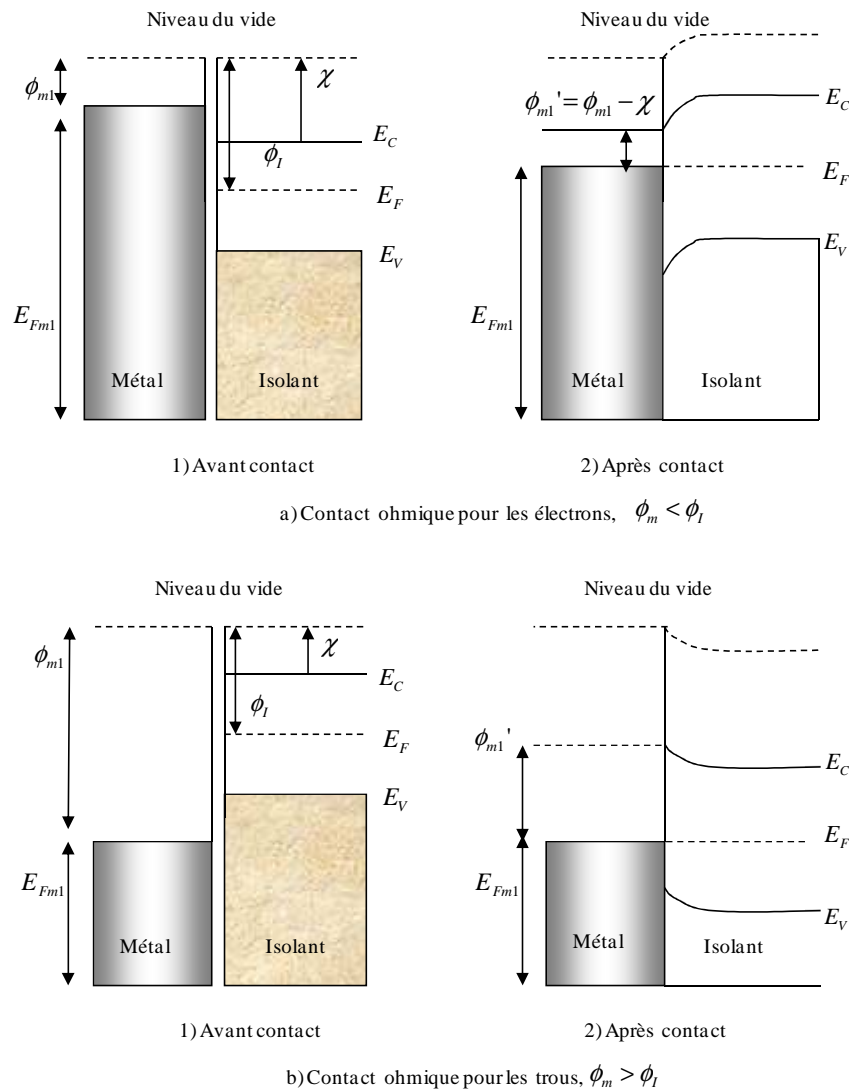


Figure 1-15 : Schématisation d'un contact ohmique pour a) électrons, b) trous.

1.4.2 Impact de la nature des électrodes

Nous avons vu précédemment que des porteurs de charges pouvaient être injectés depuis une interface métal/isolant (Paragraphe 1.4.1). Cependant, la quantité de charges d'espace et la polarité de la charge dominante dans l'isolant montrent une forte dépendance en fonction de la nature des électrodes, métalliques ou non. De nombreuses études expérimentales ont été menées cette dernière décennie afin de comprendre les phénomènes relatifs à la nature de l'électrode, selon des approches différentes dédiées aux mesures de charges d'espace ou aux mesures de courant de conduction [Mizu 200], [Mizu 05], [Chen 01] et [Chen 06]. La barrière de l'injection dépend de :

- **Nature du métal :**

Les deux types de charges (électron et/ou trou) peuvent être injectés à partir d'une électrode. La hauteur de la barrière d'injection, sans états de surface, est de la forme :

$$\phi_e = \phi_m - \chi \quad 1-4$$

$$\phi_h = E_i - \phi_m \quad 1-5$$

Où Φ_e et Φ_h sont la hauteur de barrière pour les électrons et les trous, respectivement. Selon les équations 1-4 et 1-5, la barrière d'injection (électron, trou) est une fonction linéaire du travail de sortie du métal. Toutefois, de nombreuses données expérimentales ont montré qu'il peut y avoir un écart significatif à cette relation linéaire [Tan 05]. Certains auteurs suggèrent que l'électronégativité du métal peut être une caractéristique plus appropriée pour décrire la variation de la barrière de potentiel des interfaces métal/isolant organique [Tan 05]. Le Tableau 1-1 récapitule les paramètres de quelques métaux d'électrodes parmi les plus communs [Rich98]. Toujours selon ces auteurs, la formation de la barrière d'injection est associée à la différence d'électronégativité du métal et de l'isolant. Plus l'électronégativité d'un métal diminue plus la barrière d'injection des trous augmente [Tan 05].

Tableau 1-1 : Propriétés des matériaux d'électrodes [Rich 98].

Métal	Al	In	Au	Sn	Ag
Electronégativité	1.61	1.78	2.54	1.96	1.93
Travail de sortie (eV)	4.08	4.12	5.1	4.42	4.73

- **Impact du procédé de dépôt du métal :**

Il existe plusieurs méthodes pour le dépôt du métal. Selon les travaux de Kao [Kao 81] les barrières d'énergie pour deux échantillons d' $Al-Al_2O_3-Al$ qui ont été métallisés avec deux méthodes différentes sont de l'ordre de $\Phi_1=1.6$ et $\Phi_2=2.5$ eV respectivement. La première

interface, dont résulte Φ_1 , est formée par l'oxydation de l'électrode d'aluminium [Ohm 06] et l'autre par le dépôt d'une électrode d'aluminium. De la même manière, Mizutani [Mizu 86] a rapporté que le courant mesuré sur du LDPE avec des électrodes métalliques déposées par pulvérisation cathodique est deux fois plus grand que celui mesuré avec des électrodes évaporées sous vide. Cela signifie que les porteurs de charges sont plus facilement injectés par pulvérisation cathodique.

▪ **Le milieu gazeux :**

Le milieu gazeux dans lequel nous faisons les mesures peut influencer de manière significative le travail de sortie du métal. Le milieu de mesure peut être de l'air, du vide ou bien d'autres gaz. Les atomes électronégatifs d'un gaz, tels que l'oxygène, forment une couche d'ions négatifs qui enveloppe le métal, cette couche provoque une charge image positive sur le métal, qui crée à son tour un potentiel électrique qui augmente le travail de sortie. Quant aux atomes électropositifs de césium, baryum, ou thorium, ils diminuent le travail de sortie (nous trouvons de faibles quantités de ces éléments dans l'air mais ils peuvent être associés à d'autres métaux dans les composants électriques). L'effet de la nature du métal sur du polyéthylène sera traité en détail dans la suite de cette étude au chapitre 3.

1.4.3 Etats de surface

Très peu de recherches ont été consacrées aux propriétés de surface des matériaux organiques diélectriques. Les états de surface viennent d'une part des défauts physiques et chimiques, qui créent des pièges plus ou moins profonds dans la bande interdite du diélectrique. Du fait de la présence d'une interface, et de la nature organique du matériau, ces défauts sont en nombre encore plus importants dans ces régions d'interface. Par exemple, l'antioxydant utilisé dans les isolants de câbles se retrouvera plus facilement à une interface. D'autre part, pour des interfaces métal/matériau organique (diélectrique ou semi-conducteur), il a été montré qu'une réaction entre le métal et le polymère peut avoir lieu et conduit à la formation d'oxyde du métal en contact avec le matériau organique. La différence de potentiel n'est donc plus celle du métal pur, mais celle d'un oxyde métallique, et peut varier de 1 eV en fonction du métal considéré [Grob 07]. Cependant, peu de données sont disponibles sur l'impact de ces états d'interfaces sur la génération de charges dans le matériau.

Certains auteurs considèrent que ces états surfaciques agissent comme un tremplin pour aider l'injection de charges du métal vers le diélectrique [Thie 96], [Mizu 986], [Hoan 10], alors que d'autres les considèrent plutôt comme des pièges au contact métal-isolant [Kao 81].

Bardeen [Barde 47] a été le premier à proposer l'existence d'états surfaciques par le fait que la barrière de potentiel entre un métal et un cristal de silicium ou de germanium est indépendante du travail de sortie du métal et de la conductivité du semi-conducteur. Bien que les connaissances théoriques sur les états de surface existent depuis les années 30, le manque de progrès technologiques dans le domaine expérimental n'a pas permis de confirmer les théories par des expériences avant 1948. Shockley et al [Shock 48] ont observé,

expérimentalement l'existence d'états de surface sur des films minces de semi-conducteurs (en mesurant la variation de conductance entre les deux électrodes d'or évaporées sur les deux extrémités du semi-conducteur et en trouvant la capacité de région de surface, sur du germanium de type P et du silicium de type N). Ce phénomène a été étudié d'autre part par Mizutani et al [Mizu 06], au moyen de mesures de courants de photo-injection qui ont permis de remonter aux barrières de potentiel du poly (p-xylylène) (PPX) et du polyéthylène téréphtalate (PET), pour différents métaux d'électrode (Al, Cu, Mg,...). Le résultat de cette étude est illustré sur la Figure 1-16. La hauteur de barrière pour le PET ne montre pas de dépendance en fonction des travaux de sortie des métaux d'électrodes en raison d'états de surface; la densité d'états de surface du PET est estimée à $1.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

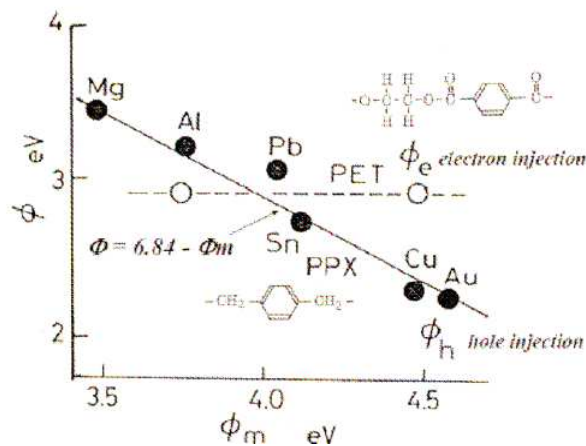


Figure 1-16 : Hauteur de barrière pour l'injection des trous dans le PPX et l'injection des électrons dans le PET [Mizu 06].

Nous avons vu que la hauteur de barrière, pour un contact métal/isolant sans états de surface, est $\phi_m - \chi$ (cf. Figure 1-11). En présence d'états de surface, la hauteur de barrière ne dépend plus du travail de sortie du métal, car les électrons du métal ayant acquis une faible énergie peuvent se mouvoir en sautant sur les niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite de l'isolant et pénétrer ensuite dans le polymère par sauts de piège en piège via les états de surface (Figure1-17).

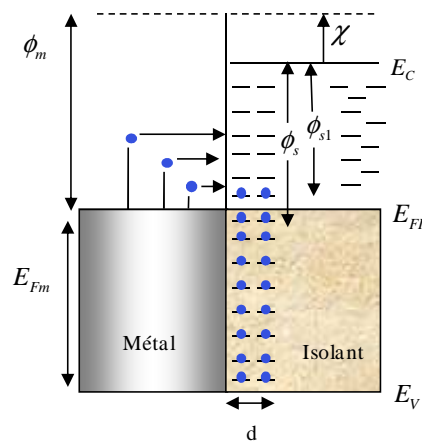


Figure1-17 : Diagramme d'énergie d'un contact métal isolant avec des états de surface [Kao 81].

Avant le contact, les états de surface sont remplis jusqu' à un niveau ϕ_s (eV) par rapport à la bande de conduction (cf. Figure1-17). Lors du contact, si le travail de sortie de l'électrode métallique est inférieur à celui du diélectrique les électrons du métal vont remplir les états de surface vides. Les électrons transférés du métal vers les états de surface modifient la valeur du potentiel à ϕ_{s1} . La charge transférée par unité de surface s'écrit donc de la manière suivante [Mizu 76], [Shock 48]:

$$Q_s = qN_s (\phi_{s1} - \phi_s) \text{ [C. m}^{-2}\text{]} \quad 1-6$$

Où q est la charge élémentaire et N_s [$\text{m}^{-2}\text{eV}^{-1}$] est la densité des états de surface. Dans ce cadre l'équation 1-2 devient alors :

$$V = \frac{1}{q} |(\phi_m - \phi_l)| - \frac{1}{q} (\phi_s - \phi_{s1}) \quad 1-7$$

La capacité créée par les charges aux états de surface s'écrit sous la forme :

$$C_s = \frac{Q_s}{\Delta V} \quad 1-8$$

$$Q_s = C_s \Delta V = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{dq} [|(\phi_m - \phi_l)| - (\phi_s - \phi_{s1})] \quad 1-9$$

Où C_s est la capacité par unité de surface, d est l'épaisseur de la région contenant les états de surface et ε_r et ε_0 sont la permittivité relative de l'isolant et la permittivité du vide respectivement. A partir des équations 1-6 et 1-9, la densité des états de surface N_s dans la bande interdite peut être estimée par la formule [Mizu 76]:

$$N_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{dq} \left[\frac{|(\phi_m - \phi_l)|}{\phi_s - \phi_{s1}} - 1 \right] \quad 1-10$$

Cependant, il est difficile d'avoir une estimation de d , il peut aller de quelques nanomètres à quelques micromètres dépendant du matériau. Actuellement, nous ne pouvons pas mesurer cette distance avec les mesures expérimentales en raison du manque de résolution. De même, il n'est pas évident de trouver les niveaux de remplissage d'états de surface avant et après le contact. Donc, l'équation 1-10 reste purement théorique.

1.4.4 Rugosité

1.4.4.1 Définition et origines de la rugosité

Lorsque deux surfaces non exactement planes sont mises en contact, il n'y a pas de contact mécanique en tout point de l'interface. Ceci est appelé rugosité de surface, et se traduit par le rapport entre l'aire réelle (S_R) et l'aire géométrique (S_G) d'une surface. Elle peut se résumer sous cette forme:

$$R = \frac{S_R}{S_G}$$

1-11

La rugosité d'une surface explique sa sensibilité à la corrosion ainsi que ses propriétés d'adhérence ou encore de glissement... La rugosité et la contamination de surface restent les deux problèmes majeurs de la mise en œuvre d'un contact métal-isolant.

1.4.4.2 Impact de la rugosité sur la charge d'espace

L'existence d'une surface rugueuse peut être un facteur défavorable pour la rigidité diélectrique des isolants solides [Mahdy 98]. Elle peut notamment conduire à l'existence de régions avec un champ local plus important que le champ moyen, et donc à une possible augmentation de la charge d'espace par injection.

L'effet de la rugosité de surface sur la formation de charges dans l'isolant est rarement traité rigoureusement dans la littérature, en particulier dans les polymères. Sato et son collaborateur [Sato 03] ont expérimentalement étudié l'effet de la rugosité sur la tension de claquage d'une configuration plan-plan dans le vide, avec différentes rugosités d'électrodes. Dans un premier temps, ils ont poli les électrodes de Cu et de Cu-Cr pour créer des imperfections. Ensuite, ils ont mesuré les rugosités à l'aide d'un profilomètre (les valeurs de rugosité varient entre 0.01 et 10 μ m). Dans un deuxième temps, la tension de claquage sous vide entre deux électrodes rugueuses a été mesurée à une pression de 10⁻⁵ Pa. La Figure 1-18 montre V_{50} (tension correspondant à 50% de probabilité de claquage selon la statistique de Weibull) en fonction de la distance entre électrodes pour différentes rugosités de Cuivre. Les résultats de cette étude montrent que la tension de claquage du vide diminue en augmentant la rugosité des électrodes de 0.03 à 0.470 μ m d'environ 60%.

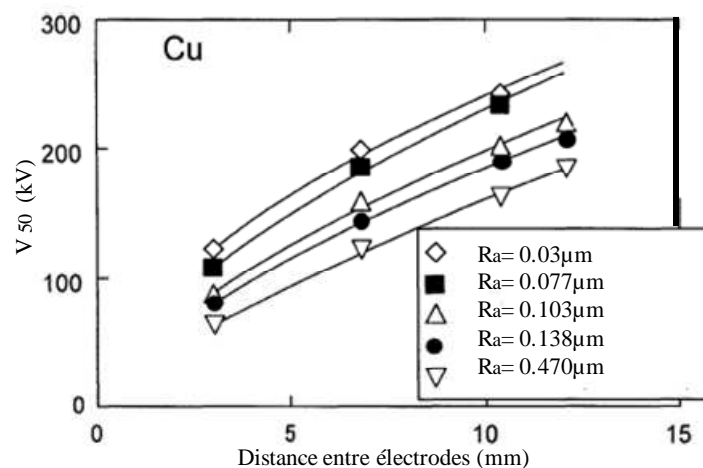


Figure 1-18 : V_{50} en fonction de la distance entre électrodes pour différentes rugosités des électrodes de cuivre [Sato 03].

Par ailleurs, différents auteurs ont présenté des modèles théoriques pour donner à la rugosité une interprétation mathématique en termes de perturbation du champ électrique [Novi 04]. Novikov propose une formule explicite qui relie la distribution du champ

électrique à la hauteur (aléatoire) des imperfections de la surface. Lherbier et ses collaborateurs [Lher 08] ont travaillé sur une étude théorique de l'effet de la rugosité de surface sur l'injection électronique de charges dans des nanofils semiconducteurs. Ils ont observé qu'en fonction du diamètre des nanofils et de l'énergie d'injection des porteurs de charges, nous pouvons obtenir différents régimes de transport. Cependant, leur étude porte sur des objets très petits, le transport est balistique, fonction de l'énergie de Fermi des charges, ou de la largeur du nanofil semi-conducteur.

L'ensemble de ces travaux, qu'ils soient d'expérience ou de simulation, nous montrent que plus l'interface est rugueuse, moins le champ à l'interface est homogène. Or l'injection de charges est fortement dépendante du champ aux interfaces. Cette inhomogénéité du champ influe d'une part sur l'injection de la charge, mais aussi sur le transport de charges côté isolant, puisque les niveaux d'énergie dans le diélectrique à proximité de l'interface seront aussi perturbés.

1.5 Modèles théoriques de génération de charges

1.5.1 Mécanismes élémentaires de transport électronique

Les porteurs électroniques sont soit générés à l'intérieur du diélectrique (radiations naturelles ou activation thermique), soit injectés à partir de l'interface et transportés dans le volume du diélectrique. Le courant de conduction est donc fortement dominé, soit par l'interface, soit par le volume du diélectrique.

1.5.1.1 Mécanismes contrôlés par l'interface

Un électron venant du métal a trois possibilités pour pénétrer dans le diélectrique :

1. Passage au-dessus de la barrière (effet Schottky)

L'effet Schottky, ou effet thermo-électronique, tient compte de l'influence de la charge image des porteurs dans un contact métal-isolant. Pour que les porteurs de charges qui se trouvent dans le métal franchissent la barrière pour atteindre la bande de conduction du diélectrique, il faut qu'ils atteignent un niveau d'énergie égal ou supérieur à $\phi_m - \chi$. Lorsque le porteur a franchi la barrière, il va induire à son tour une charge image sur l'électrode, ce qui diminuera l'énergie potentielle (Figure1-19). Lorsqu'un champ électrique est appliqué au système métal-diélectrique, l'énergie potentielle diminue de nouveau et présente un maximum (point C sur la Figure1-19). Plus le champ appliqué est grand, plus le point C s'approche du contact. Le potentiel auquel est soumis un électron qui entre dans le diélectrique est de la forme :

- Potentiel dû au champ extérieur

$$\phi_{ext}(x) = -qV_0 = -qEx \quad 1-12$$

- Potentiel dû à la charge image

$$\phi_i(x) = -q^2 / 16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x \tag{1-13}$$

La diminution de l'énergie potentielle est donnée par la combinaison de 1-12 et 1-13, dont l'expression devient :

$$\phi(x) = -q^2 / 16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x - qEx \quad x > 0 \tag{1-14}$$

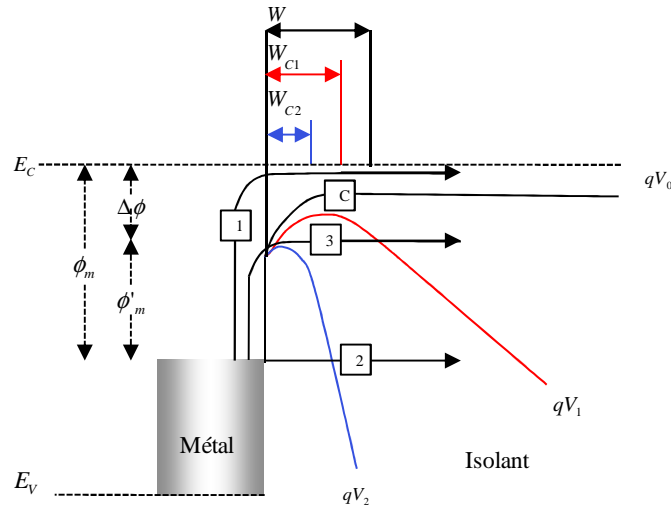


Figure1-19 : Diagramme d'énergie potentielle pour une interface métal/isolant sous tension et mécanismes contrôlés par l'interface. 1- effet thermoélectronique, 2-effet tunnel et 3-effet tunnel assisté thermiquement. Les courbes bleue et rouge montrent la variation de la barrière de potentiel en raison de l'augmentation du champ électrique appliqué.

La Figure1-19 montre que la hauteur de barrière de potentiel est $\phi'_m = \phi_m - \chi$, si la charge image est ignorée et le champ électrique appliqué est égal à zéro. Lorsque ces deux paramètres sont pris en compte, la hauteur de barrière de potentiel, mesurée à partir du niveau de Fermi du métal, est donnée par :

$$\Psi(x) = \phi_m - \chi - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} - qFx \tag{1-15}$$

Nous trouvons donc [Diss 92]:

$$W = \frac{1}{4} (q / \pi\epsilon_r\epsilon_0 E)^{1/2} \tag{1-16}$$

Où W correspond à la distance pour laquelle la hauteur de la barrière de potentiel est minimale. La hauteur de barrière est minorée de :

$$\Delta\phi = (\phi_m - \chi) - \phi' = \left(\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right) = \beta_{sc} E^{1/2} \tag{1-17}$$

Où β_{sc} est la constante de Schottky. Ainsi, la hauteur de la barrière de potentiel peut être écrite :

$$\phi_m' = \phi_m - \frac{1}{2} \left(\frac{q^3 E}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad 1-18$$

La densité de courant d'injection (J) tenant compte de cette diminution de barrière de potentiel est donnée par :

$$J_{Schottky} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_m'}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{q}{k_B T} \sqrt{\frac{qE}{4\epsilon_r \epsilon_0 \pi}}\right) \quad 1-19$$

Où A est la constante de Richardson. Dans cette condition les équations 1-4 et 1-5 deviennent :

$$\phi_e = \phi_m - a\sqrt{E} + \chi \quad 1-20$$

$$\phi_h = E_i - \phi_m - a\sqrt{E} \quad 1-21$$

Où $a = 1/2(q^3/\epsilon_r \epsilon_0 \pi)^{0.5}$ et les valeurs de χ et E_i pour le PE sont d'environ -1 et 7.8 eV respectivement [Lew 01]. Il est très souvent considéré que l'injection obéit à l'équation de Schottky mais l'émission de Schottky n'a pas lieu pour les champs électriques inférieurs à $10 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ [Emt 66] et elle ne peut s'appliquer en utilisant les barrières d'injection théoriques.

2. Passage au travers de la barrière après gain d'énergie

Si le champ électrique appliqué est suffisamment élevé, la barrière de potentiel (cf. Figure 1-19) devient très fine. Certains électrons, du fait de leur statut quantique, peuvent passer à travers la barrière de potentiel sans avoir l'énergie nécessaire pour la franchir. Ceci est appelé l'effet tunnel. Les voies 2 et 3 montrés sur la Figure 1-19, sont appelées Fowler-Nordheim et sont traitées comme l'effet tunnel à travers une barrière d'énergie triangulaire. En 1928 Fowler et Nordheim ont pu calculer le courant tunnel émis sous vide en fonction du champ électrique. L'expression du courant pour l'injection de Fowler-Nordheim s'écrit [Fowl 28] :

$$J_{FN} = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_m} \exp\left[\frac{-8\pi(2m)^{0.5} \phi_m^{3/2}}{3hqE}\right] \quad 1-22$$

Cette expression théorique a pu être vérifiée expérimentalement avec une bonne précision. Le tunneling pour lequel l'énergie des électrons reste constante durant la transition est généralement dénommé «élastique». Toutefois, l'énergie des électrons peut être modifiée, par interaction avec des pièges, des impuretés ionisées, ou par excitation de niveaux vibrationnels des molécules par collisions inélastiques (ces phénomènes ont conduit à l'émergence de la technique IETS - *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy* [Mark 08]). Dans ce cas, le

tunneling devient inélastique. La largeur de la région de l'accumulation de charges est donnée par:

$$W_b = \left(\frac{2\epsilon kT}{q^2 N_c} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{\phi_I - \chi}{2kT} \right) \left[\frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \left\{ \exp\left(-\frac{\phi_I - \phi_m}{2kT} \right) \right\} \right] \quad 1-23$$

Où N_c représente la densité de porteurs libres. Il est clair que si $\phi_m = \phi_I$, le contact devient neutre et $W = 0$. Lorsque $\phi_I - \phi_m < 4kT$, la largeur de région (W_b) augmente avec la diminution de hauteur de la barrière ϕ_m . L'équation 1-23 se réduit à:

$$W_b = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2\epsilon kT}{q^2 N_c} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{\phi_I - \chi}{2kT} \right) \quad 1-24$$

Dans ce cas, elle est indépendante du travail de sortie du métal, mais dépend de la densité de porteurs libres dans l'isolant. Cela signifie que la diminution de la densité de charges libres implique une augmentation de W_b dans l'isolant.

1.5.1.2 Mécanismes contrôlés par le volume

Il existe plusieurs théories permettant de décrire le transport de charges électroniques dans le diélectrique. Nous pouvons notamment citer : la conduction de Poole-Frenkel, la conduction par saut (hopping) et le tunneling... Notons ici que le transport de charges en volume a déjà été largement étudié, et que ce n'est pas le but premier de notre étude. Nous traiterons ici uniquement de la conduction par hopping, que nous avons adoptée pour notre modèle.

Un électron peut se dépiéger en sautant d'un site et se repiéger sur un état non occupé voisin s'il acquiert l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel. Cette énergie vient généralement de l'excitation thermique du matériau. L'expression de la densité de courant pour le hopping doit alors tenir compte de la distance entre les deux pièges et des valeurs des barrières de potentiel à franchir. L'expression du courant pour une conduction par saut est de la forme [Mot 48]:

$$J_{\text{hopping}} = \frac{2d\nu}{E} \exp\left(\frac{-\phi}{k_B T} \right) \sinh\left(\frac{qEa}{2k_B T} \right) \quad 1-25$$

où d est la distance entre pièges et ν est la fréquence des sauts. Si la distance entre deux pièges voisins est supérieure à 1\AA , la conduction, thermo-activée, se fait donc par saut de piège en piège au lieu de tunneling.

1.5.2 Modèles élaborés

La description physique et prévisionnelle de l'accumulation de charges d'espace et son lien avec la rupture diélectrique des isolants représentent une sorte de Graal pour les chercheurs travaillant dans ce domaine. Elle conduirait à la prédiction de durée de vie des isolants, en particulier les câbles haute tension en nous permettant de mieux les concevoir. Nous pouvons distinguer différentes phases pour modéliser le comportement des charges dans un matériau isolant :

- La phase de génération de charges qui peut-être : une source d'irradiation (rayons X, irradiation d'électron,...), une injection de charges à partir des électrodes, l'existence préalable d'ions dans le polymère (antioxydants, résidus), des charges piégées dans le polymère (donneurs), qui se dissocient en présence d'un champ électrique.
- La phase de transport de charges : elle peut être de type 'hopping', Poole-Frenkel pour les charges électroniques, conduction ionique ou transport de charges par diffusion. Ce dernier est souvent négligé dans les modèles.

Selon les domaines d'intérêt et les différentes conditions pour la génération et le transport, plusieurs équipes de recherche se sont investies dans la simulation du transport de charges dans les diélectriques solides [Chow 74], [Alis 94], [Kane 99], [Leroy 04], [Haya 08]. Nous présentons dans ce qui suit un récapitulatif non exhaustif des différentes voies de modélisation, en tenant compte de différentes phases de génération et transport de charges qui ont inspiré ces modèles, partant des approches bipolaires existantes pour aller vers des simulations prenant en compte l'effet de l'interface (états de surface). Par la suite nous présenterons les grandes lignes de notre approche, qui sera détaillée au chapitre 5.

1.5.2.1 Modèles couplant injection et transport en volume

Historiquement, les premiers modèles traitent plutôt les phénomènes physiques de génération de charges, ils ont été décrits en différents termes, mais la plupart de ces modèles sont basés sur la thermodynamique [Davi 67], [Chow 74]. Davies a proposé l'un des premières modèles d'interface métal/isolant dans lequel les charges sont injectées à partir du métal avec une densité uniforme. Plus tard, Lowell [Low 79] a repris l'idée précédente en insistant sur l'importance du mécanisme de transfert de charges à l'interface, il a donc proposé le tunneling pour son modèle.

Différents modèles prennent en compte la possibilité d'avoir des pièges pour les électrons et pour les trous dans le volume du diélectrique. Nous citerons pour l'exemple les approches de Garton [Gart 74], Chowdry [Chow 74] et d'autres depuis 1970.

Chowdry et ses collaborateurs considèrent un modèle bipolaire métal/isolant basé sur la théorie de Garton avec des pièges (pièges discrets ou pièges distribués de manière uniforme). Ce modèle s'appuie sur des expériences conduites par Davies [Davi 72] en électrification de

contact sur un certain nombre de films de polymère (polycarbonate, Nylon 66 et Polyimide). Les auteurs supposent deux niveaux d'énergie de piégeage (un donneur et un accepteur). Leur modèle montre que la présence de pièges dans l'isolant augmente considérablement la charge au contact. Le modèle prévoit une relation linéaire entre la charge d'espace et la barrière d'injection pour les pièges distribués de manière uniforme. Pour des pièges discrets, la dépendance varie d'exponentielle à quadratique entre la charge et la barrière d'injection, en fonction du pourcentage de pièges occupés. Ce modèle ne prend pas en compte la recombinaison des charges.

Afin d'analyser les données expérimentales sur un polyéthylène réticulé, Alison et Hill [Alis 94] ont développé un modèle bipolaire pour les diélectriques solides pour l'injection et le transport de charges. Cette étude s'appuie sur des résultats expérimentaux de charge d'espace (PEA) sur des échantillons de XLPE d'une épaisseur de 200 μ m en champ homogène. La phase de génération de charges se fait uniquement par l'injection à travers des électrodes. Afin de simuler le comportement observé expérimentalement, les auteurs ont introduit le piégeage et la recombinaison dans le modèle. La phase de transport de charges se fait par la conduction par des porteurs libres avec une mobilité effective indépendante du champ, tenant compte du possible piégeage et dépiégeage des charges dans des pièges peu profonds.

Dans les années suivantes et jusqu'en 2004, ont été proposés divers modèles qui ont pris en compte d'autres hypothèses impliquées dans l'injection et le transport [Kane 01], [Fuk 94]. En 2004, LeRoy [Leroy 04] présente un modèle macroscopique bipolaire s'appuyant sur le modèle de Alison et Hill et qui insiste sur l'importance du coefficient de piégeage et de la barrière de dépiégeage. L'échantillon simulé est un polyéthylène basse densité (LDPE), la phase de génération de charges se fait par injection de type Schottky à partir des deux électrodes et de la charge initiale (charges piégées dans le polymère). La phase de recombinaison et le transport de charges sont similaires au modèle d'Alison et Hill avec une mobilité effective constante. Les résultats obtenus pour ce modèle sont la densité nette de charges, la densité de courant et la recombinaison de charges. Ces grandeurs sont comparées à des mesures expérimentales faites par la même équipe.

Un second modèle bipolaire est aussi développé par Boufayed au sein de l'équipe DSF en parallèle à celui de LeRoy [Bouf 06], pour un matériau plus complexe (polyéthylène réticulé), en considérant une distribution exponentielle pour le piégeage et un niveau maximal de profondeur de pièges (électrons, trous) qui remplace le niveau unique de piégeage profond du modèle LeRoy. Une génération de charges par injection de Schottky aux électrodes est considérée pour les deux types de porteurs. La deuxième modification apportée par l'auteur est la dépendance de la mobilité en fonction du remplissage de la distribution de pièges au lieu d'une mobilité effective constante. Le transport de charge se fait par 'hopping' pour une fraction de charges. Ce modèle 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 d'externes. Ces deux derniers modèles ont été pris comme références pour développer notre modèle d'interface.

1.5.2.2 Modèles tenant compte des états d'interface

Divers modèles physiques ont été proposés pour la description du transport de charges dans les polymères mais peu d'entre eux prennent en compte les états d'interface au niveau de la simulation. Tous les auteurs s'accordent sur le fait que l'effet des propriétés de surface des polymères organiques sera essentiellement différent de celui du volume, par conséquent une couche d'états de surface est interposée entre le métal et le polymère dans leurs modèles.

Toomer et Lewis [Toom 80] ont travaillé sur un modèle bipolaire de transport de charges dans un film mince de polyéthylène non-polaire, non chargé, avec deux profondeurs d'états de surface (profonds et peu profonds), qu'ils chargent ensuite positivement ou négativement en surface grâce à une décharge couronne (Figure1-20). Le modèle bipolaire développé tient compte d'un transfert d'électrons de la surface vers les états de surface si l'ion déposé est négatif et d'un transfert d'électrons des états de surface vers la surface si l'ion déposé est positif par neutralisation de l'ion. Au niveau du transport de charges il existe une mobilité effective pour chaque type de porteur et la recombinaison des charges est négligée.

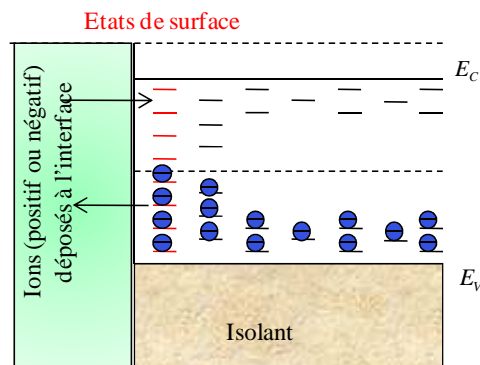


Figure1-20 : Les électrons et les trous se déplacent de l'état surfacique vers la bande de conduction ou la bande de valence.

Les résultats de ce modèle sont le potentiel de surface, la charge totale piégée et la charge mobile. Des mesures de potentiel de surface sont réalisées à plusieurs températures et pour un dépôt de charges positives et négatives à la surface du polymère. Ces mesures sont comparées avec les résultats du modèle, pour des jeux de paramètres optimisés. Les résultats du modèle sont cohérents avec la mesure, et les paramètres obtenus sont en bonne adéquation avec la littérature, dans la mesure où ceux-ci peuvent être approchés (mobilité, piégeage, dépiégeage).

Selon Lewis [Lew 86], après avoir appliqué une tension à un contact métal/isolant, la charge doit se redistribuer entre le métal, l'interface et le volume de l'isolant pour atteindre l'équilibre thermodynamique. L'échantillon simulé ici est également un polymère. Il existe plusieurs niveaux de pièges à l'interface dus aux impuretés, et pas de piège profond dans le volume donc les charges sont piégées en grande partie à l'interface et elles ont une mobilité effective très faible. Le transport de charges se fait par une série de sauts à partir des états occupés vers des sites adjacents, ces sauts sont très sensibles à la barrière de potentiel. Lewis tente de faire le parallèle entre la double couche de Helmholtz-Gouy rencontrée en électrochimie et son modèle. Ces deux régions ont leurs homologues pour un contact

métal/isolant, la couche de Helmholtz adsorbe la charge (états de surface) et la couche de Gouy (volume du diélectrique) la diffuse. Cependant aucune comparaison n'a ici été effectuée entre les résultats du modèle et de l'expérience.

Selon les auteurs l'extension de la région contenant ces états de surface est très variable. Elle peut varier de 5Å [Mizu 76] à 300Å [Kao1 04] et [Kao 00] dans le cas des semi-conducteurs.

1.5.2.3 Notre approche

Notons que les approches de Lewis présentent, pour nous, un intérêt particulier dès lors que les états de surface ont été pris en compte. En conséquence, le modèle physique que nous proposons pour décrire l'interface métal/isolant est fondé sur une approche décrivant les états de surface des isolants soumis à des contraintes thermiques et électriques et il consiste à ne considérer que le comportement macroscopique du matériau. La distribution exponentielle pour le piégeage en volume dans l'approche de Boufayed est une hypothèse qui sera reprise dans l'élaboration de notre modèle. Les modèles de base adoptés dans notre travail sont ceux de Lewis et Boufayed. Les modifications apportées à ces derniers sont les suivantes:

- Une zone d'interface de 1µm de chaque côté du diélectrique a été ajoutée au modèle.
- Les états de surface sont décrits comme une distribution exponentielle des pièges ayant une profondeur maximale finie, cette dernière étant décroissante en s'éloignant de l'électrode.
- L'injection de charges se fait à partir de la première couche interfaciale qui est toujours remplie jusqu'à une profondeur fixe.
- Les états localisés dans le volume du diélectrique ont tous la même profondeur de piège maximale.
- Les porteurs de charges (électrons et trous) ayant acquis une faible énergie peuvent franchir la barrière de potentiel en sautant de site en site. Cette barrière de potentiel dépend en tout point du taux d'occupation des pièges.
- L'extraction des charges se fait de la même manière que dans le modèle de Le Roy et Boufayed.

Nous allons montrer par la suite, que les lois empiriques de type Schottky qui tiennent compte de l'effet thermique ne peuvent s'appliquer en utilisant les barrières d'injection théoriques. L'originalité de notre modèle vient donc de la proposition d'un modèle d'injection avec la description d'une zone d'interface où l'on considère une plus grande densité de pièges que dans le volume du diélectrique. La deuxième originalité de ce travail réside dans l'approche expérimentale. De ce fait, une partie de ce travail a porté sur des expériences ciblées, permettant d'alimenter le modèle.

CHAPITRE 2

APPROCHE EXPERIMENTALE

2	Approche expérimentale.....	2-63
2.1	Matériaux d'étude	2-63
2.1.1	Mise en œuvre des échantillons	2-63
2.1.2	Mise en œuvre des échantillons rugueux	2-65
2.2	Méthodes de métallisation.....	2-69
2.2.1	Pulvérisation d'Or.....	2-69
2.2.2	Evaporation sous vide	2-71
2.3	Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	2-72
2.4	Mesures de charge d'espace	2-74
2.4.1	Principe de la méthode PEA.....	2-74
2.5	Mesures d'Electroluminescence.....	2-75
2.5.1	Principe de la mesure	2-75
2.5.2	Dispositif expérimental	2-76
2.6	Profilométrie.....	2-77
2.7	Conclusion.....	2-78

Chapitre 2

2 Approche expérimentale

Nous présenterons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude pour la caractérisation des propriétés électriques et thermiques du polymère. Dans un premier temps, nous présenterons les matériaux d'étude et la procédure de mise en œuvre du polymère sous forme de films. Ce chapitre s'achèvera sur la présentation et la description du banc de mesures, des différentes techniques expérimentales et des contraintes liées à ces techniques.

2.1 Matériaux d'étude

Deux types de matériaux ont été utilisés pour apporter de nouveaux éléments de compréhension aux phénomènes de transport de charge dans les isolants. Il s'agit d'une part d'échantillons de polyéthylène (LDPE-AS) contenant un anti-oxydant (Santox®) et d'autre part, de films de polyéthylène basse-densité sans additifs (LDPE-A). Dans ce qui suit, nous décrirons les conditions de mise en œuvre de ces échantillons.

2.1.1 Mise en œuvre des échantillons

Les échantillons de LDPE sont réalisés au laboratoire à l'aide d'une presse chauffante à partir de granulés de résine de polyéthylène de diamètre 4mm fournis par BOREALIS. L'épaisseur des échantillons est fonction du nombre de granulés, de la température et de la pression lors du protocole de fabrication. Deux films de polyimide sont placés sur les plateaux de la presse chauffante (Figure 2-1). Ces films permettent d'éviter que l'échantillon de LDPE ne soit directement en contact avec les plateaux de la presse, qui ne sont pas lisses. Ils permettent aussi un démoulage plus facile de l'échantillon de LDPE après mise en œuvre. Une entretoise en tissu imprégné de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 200 μm et de diamètre interne de 80 mm est placée sur les films de polyimide et sert de moule pour l'échantillon de LDPE.

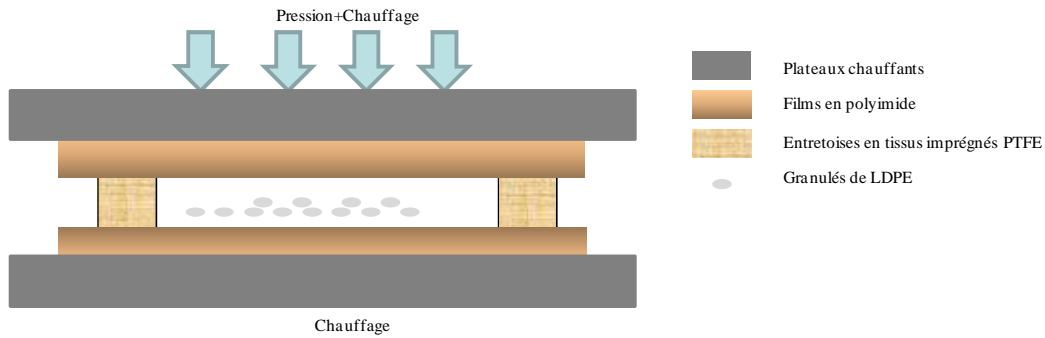


Figure 2-1 : Mise en œuvre des échantillons de LDPE.

Le cycle de mise en pression et de température pour la mise en œuvre des échantillons de LDPE est donné Figure 2-2. Dans un premier temps, les granulés sont soumis à une température de 140°C pendant 6 minutes, sans pression, afin de les faire fondre. La pression est ensuite augmentée progressivement jusqu'à 1 tonne, toujours à 140°C pendant 10 minutes, pour éviter la formation de bulles. Finalement, la consigne en température est imposée à 40°C. La phase de refroidissement dure environ 30 minutes.

Pour chaque échantillon de LDPE, nous avons utilisé 1.2g de LDPE (environ 25 granulés) pour obtenir des disques de 200µm d'épaisseur, et de diamètre 60 mm (Figure 2-3).

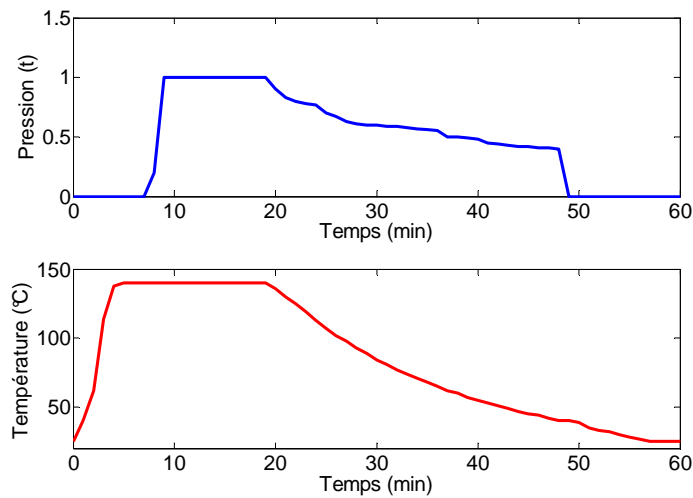


Figure 2-2 : Protocole de mise en œuvre des échantillons de LDPE.

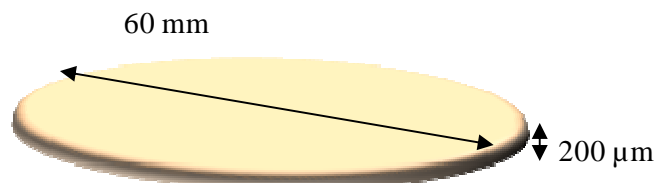


Figure 2-3 : Géométrie d'un échantillon LDPE.

2.1.2 Mise en œuvre des échantillons rugueux

2.1.2.1 Rugosité mise en œuvre grâce à deux films de Polyimide

La Figure 2-4 présente la rugosité des deux films de Polyimide (Kapton[®]) sur 2mm de largeur d'échantillon. La rugosité moyenne est respectivement de 60 et 20nm pour le Polyimide 1 et 2.

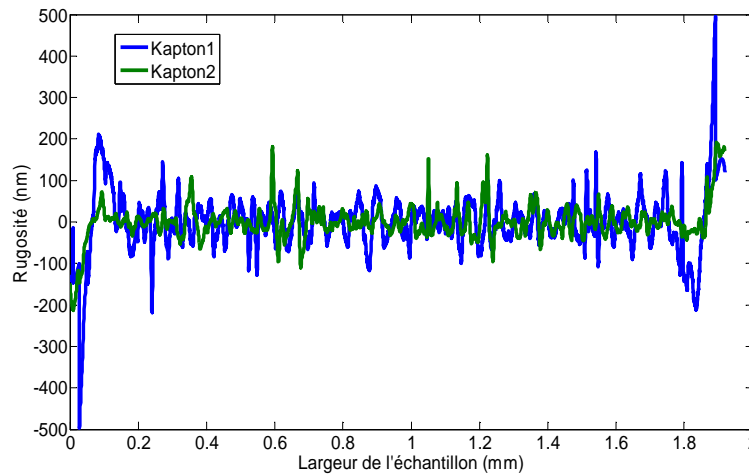


Figure 2-4 : Profils de rugosité des Kapton[®] 1 et Kapton[®] 2.

La Figure 2-5 compare les profils de rugosité des deux échantillons de LDPE préparés à l'aide des films en polyimide pour 0.5 mm de largeur d'échantillon. La qualité de surface des échantillons ne reflète pas la rugosité des films de polyimide utilisés, puisque la rugosité moyenne calculée pour un LDPE fabriqué avec le Kapton[®] 1 est de 258nm alors qu'elle est de 61nm avec le Kapton[®] 2. Malheureusement, lors de la mise en œuvre de l'échantillon à l'aide de la presse, la rugosité obtenue dépend plus des plateaux chauffants, que de la rugosité du Kapton[®] utilisé. Ceci nous a conduit à trouver une autre méthode pour créer des rugosités différentes.

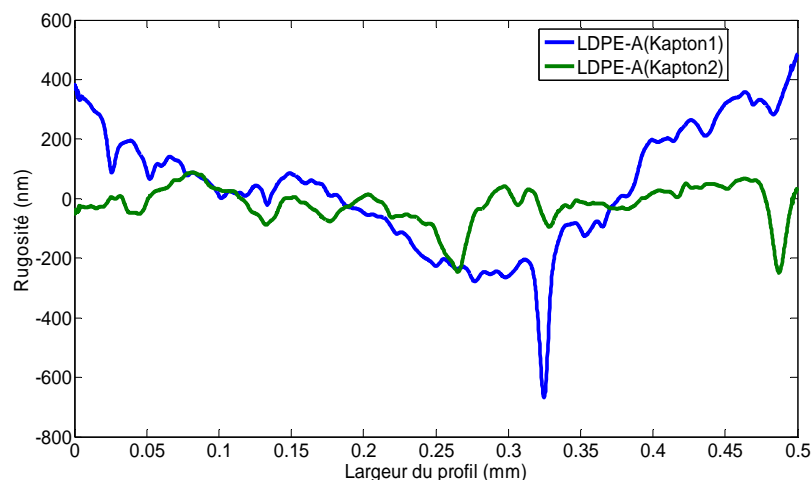


Figure 2-5 : Profils de rugosité de LDPE-A fabriqué avec Kapton1 et Kapton2.

2.1.2.2 Utilisation d'une grille Inox :

Une grille d'inox (Figure 2-6) a été utilisée pour obtenir une rugosité de surface contrôlée. La grille 325 (SD 50/30) a été fournie par la société DEK. Les caractéristiques sont représentées dans le Tableau 2-1.

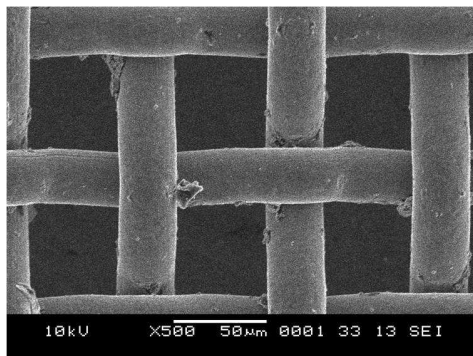


Figure 2-6 : Image de grille d'inox prise en microscopie à balayage électronique (MEB).

Tableau 2-1 : Caractéristiques de la grille d'inox

Référence Dek	Diamètre du fil (µm)	Ouverture de maille (µm)	Densité de fils (/cm)	Épaisseur de tissu (µm)
1917	30	50	325	62

Dans un premier temps, la grille d'inox a été placée entre les granulés de PE et les entretoises de polyimide pour la mise en œuvre des échantillons par pressage à chaud. Cependant, quel que soit le protocole de pression et de température utilisé, aucune différence de rugosité n'a été observée. Dans certains cas, la grille d'inox a même pénétré dans l'échantillon. Nous avons donc placé la grille d'inox entre l'entretoise et la plaque chauffante (cf. Figure 2-7). Le protocole de fabrication est le même que celui précédent, sauf pour la pression qui atteint 2T pour pouvoir laisser l'empreinte de la grille sur le disque de LDPE.

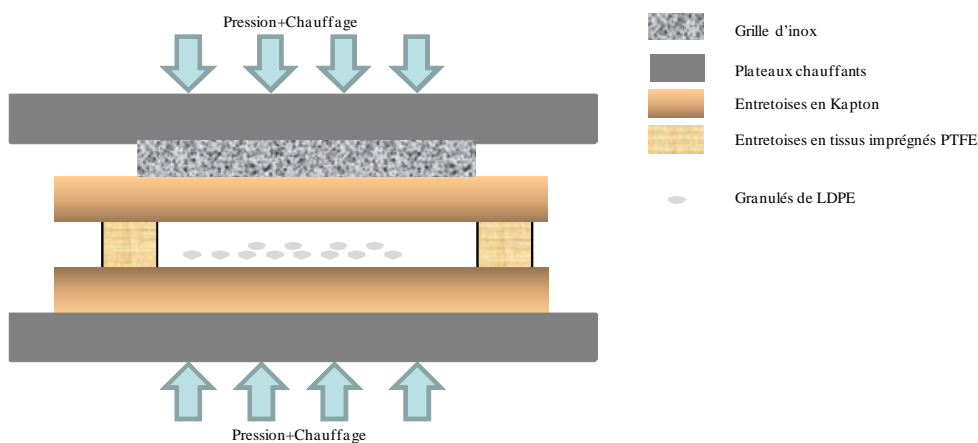


Figure 2-7 : Méthode de mise en œuvre des échantillons de LDPE avec la grille d'inox.

La Figure 2-8 montre les profils de rugosité pour les deux faces de l'échantillon mis en œuvre à l'aide de la grille d'inox. Nous nous attendions à trouver des valeurs de rugosité assez régulières (une rugosité moyenne de l'ordre de $\leq 30\mu\text{m}$ et un espacement entre les pics de $50\mu\text{m}$, comme sur la grille d'inox). La Figure 2-9 montre un zoom sur la face 2 de l'échantillon. P_1 , P_2 et L_1 présentent respectivement les hauteurs des pics ($\leq 300\text{nm}$) et la distance entre ceux-ci (0.15mm). Pour ce qui est de la rugosité le résultat obtenu ne correspond pas à celui attendu, cela peut être dû d'une part à l'épaisseur de l'entretoise qui empêche l'obtention de l'empreinte de la grille sur l'échantillon et d'autre part à la déformation de la grille pendant l'application de la pression.

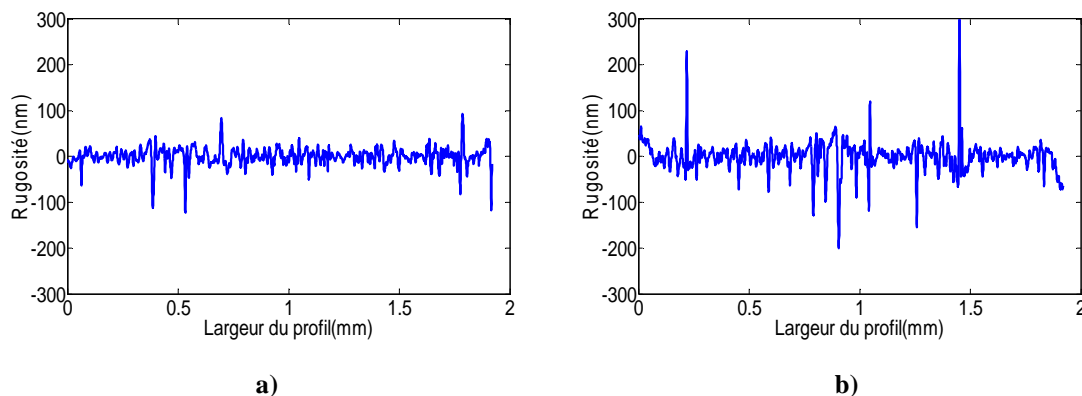


Figure 2-8 : Rugosité d'un échantillon de 2 mm de largeur, a) face1 ($R=18\text{nm}$), b) face2 ($R=27\text{nm}$).

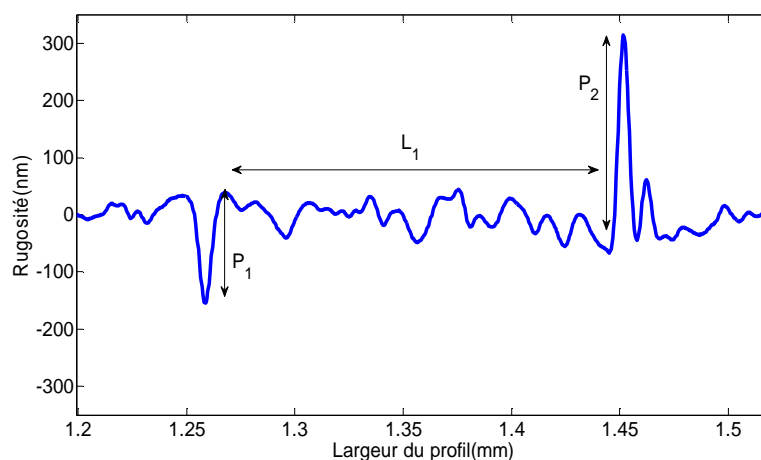


Figure 2-9 : Zoom sur la face 2 de l'échantillon. P_1 , P_2 et L_1 représentent les hauteurs des pics et la distance entre les pics respectivement.

2.1.2.3 Rugosité mise en œuvre par polissage

Nous avons finalement utilisé le polissage pour obtenir des rugosités de surface différentes pour nos échantillons. L'appareil de polissage (BUEHLER METASERV) dispose d'un plateau aimanté sur lequel des disques de granulométrie variable (de 120 à 4000) peuvent être positionnés. Le pied sur lequel l'échantillon est installé et le plateau aimanté peuvent tourner dans le même sens ou en sens inverse. Dans ce dernier cas le polissage se fait plus rapidement. La vitesse de polissage est variable de 50 à 500 tr/min, la pression du pied est réglable afin d'obtenir un bon polissage. Le polissage se fait en phase humide, un débit

d'eau dé-ionisée a donc été prévu et peut être positionné n'importe où sur le plateau. Une vidange a été prévue pour évacuer les particules et réduire l'accumulation de débris de polissage. Une photographie du banc expérimental est présentée à la Figure 2-10.



Figure 2-10 : Photographie de banc de polissage.

Les échantillons de LDPE précédemment mis en œuvre ont été polis avec des disques de granulométrie 120 et 1200. Un profil de rugosité pour chacun des échantillons est donné à la Figure 2-11.a) et b) pour des granulométries de 120 et 1200 respectivement. Les rugosités moyennes sont de $R_a=4,4 \mu\text{m}$ pour une granulométrie de 120, et de $R_a=1,3 \mu\text{m}$ pour 1200.

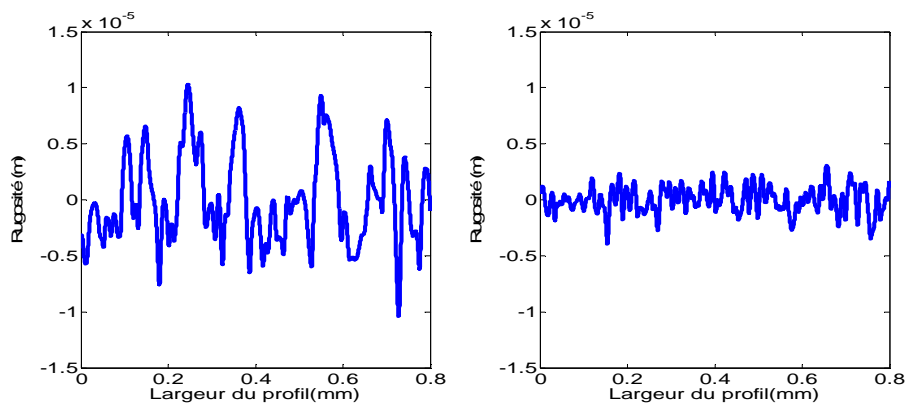


Figure 2-11 : Rugosité de l'échantillon de LDPE pour des disques de granulométrie, a) 120, b) 1200.

Afin d'étudier l'homogénéité de la rugosité de la surface de l'échantillon, plusieurs mesures ont été effectuées à différents endroits et sur les deux cotés de l'échantillon. Les mesures montrent une rugosité moyenne comparable pour chaque mesure effectuée, ainsi que des profils de rugosité similaires.

D'autre part, nos échantillons sont polis en phase humide. Or, de nombreux travaux [Kane 05] montrent que la présence d'eau dans des matériaux diélectriques influence le comportement de la charge d'espace. Afin d'éviter ce problème, les échantillons, une fois polis, sont placés dans une étuve à 80°C durant 3 jours.

2.2 Méthodes de métallisation

Nous avons utilisé plusieurs techniques de métallisation en fonction du type de métal déposé et de la faisabilité sur nos échantillons de LDPE, dont la température de fusion est faible (109°C).

2.2.1 Pulvérisation d'Or

La pulvérisation cathodique, plus communément appelée Sputtering, a été observée pour la première fois en 1852, lors du fonctionnement de tubes à décharges, et depuis, cette méthode est très largement utilisée pour effectuer des dépôts métalliques en couches minces [Rich 94].

Le mécanisme de la pulvérisation cathodique est basé sur le transfert de moment [Wasa 04]. La Figure 2-12 présente le schéma de principe de pulvérisation cathodique ainsi que l'appareil utilisé pour les dépôts d'or. Une tension continue est appliquée entre la cible en métal (cathode) et le substrat (anode) après avoir fait le vide et introduit l'argon à une pression d'environ 6.10^{-2} mbar. L'espace cathode-anode peut varier selon les modèles de 4 à 10 cm et le porte-anode est refroidi par circulation d'eau. Sous l'effet du champ électrique, les ions Ar^+ sont attirés par la cathode (cible) et les électrons se déplacent vers l'anode et entretiennent le plasma. Le bombardement de la cible par des ions Ar^+ entraîne l'arrachement d'atomes du métal (Or) que l'on veut déposer sur le substrat. Ces atomes se condensent ensuite sur le substrat avec une vitesse de dépôt de $1\text{\AA}/\text{s}$.

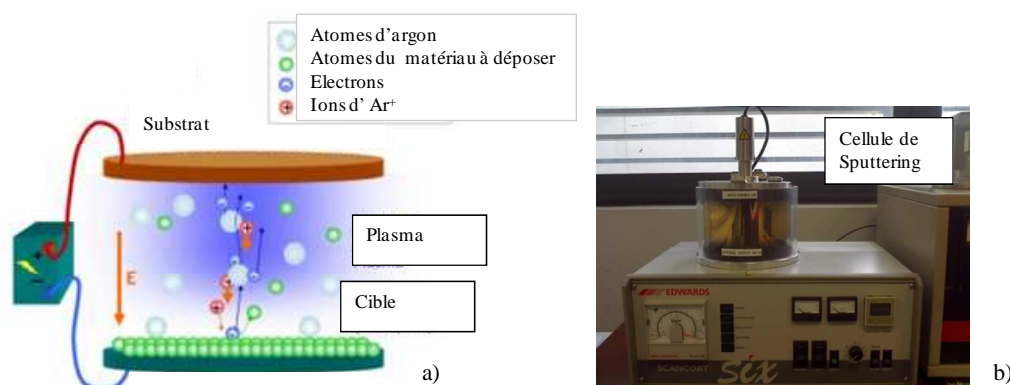


Figure 2-12 : a) Schéma de principe du Sputtering, b) photo de la cellule de dépôt utilisée.

Les travaux de recherche de Movchan et Demchishin (MD) ont montré que la composition de la couche résultante dépend du rapport T/T_f (T étant la température du substrat et T_f le point de fusion du matériau) et de la pression d'argon. Le modèle MD est illustré sur la Figure 2-13 [Movc 69]. En fonction de ces paramètres, trois zones de structure cristalline différente sont formées. La zone I se forme pour des valeurs basses de T/T_f et de pression de travail élevée. C'est une structure dont les cristaux ont un diamètre décroissant au cours de la croissance de la couche. La structure de la zone II est formée de grains colonnaires séparés par des joints intercrystallins denses. La zone III a une structure formée de grains équiaxiaux. Une zone transitionnelle (zone T) a été identifiée entre les zones I et II. La zone T est en effet une structure de type I avec des petits cristaux difficiles à différencier. Dans cette

étude, nous avons essayé de conserver la même pression d'argon pour avoir des cristaux bien homogènes et symétriques sur chaque face de l'échantillon.

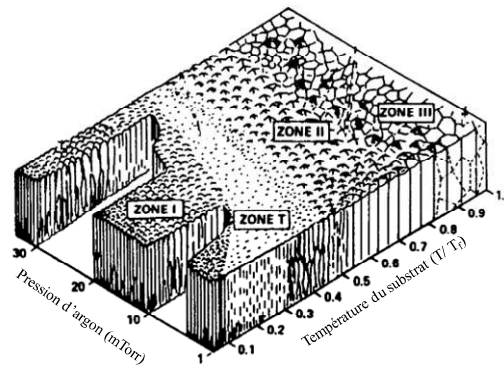


Figure 2-13 : Diagramme de microstructure des matériaux déposés par pulvérisation [Matt 98].

D'autre part, le travail de sortie d'un contact dépend de la nature du métal, de l'épaisseur de la couche de métal et de l'intensité du champ électrique [Gaud 73],[Diss 92]. La Figure 2-14 montre les variations du travail de sortie (ϕ) d'un contact silice/métal en fonction de l'épaisseur des couches du métal pour trois valeurs du champ appliqué. Le travail de sortie est indépendant de l'épaisseur au delà de 15nm (or) et 30 nm (Ag). Il croît en fonction du champ électrique, notamment pour le dépôt d'Ag (Figure 2-14.b). Ce phénomène peut être expliqué par le fait de la structure de la couche de métal. En effet, les couches métalliques minces ont une structure granulaire et les couches plus épaisses ont une structure continue [Gaud 71].

Armand et ses collaborateurs ont travaillé également sur le travail de sortie du calcium déposé sur un substrat de silice. Ils trouvent que pour une épaisseur de couche de calcium inférieure à 7nm, le travail de sortie dépend plutôt de la structure électronique de la surface du métal, tandis que pour des valeurs supérieures à 7nm, il est constant car la densité d'électrons de la couche du métal $N(e)$ est la même [Arma 79].

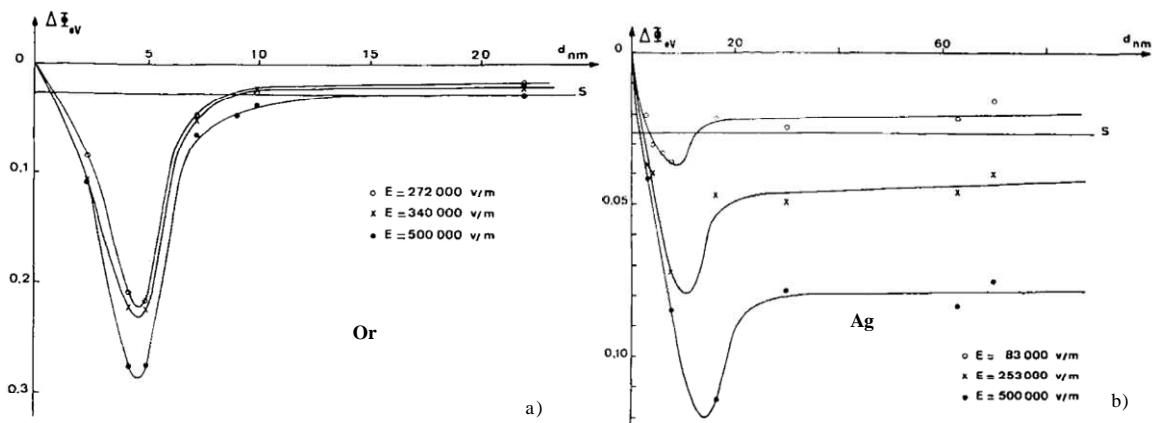


Figure 2-14: Variations du travail de sortie en fonction de l'épaisseur des couches a) d'or b) d'Ag pour trois valeurs du champ électrique E [Gaud 73].

Dans cette étude, une partie des dépôts d'or a été réalisée par pulvérisation cathodique sur les deux faces des échantillons de polyéthylène. Avec cette méthode, l'épaisseur de la couche de dépôt n'est pas homogène dans le plan de l'échantillon et suit la forme d'une gaussienne : faible en périphérie (30nm) et plus épaisse au centre (50nm) des disques. L'épaisseur du dépôt étant supérieure à 15nm, nous considèrerons par la suite un travail de sortie constant sur toute la surface de nos échantillons.

2.2.2 Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique qui permet de produire des vapeurs de divers métaux, puis de transporter ces vapeurs sous vide et de les déposer sur un substrat où elles se condensent. La Figure 2-15 présente schématiquement le mécanisme d'évaporation sous vide, ainsi que la photographie de l'appareillage.

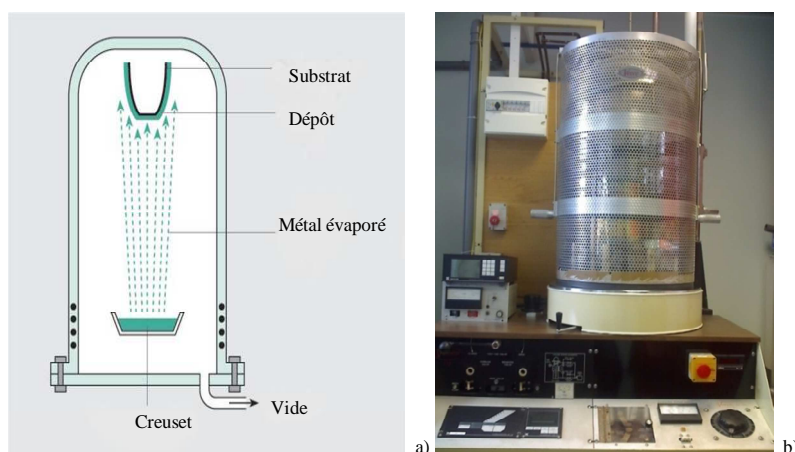


Figure 2-15 : a) Schéma de principe d'évaporation sous vide, b) bâti d'évaporation.

Dans un premier temps, le métal est déposé sous forme de granulés dans un creuset en tungstène. Le substrat (ici, les films de polyéthylène) est ensuite installé en face de ce creuset à une distance de 25 centimètres, et il est relié à la masse. Sous vide, le creuset contenant le métal est chauffé par effet Joule jusqu'à atteindre la température d'évaporation du métal. Les atomes de métal en phase vapeur viennent ensuite se condenser sur le substrat. Dans notre cas, le dépôt s'effectue à une vitesse de 0.5 nm s^{-1} sous une pression de 10^{-5} mbar. L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée par une microbalance à quartz et est d'environ 50 nm sur chaque face de l'échantillon, pour tout métal déposé. Grâce à cette méthode, nous avons métallisé nos échantillons à l'or, l'argent, l'aluminium, l'indium et l'étain. Les températures d'évaporation de ces métaux sont données dans le Tableau 2-2. Ces températures sont très élevées en comparaison avec la température de fusion de notre matériau (109°C), et le banc expérimental ne nous permet pas de mesurer la température de l'échantillon de PE, se situant à 25 cm du creuset chauffant. Nous avons vérifié grâce à l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) que celui-ci ne subissait pas d'échauffement important pendant l'évaporation.

Tableau 2-2 : Températures de fusion et d'évaporation des métaux utilisés dans l'étude. [Rich 94]

Métal	Al	In	Au	Sn	Ag
Point de fusion (°C)	660	157	1062	232	961
Température d'évaporation (°C) à 1.33×10^{-6} (mbar)	821	597	947	807	958

2.3 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

La température d'évaporation des métaux d'électrodes choisis étant élevée (supérieure à la température de fusion du polyéthylène, 109°C) elle peut entraîner une dégradation du polyéthylène. L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est une technique qui permet de détecter les effets thermiques qui se produisent lors d'un changement d'état physique ou d'une transition d'une phase cristalline en une autre phase cristalline du matériau. En effet, lors de ces changements, le matériau absorbe ou dégage de la chaleur. L'appareil enregistre ces changements. Cette technique permet également de calculer le taux de cristallinité du polymère [Teys 97]. Les mesures réalisées ici ont pour but de déterminer, à partir des thermogrammes de fusion de nos échantillons de LDPE, s'il existe une différence entre un échantillon avant et après évaporation de l'électrode métallique. En effet, ces thermogrammes contiennent des informations sur l'histoire thermique du matériau, comme l'ont montré par exemple Billing et al [Bill 88] dans le cas du XLPE. Dans un premier temps, nous avons calibré la réponse en soumettant un échantillon de LDPE à des excursions en température connues et en enregistrant ensuite le thermogramme de fusion.

L'échantillon à analyser, de masse d'environ 5 mg, est placé dans une capsule afin d'avoir le plus de contact avec la surface de la coupelle. Une analyse a été réalisée ensuite avec le protocole illustré sur la Figure 2-16 pour une vitesse de balayage égale à 10 °C/min sur un échantillon vierge de LDPE-A qui n'a pas subi de traitement thermique. Ce protocole permet de voir si des différences de structures apparaissent en conditionnant les échantillons à des températures différentes (de 50 à 80°C). Les thermogrammes sont enregistrés lors des cycles de montée en température jusqu'à 150°C.

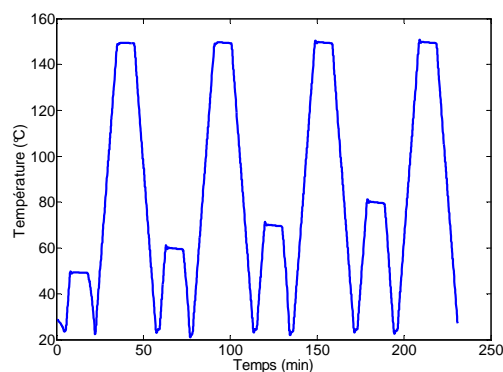


Figure 2-16 : Protocole de mesure de DSC.

La Figure 2-17 montre les différents thermogrammes au voisinage du point de fusion du LDPE-A. La température de fusion est de 109°C. D'autre part, quelle que soit la température à laquelle l'échantillon a été soumis (cycle de 50 à 80°C), la température de fusion n'est pas modifiée. La structure du matériau ne semble pas modifiée, dans la limite du cycle de température imposé. Cependant, un phénomène endothermique est décelé entre 60 et 90°C, fonction de la température à laquelle l'échantillon a été préalablement conditionné. Le pic se déplace de 65°C à 75°C et à 85°C pour des recuits respectivement à 60, 70 et 80°C. Il correspond soit à la fusion des cristaux de très petite taille, soit un réaménagement à la surface des cristaux [Teys 94]. Cette analyse a été utilisée ici pour déceler un éventuel échauffement des échantillons pendant le dépôt métallique.

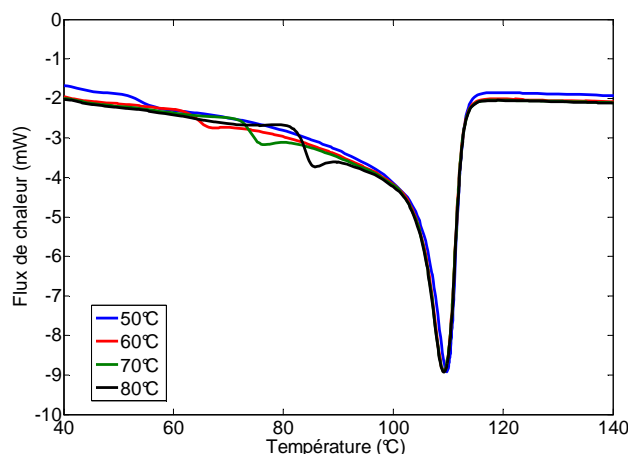


Figure 2-17 : Thermogramme au voisinage de la température de fusion du LDPE-A pour différentes températures de conditionnement.

Nous avons ensuite testé trois échantillons de PE métallisés, donc ayant subi un traitement thermique lors de la métallisation. Ces échantillons ont été obtenus :

- par pulvérisation cathodique d'électrodes d'or;
- par évaporation sous vide d'électrodes d'argent, ce métal ayant la température d'évaporation la plus élevée ;
- par évaporation sous vide d'électrodes en étain, car nos échantillons semblaient avoir subi un changement au niveau de la forme.

Les thermogrammes ont été enregistrés au cours d'une rampe jusqu'à 150°C puis au cours du refroidissement jusqu'à 0°C toujours avec la même rampe de température (10°C/min). La Figure 2-18 montre un seul pic de fusion et aucun décalage de celui-ci en température, qui suggérerait un changement dans la structure cristalline du matériau. Nous pouvons donc conclure que la métallisation des échantillons, par pulvérisation cathodique et par évaporation sous vide, ne semble pas affecter la structure du LDPE, qui est comparable à un LDPE non métallisé. Nous pouvons également conclure en comparant ces résultats à ceux de la Figure 2-17 que l'échantillon LDPE métallisé par évaporation a été chauffé à une température inférieure à 60°C, car aucun pic correspondant à un traitement thermique n'est observé avant le pic de fusion. Nous pouvons également tirer une autre information importante sur les propriétés thermiques du LDPE de la Figure 2-18, il s'agit de la

température de cristallisation, qui est de l'ordre de 92°C, pendant le processus de refroidissement du LDPE.

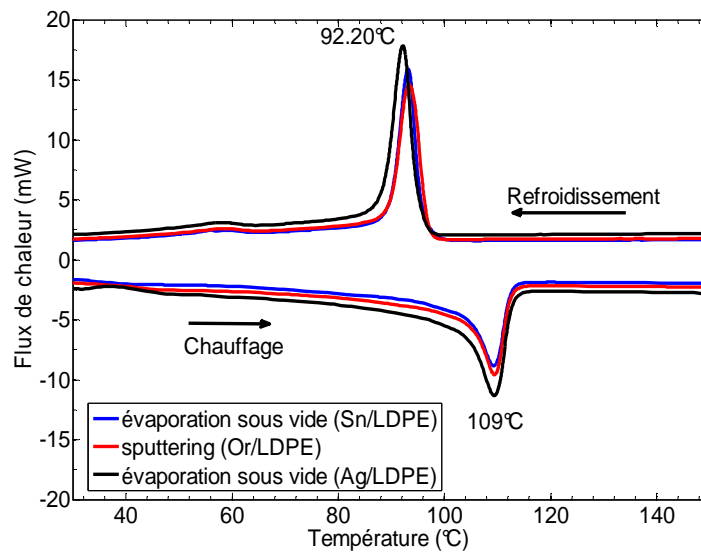


Figure 2-18 : Thermogrammes pour les films de LDPE métallisés par pulvérisation cathodique et par évaporation sous vide.

Nous avons calculé le taux de cristallinité de nos échantillons, à l'aide de la relation suivante :

$$X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad 2-1$$

Avec ΔH_f l'enthalpie de fusion spécifique mesurée et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique, qui est de 293 J/g pour le PE [Wund 67]. Nous avons obtenu une cristallinité de l'ordre de 28% pour nos échantillons.

2.4 Mesures de charge d'espace

Il existe plusieurs méthodes (acoustiques, thermiques) pour mesurer la charge d'espace dans un matériau [Fuku 04], [Thom 08]. Au laboratoire, nous avons à disposition plusieurs méthodes de mesures (PEA -Pulsed Electro Acoustic method- et FLIMM -Focused Laser Intensity Modulation Method-). Nous avons choisi d'utiliser la méthode PEA, car elle est plus adaptée à la mesure de la charge d'espace dans des isolants d'une épaisseur d'environ 200µm.

2.4.1 Principe de la méthode PEA

La méthode PEA est une technique acoustique et non destructive pour la détection de charge d'espace et/ou de polarisation dans les matériaux isolants. Elle a été mise au point au

Japon par Maeno et ses collaborateurs en 1985 [Maen 88]. Le schéma de principe de la méthode PEA est présenté à la Figure 2-19. L'échantillon est placé entre les deux électrodes de la cellule PEA, l'électrode inférieure en aluminium et l'électrode supérieure en polymère chargé au noir de carbone par laquelle l'échantillon est polarisé. La cellule PEA est placée dans une enceinte thermique afin de contrôler la température de mesure. Le principe de cette méthode consiste à appliquer des impulsions électriques à l'aide d'un générateur d'impulsion à un échantillon placé sous tension continue ou alternative. Sous l'effet des impulsions, les charges d'espace présentes dans le diélectrique se déplacent autour de leur point d'origine. Les ondes acoustiques générées par le déplacement des charges sont mesurées grâce à un capteur piézoélectrique (PVDF). Ces signaux contiennent des informations sur la position des charges dans le volume du diélectrique ainsi que sur leur quantité. Après traitement numérique, les profils de charges d'espace s'obtiennent en fonction de la profondeur de l'échantillon. La cellule PEA que nous utilisons a une résolution spatiale de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ et une sensibilité de $0,1\ \text{C}\cdot\text{m}^{-3}$. Toutes les mesures de charges d'espace présentées dans la suite de ce manuscrit ont été réalisées avec cette méthode.

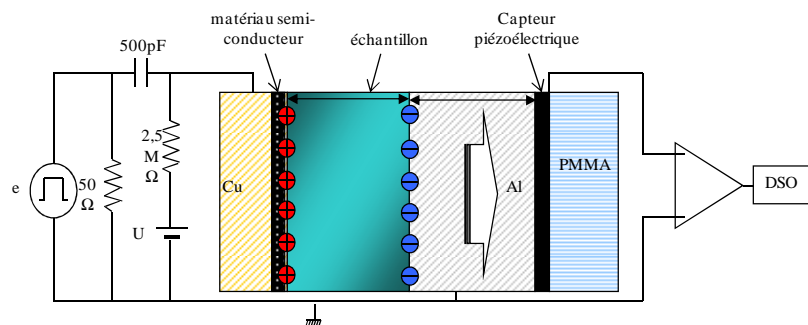


Figure 2-19 : Schéma de principe de la méthode PEA [Thom 08].

2.5 Mesures d'Electroluminescence

2.5.1 Principe de la mesure

La luminescence est une émission de lumière d'un matériau. Elle peut avoir différentes origines, parmi lesquelles nous pouvons citer [Aub 08] :

Photoluminescence : elle est la résultante d'une excitation par absorption de photons. Après un certain temps, l'électron retourne vers l'état fondamental avec émission d'un photon (e.g. outils de diagnostic médical : visualisation des anomalies circulatoires de la rétine).

Chimiluminescence : elle est la résultante d'une excitation produite par une réaction chimique.

La mesure d'électroluminescence (EL) consiste à détecter l'émission de lumière dans des matériaux soumis à des tensions électriques. Il existe plusieurs mécanismes d'excitation dans les milieux organiques. Les signaux lumineux sont générés par [Leroy 04], [Aub 08]:

- La recombinaison de charges positives et négatives : elle peut se faire soit entre des charges électroniques, soit avec des ions.

- Excitation-ionisation par impact : des électrons ayant acquis une énergie cinétique peuvent provoquer des collisions inélastiques avec les molécules constituant le polymère. Selon l'énergie cinétique des électrons, les molécules peuvent être ionisées ou seulement excitées si l'énergie cinétique de l'électron est inférieure à l'énergie d'ionisation de la molécule. Une molécule excitée peut revenir à son état stable en libérant son excès d'énergie sous forme de rayonnement radiatif.

Les mesures d'EL sont étroitement liées au comportement de la charge d'espace. La détection d'EL signifie que l'on se trouve dans un régime de contrainte où des phénomènes de dégradation de l'isolant peuvent se produire (relaxation d'états excités). L'analyse de ces mesures d'EL est non seulement utile pour comprendre l'injection de charges et le transport dans les matériaux isolants mais aussi pour étudier le vieillissement du diélectrique.

2.5.2 Dispositif expérimental

Les résultats présentés dans le cadre de ce travail ont été obtenus sous contrainte continue. Le dispositif expérimental permet de mesurer en même temps le courant de conduction et l'électroluminescence. La Figure 2-20 représente schématiquement le dispositif expérimental de la mesure. L'enceinte permet le contrôle de l'atmosphère gazeuse et assure l'étanchéité à la lumière extérieure. Le banc de mesure est équipé d'un électromètre de type Keithley 617 pour mesurer le courant, et d'un photomultiplicateur (compteur de photons) qui permet d'enregistrer la lumière émise par l'échantillon durant l'application de la contrainte électrique. Une couche semi-transparente métallique de 50mm de diamètre a été déposée sur les deux surfaces du polyéthylène, un ruban silicone est ajouté tout autour des dépôts du métal pour éviter les contournements électriques. L'échantillon est placé ensuite entre deux électrodes en laiton ayant subi un polissage optique. L'électrode supérieure (Anode) est de forme annulaire avec un diamètre inférieur à celui du dépôt de métal pour détecter l'émission lumineuse provenant de la partie centrale de l'échantillon (cf. Figure 2-21).

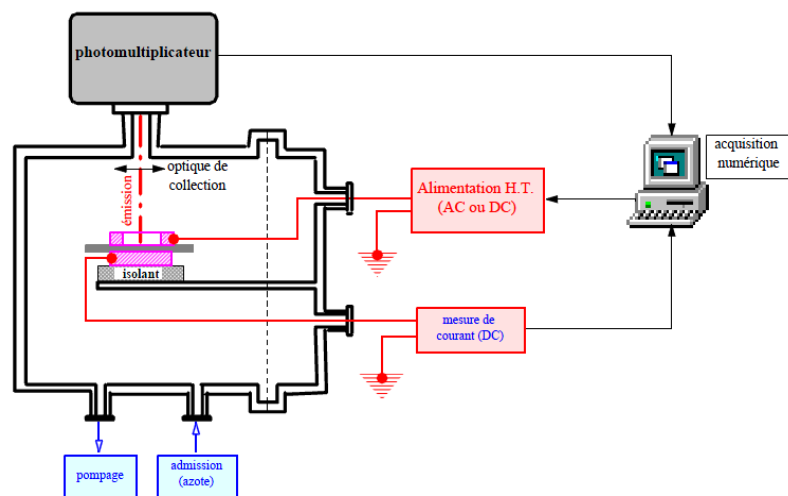


Figure 2-20 : Schéma du montage expérimental pour les mesures d'électroluminescence [Tard 03].

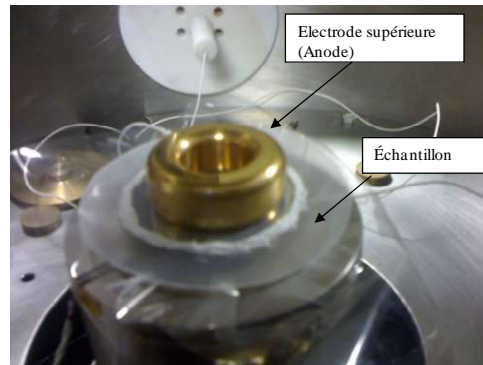


Figure 2-21 : Photographie du montage électrode + échantillon.

La mesure du courant de conduction est toute aussi importante que la mesure de la charge d'espace et l'électroluminescence pour étudier les phénomènes qui sont à l'origine de l'accumulation de charges dans un diélectrique. Le courant externe, si on néglige la diffusion, est donné par :

$$I(t) = \frac{S}{L} \int_0^L j_c(x,t).dx - \frac{\epsilon}{L} \frac{\partial V(x,t)}{\partial t} S \quad 2-2$$

Où I est le courant externe mesuré, S est l'aire de l'électrode, L est la distance inter-électrodes, j_c est la densité de courant de conduction et V est le potentiel électrique. Pour un potentiel électrique constant, la deuxième partie du terme de droite est nulle. Le courant de conduction intégré sur la totalité de l'épaisseur du diélectrique contribue à l'obtention d'un courant dans le circuit extérieur. Par conséquent, il est possible d'estimer la densité de courant totale J_c par :

$$J_c(t) = \frac{1}{L} \int_0^L j_c(x,t).dx - \frac{\epsilon}{L} \frac{\partial V(x,t)}{\partial t} \quad 2-3$$

La combinaison des mesures expérimentales de courant de conduction, d'électroluminescence (EL) et de charge d'espace, nous apporte des données riches pour le développement du modèle d'interface métal/isolant.

2.6 Profilométrie

La rugosité de surface des échantillons mis en œuvre a été mesurée à l'aide d'un profilomètre de type Alpha-Step IQ. Cet appareil caractérise une surface par balayage avec un stylet en diamant avec un rayon de $5\mu\text{m}$ et un angle de 60° . Il mesure la rugosité avec une longueur maximum de 10mm et une gamme de rugosités comprises entre $400\mu\text{m}$ et 23.8pm . Il possède un capteur qui enregistre le mouvement vertical du stylet. Certains paramètres comme le taux d'échantillonnage, la vitesse de balayage, la longueur de balayage et la force de stylet sont ajustables par l'utilisateur. Les vitesses de balayage plus élevées ont tendance à exiger des forces élevées afin d'assurer le contact constant entre le stylet et le substrat. La

valeur par défaut pour ce paramètre est de 15.6mg, pour une vitesse de balayage et un taux d'échantillonnage de 20 μ m/s et 20Hz respectivement. Le schéma représentant le stylet du profilomètre est montré par la Figure 2-22.a.

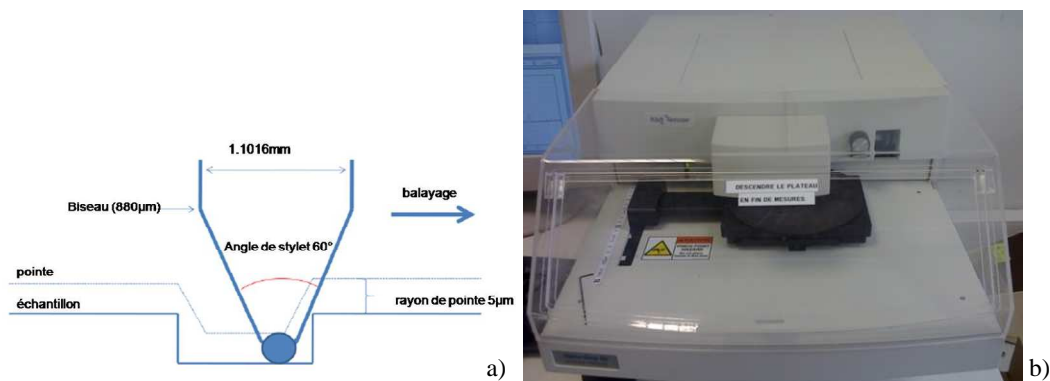


Figure 2-22 : a) Dimension de stylet du profilomètre b) photographie du banc expérimental.

2.7 Conclusion

Le but de ce chapitre était de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour la mise en œuvre des échantillons et la caractérisation des polymères vis-à-vis de la charge d'espace.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons donc l'étude de la charge d'espace, de l'électroluminescence et du courant de conduction sur des films polyéthylène en fonction du champ électrique, de la température et de la nature des métaux d'électrodes.

CHAPITRE 3

IMPACT DES MATERIAUX D'INTERFACE SUR LA FORMATION DE CHARGES D'ESPACE

3	Impact des matériaux d'interface sur la formation de charges d'espace	3-83
3.1	Protocoles expérimentaux	3-83
3.2	Etude préliminaire	3-84
3.2.1	Influence de la métallisation sur la formation de la charge d'espace.....	3-84
3.2.2	Influence des électrodes de la cellule PEA	3-88
3.2.2.1	Variation de l'épaisseur de la couche de métallisation.....	3-88
3.2.2.2	Effet du changement de polarité	3-89
3.2.3	Effet du champ électrique et de la température sur la charge d'espace	3-91
3.3	Choix de la nature du polymère	3-93
3.4	Choix de la méthode de métallisation	3-96
3.4.1	Contact direct électrode en métal/isolant	3-96
3.4.2	Evaporation du métal sous vide	3-97
3.5	Profils de charge d'espace pour différents métaux d'électrodes	3-98
3.6	Mesures de courant de conduction et d'électroluminescence	3-103
3.6.1	Protocoles expérimentaux	3-103
3.6.2	Impact de l'atmosphère.....	3-104
3.6.3	Impact de la nature des électrodes.....	3-106
3.7	Conclusion.....	3-115

Chapitre 3

3 Impact des matériaux d'interface sur la formation de charges d'espace

Notre objectif dans ce chapitre est d'étudier l'impact des matériaux d'interface sur la formation de charges d'espace dans les isolants. Pour cela, dans un premier temps, nous avons observé l'influence de la présence d'une métallisation, de l'épaisseur de la couche de métal et de la polarité de la tension appliquée sur des mesures de charge d'espace obtenues sur des échantillons de polyéthylène de deux types. Nous avons ensuite étudié l'influence de la température et du champ électrique sur les profils de charges obtenus pour ces mêmes échantillons. Dans un second temps, nous détaillons les raisons du choix du matériau d'étude. Enfin, nous donnons les résultats de mesures de charge d'espace, de courant de conduction et d'électroluminescence (EL) pour différents métaux d'électrodes, afin d'avoir une idée globale de l'impact du métal d'électrode sur la répartition et le comportement dynamique de la charge d'espace.

3.1 Protocoles expérimentaux

Les mesures de charge d'espace par la technique Electro Acoustique Pulsée (PEA) ont été effectuées avec les protocoles expérimentaux schématisés sur la Figure 3-1, sous contrainte continue.

Le protocole A correspond à un palier de polarisation et un palier de dépolarisation de 30 min chacun. Il est appliqué pour cinq champs électriques : 10, 20, 30, 40, et 50 kV.mm⁻¹ et quatre températures de mesure : 20, 30, 40, et 50°C.

Le protocole B est un protocole créneau qui se fait par paliers de $10 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, et un pas de temps de 10 min par palier, pour un champ électrique allant de 30 à $90 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, à 25°C , avec une rampe de 1 kV/mm/s . Le diamètre de la métallisation pour les mesures PEA est de 20mm. La sensibilité de mesure est de l'ordre de $0.1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-3}$.

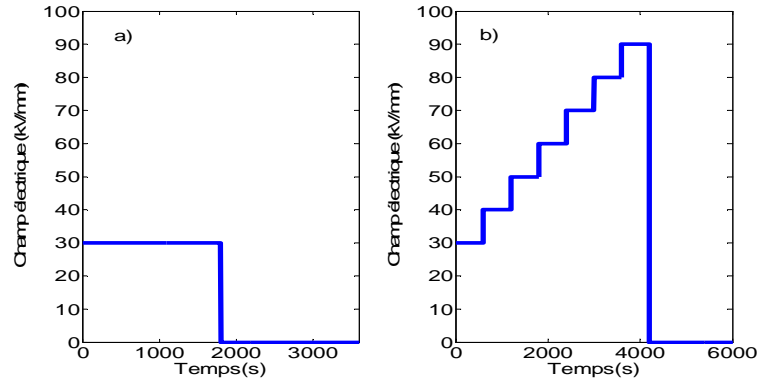


Figure 3-1 : Schéma des protocoles expérimentaux d'application de la tension pour les mesures de PEA sous contrainte continue : a) protocole A, b) protocole B.

3.2 Etude préliminaire

3.2.1 Influence de la métallisation sur la formation de la charge d'espace

Des mesures de charges d'espace par PEA ont été effectuées pour le protocole B sur des échantillons de LDPE-A (sans antioxidant) et LDPE-AS (avec antioxidant), avec et sans métallisation (or). Nous souhaitons d'une part visualiser le seuil d'injection de charges avec et sans métallisation, et d'autre part voir si le mécanisme d'injection est le même avec et sans métallisation or.

Les résultats obtenus pour ce protocole sur du LDPE-A métallisé et non métallisé sont donnés dans le Tableau 3-1. Les cartographies 2D sont présentées en fonction de l'épaisseur du diélectrique (axe vertical) et du temps de mesure (axe horizontal) pour du LDPE-A. La densité nette de charges est représentée par une échelle de couleur, qui est donnée en $\text{C} \cdot \text{m}^{-3}$ (Figure 3-2). Les deux autres lignes du tableau donnent une autre présentation des résultats des mesures PEA, en polarisation (profils pris à la fin de l'étape de polarisation pour chaque valeur de champ) et en dépolarisation (profils pris à différents instants de la dépolarisation), afin de mieux visualiser la quantité de charges dans le volume du diélectrique.



Figure 3-2: Échelle des couleurs représentant la densité de charge nette en $\text{C} \cdot \text{m}^{-3}$.

Lorsque le polyéthylène n'est pas métallisé, des charges positives sont observées peu de temps après l'application de la tension ($\sim 30 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$). Pour un champ plus élevé ($60 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$

¹), des charges négatives, injectées depuis la cathode, sont aussi observées. Ce n'est pas le cas pour du LDPE-A métallisé or, pour lequel aucune charge n'est observée, et ce quelle que soit la tension. En dépolarisation, pour du LDPE-A métallisé, on observe une charge positive à proximité de l'ex-anode. Cette charge positive s'évacue rapidement du volume du diélectrique. Ces résultats sont globalement en accord avec les résultats de Chen et al [Chen 01]. Le profil de charges pour du LDPE-A sans métallisation en dépolarisation montre quant à lui une charge positive proche de l'ex-anode, en densité beaucoup plus importante que pour l'échantillon métallisé, ainsi qu'une charge négative proche de l'ex-cathode, comme observé en polarisation. Ces charges sont rapidement évacuées du volume du diélectrique. Ces résultats montrent clairement que la nature des électrodes joue un rôle majeur dans la nature et la quantité de charges accumulées.

Le même protocole expérimental a été appliqué à du LDPE-AS métallisé et non métallisé. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 3-2. Pour du LDPE-AS non métallisé, nous obtenons, comme pour le LDPE-A, une injection de charges positives à l'anode dès l'application de la tension, qui traverse le diélectrique et tend à s'accumuler du côté de la cathode, le volume restant chargé positivement même en dépolarisation. En revanche, la formation de charges négatives n'est pas observée. Pour le LDPE-AS métallisé, aucune charge positive n'est observée. Des charges négatives sont observées sur la cartographie 2D à partir de $60 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, proches de l'anode. Ces charges proviennent soit de l'injection à la cathode et du transport jusqu'à l'anode, soit de dissociation/ionisation dans le volume (présence d'antioxydant). La charge d'espace en dépolarisation –métallisation ou pas- est beaucoup plus persistante que dans le cas du LDPE-A. Il est à noter que pour du LDPE-AS/Or, les profils de charges à 90 kV/mm sont plus bruités que les autres profils, et que ces oscillations peuvent fausser éventuellement les profils de dépolarisation (cf. Tableau 3-2 (e)).

Pour les deux échantillons (LDPE-AS, LDPE-A), la métallisation à l'or a un rôle de blocage de l'injection de charges.

Tableau 3-1: Cartographies et profils de charge d'espace obtenus sur du LDPE-A/Or et sur du LDPE-A pour le protocole B, à température ambiante avec une épaisseur de film de 200 μm .

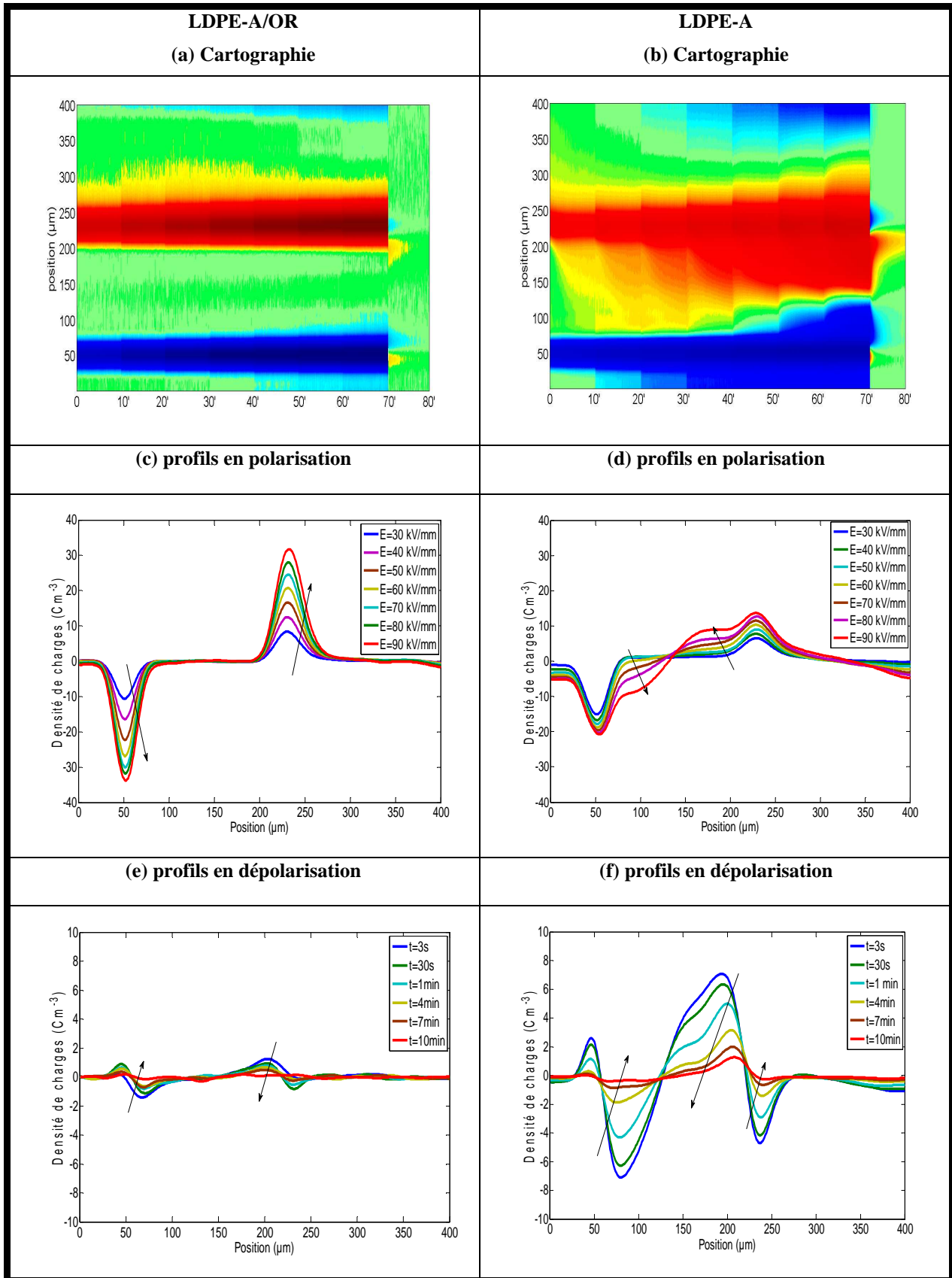
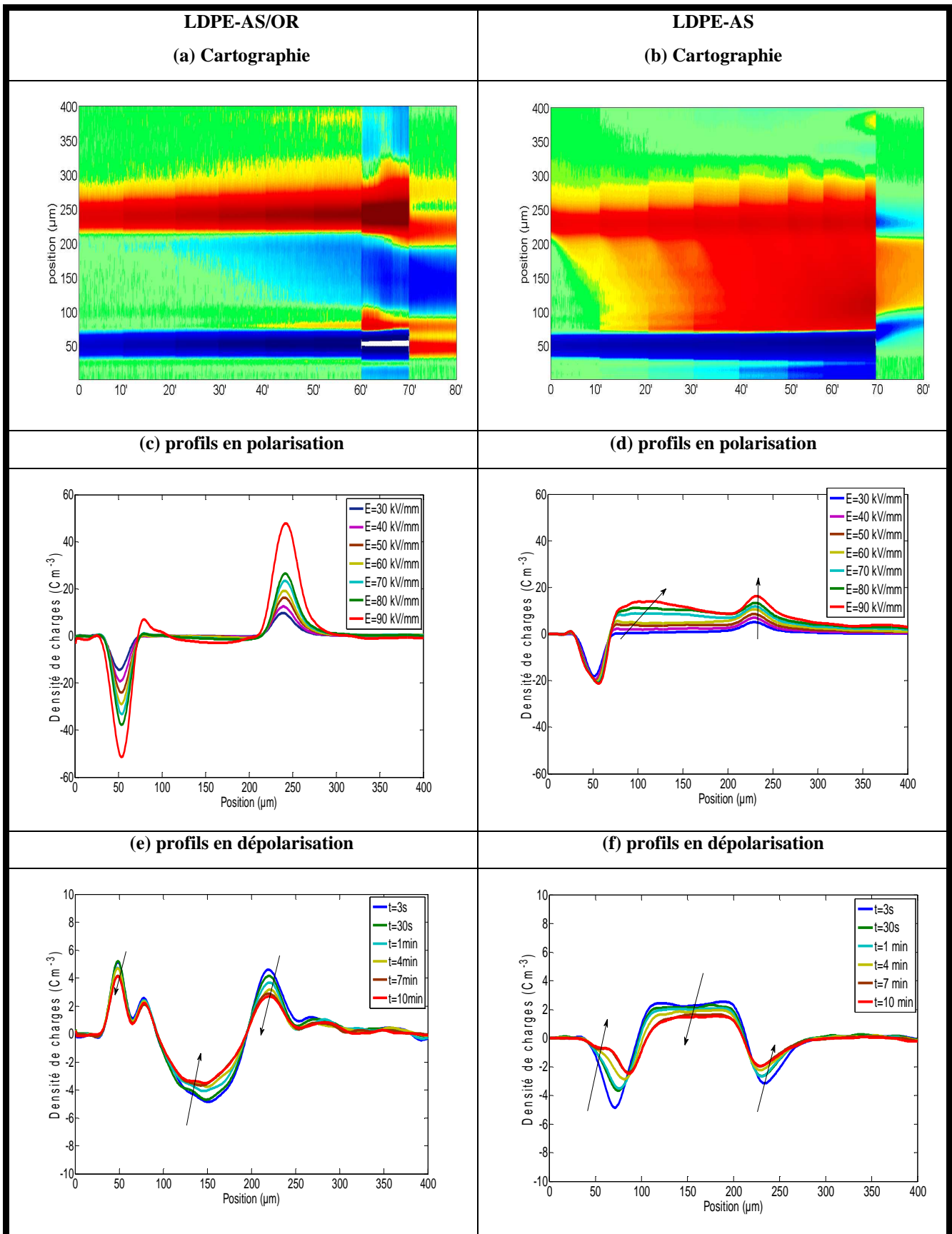


Tableau 3-2 : Cartographie et profils de charge d'espace mesurés sur du LDPE-AS/Or et du LDPE-AS pour le protocole B, à température ambiante avec une épaisseur de film de LDPE-AS de 200 μm .



3.2.2 Influence des électrodes de la cellule PEA

Les électrodes de la cellule PEA sont asymétriques (cf. Figure 3-3). L'électrode supérieure est en cuivre recouvert de matériau semi-conducteur (polymère chargé au noir de Carbone), alors que l'électrode inférieure est en aluminium. Nous voulons ici vérifier que l'épaisseur de la couche de métal (30 nm) est suffisante pour ne pas voir l'impact des électrodes de la cellule PEA dans les résultats des mesures.

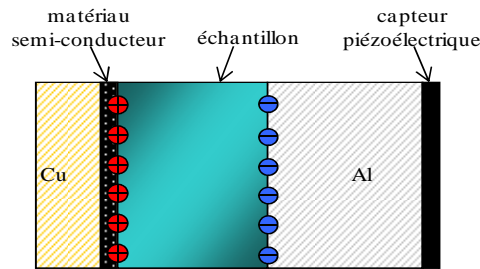
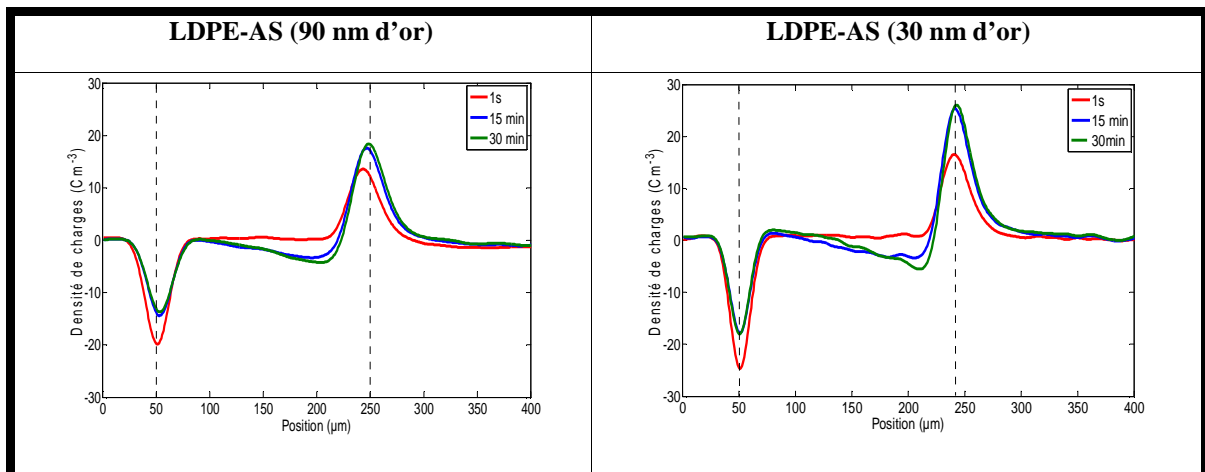


Figure 3-3: Schéma de la cellule PEA.

3.2.2.1 Variation de l'épaisseur de la couche de métallisation

Des échantillons de LDPE-AS ont été métallisés avec une couche de 30 et 90nm par pulvérisation cathodique sous une pression d'azote de 6.10^{-2} mbar. Dans cette partie, le protocole A (polarisation-dépolarisation) a été utilisé. Les résultats obtenus à 40°C pour un champ électrique de $40 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ sont donnés dans le Tableau 3-3. Les profils de charge avec une métallisation de 30 nm et de 90 nm montrent la même dynamique de charge d'espace, soit une accumulation de charges négatives à proximité de l'anode au cours du temps. Au niveau quantitatif, il ne semble pas y avoir une différence remarquable entre les deux métallisations. Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure qu'une métallisation de 30 nm d'épaisseur est suffisante pour annuler l'asymétrie des électrodes de la cellule PEA. De plus, le travail de sortie ne semble pas être influencé par les épaisseurs supérieures à 30 nm, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.

Tableau 3-3: Profils de charge d'espace mesurés sur du LDPE-AS pour un champ électrique de $40 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ à 40°C pour différentes épaisseurs de métallisation à l'or - épaisseur du film de LDPE : $200 \mu\text{m}$.



3.2.2.2 Effet du changement de polarité

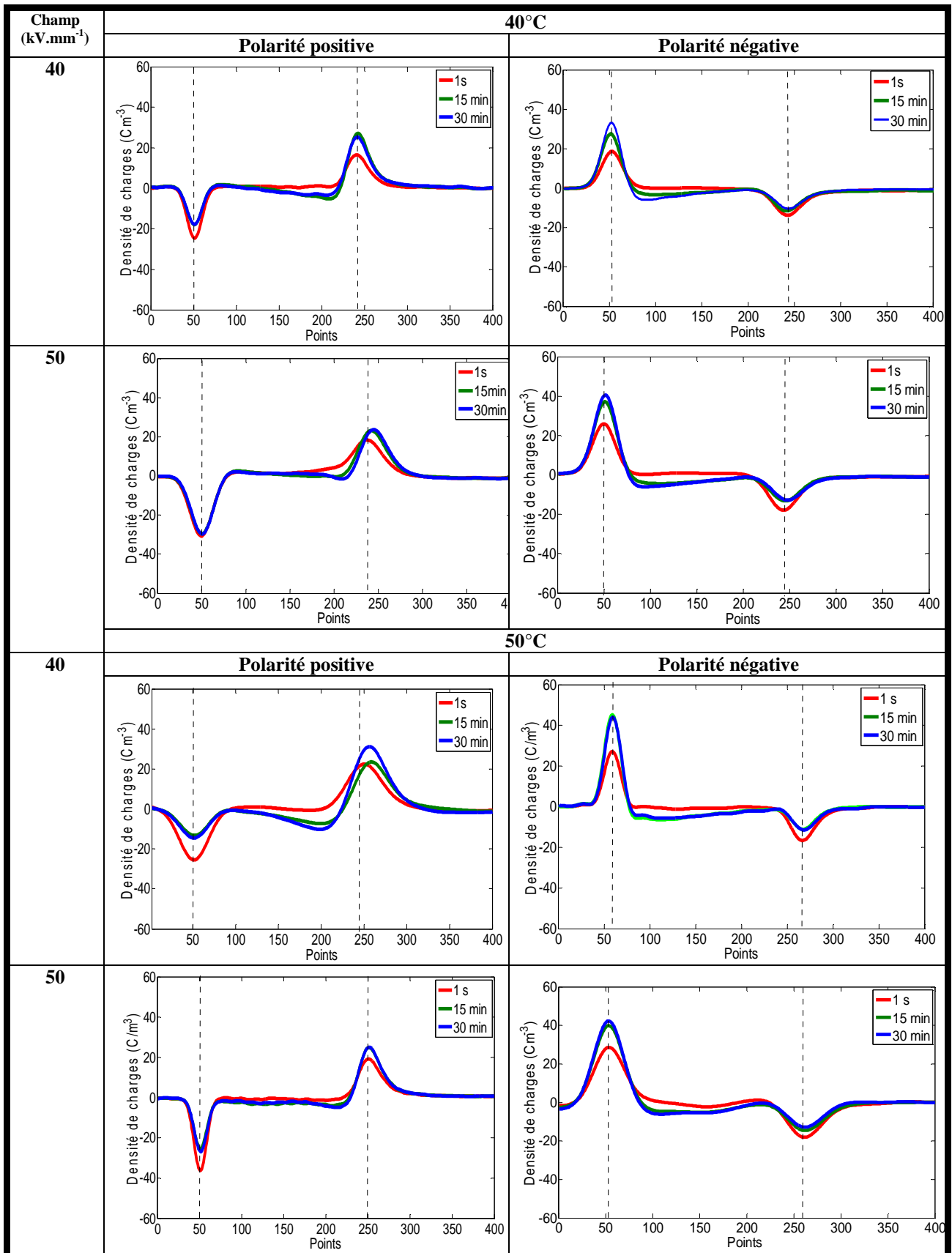
Nous avons ensuite appliqué une polarité positive et négative sur des échantillons de LDPE-AS métallisés (or) afin de vérifier qu'il n'y a aucune influence des électrodes de la cellule PEA sur les profils de charges mesurés. La comparaison des profils de charges obtenus en polarité positive et négative, pour 40 et 50 kV.mm⁻¹ et pour 40 et 50°C est donnée dans le Tableau 3-4.

Pour chaque température et champ électrique nous avons dédié un échantillon. Les mesures de charges d'espace en polarité négative ont été réalisées sur les mêmes échantillons qui ont servi pour les mesures en polarité positive, et consécutivement à celles-ci. Il semble que la quantité de charges négatives accumulées à proximité de l'anode en polarité positive, induit des charges images positives sur l'électrode supérieure en polarité négative et diminue le pic à la cathode.

Comme précédemment il ne semble pas y avoir d'influence des électrodes asymétriques de la cellule PEA, les profils étant quasi symétriques pour une polarité positive et négative. Dans tous les cas, ce sont essentiellement des charges négatives qui s'accumulent.

Ces résultats nous permettent de conclure que les électrodes de la cellule PEA n'ont pas d'influence sur les profils de charge mesurés, et qu'une épaisseur de 30 nm de métallisation est largement suffisante pour mener nos études. Ceci est l'épaisseur que nous avons choisie pour la suite de notre étude.

Tableau 3-4: Profils de charges d'espace mesurés sur du LDPE-AS métallisé à l'or (30nm) en polarité positive et négative, pour des champs électriques de 40 et 50 kV.mm⁻¹ et des températures de 40 et 50°C avec une épaisseur de film de LDPE de 200 µm.



3.2.3 Effet du champ électrique et de la température sur la charge d'espace

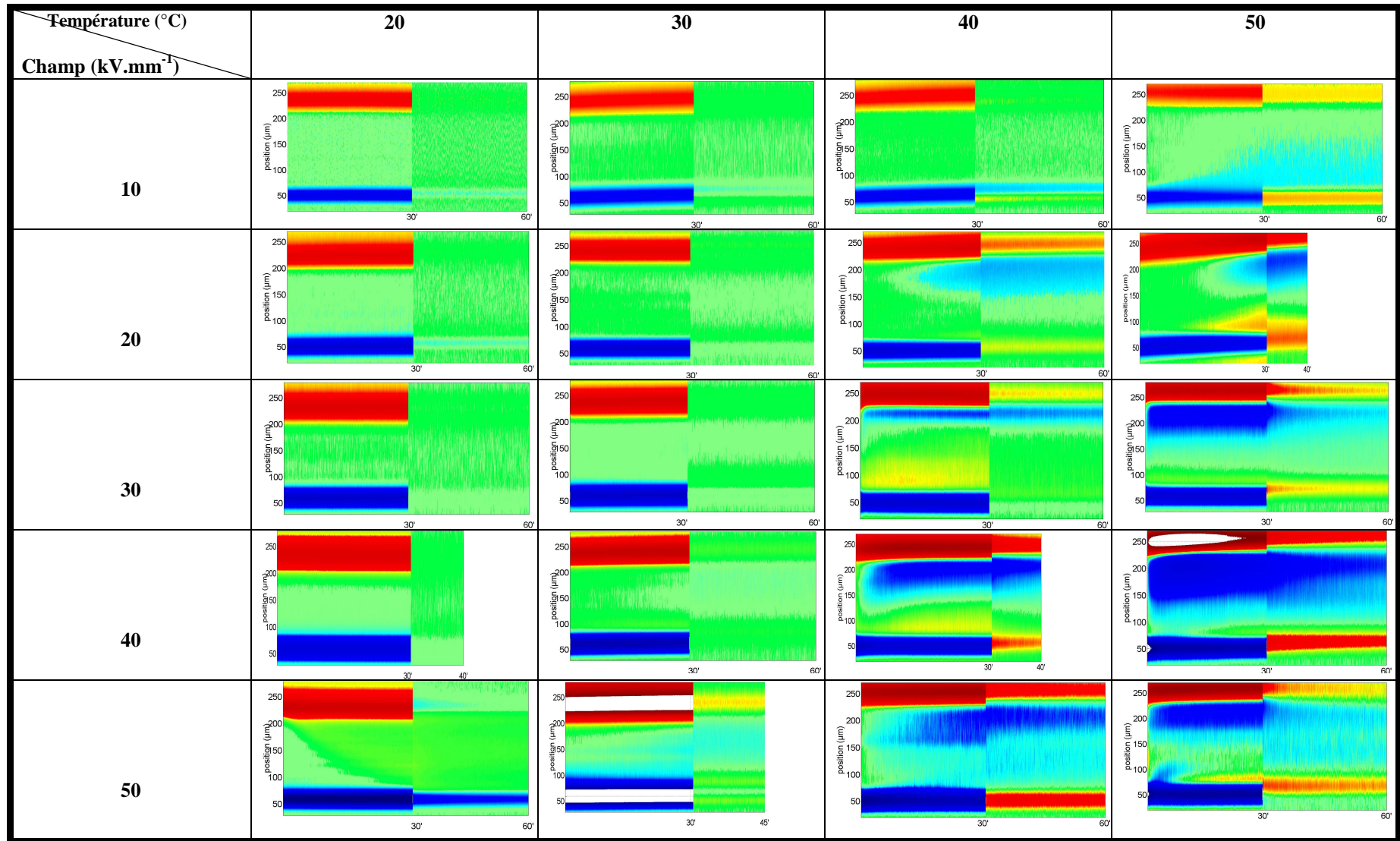
Le Tableau 3-5 montre tous les profils de charge d'espace obtenus avec le protocole A (polarisation-dépolarisation de 30 min/30 min) sur des échantillons LDPE-AS, d'épaisseur 200 μm métallisés or et ce pour cinq champs appliqués et quatre températures différentes. Les mesures ont été effectuées toutes les 3 secondes. L'échelle des couleurs se rapportant aux profils a déjà été donnée à la Figure 3-2.

A température ambiante comme à 30°C, outre la charge capacitive des électrodes, aucune charge n'est observée pour des champs de 10 à 40 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. A 50 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, des charges positives sont détectées à 20°C, qui semblent être injectées de l'anode et transportées dans le volume. Ces charges positives restent dans le volume même après 30min de dépolarisation. A 30°C, nous commençons à voir une injection de charges négatives à la cathode à 50 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Par contre, aucune charge positive n'est mesurée. Pour ces deux températures (20 et 30°C) nous observons uniquement des homocharges dans le volume du diélectrique, lorsque le champ appliqué est élevé.

Pour $T=40^\circ\text{C}$, des homocharges sont détectées pour un champ électrique de 10 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Des hétérocharges positives et négatives sont mesurées pour des champs supérieurs à 10 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Plus le champ est élevé, plus la densité de charges mesurées est élevée. Ces hétérocharges restent dans le volume même après 30 min de dépolarisation. La dynamique est la même pour une température de 50°C, la densité nette de charges étant plus élevée que celle observée à 40°C. Quel que soit le champ électrique, les hétérocharges ne disparaissent pas en dépolarisation.

Pour des températures faibles (20 et 30°C), il semble que le mécanisme principal de génération de charges dans l'isolant soit l'injection aux électrodes, car nous observons uniquement des homocharges, et ce à champ élevé (50 kV/mm). Lorsque la température augmente, il semble y avoir compétition entre la génération de charges aux électrodes (qu'on observe à champs faibles) et la dissociation d'espèces dans le diélectrique, créant des hétérocharges, et ce d'autant plus rapidement que la température ou le champ est élevé. La présence d'antioxydant dans le matériau (LDPE-AS) pourrait expliquer les résultats obtenus. De plus, les agents antioxydants peuvent agir comme des niveaux de pièges dans le matériau dans lesquels les électrons vont être injectés et piégés de façon stable.

Tableau 3-5 : Profils de charge d'espace obtenus pour du LDPE-AS en fonction du champ électrique et de la température. Epaisseur des échantillons : 200µm.



3.3 Choix de la nature du polymère

Jusqu'à présent, nous avons montré principalement des résultats obtenus sur du LDPE-AS contenant un stabilisateur (antioxydant). Or, à haute température, les profils montrent l'apparition d'hétérocharges, souvent synonymes de génération d'ions dans le matériau. Les antioxydants jouent de plus un rôle non négligeable sur la structure du polyéthylène. Campus et al. [Camp 98] ont montré que les antioxydants empêchent le développement de sphérolites, ce qui résulte d'une germination hétérogène de la cristallisation. En termes de niveaux d'énergie, les additifs de type antioxydants sont susceptibles de former des pièges profonds supplémentaires (Figure 3-4.a). Selon leur profondeur, ces pièges peuvent activer le transport de charges aussi bien que leur piégeage dans le volume.

Ces conditions ne semblent pas favorables à l'étude des interfaces métal/diélectrique. Nous avons donc voulu comparer les mesures de PEA à 40 et 50°C pour deux champs électriques (40 et 50 kV.mm⁻¹), pour du LDPE-AS et pour un LDPE-A (sans stabilisant), tous deux métallisés or. Le protocole d'application de la tension est le même que précédemment (protocole A). Les profils de charges obtenus sont donnés dans le Tableau 3-6.

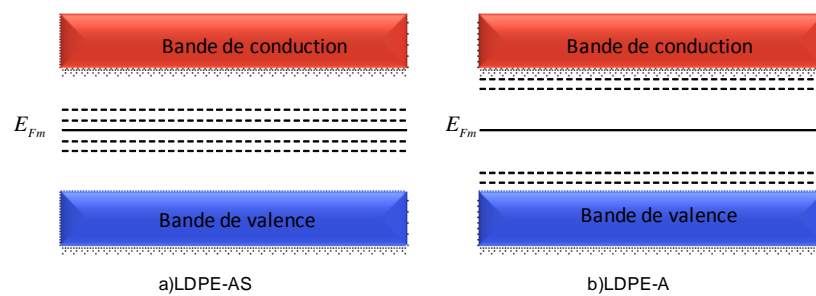


Figure 3-4 : Diagramme d'énergie de LDPE a) avec et b) sans antioxydant, les traits représentent les niveaux de pièges.

Pour du LDPE-A, quels que soient le champ et la température, la quantité de charges mesurée en polarisation (30 min) et en dépolarisation est négligeable. Soit il n'y a pas d'injection de charges aux électrodes, soit les charges ont une grande mobilité. Il nous semble que la deuxième hypothèse est plus probable par rapport à la littérature.

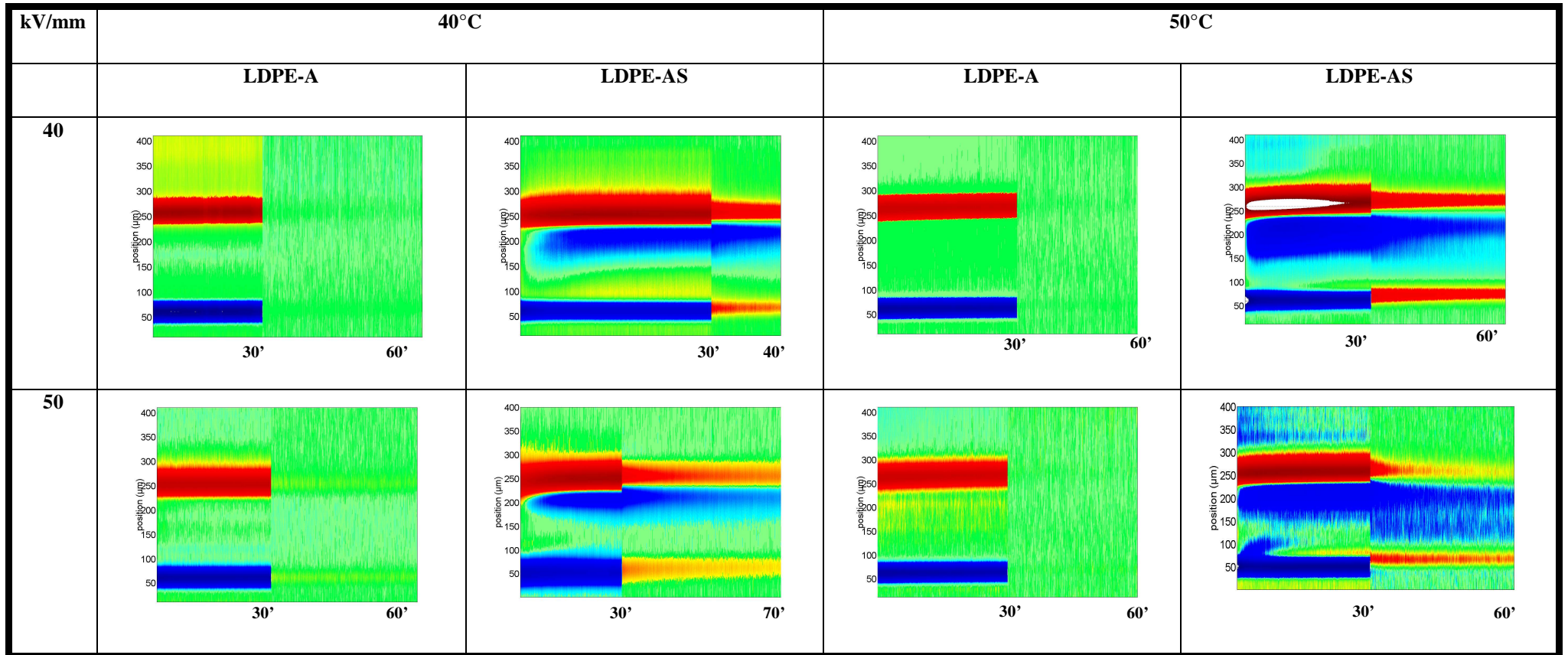
Dans le LDPE-AS au contraire, pour un champ électrique de 40 kV.mm⁻¹, des charges négatives sont nettement observées à partir de 5 minutes de polarisation, à proximité de l'anode. L'accumulation de ces hétérocharges semble se stabiliser dans le temps. La même dynamique est observée pour un champ plus élevé (50 kV.mm⁻¹), avec une densité d'hétérocharges négatives accumulées qui semble un peu plus faible. Il semble que l'existence de l'antioxydant aide majoritairement à la génération de charge négative dans le polyéthylène (Tableau 3-6). La génération d'ions (par dissociation, ionisation des molécules d'antioxydant) pourrait conduire à la présence d'hétérocharges, d'autant plus rapidement que la température ou le champ est élevé. De plus, les agents antioxydants peuvent agir comme des niveaux de pièges dans le matériau dans lesquels les électrons vont être injectés et piégés pour longtemps.

Boudou et ses collaborateurs [Boud 04] ont mené une recherche sur des échantillons de LDPE. Ils ont comparé le LDPE-AO (contenant des antioxydants) et le LDPE et trouvent un courant de conduction plus faible pour ce type de matériau que pour le LDPE. De même Montanari [Mont 05], arrive à une conclusion similaire. Celui-ci a aussi comparé le LDPE à un XLPE, contenant des antioxydants et des résidus de réticulation, et trouve une mobilité plus faible pour ce type de matériau que pour le LDPE.

Conclusion

La partie expérimentale réalisée jusqu'à présent nous a permis de montrer que le LDPE sans additifs (LDPE-A) semblait être transparent à l'injection de charges, quels que soient la température et le champ électrique, lorsque l'échantillon est métallisé. Les profils de charges d'espace sur du LDPE-AS montrent plus de charges dans le volume. Cependant, le but ultime reste la modélisation des interfaces métal/diélectrique. La complexité du LDPE-AS (présence certaine d'ions due au stabilisant) ne permet pas de le retenir pour la suite de l'étude. Pour la suite de notre recherche, nous avons donc choisi d'effectuer toutes nos mesures avec du LDPE-A.

Tableau 3-6 : Comparaison des profils de charge d'espace obtenus sur du LDPE-A et du LDPE AS pour des champs électriques de 40 et 50 kV.mm⁻¹ et des températures de 40 et 50°C - épaisseur des films de LDPE : 200 µm.



3.4 Choix de la méthode de métallisation

D'après les résultats expérimentaux, les électrodes en or, ayant un travail de sortie de l'ordre de 5eV, bloquent l'injection de charges dans le LDPE. Il nous a fallu trouver des métaux avec un travail de sortie moins important que celui de l'or, pour pouvoir étudier et modéliser les interfaces métal/polyéthylène, et notamment l'injection de charges. Les premières métallisations ont été réalisées respectivement par la pulvérisation cathodique et l'évaporation en collaboration avec les groupes MPP (Matériaux et Procédés Plasma) et LM (Lumière et Matière) du laboratoire LAPLACE avec du Titane, et du Calcium (ce dernier étant protégé de l'oxydation par une couche d'Aluminium), dont les travaux de sortie sont de 4.33 et 2.9eV, respectivement. Cependant, la mise en œuvre de ces métallisations a endommagé le matériau (PE), qui a partiellement fondu, rendant son utilisation impossible. Il nous a donc fallu trouver des métallisations moins exotiques, et facilement réalisables sur un matériau polymère qui fond à basse température (109°C).

3.4.1 Contact direct électrode en métal/isolant

Dans un premier temps, nous avons réalisé des métallisations avec des feuilles d'aluminium de 10mm de diamètre et de 3 μm d'épaisseur. Les feuilles ont été fixées sur les disques de polyéthylène à l'aide d'une presse mécanique. Cette méthode a permis d'obtenir rapidement des métallisations Aluminium. Des mesures de charges d'espace selon le protocole B (créneau, cf. Figure 3-1) ont été effectuées sur un échantillon de LDPE-A. Les résultats obtenus, Figure 3-5, montrent qu'à partir de 60 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, il y a une accumulation de charges négatives au voisinage de l'anode qui semblent avoir été injectées de la cathode. Avec un métal comme l'aluminium, qui a un travail de sortie moins important que celui de l'or, l'injection de charges apparaît à un champ électrique moins élevé (à comparer avec le Tableau 3-1). Par contre, le signe des charges majoritairement injectées a changé pour le LDPE-A, puisque dans ce cas, nous observons uniquement des charges négatives.

La métallisation avec des feuilles d'aluminium semble réussie, cependant nous pouvons noter qu'avec un contact direct, plusieurs phénomènes peuvent intervenir :

- des problèmes de contact mécaniques et électriques, dus à l'utilisation d'une feuille d'aluminium.
- des micro-décharges susceptibles d'apparaître à l'interface électrode-polymère dans la couche de gaz agissant comme sources de charges [Hoan 10].
- des microcavités dues aux décharges électriques et à l'oxydation à l'interface polymère-électrode génèrent des états de surface qui agissent sur l'injection [Parp 97], [Righ 01].

La Figure 3-5.b montre la distribution de la charge d'espace en dépolarisation. Le LDPE-A extrait les charges assez rapidement. Nous constatons une double bosse à l'électrode de droite (anode) qui vient sûrement d'un mauvais contact entre le diélectrique et la feuille d'Aluminium, par conséquent nous avons un problème de réflexion acoustique dans la feuille d'Aluminium – d'où la pertinence d'en connaître l'épaisseur. Nous avons également constaté

un problème de micro-décharges sur certains de nos échantillons à des champs électriques relativement forts, car la rigidité diélectrique de l'air est de $3 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Donc, si il n'y a pas de bon contact entre le diélectrique et l'électrode, il est évident qu'il y aura claquage de micro cavités d'air qui, par conséquent, entrainera des erreurs dans les mesures.

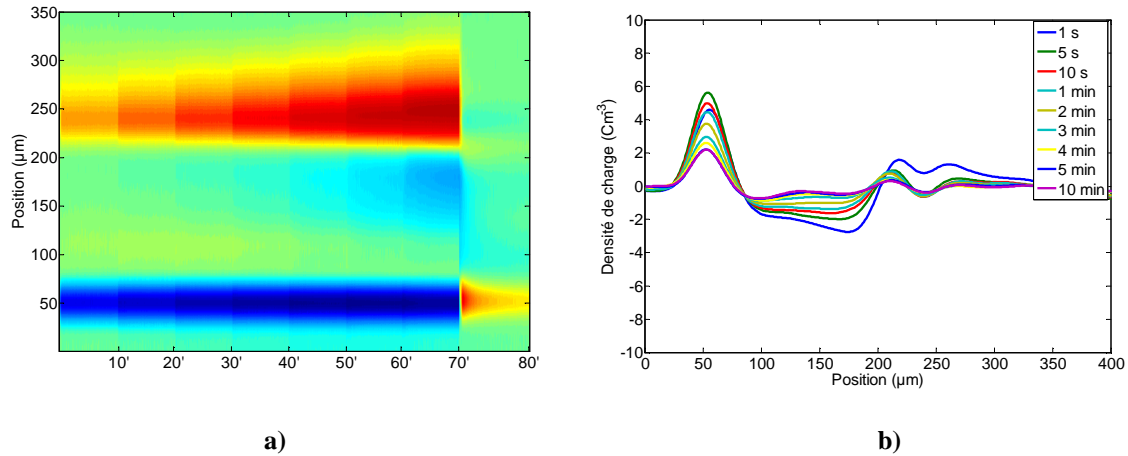


Figure 3-5 : a) Cartographie de charge d'espace obtenue pour du LDPE-A/Al (feuille) pour le protocole B. b) densité nette de charges en fonction du temps de dépolarisation, obtenue pour du LDPE-A/Al (feuille) d'épaisseur $200 \mu\text{m}$.

Les conditions de métallisation laissent penser que d'autres phénomènes peuvent jouer un rôle sur la formation de charge d'espace dans le diélectrique. Par conséquent, nous avons voulu métalliser l'aluminium dans d'autres conditions, nous pourrions ensuite comparer les résultats obtenus, et conclure quant à la validité de la métallisation avec des feuilles d'aluminium.

3.4.2 Évaporation du métal sous vide

Un dépôt d'aluminium a été fait par évaporation sous vide. Il faut noter que nous sommes ici à la limite de la manipulation, puisque le porte-échantillon n'est pas thermalisé lors de l'évaporation, et qu'il faut des températures élevées pour pouvoir déposer un métal par cette technique. Nous avons cependant pu évaporer de l'aluminium avec une épaisseur d'environ 50 nm sur chaque face, sans endommager le polyéthylène.

Le protocole de mesure de la charge d'espace est le protocole B (des paliers de 30, 40, 50...90kV/mm, pendant 10 min). La cartographie de charge d'espace est présentée sur la Figure 3-6. Dès l'application de la tension (30 kV/mm), nous observons des hétérocharges à proximité de l'anode. Il est possible que ces charges aient été injectées puis transportées dans le volume pendant l'application d'un champ plus faible qui sert de référence à la mesure PEA et à la déconvolution des signaux acoustiques. Mais nous ne pouvons pas écarter la possibilité d'une dissociation d'ions dans le diélectrique, fonction du champ appliqué.

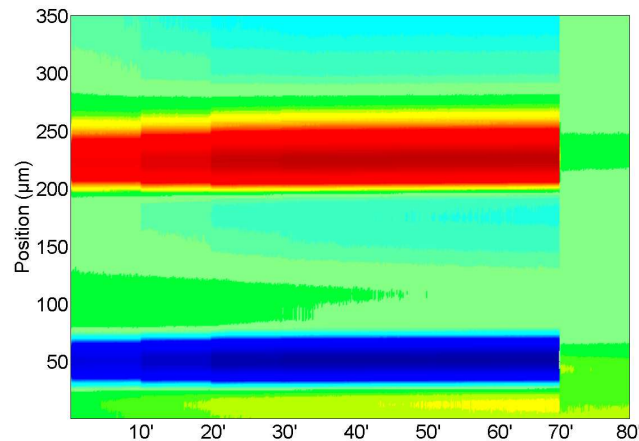


Figure 3-6: Cartographie de charge d'espace obtenue pour du LDPE-A/Al (évaaporé), pendant la polarisation par le protocole créneau (B) de 30 à 90 kV/mm et à 25°C.

La charge dominante dans le cas d'électrodes évaporées, comme dans le cas de feuilles d'aluminium, est toujours négative. Par contre, l'extraction des charges est plus rapide en court-circuit.

Le contact direct feuille d'aluminium/polyéthylène peut apparaître comme une technique simpliste pour obtenir une interface métal/diélectrique. Nous noterons que cette technique donne globalement des résultats comparables à ceux obtenus pour des électrodes en aluminium évaporées sous vide. Cependant, pour la suite de notre étude, nous utiliserons uniquement la méthode d'évaporation sous vide pour le dépôt de métal d'électrode, à des fins de comparaison avec les résultats obtenus pour d'autres métaux déposés dans des conditions similaires.

3.5 Profils de charge d'espace pour différents métaux d'électrodes

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats de mesures de charge d'espace pour différentes interfaces métal/diélectrique (MD). Le protocole de mesure est le protocole B. Les travaux de sortie des métaux d'électrodes choisis pour notre étude sont donnés au Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Travaux de sortie des métaux d'électrodes (Evaporation sous vide 'Ev', Pulvérisation cathodique 'Pv') [Rich 98].

Métal	Al	In	Sn	Ag	Au
Travail de sortie (eV)	4.08	4.12	4.42	4.73	5.1
Méthode de métallisation	Ev	Ev	Ev	Ev	Pv
Epaisseur d'électrode (nm)	50	50	50	50	30

Pour distinguer l'injection de charges d'espace négatives et positives dans le volume du diélectrique, nous avons considéré la densité de charge moyenne, définie comme suit:

$$Q_m(t) = \frac{1}{d} \int_{x_1}^{x_2} \rho_t(x, t) dx \quad 3-1$$

Où $d = (x_2 - x_1)$. x_1 et x_2 , ont été définis par des lignes verticales dans la Figure 3-7, telles que les charges image des électrodes ne soient pas prises en compte, et ρ_t est la densité nette de charge. Dans la suite du manuscrit, la densité moyenne de charge piégée en fonction du temps et la cartographie 2D sont présentées pour chaque métal d'électrode.

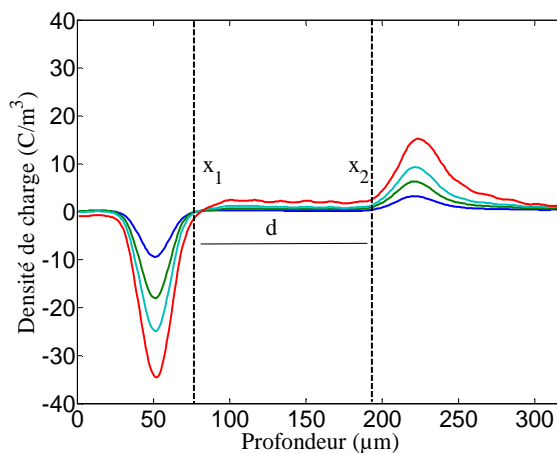


Figure 3-7 : Profils de charges pour différents champs appliqués. Présentation des variables utilisées pour le calcul de la densité de charge moyenne $Q_m(t)$.

La Figure 3-8.a) présente les mesures de charges effectuées pour le protocole B sur du LDPE-A métallisé à l'indium (In) ($\phi=4.12$ eV). Dès 40 kV/mm, nous pouvons observer une injection de charges positives à l'anode, qui sont transportées dans le volume du diélectrique. Plus le champ électrique augmente, plus la densité nette de charge positive est élevée. C'est aussi ce que montre la Figure 3-8.b), puisque globalement, la densité de charge moyenne augmente avec le temps. Cependant, nous pouvons noter à chaque début de palier de tension une légère diminution de la densité de charge moyenne (notée s_1 sur la Figure 3-8.b), qui pourrait être liée à une injection de charges négatives, dont la présence est observée uniquement en dépolarisation (charges négatives à proximité de la cathode et charge image positive à la cathode sur la Figure 3-8.a). Nous pouvons conclure que des électrodes d'In injectent des charges positives et négatives.

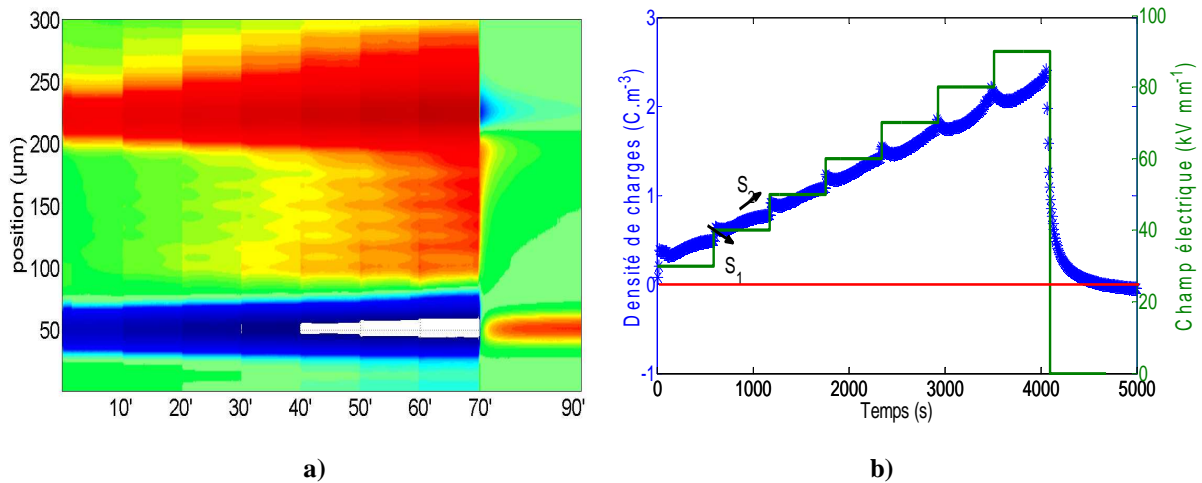


Figure 3-8: a) Cartographie de charge d'espace obtenue pour le protocole B sur un système In/LDPE-A/In. b) densité de charge moyenne calculée à partir de la cartographie 2D, T=25°C.

Les résultats obtenus pour une métallisation argent (Ag) ($\phi=4.73$ eV), sont donnés à la Figure 3-9. Dans le cas d'un système Ag/LDPE-A/Ag, les charges négatives sont dominantes. Ces charges apparaissent dès l'application de la tension. Nous pouvons observer l'injection de charges positives à l'anode pour des valeurs de champ au-delà de 40kV.mm⁻¹. La densité de charge moyenne reste négative quel que soit le champ électrique, mais sa valeur absolue diminue sur un palier de tension. Dès le début de la dépolarisation, nous n'observons que très peu de charges négatives près de la cathode, mais uniquement des charges positives dans le volume qui s'évacuent rapidement du diélectrique. Dans le cas d'une métallisation argent, les deux types de charges sont observés, mais le changement de charge dominante (négative-positive) se fait à un champ plus élevé, par rapport à une métallisation indium.

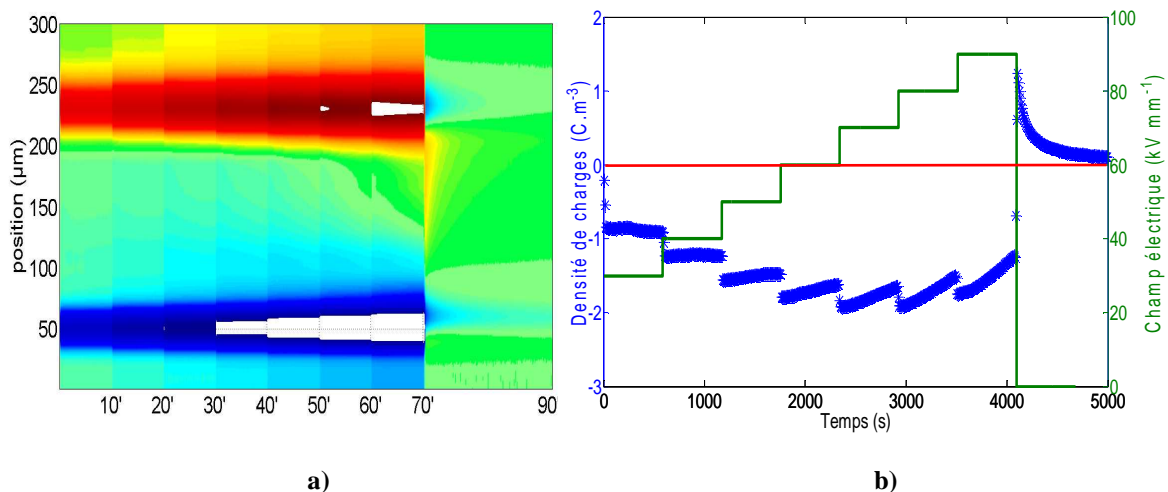


Figure 3-9: a) Cartographie de charge d'espace obtenue pour le protocole B sur un système Ag/LDPE-A/Ag; b) densité de charge moyenne calculée à partir de la cartographie 2D, T=25°C.

Dans le cas d'électrodes en étain (Sn) ($\phi=4.42$ eV), la cartographie 2D (Figure 3-10) montre une densité de charges négatives faible dans le volume, pour des champs allant de 30 à 70 kV/mm. A fort champ, nous observons ensuite une diminution de cette charge négative et

une apparition de charges positives. Cette dynamique est plus visible lorsqu'on regarde la densité de charges moyenne en fonction du temps, qui est négative et constante pour les premiers paliers. Cette densité reste ensuite négative pour des champs allant de 50 à 80 kV/mm, mais sa valeur absolue diminue sur chaque palier de tension. Pour le dernier créneau (90 kV/mm) la densité de charge moyenne devient même positive.

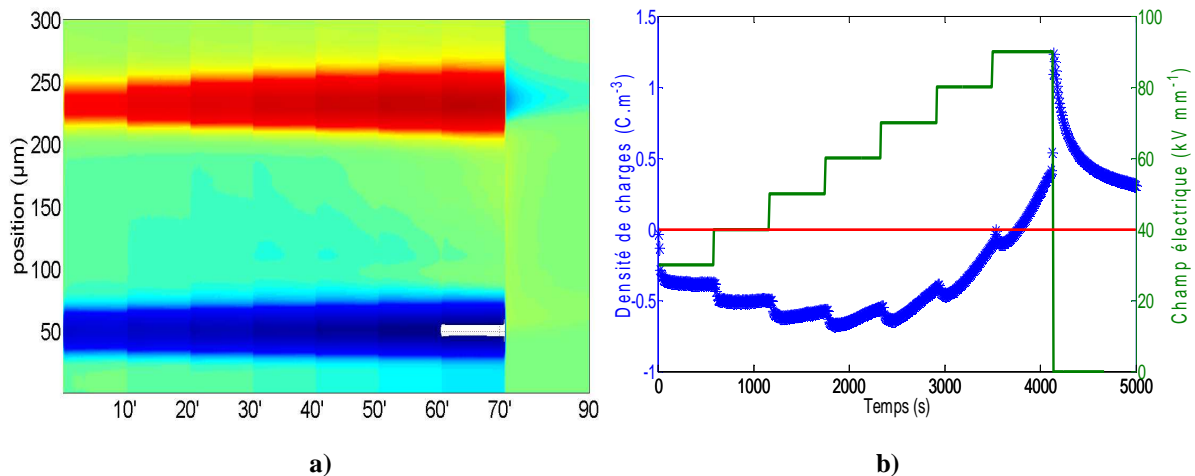


Figure 3-10: a) Cartographie de charge d'espace obtenue pour le protocole B sur un système Sn/LDPE-A/Sn. b) densité de charge moyenne calculée à partir de la cartographie 2D, T=25°C.

La cartographie 2D pour une métallisation or ($\phi=5.1$ eV) ne révèle que très peu de charges (Figure 3-11). La densité de charge moyenne calculée montre une valeur faiblement négative: les électrodes d'or injectent uniquement des électrons. Le taux de charges injectées par les électrodes d'or est faible, car le travail de sortie de l'or est le plus élevé parmi les métaux d'électrode choisis, par conséquent l'injection de charges doit être plus difficile par rapport aux autres métaux d'électrodes.

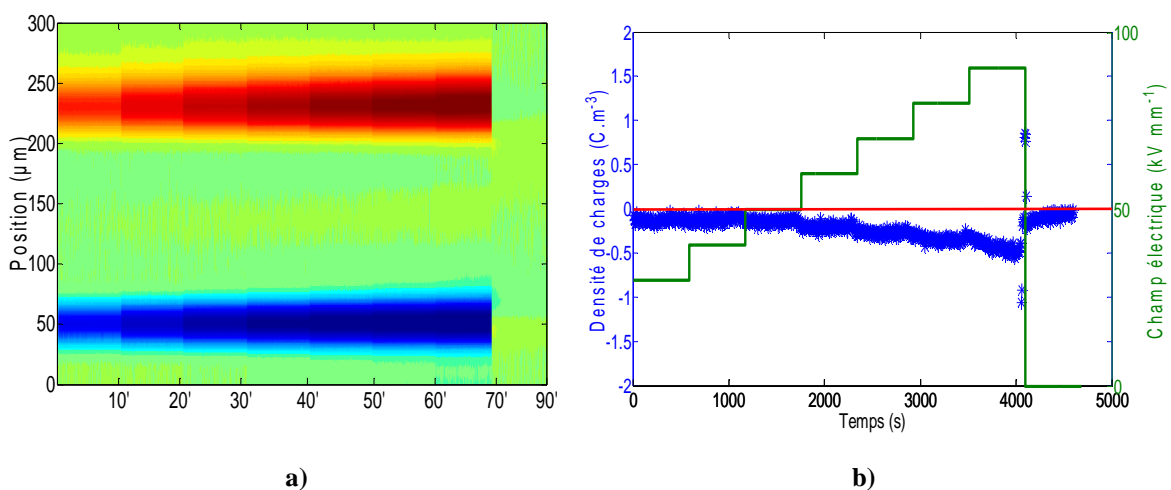


Figure 3-11: a) Cartographie de charge d'espace obtenue pour le protocole B sur un système Au/LDPE-A/Au. b) densité de charge moyenne calculée à partir de la cartographie 2D, T=25°C.

Enfin, dans le cas d'une métallisation à l'aluminium (Al) ($\phi=4.08$ eV), la cartographie 2D montre des charges négatives quel que soit le champ électrique appliqué. Par contre, la variation de la densité de charge moyenne reste très faible, à champ élevé.

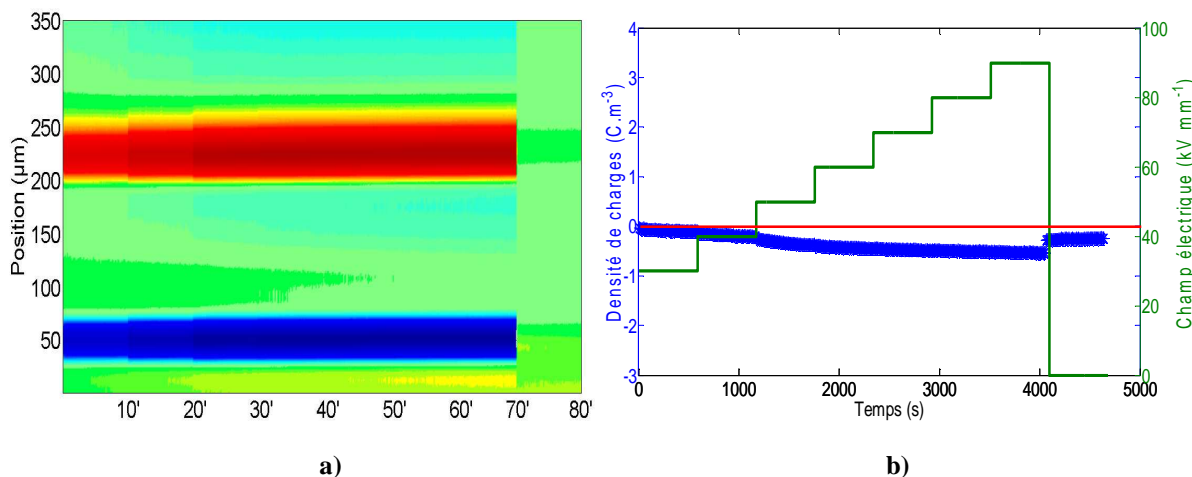


Figure 3-12: a) Cartographie de charge d'espace obtenue pour le protocole B sur un système Al/LDPE-A/Al. b) densité de charge moyenne calculée à partir de la cartographie 2D, T=25°C.

Ces derniers résultats ne sont pas attendus, l'indium et l'aluminium ayant presque le même travail de sortie (4,08 pour l'Al et 4,12 pour l'In), nous aurions pu nous attendre à ce que la nature et la quantité de charges injectées soient comparables. Or, il n'en est rien.

Les résultats obtenus avec l'Al sont comparables à ceux obtenus avec l'or. Ces deux métaux ont pourtant des travaux de sortie très différents (4,08eV pour l'Al et 5,1eV pour l'Au). De plus, lorsque l'échantillon est métallisé argent, dont le travail de sortie est plus important (4.73eV) que celui de l'aluminium (4,08eV), nous constatons une injection plus grande de charges positives et négatives dans l'échantillon. Le Tableau 3-8 présente une synthèse des types de charges injectées avec du polyéthylène. Ces résultats ne sont pas ceux attendus dans l'hypothèse d'une injection de Schottky, qui tient compte uniquement du travail de sortie pour calculer le courant qui est injecté dans le diélectrique. D'autres mécanismes doivent entrer en jeu, par exemple les états surfaciques, la rugosité de surface, etc.

Tableau 3-8: Récapitulatif des types de charges injectées avec différents métaux d'électrode.

Electrode \ Polymère	Or (5,1 eV)	Al (4,08 eV)	Ag (4,73 eV)	In (4,12 eV)	Sn (4,42 eV)	Sc
LDPE-A	très peu d'électrons	très peu d'électrons	électrons et trous	électrons et trous Trous majoritaires	électrons et trous	trous

3.6 Mesures de courant de conduction et d'électroluminescence

Le but de cette partie est de déterminer les charges dominantes responsables du courant de conduction et, à travers les mesures d'électroluminescence, d'avoir accès à des phénomènes énergétiques liés à la présence de charges. Les émissions électroluminescentes sont en effet étroitement liées aux pièges et au comportement de la charge d'espace. Par ailleurs, elles révèlent la formation d'états moléculaires excités, qui eux-mêmes peuvent initier des réactions chimiques et donc donner lieu à des évolutions irréversibles du matériau. Donc, l'analyse d'EL est non seulement une technique complémentaire pour comprendre l'injection de charges et le transport dans les matériaux isolants mais aussi une méthode pour étudier les mécanismes de vieillissement électrique d'un diélectrique comme nous avons déjà expliqué au paragraphe 2.5. Dans ce paragraphe nous allons discuter l'effet du champ électrique sur le piégeage et le dépiégeage des charges dans le LDPE par les mesures de courant de conduction et d'EL.

3.6.1 Protocoles expérimentaux

Les échantillons utilisés sont des disques de LDPE-A mesurant 200 μm d'épaisseur et 80 mm de diamètre. Une métallisation semi-transparente du métal (les mêmes métaux que pour les mesures PEA) est réalisée sur les deux faces de l'échantillon. Un ruban silicone est ajouté en périphérie des électrodes, afin d'éviter l'effet de contournement. Une fois les échantillons préparés, ils ont été maintenus entre deux électrodes massives pour appliquer la contrainte électrique (cf. Figure 2-21).

L'objectif de cette partie est de présenter les caractéristiques de courant de conduction du polyéthylène (LDPE-A) en fonction de la tension (ou du champ électrique appliqué) et ce pour différents métaux d'électrode. Le protocole de tension est le protocole B (voir Figure 3-1), qui débute par l'application d'un champ de 10kV/mm pendant 10min, puis les paliers en champ sont incrémentés par pas de 10kV/mm avec des vitesses de transition de la tension de 0,3 kV/s (soit 1.5kV/mm/s en champ) jusqu'à 90 kV/mm. Pour chaque palier de tension, le temps d'application de la contrainte sur l'échantillon est de dix minutes. Une fois le palier à 90 kV/mm terminé, la décroissance de la tension est de 0,3 kV/s jusqu'à zéro, avec un enregistrement du courant pendant 20min lors de la dépolarisation. Le courant a été enregistré à chaque palier de tension. Le courant moyen est calculé sur les deux dernières minutes de la partie stationnaire. Le protocole expérimental est ainsi similaire à celui utilisé en mesure de charges d'espace, permettant de comparer les résultats de mesures de conduction avec ceux de charge d'espace pour les mêmes métaux d'électrode. Les mesures de courant de conduction ont été réalisées à température ambiante.

Les mesures d'EL ont été effectuées uniquement sur le système Au/LDPE/Au, car l'épaisseur de la couche de métal pour les métallisations faites avec la méthode d'évaporation sous vide est de 50 nm, cette épaisseur ne nous permet pas de pouvoir tirer des informations importantes sur les signaux électroluminescents, car dans ce cas, la couche est trop épaisse et non transparente. La lumière émise de l'échantillon dépend directement du coefficient d'absorption du métal. Par exemple, une couche de 30 nm d'or absorbe environ 60 % de la

lumière. La Figure 3-13 montre la transmission dans des couches de 30 nm et de 60 nm d'épaisseur d'or. Une couche de 60 nm a une transmission optique plus faible que celle de 30 nm, il y a également moins de lumière détectée lorsque la couche métallique a une épaisseur de 60 nm [Aub 08].

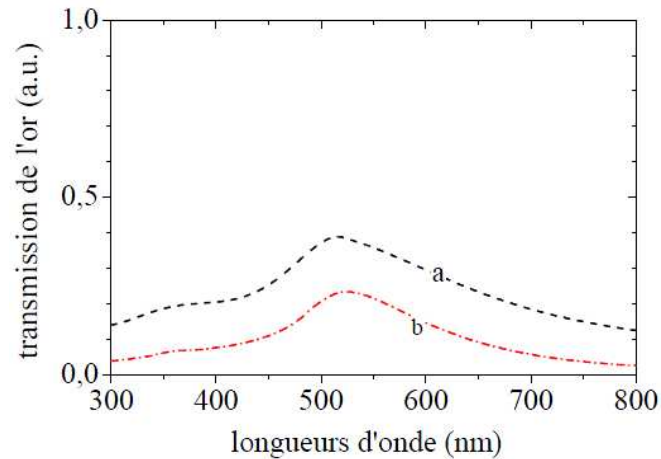


Figure 3-13: Spectres de transmission des dépôts d'or de 30 nm (a) et 60 nm (b) d'épaisseur [Aub 08].

3.6.2 Impact de l'atmosphère

Compte tenu de la faible intensité des signaux optiques détectés en électroluminescence, il est nécessaire d'utiliser des détecteurs sensibles, tel que décrit au chapitre 2, d'une part, et de s'affranchir des phénomènes parasites, notamment les micro-décharges dans l'environnement des échantillons, qui peuvent dominer le signal optique détecté. Pour ces raisons, il est préférable de travailler sous vide. Cependant, dans un souci de comparaison avec les mesures de charge d'espace, qui ne peuvent être réalisées que sous air, nous avons évalué la réponse en EL et courant des matériaux sous vide secondaire et sous air.

Les Figure 3-14 et Figure 3-15 montrent les résultats bruts de mesures de courant et d'EL réalisées simultanément, sur un échantillon LDPE-A métallisé or, sous air puis sous vide. A noter ici que le signe du courant en dépolarisation a été inversé pour permettre une représentation en échelle logarithmique. Il en est de même des illustrations similaires présentées dans la suite de ce chapitre. Des instabilités apparaissent clairement dans le cas des mesures à l'air, et sont visibles à la fois sur le signal d'EL et sur les transitoires de courant. Ce comportement ne permet donc pas d'obtenir des mesures fiables d'EL en particulier.

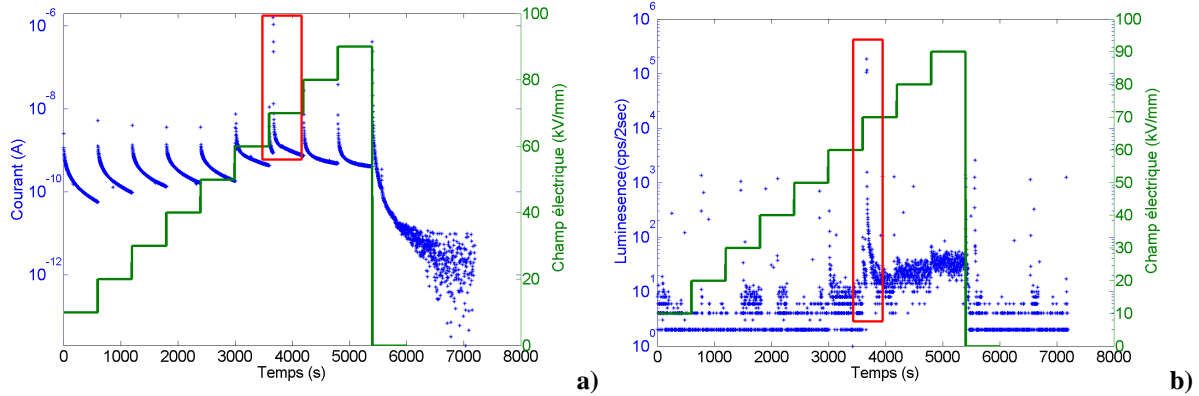


Figure 3-14 : Résultats bruts de mesures de courant (a) et d'EL (b) sur du LDPE-A métallisé Au réalisées sous air à température ambiante. Le signe du courant en dépolarisation a été inversé pour permettre une représentation logarithmique.

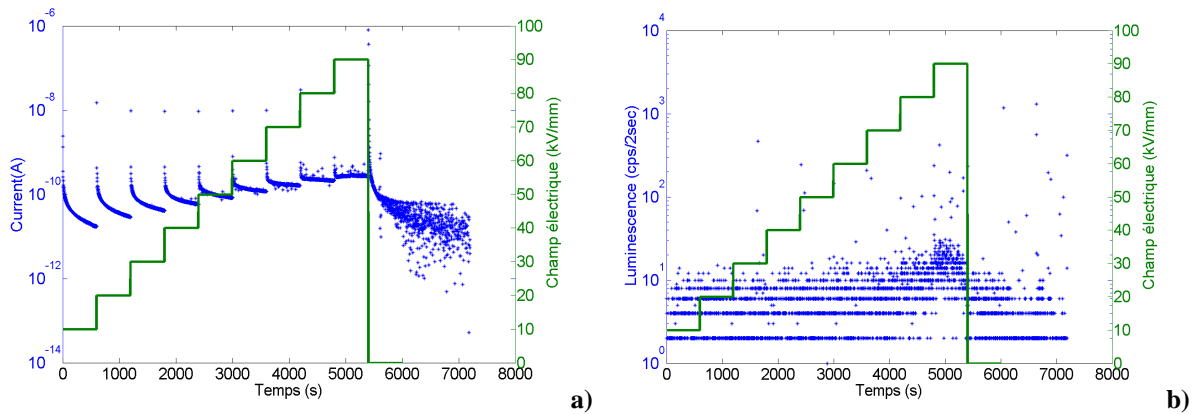


Figure 3-15: Résultats bruts de mesures de courant (a) et d'EL (b) sur du LDPE-A métallisé Au réalisées sous vide.

La Figure 3-16, montre les caractéristiques de courant de conduction en fonction du champ électrique, issues des données des Figure 3-14 et Figure 3-15, pour le même échantillon sous atmosphères différentes. Les caractéristiques obtenues ont la même allure. La seule différence notable est un courant plus fort d'une décade environ pour l'échantillon sous vide aux champs les plus faibles. Ceci est généralement observé, indépendamment de l'atmosphère, lorsqu'un échantillon n'est pas vierge dans le sens où il a déjà subi un premier cycle de tension. Nous pouvons donc considérer que les mesures de courant réalisées sous vide sont représentatives du comportement du matériau sous air.

Compte tenu de ces éléments, nous nous concentrons dans ce qui suit uniquement sur les mesures réalisées sous vide.

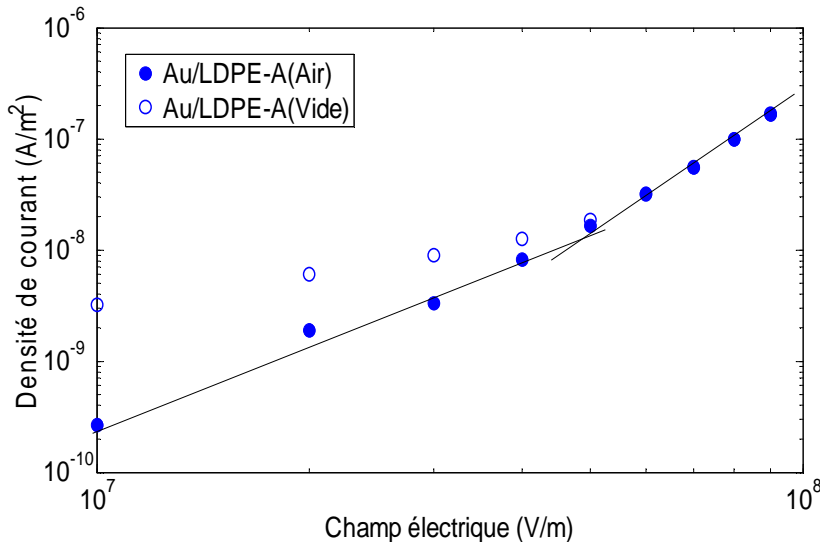


Figure 3-16: Densité de courant en fonction du champ appliqué pour un échantillon Au/LDPE-A, sous différentes atmosphères.

3.6.3 Impact de la nature des électrodes

Considérons tout d'abord les résultats présentés à la Figure 3-15 pour le système Or/LDPE-A/Or.

Le signal de luminescence fonction du temps (Figure 3-15.b) se caractérise par une distribution statistique des impulsions détectées (exprimées en coups/2s, la fenêtre d'échantillonnage étant de 2s); il n'est pas possible de tirer de conclusions de cette représentation expérimentale. Après avoir filtré le signal d'EL, nous l'avons moyenné sur chaque palier afin d'extraire le signal du bruit de fond du détecteur (environ 4c/2s). La Figure 3-17 présente cette EL moyennée en fonction du champ électrique. L'émission est détectée au-delà de 40 kV/mm et augmente plus significativement à partir de 70 kV/mm. Ces résultats sont en tous points conformes à ceux rapportés dans la littérature sur du LDPE, le seuil étant à 45 V/mm et le second changement de pente autour de 70kV/mm [Teys 05]. Le seuil d'émission est interprété comme la valeur du champ à partir de laquelle la recombinaison de charges électroniques injectées aux électrodes se produit. Cependant, il est difficile ici de comparer les résultats d'EL avec les mesures de charge d'espace, car très peu de charges ont été détectées en PEA pour un système Au/LDPE/Au.

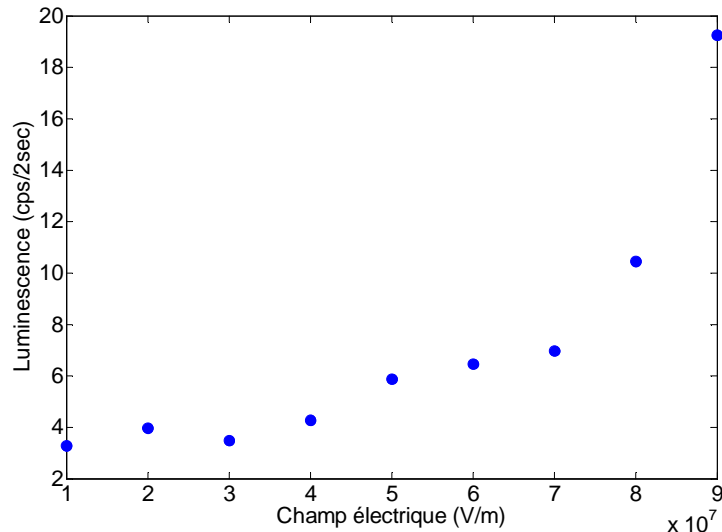


Figure 3-17: Caractéristiques EL - champ pour un échantillon de LDPE-A de 200 µm métallisé or, T=25°C.

Pour ce qui concerne les transitoires de courant (Figure 3-15.a), le courant diminue sur chaque palier, et il ne semble pas se stabiliser pour des champs faibles. Il existe cependant une rupture de pente pour chaque palier, pouvant correspondre à un changement de mécanisme dominant à temps court. Ce transitoire de courant à temps court est fonction du champ électrique. Pour des champs élevés, le courant semble se stabiliser à temps long.

Deux régimes de conduction peuvent être identifiés sur les caractéristiques I(E) de la Figure 3-16. Dans un premier temps, la densité de charges injectées à l'intérieur du diélectrique étant faible, la densité de courant résultant du mouvement de ces charges est régie par la loi d'Ohm. Lorsque le courant d'injection augmente sous une tension appliquée croissante, un changement de comportement s'opère, dans lequel le champ local est contrôlé par la charge d'espace. A partir de 50 kV mm^{-1} , le courant limité par la charge d'espace est dominant par rapport au courant ohmique.

La Figure 3-18.a présente les mesures de conduction pour un système Sn/LDPE-A/Sn. Le courant de conduction diminue continûment sur chaque palier de tension, et ne semble pas atteindre une valeur stationnaire, même à champ fort. Les mesures de charges d'espace pour ce système ont montré qu'il existe pour pratiquement tous les paliers une injection de charges négatives et positives, avec des temps caractéristiques d'injection et de transport différents. Cette double injection peut expliquer le fait que les courants de conduction n'atteignent pas de valeur stationnaire même à champ élevé. D'autre part, pour ce système aussi, il existe un transitoire de courant, dont la durée diminue avec l'augmentation du champ électrique, et qui pourrait être lié à d'autres phénomènes que la conduction.

La Figure 3-18.b montre la densité moyenne de courant obtenue en fonction du champ électrique appliqué à partir des données de la Figure 3-18.a. Malgré l'absence de la partie stationnaire, le courant moyen est calculé pour les deux dernières minutes de chaque palier.

Pour cette métallisation comme pour la précédente, nous notons aussi une rupture de pente dans la courbe courant / champ électrique, qui apparaît entre 50 et 60 kV/mm.

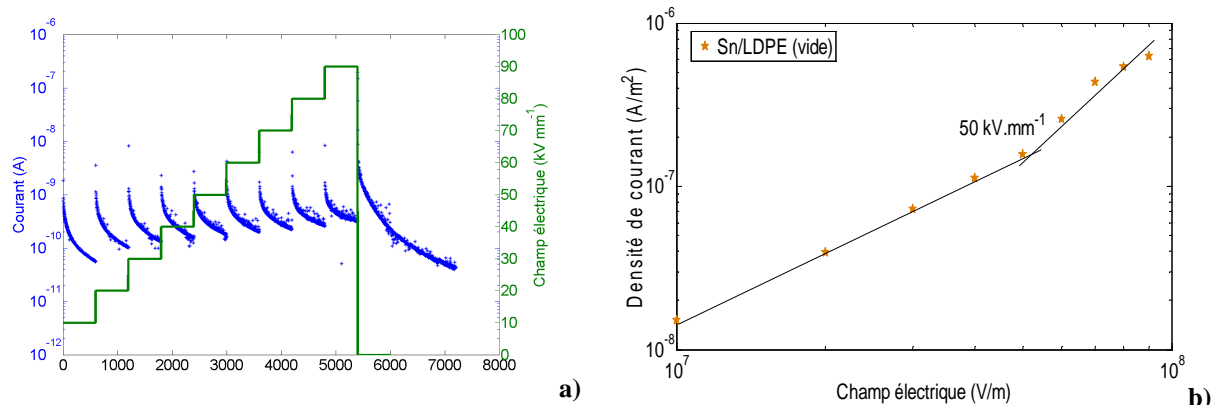


Figure 3-18: Courant de conduction pour un échantillon de LDPE-A de 200 μm métallisé Sn, $T=25^\circ\text{C}$, sous vide. a) Résultats bruts en fonction du temps; b) densité de courant moyennée par palier en fonction du champ électrique appliqué.

La Figure 3-19.a montre le courant de conduction pour un contact In/LDPE-A/In. Pour les champs électriques de 10 à $40 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, les charges sont injectées et piégées près de l'interface et elles créent des homocharges et un champ électrique interne opposé au champ appliqué, réduisant ainsi le champ effectif aux interfaces, c'est pourquoi le courant décroît avec le temps. Pour les champs électriques élevés (au delà de $50 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$), nous ne retrouvons plus la décroissance de la partie transitoire et le courant devient quasiment constant sur chacun des paliers. La cartographie 2D de la charge d'espace (cf. Figure 3-8), met en évidence la formation d'hétérocharges (charges positives à la cathode) à partir de $50 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, en réalité les charges négatives injectées par la cathode sont neutralisées par les hétérocharges positives, donc le champ électrique à l'interface est quasi stable sur un palier, c'est pourquoi nous trouvons un courant sans composante transitoire.

La Figure 3-19.b illustre la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour le contact In/LDPE-A/In. Comme pour les autres métallisations, il existe une rupture de pente dans la courbe courant-champ, qui intervient à un champ de $50 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$.

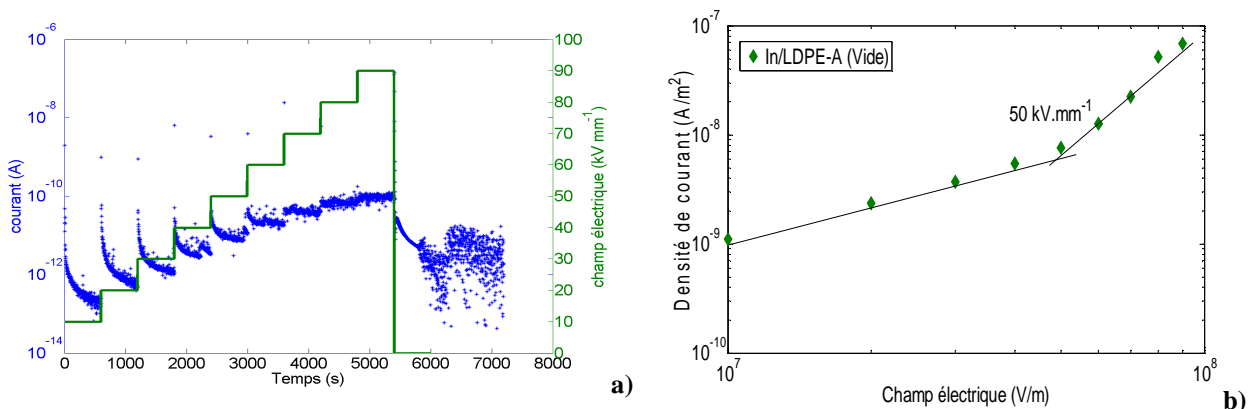


Figure 3-19: Courant de conduction pour un échantillon de LDPE-A de 200 μm métallisé In, sous vide, $T=25^\circ\text{C}$. a) Résultats bruts en fonction du temps; b) densité de courant moyennée par palier en fonction du champ électrique appliqué.

La Figure 3-20.a montre le résultat de courant de conduction sur un échantillon de LDPE-A métallisé en Ag. Nous constatons le même mécanisme de courant de conduction que l'échantillon In/LDPE-A, c'est-à-dire des courants transitoires à des champs faibles qui sont suivis par des courants quasi constants sur les paliers en champs forts. En considérant la cartographie 2D de la charge d'espace pour ce type d'échantillon (voir Figure 3-9), dans un premier temps, nous constatons que les charges négatives sont dominantes mais en augmentant le champ électrique, il y a de plus en plus d'injection de charges positives qui compensent les charges négatives déjà présentes dans le diélectrique. L'obtention de courants quasi constants peut être due au fait que le champ électrique aux interfaces ne change pas durant le palier de tension. La Figure 3-20.b présente le courant de conduction en fonction du champ appliqué. Au delà de 40 kVmm^{-1} , la conduction passe d'un régime ohmique à un régime limité par la charge d'espace. Ceci est bien en accord avec les mesures de charges d'espace : une accumulation de charges dans le diélectrique (cf. Figure 3-9). Par contre, la valeur de champ seuil (40 kV/mm) est plus faible que celle observée pour les autres métallisations. De plus, il semble y avoir une seconde rupture de pente, pour un champ appliqué de 60 kV/mm , qui pourrait correspondre selon la théorie de courant limité par la charge d'espace, à un régime avec saturation des pièges. La valeur du champ est cependant très faible pour observer ce phénomène, et les mesures de charges d'espace pour cette métallisation Ag montrent toujours une forte injection de charges positives et négatives, fonction du champ appliqué.

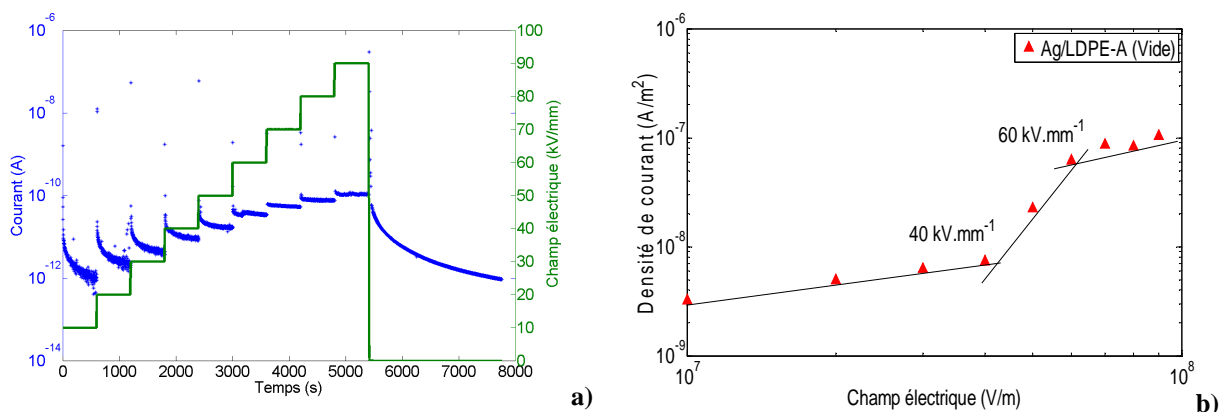


Figure 3-20 : Courant de conduction pour un échantillon de LDPE-A de $200 \mu\text{m}$ métallisé Ag, sous vide, $T=25^\circ\text{C}$. a) Résultats bruts en fonction du temps; b) densité de courant moyennée par palier en fonction du champ électrique appliqué.

La Figure 3-21.a, représente le courant de conduction en fonction du temps pour le contact Al/LDPE-A. La discontinuité de courant pendant la dépolarisation est due au changement de signe du courant de décharge. Aucun transitoire n'apparaît clairement sur ces mesures et nous constatons une légère augmentation du courant en fonction du temps, pour les champs les plus élevés.

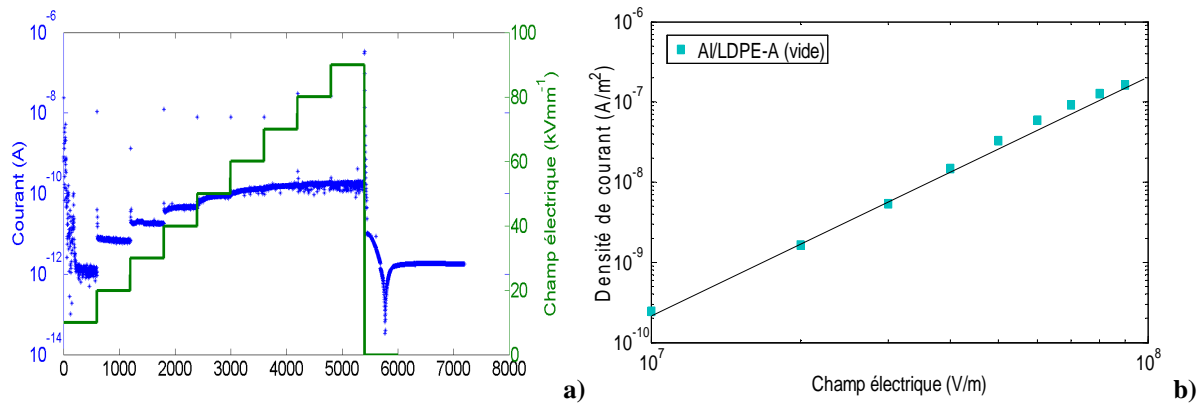


Figure 3-21 : Courant de conduction pour un échantillon de LDPE-A de 200 μm métallisé Al, sous vide, $T=25^\circ\text{C}$. a) Résultats bruts en fonction du temps; b) densité de courant moyennée par palier en fonction du champ électrique appliqué.

Les interfaces métal/polymère constituent souvent une couche d'oxyde de métal qui a des propriétés physiques plus faibles que celles du volume. A titre d'exemple, pour un contact aluminium/polymère en présence de l'air et de l'humidité, une couche isolante d'oxyde aluminium est spontanément formée sur la surface d'aluminium ce qui limite le courant. L'injection n'est alors plus suffisante pour former une charge d'espace, d'où un faible courant et pas de charges d'espace.

La Figure 3-21.b présente le courant de conduction d'un échantillon Al/LDPE-A en fonction du champ appliqué. Nous ne constatons pas de rupture de pente pour les différents champs électriques appliqués. Ceci peut venir du fait que le courant est contrôlé par un régime ohmique et qu'il y n'a pas de formation de charge d'espace. Le courant suit donc linéairement l'augmentation du champ électrique.

Discussion

Nous pouvons envisager trois mécanismes afin d'expliquer les transitoires de courant observés sur les paliers sous tension : la polarisation, la conduction ionique ou la conduction électronique.

Si le phénomène transitoire est dû à la polarisation, il doit être lié à l'orientation des moments dipolaires, mais le polyéthylène est un matériau peu polaire. Par contre les impuretés comme par exemple l'humidité (H_2O) peuvent être introduites dans le polymère durant le procédé de fabrication. Toutefois, leur concentration n'est pas assez importante pour contribuer à ce phénomène.

Pour la conduction ionique nous nous attendons à ce que les produits électrolytiques s'accumulent à proximité des électrodes. Pour un polymère sans additifs, il est peu probable que la conduction ionique apporte une contribution notable au courant de conduction, mais dans certains cas, il peut y avoir des phénomènes d'oxydation du métal et de formation des

ions au contact. Dans le cas où le matériau est non polaire et que les ions ne sont pas présents dans le polymère (comme dans le cas de polyéthylène), la décroissance du courant est due à la conduction électronique et au processus de piégeage de charges.

La Figure 3-22 récapitule les courants de conduction en fonction du champ électrique appliqué obtenus avec les différentes métallisations. Les caractéristiques courant-champ montrent que les électrodes d'Argent fournissent un courant plus élevé que les autres métaux, spécialement à des champs électriques élevés. Ceci n'est pas un résultat attendu car le travail de sortie est relativement important (cf. Tableau 3-7). Les électrodes d'Aluminium, avec un travail de sortie faible, sont supposées être les électrodes qui injectent le plus, mais le courant mesuré est seulement plus élevé que celui de l'Indium. La différence entre le comportement des électrodes peut être expliquée par la différence des densités des états de surface aux interfaces [Mizu 00], [Mizu 05], [Duk 76], [Fab 77] et [Lew 79].

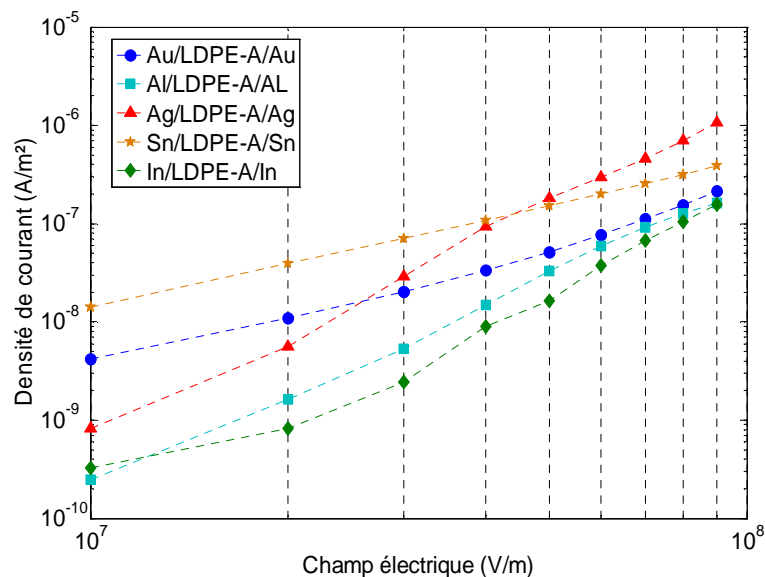


Figure 3-22: Densité de courant en fonction du champ électrique pour le LDPE-A avec différents métaux d'électrode pour le protocole B, T=25°C.

Il faut également remarquer que les porteurs de charges dominants qui sont responsables de la conduction électrique dépendent du type de contact. Pour les isolants avec une bande interdite grande, tel que le polyéthylène (8eV), à des champs modérés, les électrons sont les espèces dominantes qui contribuent à la conduction du courant [Kao 00]. Le courant de conduction de ces porteurs est habituellement faible, en raison de la mobilité faible des électrons.

Le seuil en champ pour l'injection des trous pour des contacts Ag/LDPE-A et Sn/LDPE-A est de 40 et 30 kV.mm⁻¹ respectivement, comme nous le constatons sur les profils de charges d'espace des Figure 3-9 et Figure 3-10. Pour un champ électrique inférieur à ce seuil, l'injection des électrons est dominante dans le polyéthylène. Selon la structure de bande et la barrière de potentiel du contact, la conduction électron-dominante peut changer en conduction trou-dominante sous des champs élevés, pour les films de polyéthylène [Kao 00], ce qui est également obtenu dans nos expériences.

La mobilité apparente des porteurs de charges dans un diélectrique peut être donnée par l'équation suivante:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad 3-1$$

Où v est la vitesse du front de charges et E est le champ local. En fait, le calcul de μ est approximatif car l'estimation de v et E peut être inexacte. Une expression pour la mobilité peut être dérivée de la variation de la densité de charges en fonction du temps en phase de dépolarisation, (les détails de cette équation sont explicités dans l'Annexe 1) [Mont 00].

$$\mu(t) = \frac{3\varepsilon}{Q(t)^2} \frac{dQ(t)}{dt} \quad 3-2$$

Nous rappelons ici brièvement les hypothèses sous-jacentes à cette équation. La densité de charges piégées est supposée beaucoup plus grande que celle des charges mobiles c'est-à-dire : $\rho \gg \rho_f$ et elle est uniformément répartie dans l'isolation. Q est la densité de charges totale mesurée par PEA (la recombinaison de charges est négligée).

La Figure 3-23 présente la mobilité des porteurs obtenue pour les différents métaux d'électrodes testés, selon l'équation 3-2 appliquée aux données expérimentales. Nous aurions pu nous attendre à ce que la mobilité soit la même pour tous les échantillons car l'isolant est toujours le même (du LDPE-A), mais la différence entre les mobilités met en évidence l'effet du contact sur l'injection et l'extraction de charges, comme présenté sur la Figure 3-23. Les électrodes comme Au, In, Sn bloquent l'extraction de charges, et la mobilité est extrêmement faible par rapport aux électrodes Al et Ag qui favorisent plutôt l'extraction.

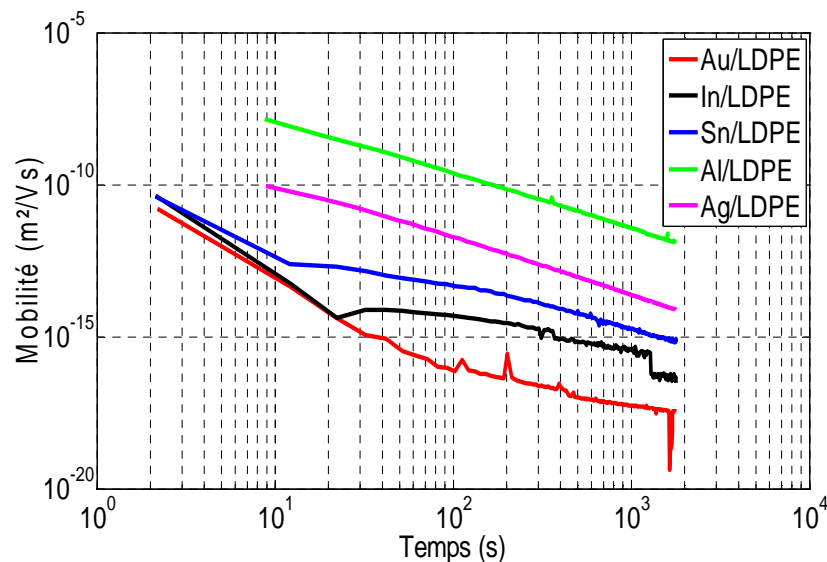


Figure 3-23 : Mobilité en fonction du temps en dépolarisation pour différents métaux d'électrodes.

En considérant les profils de charges d'espace pour les différents métaux (cf. 3.5), nous constatons une quantité différente de charges positives et négatives dans le LDPE. Nous

savons que les charges positives se déplacent plus rapidement que les charges négatives, donc l'hypothèse d'une mobilité constante n'est pas valable dans le polyéthylène.

La Figure 3-24 montre la densité de charges obtenue par PEA en fonction du temps pendant la dépolarisation pour les différents métaux d'électrode et à la température ambiante. La mobilité apparente (Fig. 3.25) est plus grande pour les contacts qui injectent deux types de charges (positives et négatives), c'est-à-dire : In, Ag et Sn. Pour les électrodes d'Al avec une charge majoritairement négative, nous obtenons avec l'équation 3-2 et contre toute attente, une mobilité assez grande. La mobilité la plus faible correspond au contact Au/LDPE, ceci est un résultat attendu vu la quantité faible de charges négatives dans le LDPE.

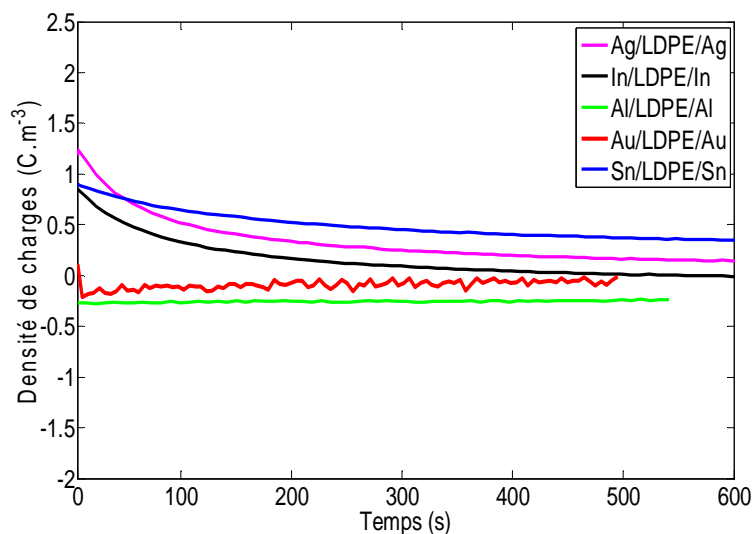


Figure 3-24 : Variation de densité de charges en fonction du temps pour les différents métaux d'électrode pendant la dépolarisation, T=25°C.

Il est évident que certaines des hypothèses de l'équation 3-2 sont très restrictives et ne reflètent pas les conditions réelles dans la plupart des cas, en particulier, par rapport aux résultats obtenus par la mesure PEA. La charge n'est certainement pas concentrée à proximité des électrodes et la quantité de charges piégées n'est pas nécessairement plus grande que celle des charges mobiles. Cependant, malgré les simplifications, cette équation donne des résultats relativement cohérents avec ceux obtenus par la mesure de charges d'espace.

Nous n'avons pas pu comparer les résultats d'EL pour les différents métaux d'électrode en raison de la grande épaisseur de la couche de métal et du problème d'absorption d'une grande partie de la lumière par cette couche. Cependant, l'émission électroluminescente de la surface métal/isolant sous contrainte alternative est étudiée dans certains travaux [Zhan 03], [Laur 85]. L'émission d'EL sous contrainte alternative est due à la recombinaison de charges injectées dans les états de surface d'un polymère soumis à une tension électrique alternative beaucoup plus faible que celle nécessaire pour déclencher la recombinaison dans le volume du diélectrique [Mu 09]. La Figure 3-25 montre le nombre moyen de photons émis à différentes tensions alternatives pour quatre échantillons LDPE métallisés avec différents métaux d'électrodes. Les métallisations ont été réalisées par pulvérisation cathodique avec une épaisseur de 80~90nm. La tension augmente de 0.2 kV toutes les deux minutes. L'intensité

d'EL des échantillons avec de l'argent (Ag ou Ag/Or) est plus faible que celle des échantillons avec de l'or (Or ou Or/Ag). Ceci est dû à la barrière de contact entre l'électrode et le LDPE qui a été modifiée après la pulvérisation cathodique.

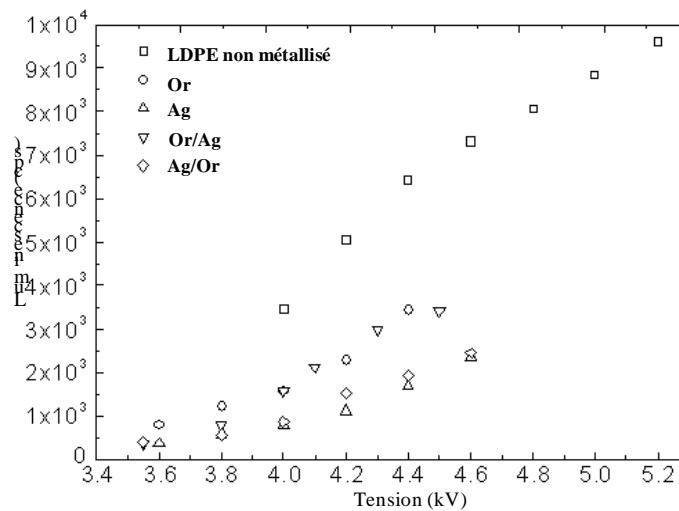


Figure 3-25 : Caractéristiques EL de surface – Tension du LDPE pour cinq échantillons sous contrainte alternative (AC) et sous vide [Mu 09].

La Figure 3-26 représente les champs seuils à partir desquels l'électroluminescence du polyéthylène est détectée pour différents types de métaux (indium, argent, fer, cuivre). Le champ d'apparition de l'EL diminue et la lumière émise augmente avec la diminution du travail de sortie. Ces études montrent que l'EL dépend de phénomènes d'injection au niveau des interfaces métal/isolant. En AC, la nature du métal semble gouverner les mécanismes d'injection.

En effet, les conditions d'excitation de l'électroluminescence dépendent fortement de la distribution des charges électriques, et plus particulièrement de leur stockage (piégeage), de leur évacuation (dépiégeage), ainsi que de leur transport.

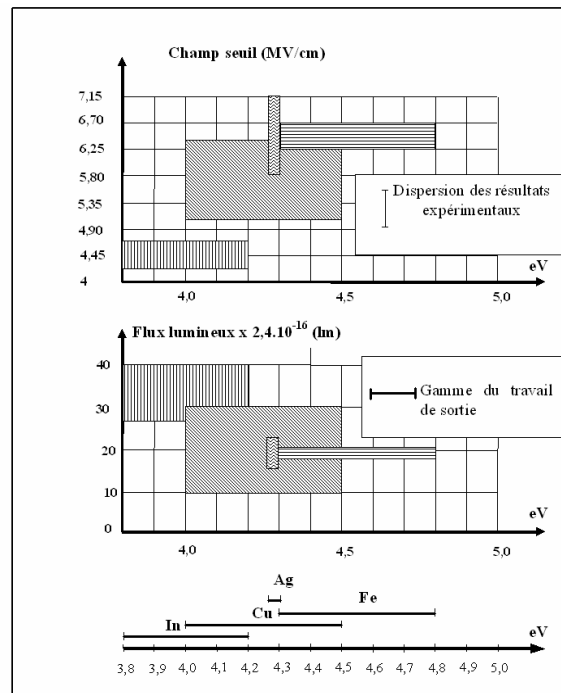


Figure 3-26: Champ seuil d'électroluminescence et flux lumineux correspondant pour plusieurs métaux [Laur 85].

3.7 Conclusion

Le but de ce chapitre était avant tout de décrire les comportements expérimentaux typiques en ce qui concerne la charge d'espace, l'EL et le courant de conduction, lorsque le PE est soumis à une contrainte continue et avec différents métaux d'électrodes. A partir de cette étude nous pouvons donner les conclusions suivantes:

- à faible champ électrique, l'influence de la nature des électrodes sur l'injection des charges dans les polymères n'est pas significative.

- selon la loi d'injection de type Schottky, la quantité de charges injectées dépend du travail de sortie du métal. Plus le travail de sortie est faible, plus les électrons sont facilement injectés. Néanmoins les mesures expérimentales de PEA, concluent que la quantité de charges d'espace injectées n'est pas en accord avec les travaux de sortie des métaux. Ceci incite à penser que dans les conditions d'expérience utilisées, les états de surface facilitant l'injection sont prédominants.

- Les transitoires de courant révèlent une rupture de pente pour chaque champ appliqué, qui peut indiquer un changement de processus dominant à l'origine du courant. Le temps nécessaire pour la décroissance du courant est normalement plus d'une dizaine de secondes, mais il est variable selon le champ électrique et la nature de contact métal/isolant. Cette rupture de pente semble intervenir de plus en plus tôt avec l'augmentation du champ électrique. La chute rapide du courant transitoire à champ élevé est considérée comme due au piégeage important des porteurs injectés.

- le changement de signe des porteurs de charges dominants de négatif à positif, est à l'origine des courants les plus élevés (Ag et Sn). Les électrodes d'Au et d'Al donnent une charge d'espace majoritairement négative.

Comme mentionné ci-dessus, l'interface métal/isolant est étroitement liée à la formation de charge d'espace et à la conduction sous champ élevé. Toutefois, les phénomènes d'interface semblent être compliqués car de nombreux facteurs tels que les états de surface, les additifs, les structures physiques et chimiques de polymères les affectent de façon complexe. Selon plusieurs auteurs, l'injection de charges dans l'isolant est faite par le transfert d'électrons via des états de surface. Sachant que la densité des états de surface au contact est beaucoup plus élevée que celle du volume, en partie due à l'exposition directe de la surface à l'environnement extérieur et en raison du processus de métallisation, la description de ces états doit permettre de discerner les phénomènes complexes aux interfaces métal/isolant. Toujours dans ce but, les deux prochains chapitres sont consacrés à la modélisation des phénomènes d'interface.

Chapitre 4

CARACTERISATION ET MODELISATION DE LA RUGOSITE DE SURFACE

4	Caractérisation et modélisation de la rugosité de surface	4-122
4.1	Rugosité.....	4-122
4.1.1	Mesure de rugosité	4-123
4.1.2	Effet de la métallisation sur la rugosité des échantillons	4-124
4.1.3	Développement d'un modèle numérique de rugosité de surface	4-127
4.1.4	Introduction-outil numérique	4-129
4.1.5	Modèle de rugosité de surface.....	4-129
4.2	Impact de la rugosité sur les mesures.....	4-146
4.2.1	Profils de charge d'espace.....	4-146
4.2.2	Mesures de courant de conduction.....	4-146
4.3	Conclusion.....	4-147
5.6	Résultats en modèle bipolaire	5-180

Chapitre 4

4 Caractérisation et modélisation de la rugosité de surface

Notre objectif dans ce chapitre est de comprendre comment la rugosité de l'interface métal/isolant peut engendrer des perturbations locales du champ électrique et affecter les caractéristiques électriques de l'isolant. Des analyses de rugosité sur nos échantillons seront tout d'abord présentées. Cette étude permettra d'identifier l'ordre de grandeur de la rugosité et l'effet de la métallisation sur cette valeur. Nous expliquerons ensuite à l'aide de simulations numériques le mécanisme qui lie la perturbation électrostatique à la rugosité de l'interface métal/isolant. Cette étude permettra notamment d'obtenir une cartographie « in situ » du champ électrique dans un isolant. Enfin, nous présenterons le modèle de rugosité que nous avons développé à la base des mesures expérimentales.

4.1 Rugosité

Nous serons amenés à étudier l'effet de la rugosité de surface des échantillons. La surface d'un échantillon n'est jamais parfaite et a toujours un certain nombre d'imperfections. La morphologie de la surface de l'échantillon et la structure d'interface métal/isolant affectent de manière significative les performances du dispositif. Pour révéler la présence d'imperfections, les échantillons ont été étudiés par profilométrie.

Nous présentons une image de microscopie optique de la surface d'un échantillon LDPE-A non métallisé sur la Figure 4-1. L'imagerie révèle des creux localisés ($<1\mu\text{m}$) que nous avons attribués à des défauts de surface de l'échantillon.

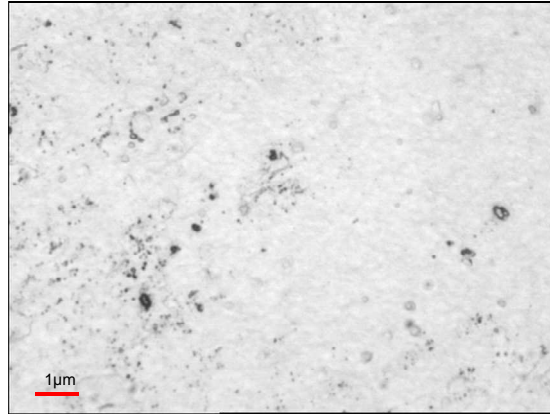


Figure 4-1 : Image de microscopie optique de la surface d'un échantillon LDPE-A non métallisé.

4.1.1 Mesure de rugosité

Plusieurs techniques (films de PI, grilles métalliques et polissage), détaillées dans le chapitre 2, ont été utilisées afin de préparer des échantillons de LDPE de rugosités différentes. Seule la dernière méthode (polissage) a donné des résultats satisfaisants. Pour chaque échantillon, la rugosité de surface a été mesurée à l'aide d'un profilomètre de type Alpha-Step IQ.

Deux échantillons de LDPE-A ont été préparés avec des disques de polissage de granulométrie différente (P120 et P1200). Nous nous sommes attardés sur l'analyse de la forme des profils obtenus (cf. Figure 2-11). Trois variables caractéristiques ont été calculées :

- La rugosité moyenne (R_a) : moyenne de la rugosité prise sur tous les pics du profil analysé.

- Le nombre de pics par unité de longueur (P_m) : cette variable nécessite l'utilisation d'une bande de référence correspondant à la hauteur de discrimination. Cette bande est symétrique pour les pics positifs et négatifs par rapport à l'axe zéro. Elle est utilisée pour éviter l'inclusion de petits pics, qui sont non significatifs. Un pic est compté s'il est plus grand que la limite supérieure de la bande et qu'il redescend au-dessous de celle-ci (cf. P_1 et P_2 sur la Figure 4-2). Dans nos calculs, cette bande est fixée entre -20 et 20 nm.

- Le pic maximum (R_p) : il correspond au pic de plus grande amplitude observé sur le profil de rugosité à partir de l'axe zéro ($y=0$). Il peut s'agir d'un pic positif ou négatif.

- La médiane est la valeur qui permet de diviser la distribution de probabilité en deux parties de même nombre d'éléments.

- Le coefficient de dissymétrie (skewness en Anglais) est un moment standardisé qui mesure l'asymétrie de la densité de probabilité d'une variable aléatoire définie sur les nombres réels, comme suit:

$$\gamma = \frac{\mu_3}{\sigma^3} \quad 4-1$$

Où μ_3 est le troisième moment centré et σ est l'écart-type. Quand la moyenne est inférieure à la médiane, le coefficient est positif et la distribution étalée vers la gauche et donc la queue de distribution étalée vers la droite. Une valeur de zéro indique que les valeurs sont relativement bien réparties de part et d'autre de la moyenne, ce qui implique une distribution symétrique.

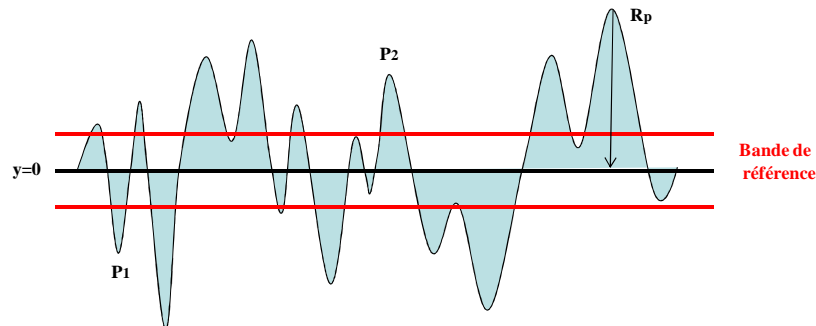


Figure 4-2 : Représentation schématique de la rugosité avec le pic maximum R_p . P_1 et P_2 correspondent aux pics à prendre en compte pour le calcul de P_m . Les lignes rouges définissent les limites supérieure et inférieure de la bande de référence.

Le Tableau 4-1 montre les caractéristiques de rugosité calculées pour des échantillons fabriqués par polissage. Pour des disques de granulométrie P120 et P1200, les rugosités moyennes sont respectivement de l'ordre de $4.4\mu\text{m}$ et de $1.3\mu\text{m}$. La méthode utilisée, quoique empirique, est efficace et permet de créer des imperfections de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

Tableau 4-1 : Caractéristiques de la rugosité obtenue par polissage

Disque de polissage	$P_m > 20\text{nm}$ (mm^{-1})	R_a (μm)	R_p (μm)
P120	16.8	4.4	10.3
P1200	42.5	1.3	3.9

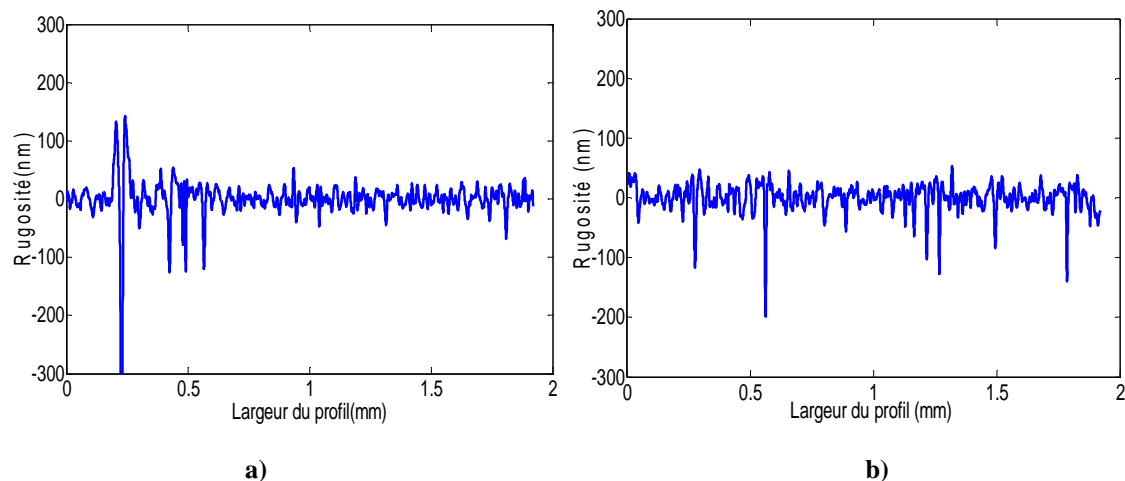
4.1.2 Effet de la métallisation sur la rugosité des échantillons

Nous présentons par la suite une série de mesures de rugosité sur les échantillons de LDPE-A, préparés avec un film de « Kapton 2 ». Les mesures de charge d'espace et de courant de conduction étant réalisées sur des échantillons métallisés, il nous faut évaluer l'impact de la métallisation sur la rugosité de surface des échantillons. Une étude systématique a été faite sur des échantillons, avant et après métallisation, dans le but d'avoir un nombre important de résultats afin de les confronter les uns aux autres. Les échantillons sont présentés dans le Tableau 4-2.

La Figure 4-3 présente les profils de rugosité des échantillons E_5 et E_6 pour une longueur d'analyse de 2mm. Les mesures ont été réalisées sur le même coté. Les profils obtenus sont pratiquement identiques à part, les premiers pics mesurés sur les 0.2 mm de l'échantillon non métallisé. Cela est dû au fait que les mesures n'ont pas été réalisées exactement au même endroit.

Tableau 4-2: Échantillons de LDPE-A, métallisés pour les mesures de profilométrie.

Échantillons	Commentaires	Epaisseur (μm)
E ₁	LDPE-A non métallisé (Sn)	200
E ₂	LDPE-A métallisé (Sn)	200
E ₃	LDPE-A non métallisé (In)	200
E ₄	LDPE-A métallisé (In)	200
E ₅	LDPE-A non métallisé (Ag)	200
E ₆	LDPE-A métallisé (Ag)	200

Figure 4-3 : Profils de rugosité des échantillons a) E₅ (LDPE-A non métallisé), b) E₆ (LDPE-A métallisé en Ag). Les mesures ont été faites sur le même coté.

La Figure 4-4 montre le coefficient de dissymétrie de la distribution de hauteur de pics l'échantillon (LDPE-A) avant et après la métallisation Ag. Sur la Figure 4-4, les distributions sont asymétriques à gauche, nous pouvons remarquer qu'après la métallisation, la probabilité d'avoir des pics avec différentes hauteurs augmente. Nous prévoyons donc une augmentation de nombre de pics par unité de longueur (P_m) (cf. Figure 4-4.b) après métallisation. La probabilité d'avoir des pics de 50 nm est de 2 et 25% respectivement avant et après la métallisation. L'axe horizontal montre la valeur absolue des pics. Les pics positifs et négatifs sont traités de la même manière.

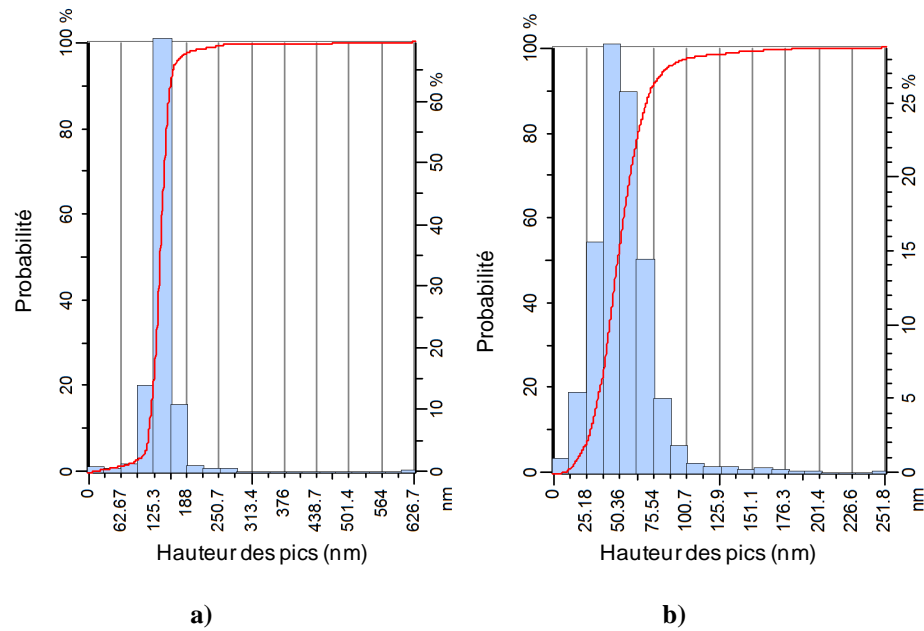


Figure 4-4 : Distribution de probabilité de hauteur des pics de l'échantillon (LDPE-A) a) avant et b) après la métallisation en Ag.

Nous présentons dans le Tableau 4-3, l'ensemble des valeurs des variables issues des mesures de rugosité. La bande de discrimination est de 20 nm. Les échantillons utilisés ont une rugosité de surface de quelques nanomètres. Plusieurs remarques sont à souligner sur ce tableau : le nombre de pics par unité de longueur (P_m) a tendance à augmenter légèrement après métallisation. Par contre, la hauteur maximum de pic (R_p) varie beaucoup d'un échantillon à l'autre sans être corrélée au fait que l'échantillon soit métallisé. De même, la rugosité moyenne (R_a) n'évolue pas après métallisation. Nous pouvons donc rejeter l'hypothèse d'un changement de rugosité dû à la métallisation. D'autre part les paramètres R_p , P_m et R_a pourront nous être utiles lors de la mise en place du modèle de rugosité. Il y a quand même un doublement de la rugosité pour les échantillons E_1 et E_2 , comparés aux autres, elle est sûrement due à l'effet d'empreinte des disques de la presse chauffante sur la surface des échantillons, ces disques deviennent plus rugueux au fur et à mesure de leur utilisation.

Tableau 4-3 : Comparaison d'analyse de la rugosité sur les échantillons de LDPE-A.

Échantillons	P_m (mm^{-1})	Rugosité moyenne (R_a) [nm]	Pic maximum (R_p) [nm]
E_1	54.5	38.19	190
E_2	56	40.82	333
E_3	25.5	21	131
E_4	28.5	22.3	168.5
E_5	27.5	23	485
E_6	32	22	199

4.1.3 Développement d'un modèle numérique de rugosité de surface

Un grand nombre de travaux sont en cours afin de comprendre les propriétés électroniques et électriques des dispositifs concernés par les imperfections qui empêchent le bon fonctionnement du dispositif [Doug 89], [Zhao 99], [Novi 04] et [Lher 08]]. La modélisation des surfaces rugueuses devient complexe en raison de la complexité de la structure géométrique des surfaces. Afin d'évaluer l'influence de la rugosité de surface des échantillons, la distribution spatiale de champ électrique perturbé par des surfaces non lisses doit être modélisée. Les principaux outils pour montrer cette influence sont strictement mathématiques et s'appuient sur des travaux de simulation. La plupart des recherches sur l'effet de la rugosité des isolants ont été réalisées dans le domaine des semi-conducteurs organiques et sont aussi bien applicables pour les matériaux diélectriques. Nous exposons par la suite certains de ces modèles.

Modèle de Novikov [Novi 04]:

L'auteur étudie l'effet de la rugosité de l'électrode sur l'injection et le transport de charges dans des dispositifs organiques. Il a développé une formule explicite macroscopique reliant le profil de la rugosité d'une électrode à la distribution du champ électrique à sa surface. La surface rugueuse est décrite en définissant sa hauteur $h(g)$ pour une position dans le plan donnée $g=(x,y)$. Dans ce cas, il est possible de calculer la distribution du champ électrique à la surface en connaissant la fonction de profil de surface. Il modélise les surfaces d'électrodes par deux positions aléatoires.

$$z = h_0(g) \quad \text{et} \quad z = L + h_L(g) \quad 4-2$$

Après avoir résolu l'équation de Laplace $\Delta\Phi(r)=0$, les hypothèses et les simplifications:

$$\phi|_{z=h_0(g)} = 0 \quad \phi|_{z=L+h_L(g)} = V_0 \quad 4-3$$

Nous trouvons, $E(\rho)$, le champ électrique à la surface :

$$\frac{E(g)}{E_0} = 1 + \frac{h_0(g) - h_L(g)}{L} \quad 4-4$$

Où L est l'épaisseur de l'isolant, E_0 est le champ électrique uniforme dans le cas des électrodes planes. Novikov et al. ont montré qu'une distribution spatiale non uniforme du champ électrique conduit à une variation significative de courant d'injection (J). Ce courant dépend du champ électrique de manière non linéaire.

Modèle de Mahdy et Anis [Mahdy 98] :

Ces auteurs modélisent la tension de claquage et le renforcement du champ électrique d'un isolant gazeux (ici : l'air) en présence d'une électrode rugueuse en tenant compte de son caractère aléatoire. La tension de claquage correspondante est ensuite estimée pour des

rugosités de surface différentes. La texture de la surface considérée est plane, ondulée, ou une combinaison des deux. La technique de Monte-Carlo a été utilisée pour la modéliser. Le modèle est illustré sur la Figure 4-5.

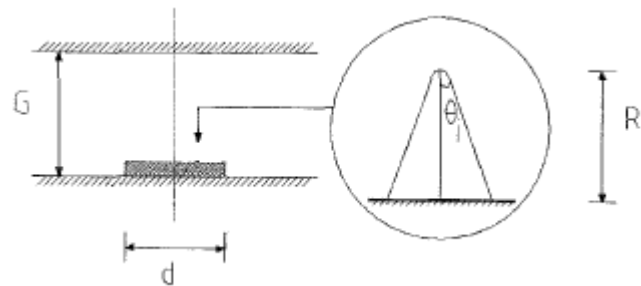


Figure 4-5 : Modèle d'une imperfection : G est la longueur de l'intervalle (gap length), d est la largeur d'électrode.

Dans un premier temps, une distribution gaussienne aléatoire est générée pour modéliser les hauteurs des imperfections $N(\bar{R}, \sigma_r)$. Les paramètres \bar{R} et σ_r sont la moyenne et l'écart-type de la rugosité de surface. Dans un deuxième temps, pour une hauteur de rugosité donnée (R_i), les paramètres de l'angle d'imperfection ($\hat{\theta}$ et σ) sont calculés par les équations 4-5 et 4-6.

$$\hat{\theta} = \bar{\theta} + r \left(\frac{\sigma_{\theta}}{\sigma_r} \right) (\bar{R} - R_i) \quad 4-5$$

$$\sigma = \sigma_{\theta} \sqrt{1 - r^2} \quad 4-6$$

Où $\hat{\theta}$ et σ_{θ} sont l'angle moyen et l'écart-type de l'angle respectivement, r est le coefficient de corrélation entre la hauteur de la rugosité et son angle; R_i est la hauteur des imperfections générée par le générateur de nombres aléatoires. Ensuite, ces étapes sont répétées pour balayer toute la largeur de l'électrode. Il est démontré que l'angle et la hauteur de la rugosité de surface peuvent avoir un effet non négligeable sur la tension de claquage de l'air. La tension de claquage augmente avec l'augmentation de l'angle et la diminution de la hauteur. La tension de claquage simulée peut varier entre 180 et 600 kV pour une variation de l'angle d'imperfection de 2,5° à 90°.

Modèle de Limketkai et al [Lim 05]:

Contrairement aux modèles présentés précédemment, celui-ci traite le problème de la rugosité au niveau moléculaire pour des semi-conducteurs. Pour une rugosité w , l'écart type des gaussiennes de distribution des niveaux d'énergie varie selon l'équation:

$$\sigma(z_0) \approx \frac{q^2 w}{8\pi\epsilon_r \epsilon_0 z_0^2} \quad 4-7$$

Où z_0 est la distance entre couches moléculaires. La rugosité de surface peut changer la variance de distribution gaussienne de plusieurs dizaines d'eV. (Cette valeur est de l'ordre de 0.7eV, pour les caractéristiques suivantes, $z_0=6\text{Å}$, $w=3.5\text{Å}$, $\varepsilon_r=1$).

Un récapitulatif des modèles macroscopiques et microscopiques, de la rugosité de surface, présentés ci-dessus est donné dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Modèles théoriques de rugosité.

Modèle	Caractéristiques
<i>Mahdy et al</i>	Matériaux organiques Distribution gaussienne pour la hauteur d'imperfection Coefficient de corrélation entre la hauteur et l'angle de la rugosité.
<i>S.V. Novikov</i>	Isolants gazeux (air) Une formule explicite reliant le profil de rugosité d'une électrode à la distribution de champ électrique à sa surface.
<i>B.N.Limketkai et al</i>	semi-conducteurs Une formule explicite reliant le profil de la rugosité à la distribution des états d'énergie à l'interface.

Notre réflexion s'est donc appuyée sur ces articles qui confortent uniquement le principe théorique sur lequel s'appuie le sujet de la thèse.

4.1.4 Introduction-outil numérique

COMSOL Multiphysics® (FEMLAB) a été utilisé pour nos simulations numériques. COMSOL est un logiciel d'éléments finis et un outil puissant de modélisation et de résolution de nombreux problèmes scientifiques et techniques en particulier les phénomènes couplés basés sur les équations aux dérivées partielles. Nous avons utilisé le module électrostatique de COMSOL pour nos calculs.

4.1.5 Modèle de rugosité de surface

Le travail de simulation est ici présenté comme un outil de validation de concept. Il permet de déterminer la distribution du champ électrique perturbé par des imperfections à la surface d'un échantillon de LDPE. Dans cette partie nous allons modéliser la rugosité de surface d'un échantillon de PE à l'aide de différentes géométries. La modélisation se déroule en trois étapes consécutives :

- définition de la géométrie de la surface
- calcul du champ électrique dans l'échantillon
- calcul du courant injecté selon la loi de Schottky

Pour simplifier les simulations, nous avons supposé un modèle 2D (largeur et hauteur de l'échantillon), la troisième dimension est la profondeur de l'échantillon qui ne semble pas influencer les résultats de nos simulations.

L'objet simulé est un rectangle dont la structure est présentée sur la Figure 4-6. La rugosité sera générée seulement sur une des surfaces des films. Cette hypothèse n'est pas réellement représentative des échantillons fabriqués qui sont rugueux sur les deux côtés mais elle est suffisante pour illustrer les phénomènes décrits ultérieurement. La largeur et la hauteur des imperfections sont respectivement notées L et H . La distance entre les deux électrodes est de $200\ \mu\text{m}$ (H_R) et est représentative de l'épaisseur des échantillons fabriqués pour les mesures expérimentales, le potentiel appliqué aux électrodes inférieure et supérieure est de 20 et 0kV respectivement pour un champ électrique de $100\ \text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Cependant, modéliser une grande épaisseur de diélectrique et un grand nombre d'imperfections peut affecter largement le temps de calcul. Afin d'éviter cela, nous avons réduit la hauteur de l'échantillon à 50nm (H'). La nouvelle condition limite est par conséquent calculée pour avoir un champ électrique de $100\ \text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Le potentiel de l'électrode inférieure (dc sur la Figure 4-6) est donc remplacé par le potentiel V' , donné par l'équation :

$$V' = \frac{H'}{H_R} V_{\text{appliqué}} \quad 4-8$$

Où H_R est la hauteur de l'échantillon et H' est la hauteur de l'électrode imaginaire.

Pour l'objet simulé, les conditions aux limites sont les suivantes :

- nous avons appliqué les conditions de Neumann, i.e. $dV/dn=0$, pour les plans $a'd$ et $b'c$.
- la tension est appliquée sur l'électrode inférieure (dc), à laquelle différentes rugosités seront simulées. Le champ électrique appliqué pour toutes les simulations est de $100\ \text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$.
- l'électrode supérieure ($a'b'$) est reliée à la terre, donc $V=0$.

Tous ces paramètres, répertoriés dans le Tableau 4-5, seront identiques dans toutes les simulations présentées dans ce sous chapitre.

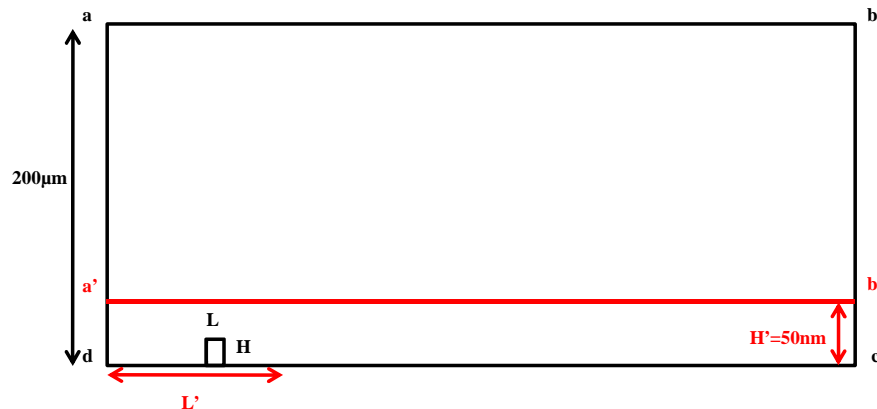


Figure 4-6 : Présentation de la géométrie du modèle. Pour simplifier les simulations, la rugosité est fabriquée sur une seule face.

Tableau 4-5 : Caractéristique de la structure d'étude.

Élément de la géométrie	Paramètre de la simulation
diélectrique	LDPE ($H'=50\text{nm}$, $\epsilon_r=2.3$)
Potentiel de l'électrode inférieure	5V
Potentiel de l'électrode supérieure	0V

La Figure 4-7 montre le maillage de la structure d'étude. La densité du maillage est automatiquement adaptée par le logiciel en fonction de la géométrie des interfaces. Dans le but de favoriser la résolution des équations différentielles, l'augmentation de la résolution du maillage aux points est nécessaire. La perturbation électrostatique est générée par une imperfection référence de 10 nm de haut et 5 nm de large localisée au niveau de l'électrode inférieure. Ces dimensions constituent notre géométrie de référence. Ces valeurs de rugosité correspondent aux valeurs réelles de rugosité de surface mesurées sur des échantillons.

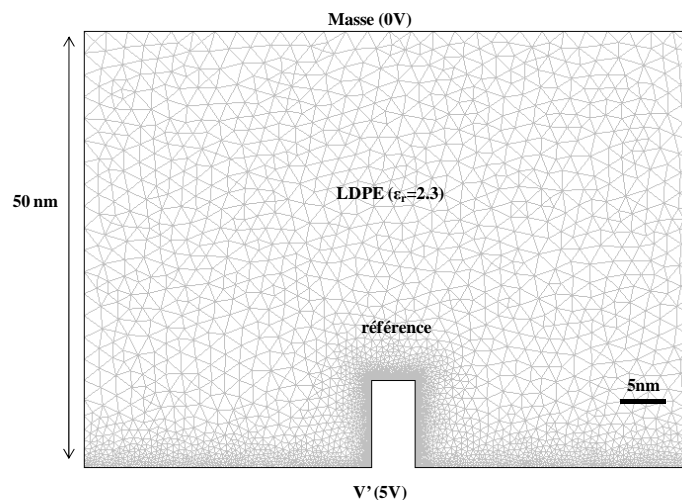


Figure 4-7 : Représentation schématique du maillage de la structure d'étude.

4.1.5.1 Rugosité modélisée par des rectangles

L'impact de la largeur et de la hauteur des imperfections sur la distribution du champ électrique a été testé. Les simulations ont été effectuées pour des échantillons métallisés (application de la tension sur toute la surface du diélectrique), et pour des échantillons non métallisés (nous supposons qu'il existe un gap d'air entre l'électrode et l'échantillon).

4.1.5.1.1 Contact parfait électrode métallique/isolant

Le calcul du renforcement du champ électrique s'est fait dans le but de quantifier la perturbation du champ sur une surface rugueuse. Le facteur d'intensification du champ (FEF – *Field Enhancement Factor*) est défini comme étant le rapport du champ perturbé en présence d'une imperfection au champ électrique moyen appliqué.

$$FEF = \frac{E}{E_{appl}} \quad 4-9$$

Où E est le champ électrique en un point donné et E_{appl} est le champ électrique appliqué. Pour avoir une idée claire de l'intensification du champ électrique (FEF) autour d'une imperfection de référence (hauteur = 10 nm et largeur = 5 nm) dans le volume du diélectrique, le résultat de la simulation est présenté en cartographie sur la Figure 4-8. Les lignes parallèles montrent les lignes équipotentielles, qui sont déviées autour d'imperfections dues à l'augmentation du champ électrique. La Figure 4-9 montre les variations de FEF le long de la ligne rouge de la Figure 4-8. Le champ électrique est fortement augmenté (d'un facteur 12 environ) à l'interface métal/isolant (extrémité de l'imperfection), il décroît ensuite très rapidement dans l'isolant et peut être considéré comme constant à 10 nm de l'extrémité de l'imperfection (FEF=1.3).

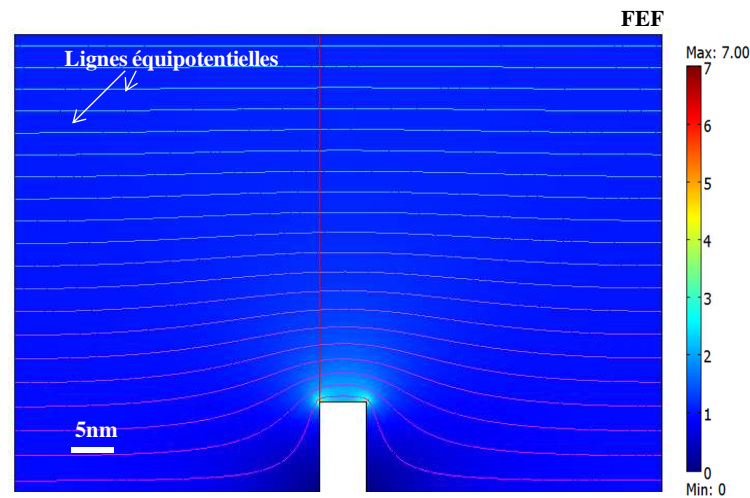


Figure 4-8 : Cartographie du FEF et lignes de potentiel calculés autour d'une pointe de 5 nm de large et 10 nm de haut.

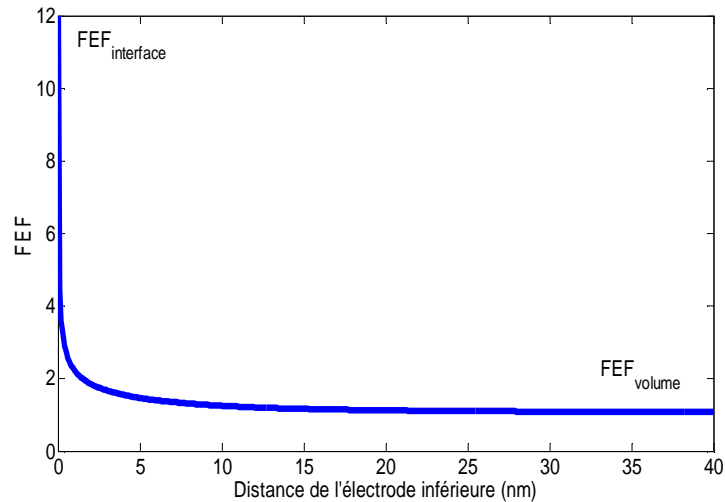


Figure 4-9 : FEF calculé le long de la ligne rouge de la Figure 4-8.

Cette analyse a ensuite été réalisée pour des rugosités de largeur ou de hauteur différentes. Quatre géométries ont été étudiées :

- deux rugosités de hauteur variable de 5 nm de large et de 15 ou 5 nm de haut, respectivement nommées **pointe A** et **pointe B** (cf. Figure 4-10.a).
- deux rugosités de largeur variable de 10 nm de haut et de 2 ou 10 nm de large, respectivement nommées **pointe A** et **pointe B** (cf. Figure 4-10.b).

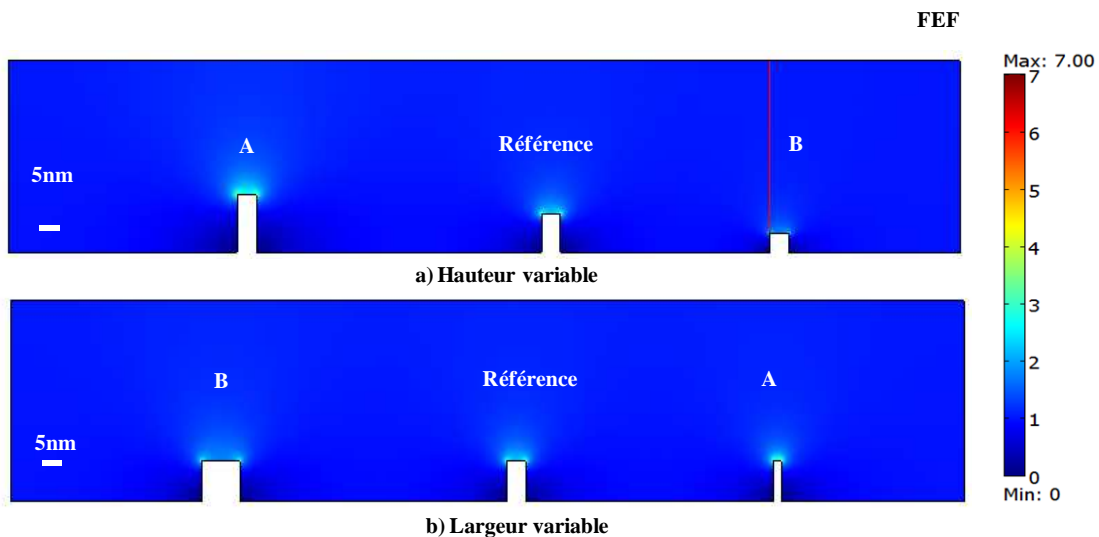


Figure 4-10 : Cartographie du FEF autour des imperfections (a) de hauteur variable ou (b) de largeur variable.

Les intensifications du champ électrique calculées à l'interface rugueuse et dans le volume du diélectrique sont présentées sur la Figure 4-11.

Dans le cas d'une hauteur variable, plus celle-ci est grande, plus le décalage du profil vers des champs élevés est important (cf. Figure 4-11.a). Ainsi, le FEF atteint des valeurs de

15, 12 et 6 au niveau de l'électrode rugueuse pour des hauteurs de pointe de 15, 10 et 5 nm respectivement.

Lors de la variation de la largeur de la rugosité, nous constatons que la valeur du champ est modifiée uniquement au niveau de l'extrémité de l'imperfection (cf. Figure 4-11.b). En effet, le FEF atteint 17.6, 12 et 9.3 au niveau de l'électrode rugueuse respectivement pour des largeurs de rugosité de 2, 5 et 10nm, ensuite les profils convergent rapidement pour atteindre un FEF de 1.1 dans le volume du diélectrique. Théoriquement, nous savons que le champ électrique est infini dans l'angle. Les FEF (max) que nous estimons sont alors issus du maillage.

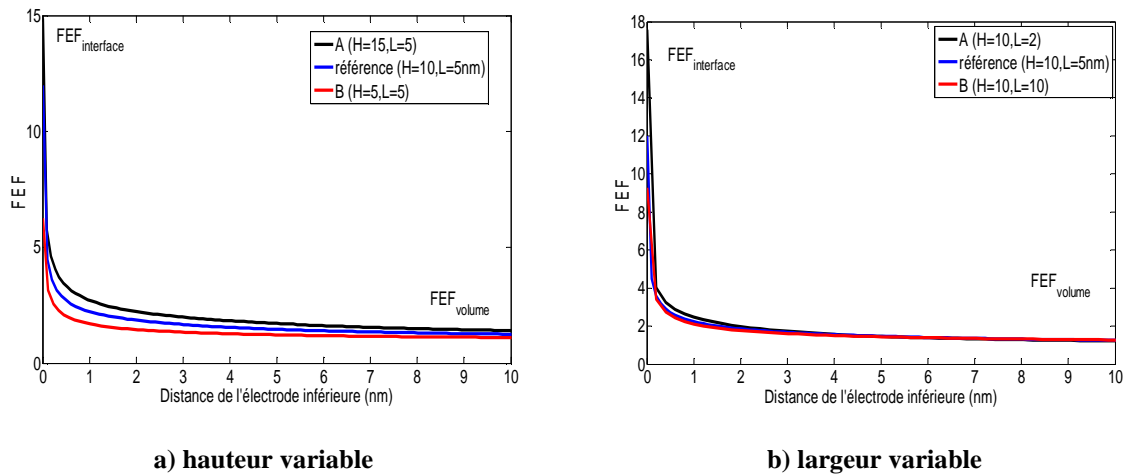


Figure 4-11 : Profils d'intensification des champs électriques générés par des imperfections (a) de hauteur variable ou (b) de largeur variable.

4.1.5.1.2 Contact réel électrode métallique/isolant avec gap d'air

Dans le cas où la surface de l'échantillon n'est pas métallisée du côté rugueux, il y a un gap d'air entre l'électrode de mesure et l'isolant, i.e. l'imperfection simulée est remplie d'air. La Figure 4-12 montre les cartographies de l'intensification du champ électrique, en présence des gaps d'air, pour les hauteurs et largeurs simulées dans le paragraphe précédent.

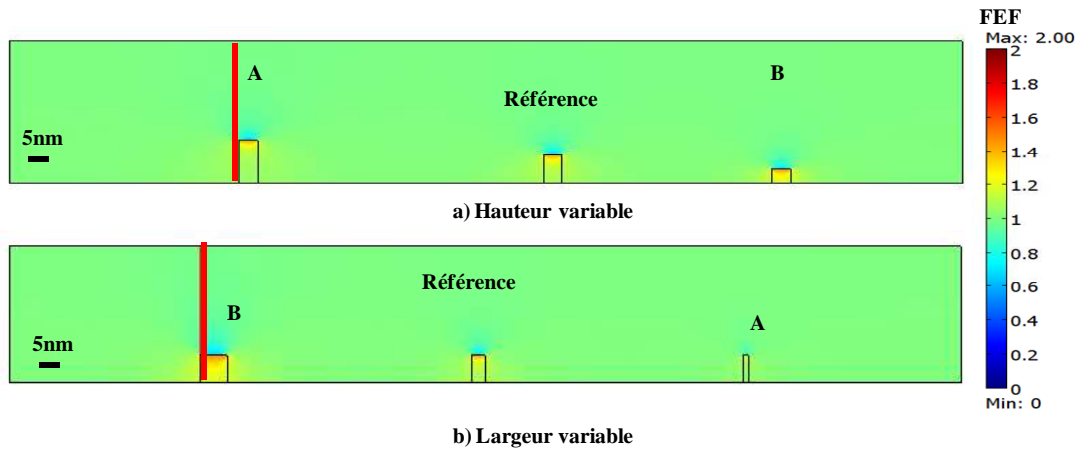


Figure 4-12 : Cartographie de l'intensification du champ électrique calculé autour des imperfections (a) de hauteur variable ou (b) de largeur variable. Le trait rouge est dans l'air à l'interface entre l'air et l'isolant.

Les intensifications du champ électrique le long de la ligne rouge de la Figure 4-12 sont représentées à la Fig. 4.13. Comme escompté compte tenu des valeurs des permittivités relatives, le maximum du champ électrique se situe dans le gap d'air. Pour les deux cas, nous constatons que la valeur du champ augmente dans le gap et diminue dans le volume du diélectrique (cf. Figure 4-13).

Dans le cas d'une hauteur variable, les valeurs de FEF obtenues à l'interface air/diélectrique sont les mêmes pour des hauteurs de 15 et 10 nm (~1,3). Le décalage du profil vers des champs élevés n'apparaît que pour des hauteurs inférieures (5 et 2 nm, cf. Figure 4-13.a).

Dans le cas d'une largeur variable de rugosité, plus celle-ci est grande, plus le champ électrique dans le gap d'air et à l'interface air/diélectrique est amplifié. L'intensification du champ est de plus de 1,4 pour une largeur de 10nm. Dans le volume du diélectrique, cette augmentation de la largeur s'accompagne d'un allongement de la distance sur laquelle le champ électrique diminue.

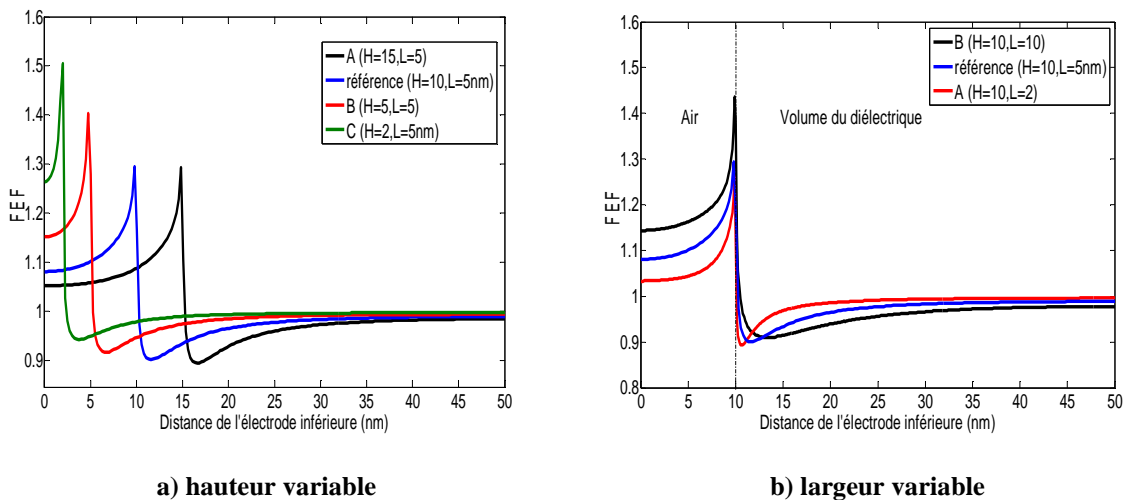


Figure 4-13 : Profils de l'intensification des champs électriques générés par des imperfections (a) de hauteur variable ou (b) de largeur variable.

Dans le cas d'un contact réel électrode métallique/isolant où il existe des gaps d'air, l'intensification du champ est cependant largement moins grande que celle calculée pour un diélectrique métallisé, puisque le FEF maximum calculé est de l'ordre de 15 pour un diélectrique métallisé et de 1,5 pour un diélectrique non métallisé.

Afin d'éliminer l'effet de pointe et limiter le phénomène de singularité lié au calcul par éléments finis, la rugosité de surface a été modélisée par des ellipses.

4.1.5.2 Rugosité modélisée par des ellipses

4.1.5.2.1 Contact parfait électrode métallique/isolant

La rugosité référence est une demi-ellipse de 10 nm de haut et 5 nm de large. Nous avons réalisé des simulations pour des rugosités de largeur ou de hauteur différentes. Quatre géométries ont été étudiées :

- deux rugosités de hauteur variable de 5 nm de largeur et de 15 ou 5 nm de hauteur, respectivement nommées **pointe A** et **pointe B** (cf. Figure 4-14.a).
- deux rugosités de largeur variable de 10 nm de hauteur et de 2 ou 10 nm de largeur, respectivement nommées **pointe A** et **pointe B** (cf. Figure 4-14.b).

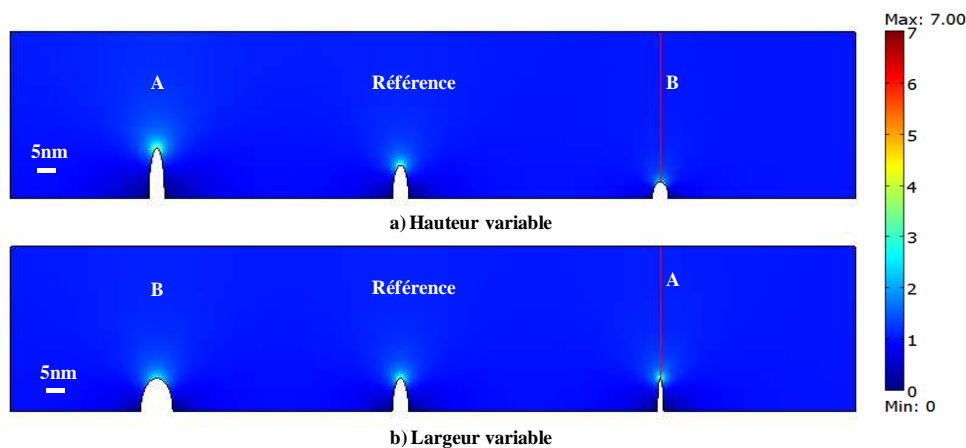


Figure 4-14 : Cartographie de l'intensification du champ électrique calculé autour des imperfections (a) de hauteur variable ou (b) de largeur variable.

Dans le cas d'une hauteur variable, comme le montre la Figure 4-15.a, l'intensification du champ suit l'évolution de la hauteur des imperfections, c'est-à-dire qu'une intensification plus élevée est constatée pour l'imperfection la plus haute. Le champ électrique diminue progressivement dans le volume et tend à être uniforme à une distance de 10nm de l'imperfection. Ainsi, le FEF atteint respectivement 7, 5 et 3 au niveau de l'électrode rugueuse pour des hauteurs de pointe de 15, 10 et 5 nm.

Nous remarquons que l'intensification du champ à l'interface est moins importante que celle des rugosités rectangulaires en raison de l'élimination des effets de pointe. Pour une rugosité de 10 nm de haut et 5 nm de large, l'intensification du champ est de 7 pour une modélisation elliptique et de 15 pour une modélisation rectangulaire.

Pour le cas de la largeur de rugosité variable, nous constatons que la valeur du champ est modifiée uniquement au niveau de l'extrémité de l'imperfection (cf. Figure 4-15.b). En effet, le FEF atteint 11.4, 5 et 3 au niveau de l'électrode rugueuse pour des largeurs de 2, 5 et 10nm. Par la suite, les profils convergent rapidement pour atteindre un FEF de 1.1 dans le volume du diélectrique.

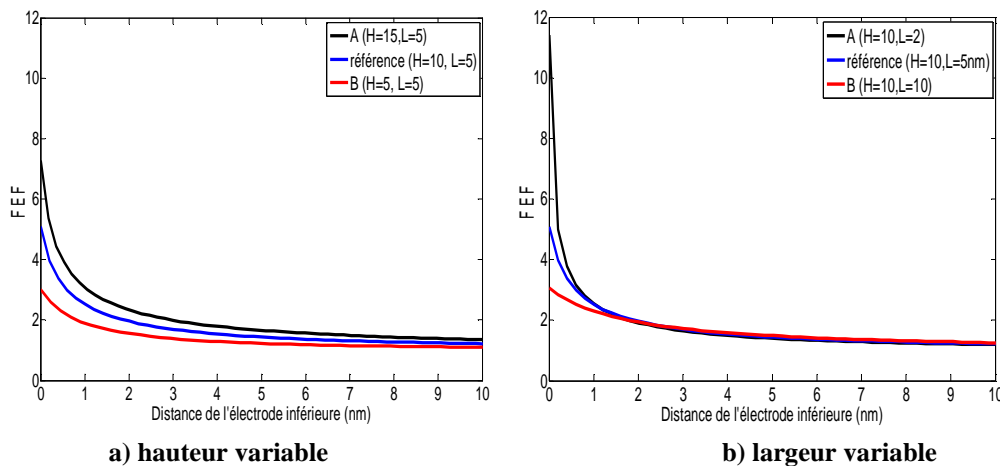


Figure 4-15 : Profils de l'intensification des champs électriques générés par des imperfections (a) de hauteur variable ou (b) de largeur variable.

4.1.5.2.2 Contact réel électrode métallique/isolant avec gap d'air

La Figure 4-16 présente la cartographie de FEF du champ électrique pour un diélectrique rugueux en présence de gaps d'air. Nous constatons, comme dans le cas des rugosités rectangulaires, le renforcement du champ électrique dans les gaps d'air et la diminution de celui-ci dans le volume du diélectrique à proximité de l'interface air/isolant.

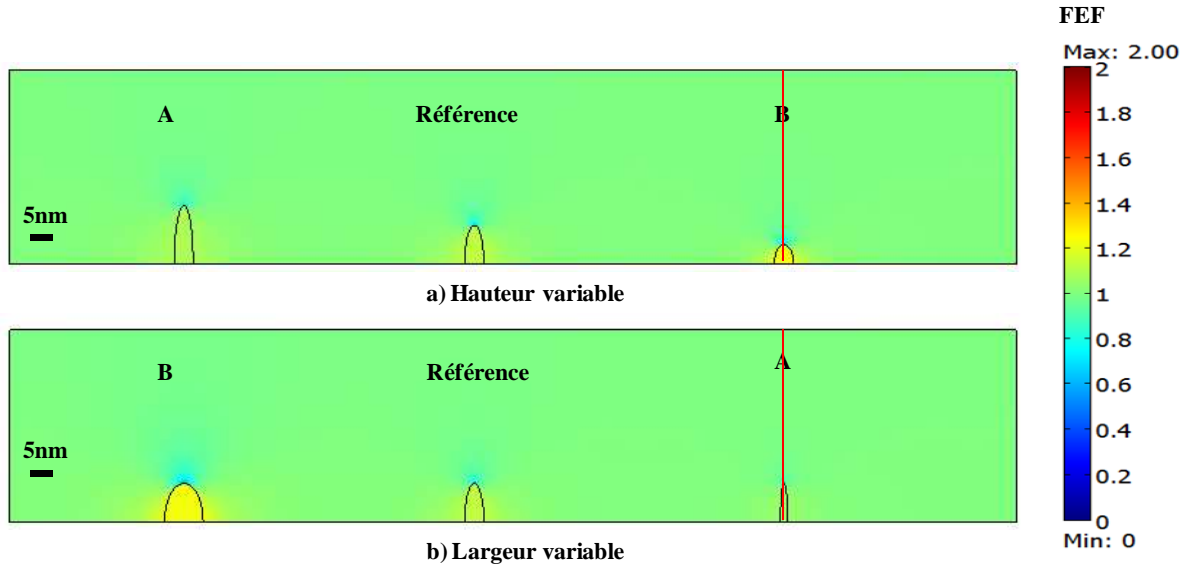


Figure 4-16 : Cartographie de l'intensification du champ électrique calculé autour des imperfections (a) de hauteur variable ou (b) de largeur variable.

Dans le cas d'une hauteur variable (cf. Figure 4-17.a), le FEF évolue inversement à l'évolution de la hauteur : plus la hauteur diminue, plus le champ électrique est renforcé dans l'air. Dans le volume du diélectrique, la hauteur de l'imperfection n'a pas d'influence sur l'évolution du FEF. Le champ électrique minimal est à l'interface air/isolant, il est suivi d'une augmentation progressive à partir d'une distance de 15 nm de l'interface.

Avec une telle géométrie, le FEF est quasiment constant dans les gaps d'air dans les deux cas. Dans le cas de la largeur variable (cf. Figure 4-17.b), plus la largeur de rugosité est grande, plus le champ électrique est amplifié dans le gap d'air et à l'interface air/diélectrique et plus il est faible dans le volume du diélectrique. Pour chaque simulation, le champ électrique dans le gap d'air varie très peu.

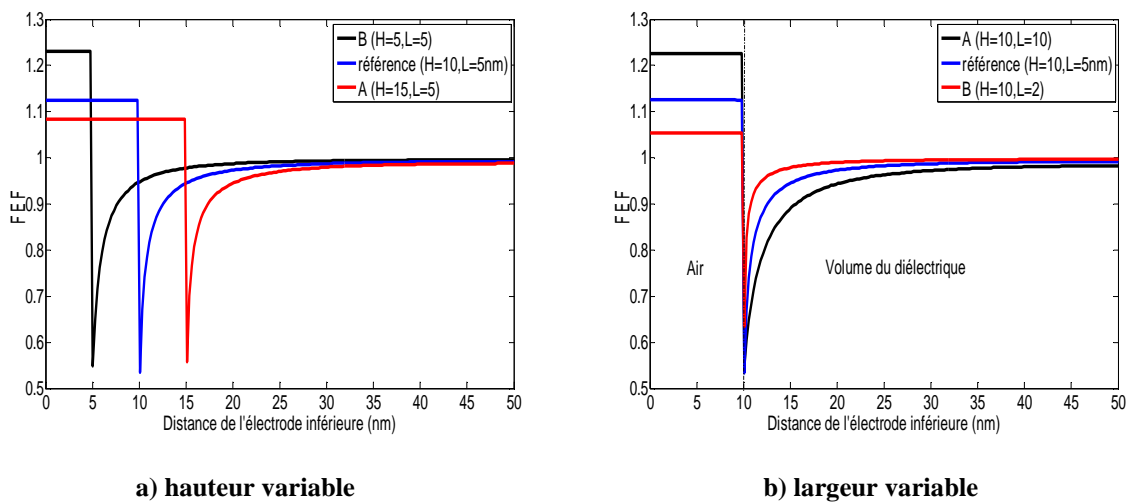


Figure 4-17 : Profils de l'intensification des champs électriques générés par des imperfections (a) de hauteur variable ou (b) de largeur variable.

Discussion :

Pour un diélectrique métallisé, la variation du champ électrique semble être plus influencée par la hauteur des imperfections au niveau de l'interface. Nous constatons également que pour une largeur variable, la valeur du champ est modifiée uniquement au niveau de l'extrémité de l'imperfection. L'intensification du champ est liée directement à l'augmentation de la hauteur ou la diminution de la largeur. En général, l'intensification dépend simplement du rapport hauteur/ largeur, dans la limite où le potentiel de référence est loin de la pointe (cf. 5/5 et 10/10 qui donnent pratiquement les mêmes résultats).

Pour un contact réel électrode métallique/isolant où il existe des gaps d'air, contrairement au cas d'un contact réel électrode métallique/isolant, la diminution de la hauteur ou l'augmentation de la largeur renforce le champ électrique dans le gap d'air, tandis que le champ électrique est diminué dans le volume à proximité de l'interface. Le FEF obtenu avec une rugosité arrondie de type ellipse est plus faible (d'un facteur 2 minimum pour le cas d'un diélectrique métallisé) que celui obtenu avec une rugosité de type rectangle, en raison de l'élimination de l'effet de pointe. Pour un contact réel électrode métallique/isolant où il existe des gaps d'air, la valeur du FEF n'est pas trop influencée par la rugosité, le champ électrique devient constant tout au long du gap d'air.

4.1.5.3 Rugosité modélisée par une distribution gaussienne aléatoire

Le problème d'une interface irrégulière soulève les questions importantes sur la meilleure façon dont la rugosité de surface doit être caractérisée. La rugosité de surface est aléatoire et peut être caractérisée par une ligne centrale autour de laquelle nous avons des pics positifs et négatifs avec différentes hauteurs et largeurs. Il est donc important de prendre en compte le caractère aléatoire de la rugosité en restant fidèle à sa forme. Nous proposons de modéliser la rugosité à l'aide d'une distribution gaussienne aléatoire $\sum R(R_a, \sigma, \mu)$ $N(\bar{R}, \sigma_r)$ (Figure 4-18), où R_a , σ , μ sont les valeurs aléatoires représentant respectivement l'amplitude, la largeur et la position le long de l'axe x des Gaussiennes.

$$R = \frac{R_a}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \tag{4-10}$$

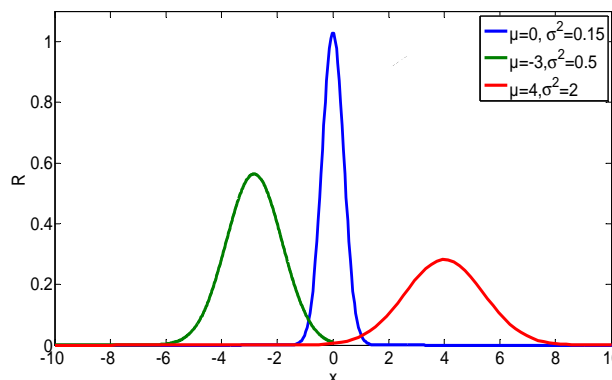


Figure 4-18 : Graphique des gaussiennes en unité arbitraire. σ , μ sont les valeurs aléatoires représentant, la largeur et la position le long de l'axe x des Gaussiennes respectivement. L'amplitude est $R_a=1$

Le déroulement du programme est donné dans l'organigramme suivant (

Figure 4-19). Le module appelé « Donnée » sur la rugosité de surface permet de choisir les caractéristiques de la rugosité à partir d'une rugosité réelle. La largeur et l'amplitude des pics gaussiens sont ensuite calculées par une fonction aléatoire. La hauteur R_a et la largeur approximative ($L=2\sigma$) de pic sont contrôlées, ils doivent respecter les conditions :

$$L > 0.3|R_a| \text{ et } |R_a| < 3L \quad 4-11$$

$$|R_a| < R_p \quad 4-12$$

Les critères 4-16 à 4-17 sont tirés des simulations sur les différentes rugosités (cf. 4.1.5.1 et 4.1.5.2). Connaissant les paramètres des pics gaussiens (R_a , σ), la rugosité est ensuite calculée par la somme des gaussiennes. Si la rugosité créée respecte les conditions initiales sur R_a , R_p et P_m , elle est retenue. Ensuite, ces étapes sont répétées pour de nouvelles valeurs de μ afin de balayer toute la largeur de l'électrode. Enfin, l'intensification du champ électrique et le courant d'injection sont calculés.

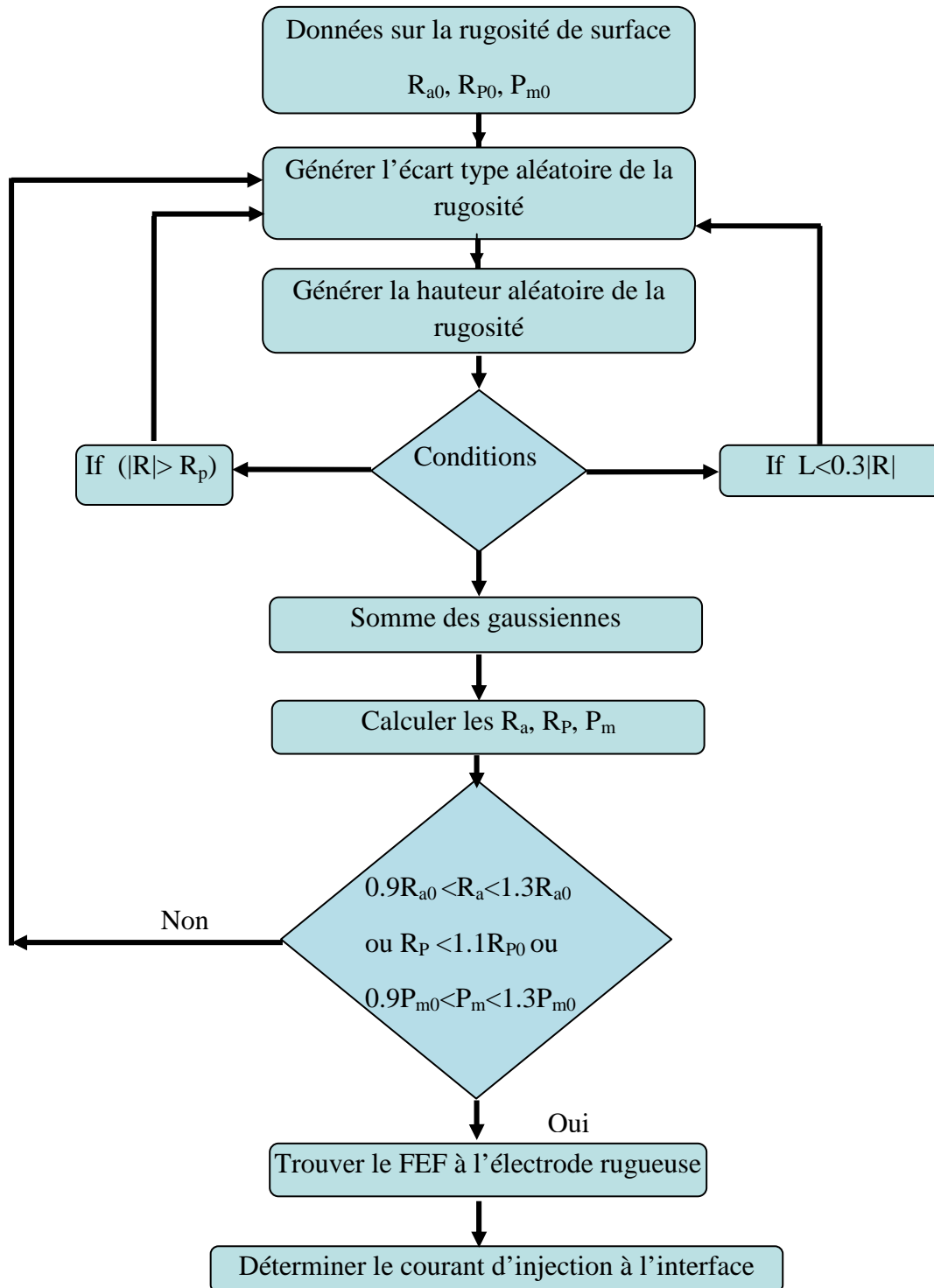


Figure 4-19 : Organigramme de génération de la rugosité gaussienne aléatoire.

La Figure 4-20 représente les rugosités générées par le modèle gaussien. Ici, contrairement à la géométrie précédente, les rugosités sont sur la face supérieure du diélectrique. Les conditions aux limites ont été définies pour avoir un champ électrique moyen de $100 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. La Figure 4-20.a illustre la rugosité et la répartition du champ ($R_a=26\text{nm}$) créée pour des valeurs initiales $R_{a0}=20\text{nm}$, $R_{p0}=400\text{nm}$, $P_{m0}=35 \text{ mm}^{-1}$. Sur la Figure 4-20.b, nous avons simulé une rugosité plus élevée pour les R_a , R_{p0} et P_{m0} de $2\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ et 65 mm^{-1} (P_m a été calculé pour les pics supérieurs à 20 nm dans les deux cas).

La rugosité a été créée sur une largeur de 2 mm de l'échantillon mais afin d'éviter des simulations volumineuses et longues, nous avons choisi la hauteur de diélectrique par rapport au paramètre R_{P0} ($H > R_{P0}$). L'échantillon est métallisé et nous avons appliqué une tension sur l'électrode supérieure (rugueuse). L'électrode inférieure est mise à la terre.

Le champ électrique augmente notablement aux interfaces métal/isolant au niveau des extrémités des infractuosités (couleur rouge) alors qu'il diminue dans les protusions (couleur bleue). Le champ électrique dans le volume du diélectrique est égal au champ appliqué pour des profondeurs supérieures à $1\mu\text{m}$ dans le cas d'une rugosité faible, et à $20\mu\text{m}$ dans le cas d'une rugosité plus élevée. Les points 1 et 2 des Figure 4-20.a et Figure 4-20.b, correspondent à un champ électrique 5 fois supérieur au champ électrique appliqué.

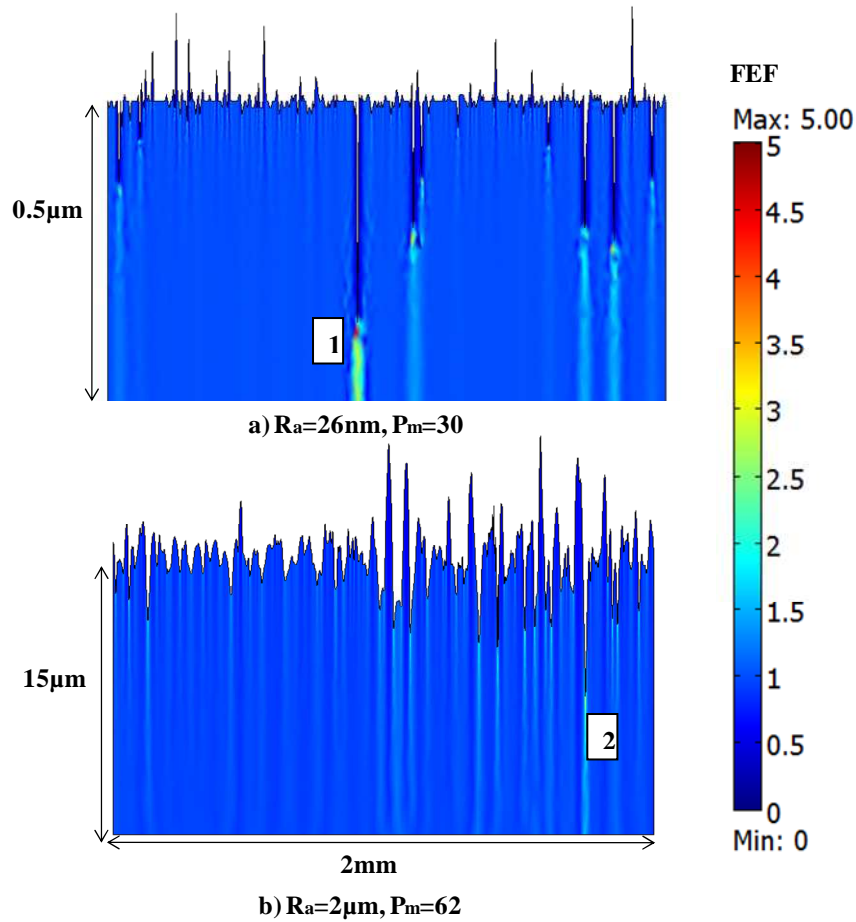


Figure 4-20 : Cartographie du FEF pour un modèle gaussien pour une rugosité moyenne de a) $R_a=20\text{nm}$ b) $R_b=2\mu\text{m}$ pour un champ appliqué de $100\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$.

Le courant moyen injecté à l'interface métal/isolant est calculé avec l'équation de Schottky :

$$J(E_N(x_i, y_i)) = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi'_m}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{q}{k_B T} \sqrt{\frac{qE_N(x_i, y_i)}{4\epsilon\epsilon_0\pi}}\right) \quad 4-13$$

Dans l'équation 4-18, le champ à considérer est la composante normale E_N à la surface au point considéré, car la composante tangentielle ne donne pas lieu à injection. Le courant moyen injecté est donc:

$$\langle J \rangle = \frac{1}{L} \int_0^{L_r} J(E_N(x_i, y_i)) dl_i \tag{4-14}$$

$$dl_i = \sqrt{(y_{i+1} - y_i)^2 + (x_{i+1} - x_i)^2} \quad L_r = \sum_{i=0}^{i=N} dl_i \tag{4-15}$$

Où $E(x_i, y_i)$ est le champ électrique à l'interface métal/isolant, L_r est la largeur réelle du profil et N est le nombre de points simulés.

Le courant moyen à l'interface est présenté sur la Figure 4-21 en fonction du champ électrique pour une électrode non rugueuse, et des rugosités d'interface de 20nm et 2µm. Le courant d'injection de Schottky a été calculé pour une hauteur de barrière de 2eV et une température de 25°C. Une faible rugosité (20 nm) entraîne une faible augmentation de ce courant d'injection moyen, alors qu'une rugosité plus élevée (2µm) entraîne une augmentation importante de ce courant (2 décades pour un champ électrique appliqué de 100 kV.mm⁻¹).

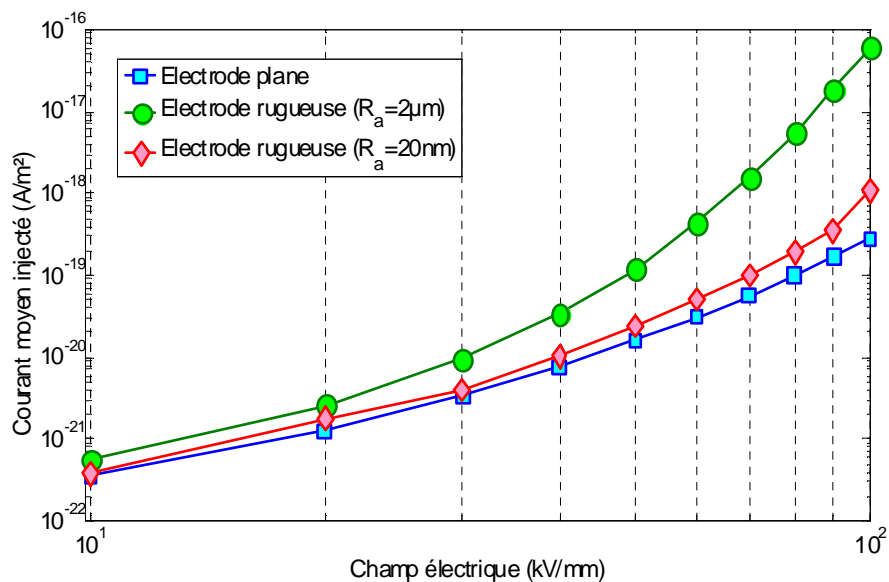


Figure 4-21 : Courant moyen injecté en en fonction du champ électrique appliqué pour une interface non rugueuse et deux interfaces de rugosités 20nm et 2µm (T = 25 ° C, Φ = 2eV).

4.1.5.4 Distribution du champ électrique pour une rugosité de surface mesurée

Dans notre étude consacrée à la rugosité de surface, nous proposons de simuler l'effet de la topographie des interfaces à partir de profils extraits expérimentalement. Cette technique permet de comparer les résultats des simulations numériques avec les profils réels obtenus sur les échantillons. La géométrie ici est la même que dans la partie 4.1.5.3. Le fonctionnement du programme peut être scindé en trois étapes principales:

- Dans un premier temps, le profil de rugosité est traité afin de rejeter les pics au début et à la fin du profil liés à la pose et à l'enlèvement de l'aiguille du profilomètre (cf. Figure 4-22. a).
- Une fois le profil traité, celui-ci est converti en fichier de données .DXF et exporté vers le logiciel de simulation numérique COMSOL®.
- La surface de l'échantillon est métallisée, la hauteur de l'échantillon est fixée à 300 nm, le maillage est créé et les conditions aux limites sont fixées pour un champ électrique de $100\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Dans le but de favoriser la résolution de l'équation différentielle, une augmentation de la résolution du maillage est nécessaire dans les zones de forte variation de l'interface métal/diélectrique (cf. Figure 4-22.b).

Nous présentons en Figure 4-22 : (a) le profil expérimental d'un échantillon ($R_a = 19\text{nm}$, $P_m = 30$), (b) le maillage, (c) la répartition du potentiel et (d) la répartition du champ électrique. Le but est d'estimer le champ en tout point de la surface et de calculer le courant d'injection à l'interface.

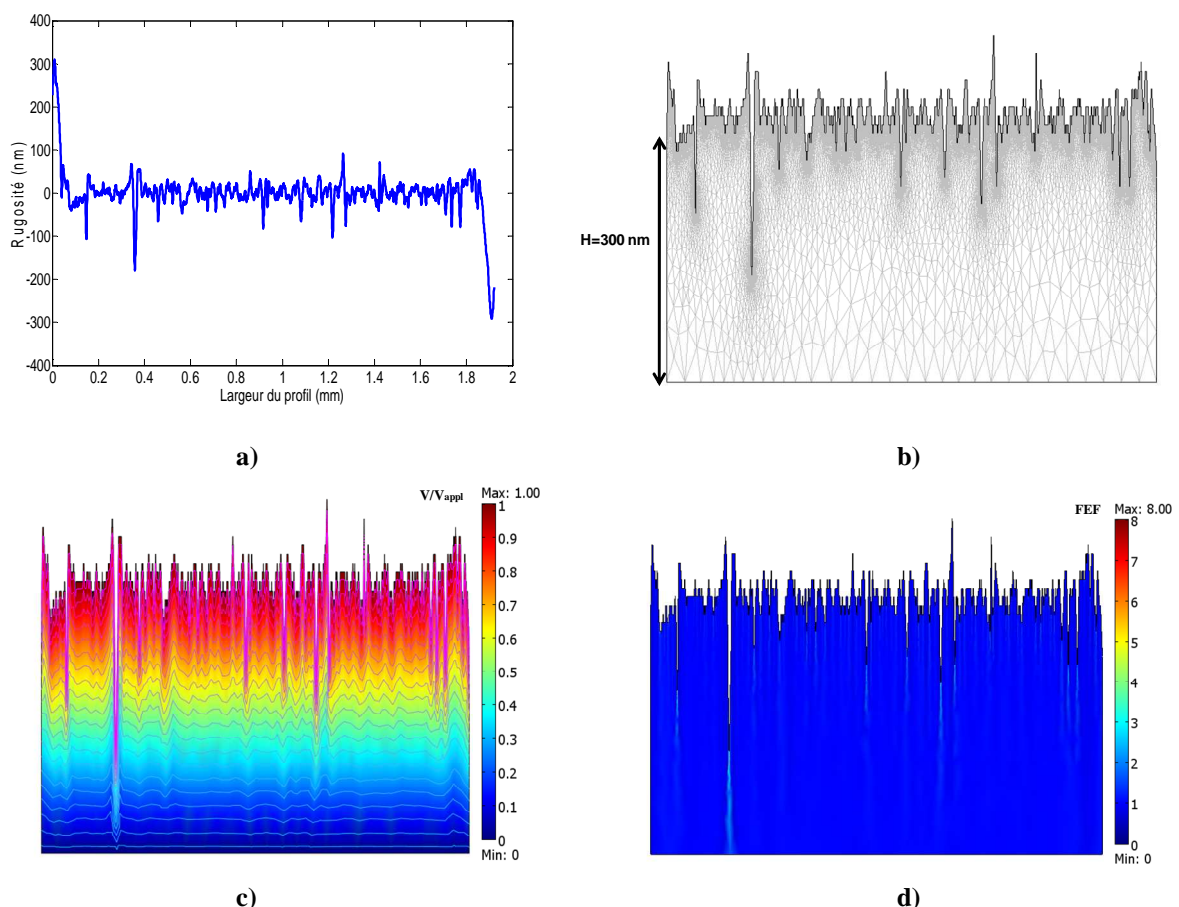


Figure 4-22 : a) profil expérimental de la rugosité, b) maillage, c) répartition de la tension, d) répartition du champ électrique.

La Figure 4-23 montre le FEF sur la ligne de mesure sur la surface rugueuse. La rugosité de surface crée une répartition non uniforme du champ électrique, avec des variations relatives du champ au niveau de la surface allant de facteurs 0.1 à 5.5.

Donc, le courant d'injection devrait différer de manière significative d'une surface lisse à une surface rugueuse. Le courant d'injection de type Schottky pour une hauteur de barrière 2eV est donné sur la Figure 4-24 en fonction de la largeur du profil. Le trait rouge présente le courant de Schottky obtenu dans le cas d'une surface plane. Nous constatons six décades de différence entre le courant maximum injecté ($1 \times 10^{-13} \text{ A.m}^{-2}$) et le courant prévu avec un champ appliqué de 100 kV.mm^{-1} ($1 \times 10^{-19} \text{ A.m}^{-2}$). Le taux d'injection de charges est fortement dépendant de la structure de la surface d'électrode. Une surface rugueuse crée une distribution non uniforme du champ électrique et donc une distribution non uniforme du taux d'injection.

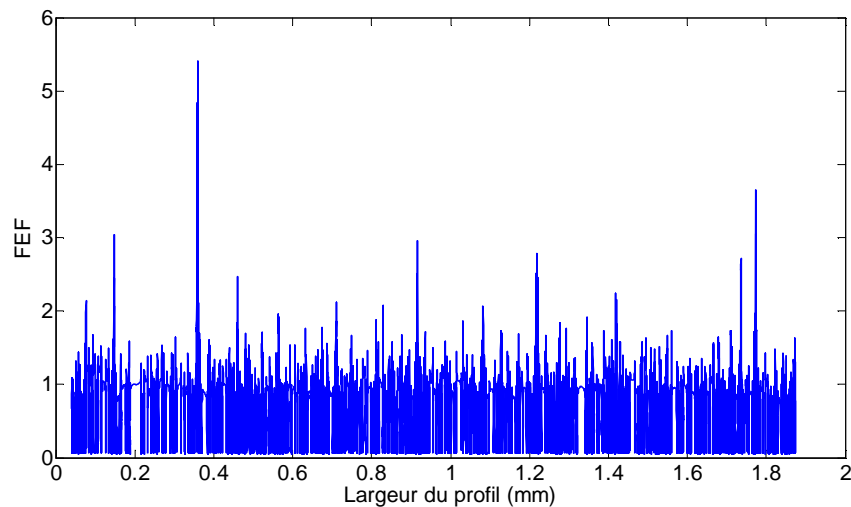


Figure 4-23 : Intensification du champ électrique d'une rugosité réelle (FEF) pour un champ appliqué de 100 kV.mm^{-1} .

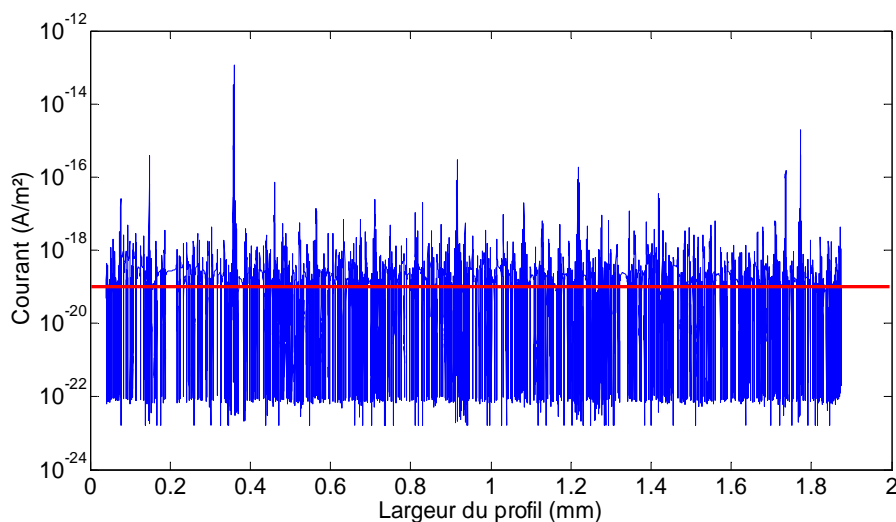


Figure 4-24 : Injection de Schottky d'une rugosité réelle en fonction de la largeur du profil pour un champ appliqué de 100 kV.mm^{-1} , $\Phi = 2 \text{ eV}$ et température de 25°C .

4.2 Impact de la rugosité sur les mesures

4.2.1 Profils de charge d'espace

Nous avons réalisé des mesures de PEA sur des échantillons de LDPE-A avec des rugosités différentes obtenues par polissage. Nous avons choisi, pour nos manipulations, le protocole B (paliers de 30 à 90kV.mm⁻¹, avec des durées de palier de 10 minutes) à la température ambiante. Les résultats sont portés à la Figure 4-25 pour des rugosités de 0.3 μm et de 61 nm, obtenues grâce à des films de Kapton® de rugosités différentes. Comme abordé dans le chapitre 2, les différences de rugosité recherchées avec les films de PI ne sont pas probantes, donc nous avons employé le processus de polissage pour arriver à une rugosité plus importante ($R_a=0.3\mu\text{m}$).

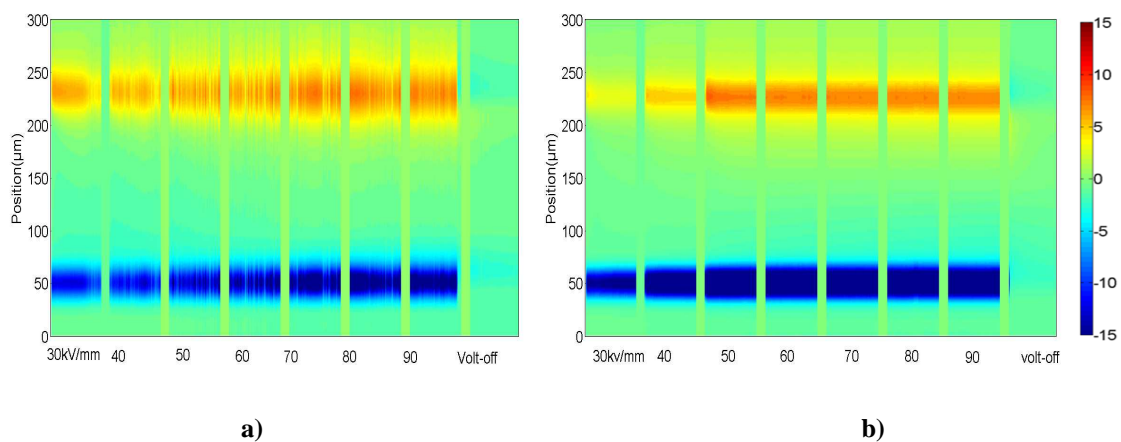


Figure 4-25 : Effet de la rugosité sur les profils de charges d'espace, a) échantillon avec la rugosité moyenne de a) $R_a=0.3\mu\text{m}$ et b) $R_a=61\text{nm}$ respectivement.

Lors de la phase de polarisation (30-90kV.mm⁻¹), il y a injection de charges négatives à la cathode et de charges positives à l'anode. Au cours de la dépolarisation, nous détectons des charges positives dans les deux cas. Les résultats ne nous montrent pas de différence majeure entre les profils de charge d'espace des deux échantillons. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la méthode PEA est limitée en résolution et également par le fait que l'effet de rugosité est atténué par la pression exercée sur l'échantillon pendant les mesures PEA.

4.2.2 Mesures de courant de conduction

L'objectif de cette partie est de présenter les caractéristiques du courant de conduction du polyéthylène (LDPE-A) en fonction du champ électrique appliqué pour différentes rugosités de surface ($R_a=20\text{nm}$, 1 et 2μm). Toutes les étapes successives, telles que la génération de rugosité, le dépôt d'or et le protocole de mesure (protocole B) sont restées identiques pour l'ensemble des essais.

La Figure 4-26 montre le courant de conduction en fonction du champ électrique appliqué. Les mesures électriques indiquent tout d'abord que le courant de conduction augmente

notamment lorsque la rugosité de l'électrode croît. En effet, pour un champ électrique donné, par exemple $90 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, le niveau de courant atteint pour une rugosité de $2\mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) est de une décade supérieur à celui atteint avec une rugosité de $1\mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$).

Dans une interface métal/isolant, il peut y avoir une forte injection de charges juste après l'application de tension à t_0 et du fait de cette injection d'homocharges, une réduction du champ par effet de charge d'espace est attendue, suivi d'une diminution de charges injectées. Par conséquent, nous aurons un courant de conduction contrôlé par le volume du diélectrique, ce qui semble être le cas dans nos mesures expérimentales. Nous constatons que le courant mesuré (cf. Figure 4-26) est moins sensible à la rugosité (interface) que celui simulé (cf. Figure 4-21). Il est plutôt contrôlé par le volume du polymère et nous sommes loin de suivre une loi Schottky dans les mesures expérimentales. Evidemment, à ce stade, l'objectif n'était pas de prendre en compte les effets de la charge d'espace sur le courant total simulé. Cette partie est traitée dans le chapitre suivant.

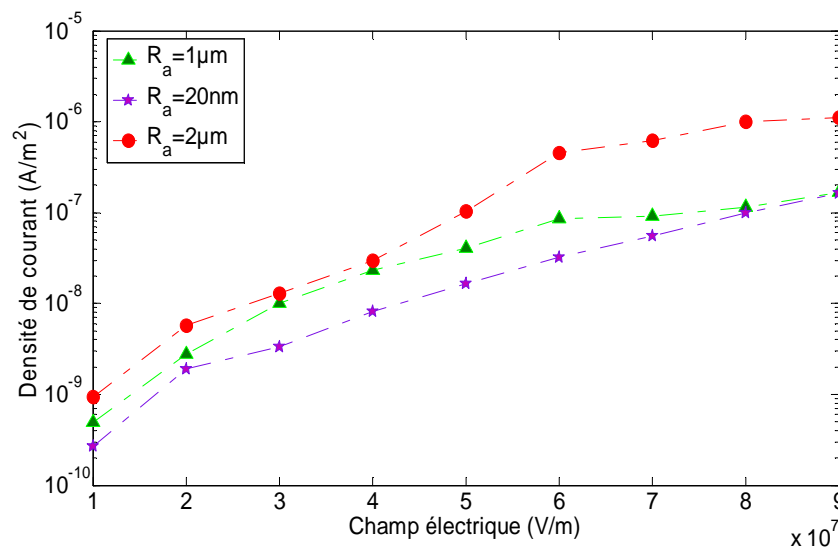


Figure 4-26. Courant de conduction d'un échantillon de LDPE-A métallisé or pour différentes rugosités de surface.

4.3 Conclusion

Cette étude avait pour objectif d'identifier l'impact de la topographie de surface des échantillons sur les performances électriques du dispositif. La première partie a permis de donner quelques rappels théoriques nécessaires à la compréhension de notre travail, en particulier en ce qui concerne la mise en œuvre des échantillons et les différents modèles de rugosité.

Nous avons également présenté des simulations décrivant la rugosité de surface. Afin de mettre en œuvre des simulations, nous avons utilisé un logiciel d'éléments finis (COMSOL®). Les résultats du renforcement du champ électrique et de l'injection de Schottky pour les modèles ont été montrés. Ces simulations nous ont permis de mettre en évidence l'effet paratonnerre au niveau microscopique. Nous avons vu que la géométrie d'une pointe peut

affecter notablement la valeur du champ électrique au niveau de l'interface isolant/métal en modifiant la forme des lignes de potentiel dont dépend le champ électrique. Une simulation réalisée à partir de profil réels de rugosité a permis d'établir une cartographie « in situ » de l'intensification du champ électrique. Nos simulations ont permis de mettre en évidence l'asymétrie du champ électrique au niveau local.

Dans la dernière partie, nous avons voulu faire varier la rugosité de surface afin de mener une étude sur l'effet de la rugosité sur l'injection de charges ou sur le courant de conduction. Sur ce dernier, les mesures électriques réalisées montrent qu'il peut y avoir une influence de la rugosité des interfaces sur le courant injecté.

En conclusion, il est important de souligner le rôle de la rugosité de surface des isolants sur l'injection de charges, rôle mis en évidence par les simulations et la théorie. Nous avons réussi à proposer un modèle décrivant les imperfections de surface des isolants en 2D à l'aide des profils expérimentaux qui ont été introduits dans le modèle, celui-ci est capable de calculer le champ électrique et l'injection de courant.

CHAPITRE 5

PROPOSITION D'UN NOUVEAU MODELE D'INTERFACE

5	Proposition d'un nouveau modèle d'interface.....	5-154
5.1	Modèle et résolution numérique	5-154
5.1.1	Description du modèle physique	5-155
5.1.2	Description du modèle mathématique.....	5-160
5.2	Interface graphique	5-168
5.3	Criticité des paramètres sur la densité de charges et la mobilité.....	5-169
5.3.1	Influence de T_0	5-170
5.3.2	Influence de la source constante de charges (Q_{inj}).....	5-170
5.3.3	Influence de N'	5-171
5.3.4	Influence de Δ_m	5-172
5.4	Influence de la température et du champ électrique	5-173
5.5	Résultats en mode unipolaire.....	5-174
5.5.1	Injection de charges.....	5-174
5.5.2	Comparer notre modèle avec l'injection de Schottky	5-176
5.5.3	Extraction de charges	5-178
5.6	Résultats en modèle bipolaire.....	5-180

Chapitre 5

5 Proposition d'un nouveau modèle d'interface

Une meilleure compréhension des mécanismes d'interface est nécessaire afin de développer des modèles alternatifs pour l'injection de charges. Dans ce but, nous proposons un modèle de transport de charges et d'injection dans une structure métal/isolant/métal (MIM), basé sur un modèle précédemment développé pour du polyéthylène réticulé [Bouf 06], où l'injection de charges était décrite par la loi d'injection de Schottky. L'originalité du présent modèle est la prise en compte de la structure chimique et physique des interfaces métal/diélectrique. Nous présentons tout d'abord le modèle physique, en particulier la description de l'interface et les mécanismes d'injection de charges. Une analyse de sensibilité des paramètres de l'interface sera ensuite présentée afin de voir leur impact sur les résultats numériques. Pour finir, nous présenterons les résultats de simulation pour le modèle unipolaire et bipolaire.

5.1 Modèle et résolution numérique

Trois phases bien distinctes sont nécessaires pour le développement numérique d'un modèle.

- La première phase consiste à définir les hypothèses physiques du modèle. Elle constitue en réalité la première pierre du modèle qui est basé sur les mesures expérimentales et les connaissances théoriques.
- La deuxième phase est la mise en équation des hypothèses.
- La dernière phase est la résolution numérique de chaque équation. Cette étape est indispensable, car le choix de l'algorithme influe énormément sur les résultats.

5.1.1 Description du modèle physique

Notre modèle est un modèle unidimensionnel, bipolaire, et dissymétrique de transport de charges électroniques fonction de l'épaisseur du diélectrique.

L'originalité de cette étude vient de son objectif simple qui est de prendre en compte les états d'interface à la différence d'autres travaux précédemment publiés, [Alis 94], [Leroy 04] et [Bouf 06], qui se focalisent sur le transport de charges.

De plus, le second objectif du modèle est de remplacer l'injection de Schottky par une nouvelle loi d'injection, et reproduire les phénomènes habituellement rencontrés dans les mesures expérimentales tels que le piégeage de charges à l'extraction, front rapide de charge...etc.

Le PE est le polymère le plus simple au niveau de sa structure. Nous avons vu dans le chapitre 1 que le LDPE paraissait le plus « pur » de tous les PE, hormis le HDPE pas ou faiblement ramifié [Leroy 04]. 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. Nous avons considéré le transport par saut pour les charges électroniques. Il faut donc connaître ou estimer les variables nécessaires au transport de type hopping. Ces variables sont :

- la nature des pièges liée à sa structure moléculaire.
- la différence d'énergie entre les pièges.
- la distance entre pièges, et la statistique de cette distance.

Les états localisés dans la bande interdite peuvent être décrits de manière différente. La distribution statistique gaussienne est celle qui est la plus reprise, elle se présente sous la forme suivante [Viss 98], [Buri 03]:

$$g = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \exp\left[-\left(\frac{\Delta - \Delta_0}{\sqrt{2} \cdot \sigma}\right)^2\right] \quad 5-1$$

Où N est un facteur préexponentiel, Δ_0 est le niveau d'énergie sur lequel la gaussienne est centré et σ est sa largeur. Une autre distribution est largement reprise, il s'agit d'une distribution exponentielle [Roic 04] :

$$e = N' \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T_0}\right) \quad 5-2$$

Cette distribution est caractérisée par un paramètre relatif à la forme de la fonction de distribution T_0 et à un facteur pré exponentiel N' . En général, ces deux distributions ont des allures très différentes. Notre choix s'est porté sur la distribution exponentielle car il a été démontré dans la littérature que la distribution gaussienne est préférable pour décrire les caractéristiques de base du transport de charges dans les polymères conjugués [Mart 03] or notre étude concerne un polymère simple, de plus, la distribution exponentielle a été déjà

implantée dans le modèle de Boufayed [Bouf 06] qui a donné une présentation quasi réaliste de la distribution de pièges et des résultats cohérents avec les mesures expérimentales.

Pour développer notre modèle physique, nous nous appuyons donc sur la distribution exponentielle d'états d'énergie du modèle Boufayed [Bouf 06]. Le paragraphe suivant décrit de manière plus détaillée le passage du modèle de Boufayed au modèle que nous avons développé.

5.1.1.1 Hypothèses

Le modèle a été développé sur la base de travail de Boufayed [Bouf 06], et a été adapté afin de reproduire la génération et le transport de charges dans les matériaux de type polyéthylène. Il prend en compte les états de surface, l'injection de charges électroniques au niveau des électrodes, le piégeage de charges dans des pièges distribués de façon exponentielle en profondeur, et le transport par sauts. Par souci de simplification, la recombinaison et la génération interne de charges ne sont pas prises en compte. Une attention particulière a été prise pour décrire les interfaces entre le métal et le diélectrique. Des états d'énergie localisés sont présents au niveau des interfaces, avec une densité plus élevée que dans le volume [Kao 81] et [Bald 01]. Ces états de surface sont liés à des défauts physiques et chimiques, comme l'oxydation, la diffusion de sous-produits, la diffusion d'atomes du métal à l'intérieur du diélectrique ... Par ailleurs, ces défauts agissent comme sites de piégeage pour les porteurs électroniques, et sont localisés plus profondément dans la bande interdite par rapport aux pièges de volume [Kao 81], [Bald 01] et [Mizu 76].

Afin de tenir compte de ces états localisés, nous avons défini une zone d'interface à côté de chacune des électrodes, zones ayant une plus grande densité d'états localisés. La Figure 5-1 montre la représentation schématique de la distribution d'énergie des états utilisée dans ce modèle. Les états localisés aux interfaces sont répartis dans la bande interdite et sont étendus à une profondeur qui peut être de l'ordre 150 Å pour les semi-conducteurs [Bald 01] et de quelques centaines angströms (300Å) [Gart 74] ou quelque dizaine de micromètres pour les polymères [Yang 07], [Mizun 98]. Par conséquent une interface de 1 µm d'épaisseur représentant les états de surface est définie pour chaque électrode.

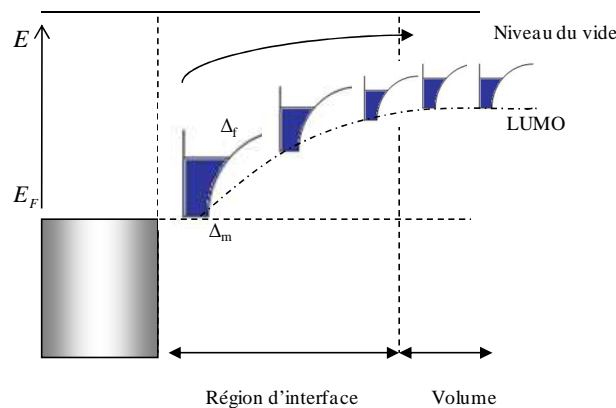


Figure 5-1 : Représentation schématique de la distribution des états d'énergie dans la zone d'interface, avec une distribution exponentielle des pièges, et une profondeur maximale (Δ_m) de pièges qui diminue en s'éloignant de la surface.

5.1.1.2 Distribution exponentielle de pièges

Le piégeage de charges est pris en compte en utilisant une distribution exponentielle des niveaux de pièges (Figure 5-2) pour les interfaces et le volume du diélectrique, avec une limite maximale pour la profondeur des pièges de Δ_{max} :

$$N_{t(e,h)}(\Delta_{e,h}) = N'_{e,h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{(e,h)}}{k_B \cdot T_{0(e,h)}}\right) \quad 5-3$$

où $N_{t(e,h)}$ est la distribution de la densité de piège pour les électrons et les trous.

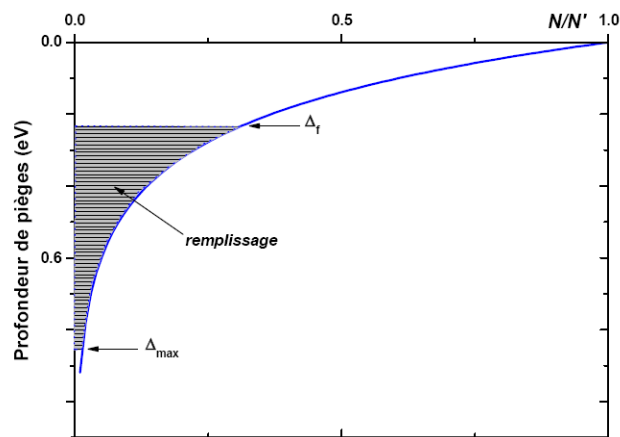


Figure 5-2 : Distribution de pièges pour un seul type de porteur. Δ_{max} définit la profondeur maximale de pièges et Δ_f le niveau occupé le plus haut qui est variable en fonction du temps et de l'espace [Bouf 06].

Il est difficile d'avoir accès à des niveaux d'énergie de pièges dans le volume, même si certains auteurs ont calculé des profondeurs de pièges en fonction du type d'impuretés considéré [Meun 01]. Un spectre d'énergie est proposé dans [Tana 73] pour le polyéthylène pour des électrons (Figure 5-3). Ce résultat indique que les pièges à électrons dans le polyéthylène sont distribués dans une gamme d'énergie de 0,3 à 4eV en dessous de la bande de conduction [Tana 73]. Il existe encore moins de données sur les niveaux d'énergie des pièges distribués à une interface diélectrique organique. Des calculs ab-initio ont permis d'obtenir des valeurs d'état de surface comprises entre 1 et 1,5 eV pour le polyéthylène [Righ 01], [Yang 07] et [Mura 79] en tenant uniquement compte de la structure physique (i.e. conformation des chaînes à la surface) du matériau. Il est certain que des impuretés chimiques donneront lieu à des niveaux d'énergie encore plus profonds.

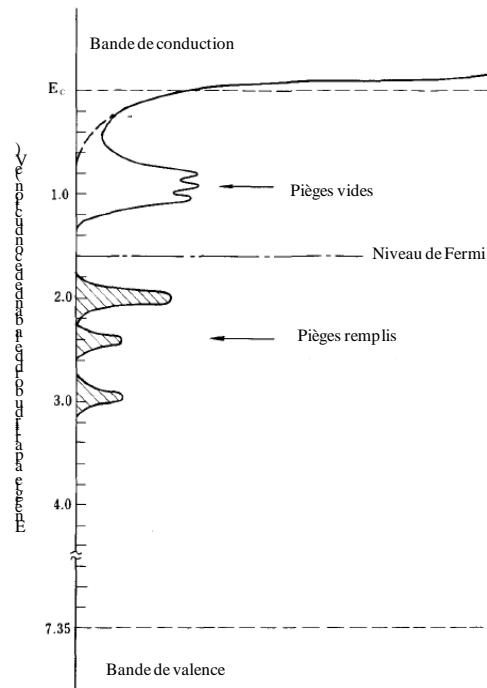


Figure 5-3 : Spectre d'énergie proposé pour le polyéthylène. Il ne prétend pas être de nature quantitative pour la densité d'états [Tana 73].

En termes de modélisation de la zone d'interface, les paramètres de la distribution exponentielle (Δ_m , N' et T_0) sont différents de ceux du volume pour chaque type de porteurs. En outre, ces paramètres diminuent de façon linéaire lorsque l'on s'éloigne des électrodes tandis que les paramètres de la distribution exponentielle sont constants dans le volume. Les pièges sont remplis du niveau d'énergie le plus bas vers le niveau le plus haut. Nous verrons dans ce qui suit les valeurs des différents paramètres.

5.1.1.3 Injection et extraction de charges aux interfaces

Dans notre modèle, l'injection de Schottky est remplacée par un réservoir infini de charges. En intégrant l'équation 5-3 sur tous les niveaux de piégeage, nous obtenons la relation entre Δ_f , le niveau occupé de plus faible énergie, et la densité de charges n_t pour l'espèce.

$$n_t = q \int_{\Delta_f}^{\Delta_{\max}} N' \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T_0}\right) d\Delta \quad 5-4$$

$$n_t = q N' k_B T_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta_f}{k_B T_0}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta_{\max}}{k_B T_0}\right) \right] \quad 5-5$$

Nous supposons que les pièges dans la région adjacente à l'électrode sont en permanence remplis jusqu'à un niveau Δ_{f0} , et sont prêts à fournir des porteurs de charge dans le diélectrique, avec une densité de charge de:

$$n_{t0} = qN'k_B T_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta_{f0}}{k_B T_0}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta_{\max}}{k_B T_0}\right) \right] \quad 5-6$$

De cette façon, la première cellule agit en tant que source constante de charges. Cela revient à considérer un contact ohmique entre le métal et le diélectrique. Le niveau supérieur de pièges remplis, Δ_{f0} , dans la première cellule est l'un des paramètres du modèle qui doivent être testés.

Pour chaque type de porteurs (électrons, trous), la zone d'interface est présente à chaque électrode, elle aura donc un effet à la fois sur l'injection et sur l'extraction de charges du diélectrique. Il n'y a pas de barrière d'extraction au niveau des électrodes, de sorte que le flux d'extraction suit l'équation de transport. Les flux d'extraction pour les électrons et les trous, à l'anode et à la cathode respectivement, sont de la forme:

$$j_{e,h}(x,t) = \mu_{e,h}(x,t)E(x,t)n_{f(e,h)}(x,t) \quad 5-7$$

Où n_f et la densité de charges mobiles; $x=0$ ou L .

5.1.1.4 Transport des charges dans le volume

Le transport de charges dans les polymères est souvent décrit par le mécanisme de Hopping [Mot 48] dans lequel les porteurs se déplacent de site en site en franchissant la barrière de potentiel. Nous considérons que les sauts proviennent essentiellement des porteurs occupant l'état d'énergie le plus haut à une profondeur Δ_f . D'après Eq. 5.5, celle-ci est reliée à la densité de charges piégées par la relation:

$$\Delta_f = k_B T_0 \ln \left[\frac{n_{t(e,h)}}{N'k_B T_0} + \exp\left(-\frac{\Delta_{\max}}{k_B T_0}\right) \right] \quad 5-8$$

La mobilité hopping qui en résulte $\mu(x,t)$ est alors fonction du niveau de piège occupé le plus haut:

$$\mu(x,t) = \frac{2 \cdot v \cdot d}{E} \exp\left(-\frac{\Delta_f}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qEd}{2k_B T}\right) \quad 5-9$$

Où v est la fréquence des sauts fixée par $k_B T/h = 6.2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, d est la distance moyenne entre les pièges, q est la charge élémentaire et h est la constante de Planck. La distance moyenne d entre les pièges est de la forme [Bouf 06] :

$$d = (N'k_B T_0)^{-1/3} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta_{\max}}{k_B T_0}\right) \right)^{-1/3} \quad 5-10$$

Elle est obtenue à partir de la relation $d=n_t^{-1/3}$, n_t représentant la densité de piège découlant de l'éq. 5.5 pour $\Delta_f=0$.

Une estimation des ordres de grandeur de la densité de pièges physiques et chimiques en volume déduits de simulations moléculaires [Meunier] a été présentée au chapitre 1 (§1.3.4). Le choix d'une distribution exponentielle de pièges dérive d'ailleurs de ces calculs. D'autres considérations sur le sens physique de ces densités de pièges méritent d'être prises en compte pour la définition des paramètres définissant la forme de la distribution, en particulier pour les régions d'interface.

La liaison entre les chaînes de polymère adjacentes étant faible (environ 0,001 eV [McCu 65]), dans le cas d'une rupture des liaisons et d'un manque d'électrons sur l'une des chaînes moléculaires adjacentes, l'électron peut se déplacer d'une chaîne à l'autre. Dans ce cas les porteurs de charges se déplacent sur des distances plus importantes entre les chaînes de polymère. Seki et ses collaborateurs ont estimé que le libre parcours moyen des électrons pour le polyéthylène est inférieur à 500 Å [Seki 77], représentant à notre sens une valeur maximale pour la distance entre pièges. La valeur minimale de d a été choisie par rapport à la distance interatomique qui est de l'ordre de 1 Å et elle correspond également à la distance à partir de laquelle nous avons un mécanisme de transport par saut de piège en piège au lieu de tunneling (cf. 1.5.1.2). Nous devons donc choisir les paramètres de distribution de telle sorte que la distance moyenne entre les pièges respecte l'équation 5-11.

$$10^{-10} < d < 5 \times 10^{-8} \quad [\text{m}] \quad 5-11$$

Lorsque $T_0 \gg T$, seule une fraction de charges (n_f) de la charge piégée (n_t) est disponible pour la conduction:

$$n_f = \frac{n_t}{1+a} \quad \text{avec} \quad a = \frac{T_0}{T} > 1 \quad 5-12$$

La complexité des mécanismes exige l'élaboration de modèles numériques en vue d'obtenir des solutions en fonction du temps.

5.1.2 Description du modèle mathématique

5.1.2.1 Mise en équation

La modélisation des phénomènes de transport est basée sur la résolution d'un système d'équations composé de l'équation de continuité et de l'équation de Poisson. Les équations décrivant le comportement des porteurs de charges sont les suivantes, en négligeant la diffusion:

$$\frac{\partial n_f}{\partial t} + \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (\text{Continuité}) \quad 5-13$$

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho_t(x,t)}{\epsilon} \quad (\text{Poisson}) \quad 5-14$$

$$j(x,t) = \mu(x,t)n_f(x,t)E(x,t) \quad (\text{Transport}) \quad 5-15$$

Dans notre modèle, μ est dépendante de la densité de charges nette de cette espèce (ρ_t), du champ électrique E , de la température T et des paramètres qui définissent la distribution exponentielle des pièges (N' , T_0 et Δ_{max}).

5.1.2.2 Méthodes numériques

Dans ce qui suit, nous présentons successivement les techniques numériques que nous avons utilisées pour la résolution du modèle physique ainsi que l'organigramme général du modèle.

5.1.2.2.1 Géométrie et grille de discrétisation

Le problème considéré est unidimensionnel, fonction de l'épaisseur du diélectrique. L'épaisseur L , est discrétisée uniformément en élément $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$. Pour les régions d'interface, les éléments Δx_i sont uniformes et de l'ordre de 10 nm. Dans le volume, la grille n'est pas uniforme, les éléments Δx_i sont plus petits à proximité des zones d'interfaces, afin de suivre la pénétration des charges à l'intérieur de volume (Figure 5-4). La cathode est située en $x(1) = 0$, l'anode en $x(n) = L$. Nous utilisons 300 cellules (100 cellules à chaque interface et 100 cellules dans le volume du diélectrique). Le choix du nombre de cellules est discuté plus loin dans ce chapitre.

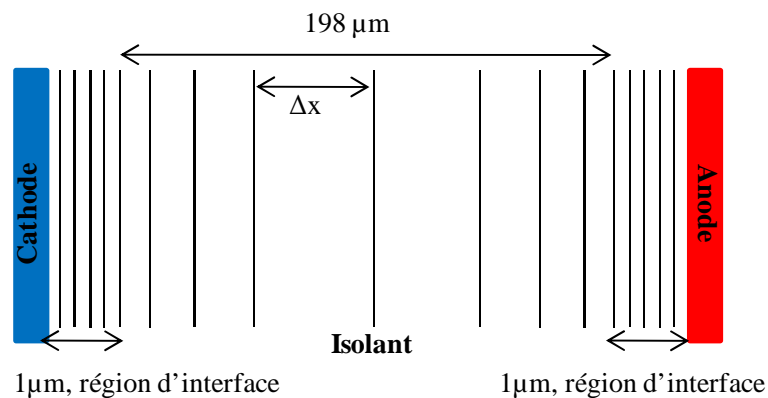


Figure 5-4 : Représentation schématique de la grille spatiale utilisée pour les simulations, discrétisation de l'épaisseur du diélectrique en éléments Δx .

5.1.2.2.2 Choix des schémas numériques

La sélection des schémas numériques utilisés pour la résolution a été discutée en détail par Leroy [Leroy 04]. Les distributions de charges et le potentiel dans l'isolant sont contrôlés par l'équation de Poisson. L'équation de Poisson est résolue en utilisant la discrétisation de l'équation. Cette méthode résout dans un premier temps l'équation suivante:

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho_t(x)}{\epsilon} \quad 5-16$$

Où $V(x)$ est le potentiel inconnu sur chaque élément Δx_i . L'équation différentielle étant d'ordre deux, deux conditions aux limites doivent être définies, soit $V(1)=0$, et $V(n)=V_{appl}$, pour rester fidèle aux conditions expérimentales. Les valeurs du champ électrique sont ensuite calculées pour chaque intervalle, en utilisant l'équation 5-17:

$$E_i = -\frac{\partial V_i}{\partial x_i} = -\frac{V_{i+1} - V_i}{\Delta x_i} \quad 5-17$$

La résolution de l'équation de continuité est assez complexe par rapport à l'équation de Poisson. L'équation de continuité est résolue en utilisant le schéma décentré et du premier ordre nommé « upwind ». 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. Les solutions numériques obtenues pour le schéma « upwind » respectent la convention de positivité. Cependant, lors de variations brutales des valeurs, les résultats bien que positifs, s'écartent des valeurs exactes dû à la diffusion numérique. Nous avons pourtant choisi ce schéma, dont l'implémentation est simple, et qui donne des temps de calcul très courts, le but ici étant d'évaluer la faisabilité d'un nouveau modèle d'injection et d'interface.

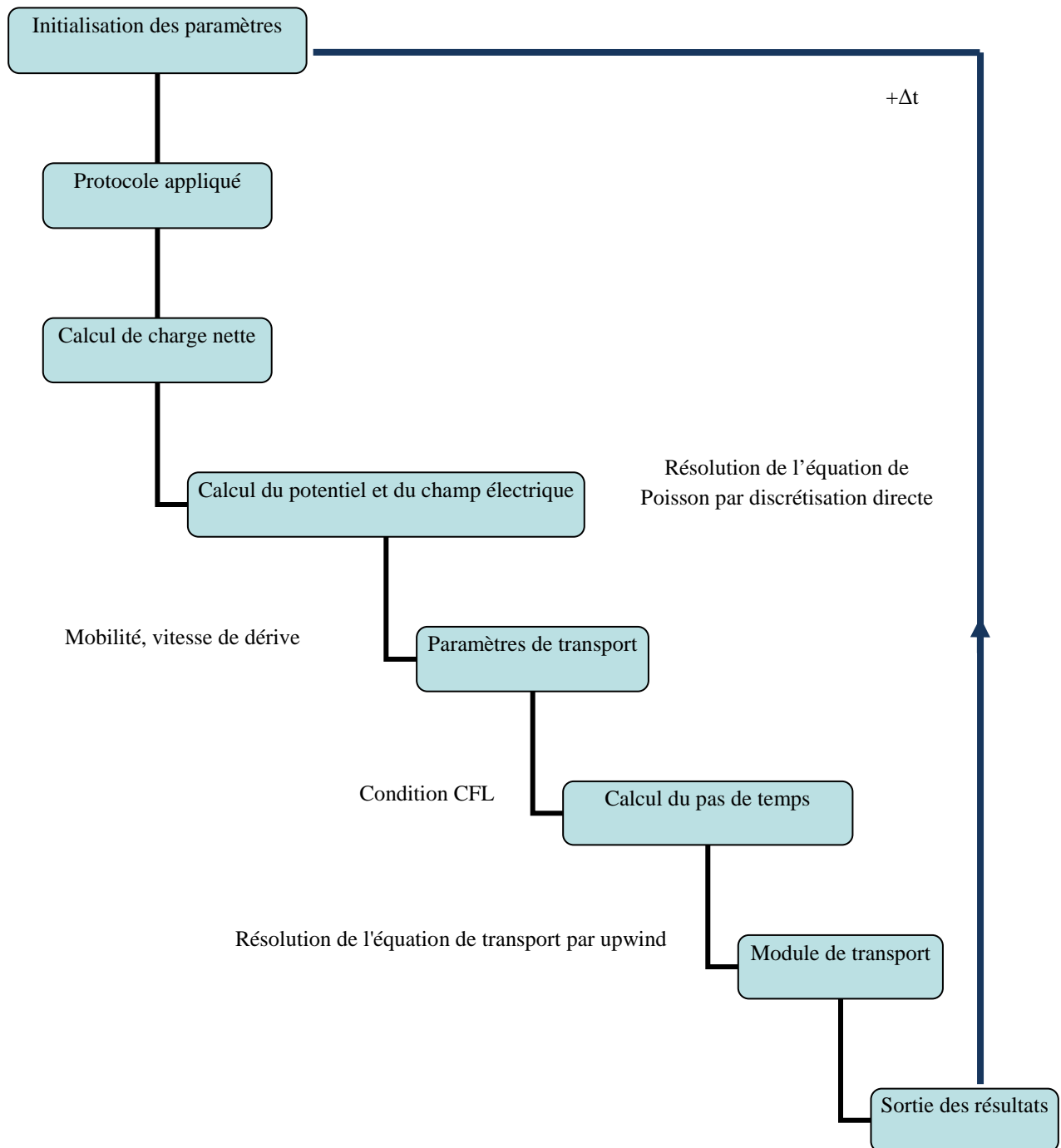
Le pas de temps dans le calcul est choisi automatiquement en fonction du taux de variation des paramètres calculés. Il doit satisfaire à la condition de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) [Jones 01] de manière à garantir la stabilité du schéma numérique qui s'écrit de manière générale:

$$\Delta t < \frac{\Delta x}{w} \quad 5-18$$

Où Δt est le pas de temps, w la vitesse de dérive, et Δx le pas dans l'espace. Le déplacement de la charge pendant le temps Δt doit être plus petit que la largeur de la plus petite cellule Δx , et ce pour l'ensemble des espèces et des cellules.

Le déroulement du programme est donné dans l'organigramme suivant, avec les schémas utilisés pour la résolution des équations. Dans un premier temps, nous choisissons la température et les paramètres des exponentielles, ensuite nous entrons le protocole en tension appliqué. La densité nette de charges est ensuite calculée par addition des densités des différentes espèces de charges. La charge initiale est supposée nulle. Nous calculons ensuite le potentiel électrique et le champ électrique en chaque point de diélectrique à l'aide de l'équation de Poisson. La mobilité et la vitesse de dérive sont ensuite calculées à partir du champ électrique pour chaque espèce de charges. Dans notre cas, la mobilité dépend de la distance entre pièges, de la forme de la distribution des pièges, et de la densité de chaque espèce. La détermination du pas dans le temps est une étape importante pour la suite de la modélisation numérique et il est calculé à l'aide de la condition CFL. Nous arrivons ensuite au module de transport qui est la partie la plus volumineuse de ce modèle, en termes de codage comme de temps de calcul. Les équations de transport et de continuité sont alors résolues par la méthode upwind. En sortie du programme, nous avons accès: à la densité de chaque porteur de charges, à la densité nette de charges, à la densité de courant, au champ

électrique local, à la mobilité et au potentiel en tout point du diélectrique, et à la vitesse de dérive de chaque porteur de charges.



5-5 : Organigramme de résolution du modèle.

5.1.2.3 Calcul de courant externe

Le but de cette partie est de déterminer la densité de courant totale en chaque point du diélectrique. La seconde équation de Maxwell donne la densité totale de courant, indépendante de la coordonnée d'espace:

$$J = j_c(z) + \varepsilon \frac{\partial E(z)}{\partial t} \quad 5-19$$

Où j_c représente le courant de conduction, tandis que le second terme représente le courant de déplacement. Le champ électrique à la cathode est donné par :

$$E_{cath} = -\frac{V}{L} - \frac{1}{L\varepsilon} \int_0^L (L-x)\rho_t(x)dx \quad 5-20$$

Le premier terme représente l'influence des charges capacitives et correspond au champ appliqué, le deuxième terme représente l'influence de la charge d'espace se trouvant à l'intérieur du diélectrique. Pour $x = 0$ (cathode), la dérivation de l'équation 5-20 par rapport au temps donne :

$$\varepsilon \frac{\partial E_{cath}}{\partial t} = -\frac{\varepsilon}{L} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{L} \int_0^L (L-x) \frac{\partial \rho_t(x)}{\partial t} dx \quad 5-21$$

Cette équation représente le courant de déplacement à la cathode. La combinaison des équations 5-19 et 5-21 nous donne une nouvelle équation de la densité de courant sur la cathode:

$$J_{cath} = j_c(0) - \frac{\varepsilon}{L} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{L} \int_0^L (L-x) \frac{\partial \rho_t(x)}{\partial t} dx \quad 5-22$$

En considérant l'équation de continuité pour chaque type de porteur et en faisant les simplifications, l'équation 5-22 devient [Bouf 06]:

$$J_{cath} = j_c(0) - \frac{\varepsilon}{L} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{L} \int_0^L (L-x) \frac{\partial j_c(x)}{\partial x} dx \quad 5-23$$

Pour une tension appliquée constante, le terme $\frac{\varepsilon}{L} \frac{dV}{dt}$ est évidemment nul. De la même manière le courant à l'anode est défini par :

$$J_{anode} = j_c(L) - \frac{\varepsilon}{L} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{L} \int_0^L x \frac{\partial j_c(x)}{\partial x} dx \quad 5-24$$

Le même traitement peut être effectué pour chaque point du diélectrique. En considérant l'équation 5-19, le courant total, lorsque V est constant dans le temps est de la forme :

$$J = \frac{1}{L} \int_0^L j_c(x) dx \quad 5-25$$

5.1.2.4 Traitement des résultats de simulation

Les résultats produits par le modèle ne peuvent pas être directement comparés aux données expérimentales, en particulier pour les profils de charge d'espace obtenus par la méthode PEA, pour les raisons suivantes:

- seules les densités de charges en volume sont simulées par le modèle et non les charges images sur les électrodes.
- les profils obtenus par la méthode PEA, ou par les autres techniques sont entachés par une incertitude sur la position des charges, compte tenu de la résolution spatiale limitée de la mesure. Ceci résulte d'une combinaison de la largeur de l'impulsion d'excitation, de la bande passante du capteur piézoélectrique, de l'amplificateur associé de l'oscilloscope et du filtrage du signal pendant son traitement [Bouf 06].

Pour tenir compte de ces charges images, une densité volumique de charges a été ajoutée dans les cellules adjacentes au diélectrique (électrodes) suivant les équations suivantes :

$$\rho_{cathode} = \frac{1}{dx} \int_0^L \frac{(L-x)}{L} \rho_t(x,t) dx - \frac{\varepsilon V}{dx.L} \quad 5-26$$

$$\rho_{anode} = \frac{1}{dx} \int_0^L \frac{x}{L} \rho_t(x,t) dx - \frac{\varepsilon V}{dx.L} \quad 5-27$$

Où L est la distance inter électrode, dx est l'épaisseur des cellules. Un filtre gaussien a été appliqué à nos données de simulation afin de prendre en compte la résolution spatiale limitée de l'expérience, il est de la forme :

$$g(x) = \exp\left(-a\left(x - \frac{nf}{2}\right)^2\right) \quad 5-28$$

Où a définit la largeur de la Gaussienne (adapté suivant l'ajustement aux profils mesurés) et $nf/2$ est le centre de la Gaussienne. Le paramètre a du filtre Gaussien est fixé à 0.05 [Bouf 06].

Bien évidemment, ce traitement n'est appliqué que dans le cas où les données de simulation sont confrontées à des données expérimentales.

5.1.2.5 Influence de la mobilité du volume sur la densité de charges

Généralement dans les modèles numériques tels que le modèle de Lewis [Lew 86], d'Alison et Hill [Alis 94] et de Leroy [Leroy 04] les auteurs ont considéré que les porteurs de

volume ont une mobilité effective constante. C'est pourquoi dans un premier temps, nous avons retenu cette hypothèse c'est-à-dire une mobilité constante pour les porteurs dans le volume. Malgré cela, dans notre modèle, le choix de la mobilité dans le volume semble être très délicat, puisque la mobilité des porteurs à l'interface dépend du champ électrique, la densité de charge piégée, ... et elle est variable durant la polarisation, donc la mobilité de volume doit être choisie d'une manière vigilante pour ne pas avoir de discontinuité à l'interface région d'interface/volume du diélectrique.

Afin d'étudier l'influence de la mobilité effective choisie pour le volume sur la densité de charges, nous avons réalisé des simulations unipolaires pour les différentes valeurs de mobilité constante de volume pour un protocole de 3h de polarisation à $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ et à 25°C . Les paramètres de l'interface sont donnés dans le Tableau 5-1. Avec ces paramètres, la mobilité associée à l'interface région d'interface/volume est de $7 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ (sans charge piégée). La Figure 5-6 montre les résultats pour les différentes valeurs de mobilité.

Tableau 5-1 : Ensemble de paramètres servant à l'étude de l'influence de la mobilité du volume sur la densité de charges.

Symbole	Analyse de criticité	Unité
T_0	700	K
N'	10^{46}	$\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$
Δ_{max}	4-1	eV
Δ_{f0}	0.77	eV
Nombre de points de discrétisation	50	

Si la mobilité dans le volume est supérieure à celle dans la zone d'interface ($\mu_V > \mu_I$), les charges pénètrent rapidement dans le volume du diélectrique, tandis que pour $\mu_V \leq \mu_I$, les charges s'accumulent au-delà de la région d'interface (soit à $1 \mu\text{m}$ de l'électrode, entre la zone d'interface et le volume). Afin de résoudre le problème d'accumulation de charges et pouvoir contrôler la mobilité dans le volume de manière cohérente avec celle de l'interface, nous avons remplacé la mobilité constante dans le volume par l'équation 5-9, ainsi nous avons toujours une variation continue de la mobilité à l'interface « région d'interface/volume » et les charges injectées peuvent atteindre le volume du diélectrique.

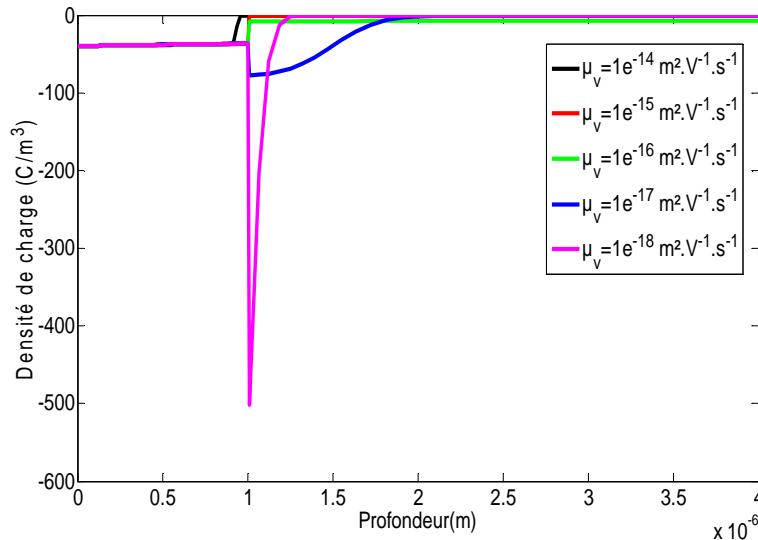


Figure 5-6 : Profils de densité d'électrons dans la région d'interface (1 μm) + volume (4 μm) pour différentes mobilités dans le volume. Données prises à 10⁴s sous un champ de 10kV/mm à 25°C.

5.1.2.6 Influence du nombre de points de discrétisation

Le nombre de points utilisé pour discrétiser l'interface a un impact direct sur la différence de Δ_m entre deux cellules voisines. Nous supposons ici une variation linéaire de Δ_m de 4eV à l'électrode métallique à 2 eV à 1 μm de l'électrode. Lorsque la discrétisation de la région d'interface passe de 5 à 200 intervalles, la variation de Δ_m pour deux cellules adjacentes est de 0.4eV à 0.01eV. La mobilité étant fortement dépendante de la profondeur maximale de pièges ainsi que de la densité de charges, il est important, à ce stade, d'évaluer dans quelle mesure la discrétisation de l'interface impacte sur les résultats obtenus. La Figure 5-7 montre les profils de densité de charge pour la région d'interface pour différents nombres de points de discrétisation, après 30s de simulation (le champ électrique est de 10 kV.mm⁻¹). Les paramètres du modèle sont donnés dans le Tableau 5-2 .

Tableau 5-2 : Ensemble de paramètres servant à l'étude de l'influence de nombre de points de discrétisation sur les résultats.

Symbole	Analyse de criticité	Unité
<i>Paramètres des régions d'interface</i>		
T ₀	800	K
N'	10 ⁴⁵	J ⁻¹ .m ⁻³
Δ_{max}	4-2	eV
Δ_{f0}	0.7	eV
Nombre de points de discrétisation	variable	
<i>Paramètres du volume</i>		
T ₀	800	K
N'	10 ⁴⁵	J ⁻¹ .m ⁻³
Δ_{max}	2	eV

Pour un faible nombre de points de discrétisation (5 à 50), il y a une grande différence entre les profils de charges. Plus le nombre de points de discrétisation est faible (i.e. un grand pas de cellule à cellule Δ_m), plus la charge pénètre rapidement dans le diélectrique. Pour un grand nombre de points de discrétisation (100 à 200), la différence entre les résultats est très faible. Ce résultat signifie que pour un nombre de points inférieur à 100, il y a une erreur numérique importante, et qu'il est nécessaire d'avoir au moins 100 points de discrétisation pour décrire correctement l'interface. Nous avons retenu 100 points, pour notre modèle.

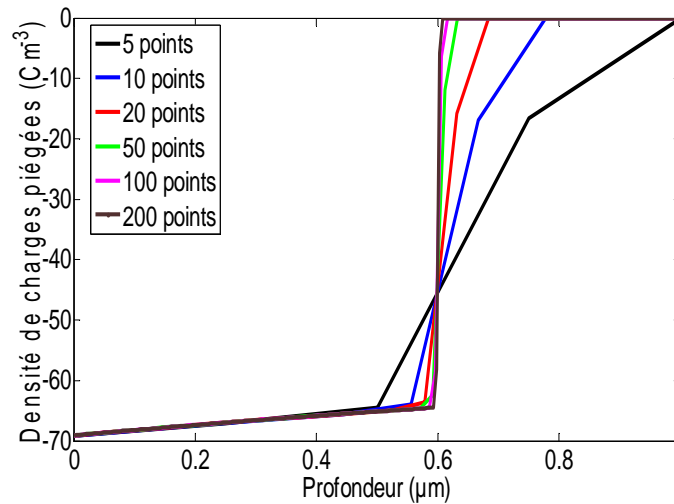


Figure 5-7 : Profils de densité d'électrons dans la région d'interface pour différents nombres de points de discrétisation. Données prises à 30s sous un champ de 10kV/mm et à 25°C.

5.2 Interface graphique

L'interface graphique a été réalisée à partir de la fonction 'guide' (Graphical User Interface Development Environment) de Matlab[®]. Elle est composée de trois parties distinctes.

- Deux fenêtres 2D qui permettent d'initialiser les paramètres du modèle et de définir le protocole de mesures (tension appliquée, température, ...).
- Un espace de résolution qui consiste à intégrer les différents modules du modèle (calcul du champ, module de transport, module traitement de données...) sous la forme d'un logiciel facilement utilisable par tous.
- Une fenêtre 2D qui permet de visualiser les résultats (évolutions spatiotemporelles, densité de charges, champ électrique local...). En fonction des demandes de l'utilisateur, ces fichiers sont lus et affichés dans la fenêtre 2D.

Une copie de l'interface graphique est donnée sur la Figure 5-8.

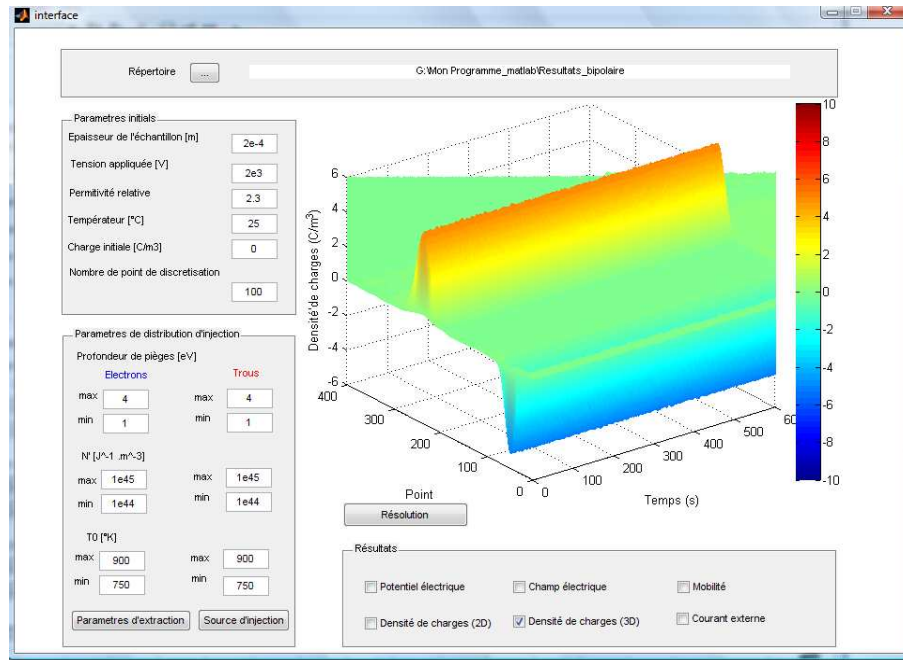


Figure 5-8 : Capture d'écran de l'interface graphique.

5.3 Criticité des paramètres sur la densité de charges et la mobilité

Les valeurs numériques des paramètres utilisés pour les simulations sont issues de [Bouf 06]. Les paramètres du volume du diélectrique (pertinentes pour le polyéthylène) sont donnés dans le Tableau 5-2 pour les régions du volume et de l'interface et ce pour une simulation unipolaire. Dans ce qui suit, l'influence de la variation de certains paramètres importants de la distribution exponentielle des pièges sur les résultats numériques sera évaluée dans la région d'interface. Pour chaque simulation Δq_0 est adapté pour obtenir une même source de charge, de l'ordre de $7 \times 10^{-7} \text{ Cm}^{-2}$. Toutes les courbes sont présentées pour une région d'interface de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur et pour un champ électrique de $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ et à 25°C . Sauf indication contraire, les valeurs des paramètres sont celles du Tableau 5-2, pour le paramétrage du modèle initial.

L'intervalle de temps entre deux enregistrements des profils de charge d'espace n'est pas constant. L'échelle de temps n'est pas linéaire, la fréquence de sauvegarde des sorties du modèle est plus élevée en début de polarisation. Le Tableau 5-3 donne les instants où les profils sont enregistrés en simulation.

Tableau 5-3 : Fréquences d'acquisition en période de polarisation et de dépolarisation.

Intervalle	Fréquence
$0 \leq t < 1\text{s}$	tous
$1 \leq t < 100\text{s}$	1s
$100 \leq t < 1000\text{s}$	10s
$1000 \leq t < 100000\text{s}$	100s

5.3.1 Influence de T_0

Une augmentation de T_0 correspond à une augmentation de la densité de pièges profonds, et à une réduction de la fraction de charges mobiles (cf. équation 5-12). Les pièges sont remplis du niveau d'énergie le plus bas vers le niveau le plus haut. En combinant les équations 5-8 et 5-9 nous obtenons une expression de mobilité sous la forme:

$$\mu = \frac{2vd}{E} \left[\frac{n_t}{qN'k_B T_0} + \exp\left(-\frac{\Delta_{\max}}{k_B T_0}\right) \right]^a \sinh\left(\frac{qEd}{2k_B T}\right) \quad 5-29$$

si $qEd \ll k_B T$, l'équation 5-29 devient:

$$\mu(x, t) = \frac{2vqd^2}{k_B T} \left[\frac{n_t}{qN'k_B T_0} + \exp\left(-\frac{\Delta_{\max}}{k_B T_0}\right) \right]^a \quad 5-30$$

La Figure 5-9.a présente les profils de densité de charges dans la région d'interface pour différentes valeurs de T_0 après 30s de simulation. Pour des valeurs faibles de T_0 (600-700K), les électrons atteignent le volume du diélectrique après 30s mais ceci n'est pas le cas pour des valeurs plus élevées de T_0 . Pour celles-ci la charge reste piégée dans des pièges profonds au voisinage de l'électrode, car la mobilité est extrêmement faible dans le reste de la région d'interface (Figure 5-9.b). La mobilité est fortement dépendante de la densité de charge piégée (5-30).

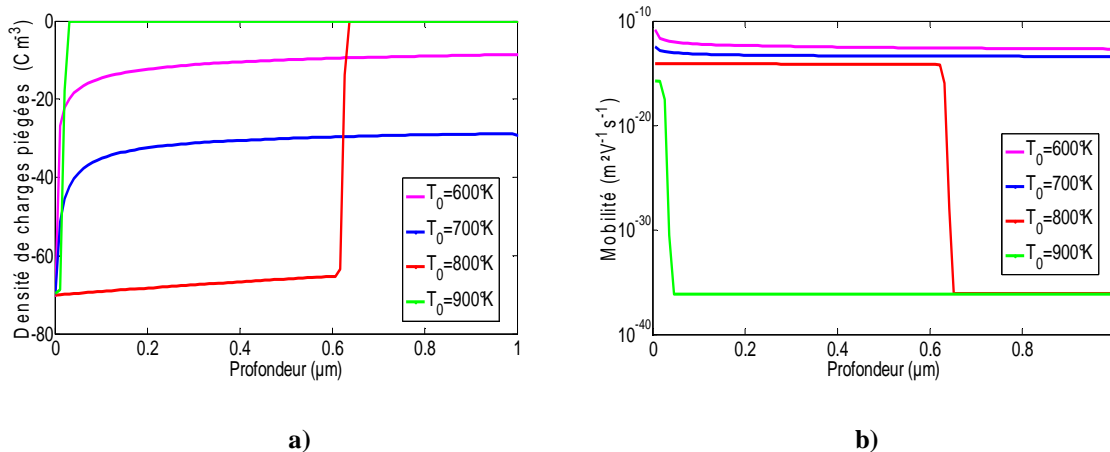


Figure 5-9 :a) Densité d'électrons simulée, b) mobilité en fonction de la position dans l'interface pour différentes valeurs de T_0 après 30 s (paramètres de Tableau 5-2), $T=25^\circ C$.

5.3.2 Influence de la source constante de charges (Q_{inj})

La Figure 5-10.a présente les profils de densité d'électrons dans la région d'interface pour différentes valeurs de Δ_{f0} au bout de 30s de la simulation. A titre d'exemple, la densité d'électrons disponibles pour l'injection est de $10^{-7} C/m^2$ pour $\Delta_{f0} = 0.84eV$, et de $10^{-6} C/m^2$ pour $\Delta_{f0} = 0.67eV$. Lorsque Δ_{f0} est faible, c'est à dire quand il y a une forte densité de charges disponibles pour l'injection, le temps de transit d'un électron dans la zone d'interface est rapide

(<30s). Cela est dû à la forte dépendance de la mobilité en fonction de la densité de charges piégées (Figure 5-10 .b). Plus les charges sont injectées, plus la mobilité augmente rapidement, menant à un temps de transit faible.

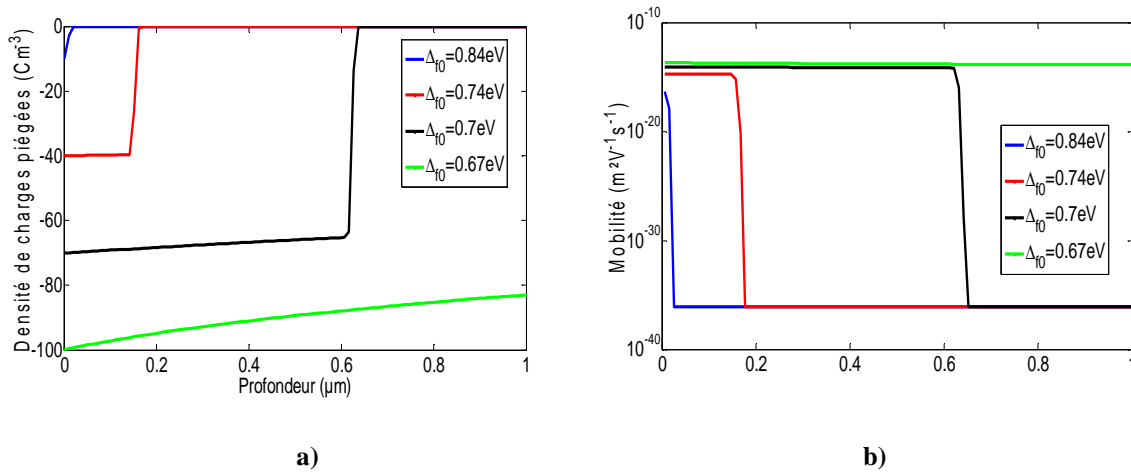


Figure 5-10 : a) Densité d'électrons, b) mobilité en fonction de la position dans l'interface pour différentes valeurs de Δ_0 après 30s (paramètres de Tableau 5-2), $T=25^\circ\text{C}$.

5.3.3 Influence de N'

Le coefficient pré-exponentiel N' , représentant le nombre d'états d'énergie disponibles par unité d'énergie, a été changé de 10^{44} à 10^{46} , les autres paramètres de la simulation sont ceux du Tableau 5-2. La variation de N' (Figure 5-11) a le même impact que la variation de T_0 , c'est-à-dire un temps de transit faible à travers la région d'interface pour les faibles valeurs de N' , et une accumulation de charges au voisinage de l'électrode quand N' augmente. Quand il y a une grande densité d'états de surface, les charges injectées sont rapidement piégées dans les états proches de l'électrode et peu d'entre elles atteignent les couches adjacentes. Cette accumulation de charges piégées augmente le temps de transit des charges à l'interface.

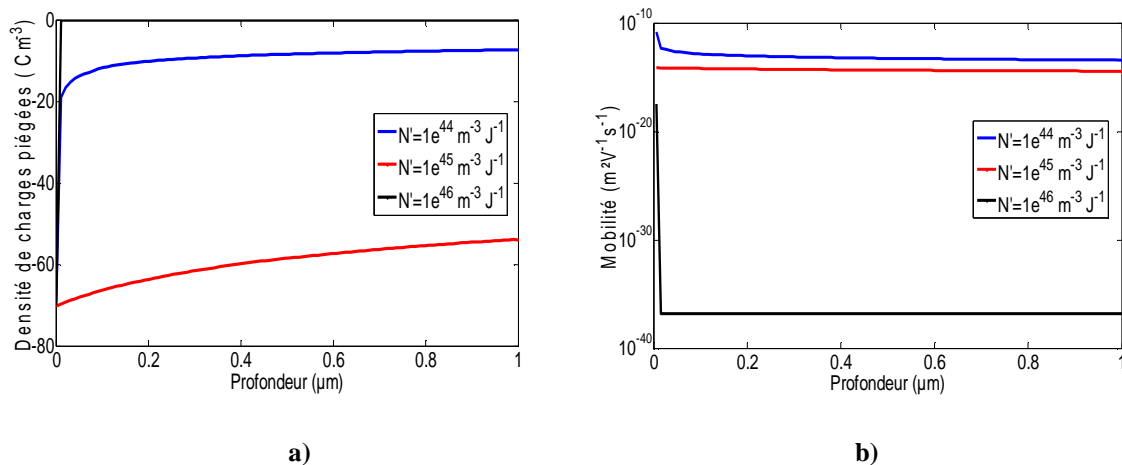


Figure 5-11 : a) Densité d'électrons simulée, b) mobilité en fonction de la position dans l'interface pour différentes valeurs de N' après 300 s (paramètres de Tableau 5-2), $T=25^\circ\text{C}$.

5.3.4 Influence de Δ_m

La variation de Δ_m de 4eV à 2eV ne modifie pas les profils de densité de charge, car il n'y a pas de différence significative entre les mobilités pour les valeurs de ces paramètres (Figure 5-12.a et b). En effet, en raison de la forme de la distribution pour les paramètres utilisés, la densité de pièges dans la gamme 2 à 4eV est assez faible pour que leur remplissage se produise dans un temps court et sans distorsion importante du champ électrique.

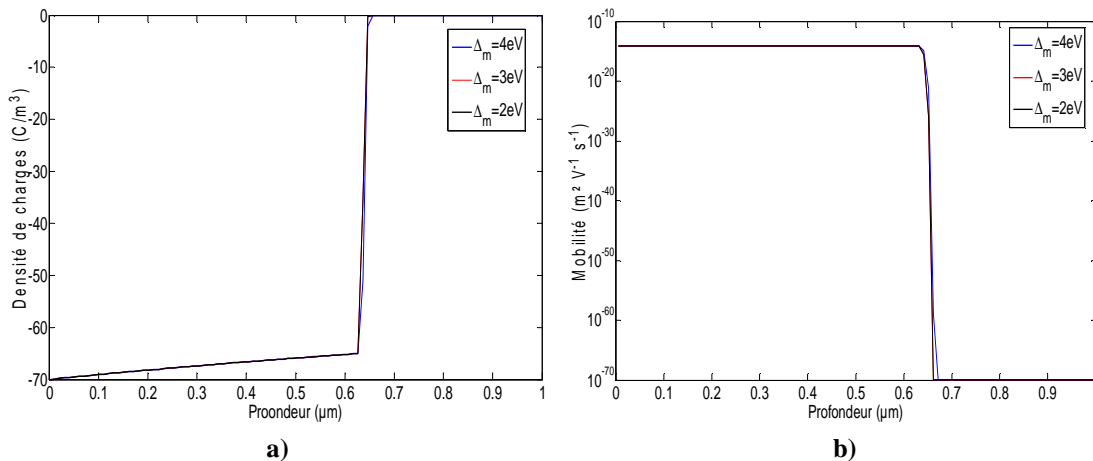


Figure 5-12 : a) Densité d'électrons simulée, b) mobilité en fonction de la position dans l'interface pour différentes valeurs de Δ_m après 30s (paramètres de Tableau 5-2), $T=25^\circ C$.

Les valeurs élevées de Δ_m ne modifiant pas la mobilité et la densité de charges dans la région d'interface, nous avons voulu voir la variation de mobilité en fonction de Δ_m pour des valeurs moins élevée de celui-ci. Pour cela nous avons réalisé la simulation pour une densité de charges de $70 C.m^{-3}$, comme pour les cas précédents puisque la mobilité est fonction de la densité de charges. La Figure 5-13 illustre le résultat de simulation, nous trouvons donc que pour $\Delta_m < 1eV$, il y a une augmentation brusque de la mobilité de charges. Par conséquent, nous pouvons conclure que pour des valeurs faibles de Δ_m , le même genre de résultats est observé que pour la variation de N' ou T_0 , c'est-à-dire, lorsque Δ_m est faible, le nombre de pièges profonds est faible et les électrons pénètrent plus rapidement dans l'isolation.

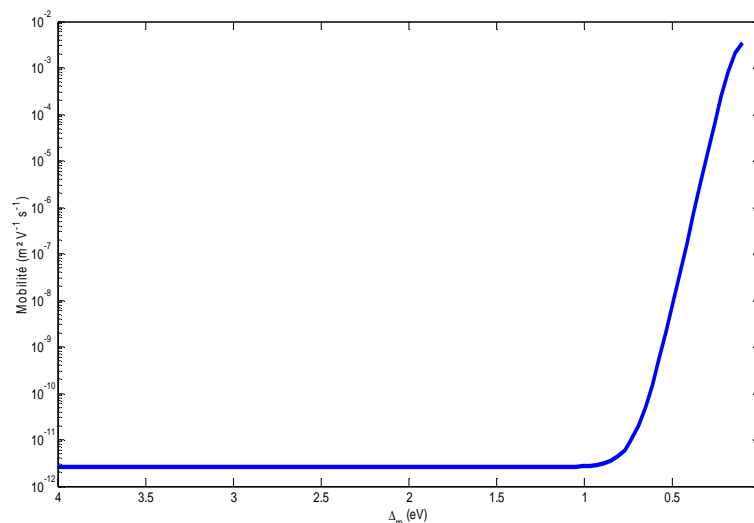


Figure 5-13 : Variation de la mobilité en fonction de Δ_m (paramètres de Tableau 5-2), $T=25^\circ C$.

5.4 Influence de la température et du champ électrique

Le temps de transit de charges et la vitesse des porteurs dans la région d'interface ont été examinés pour les paramètres indiqués dans le Tableau 5-2 pour différentes valeurs de champ électrique et de température. La Figure 5-14.a illustre que plus le champ électrique est élevé, plus le temps de transit de charges dans la région d'interface diminue. Les charges injectées, de mobilité μ , soumises à un champ électrique E , auront une vitesse $v = \mu E$. La Figure 5-14.b montre la vitesse de porteurs quand le front de charges arrive à $1\mu\text{m}$ de l'électrode. Cette figure montre que la vitesse de porteurs est fortement dépendante du champ électrique et suit sa variation. Cette augmentation de vitesse est due à l'augmentation du champ électrique, qui entraîne, lui aussi, une variation de mobilité (μ étant dépendant du champ électrique dans notre modèle).

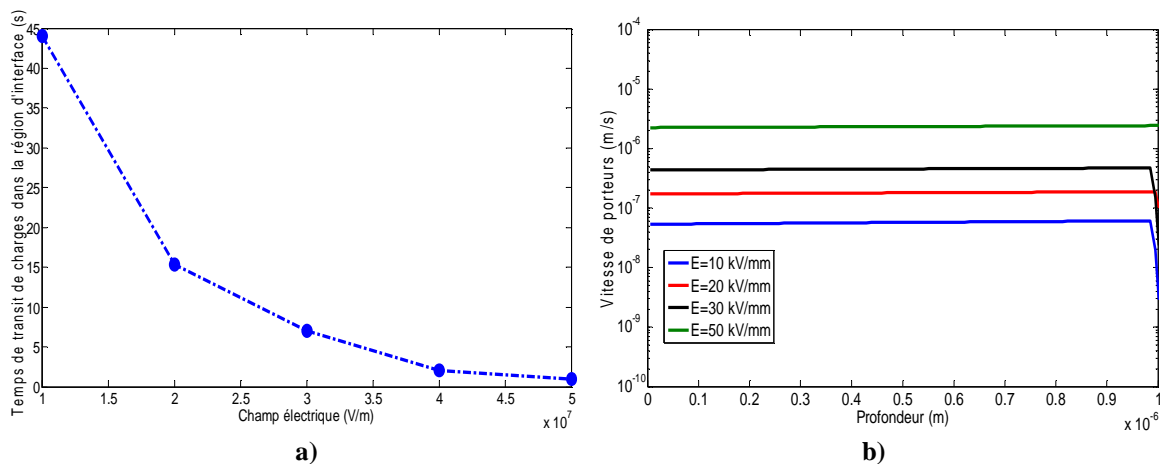


Figure 5-14 : a) Temps de transit de charges, b) vitesse de porteurs dans la région d'interface pour différentes valeurs de champ électrique à la température de 25°C (paramètres de Tableau 5-2).

La température influe de la même façon que le champ électrique sur le temps de transit et la vitesse des charges dans la zone d'interface (Figure 5-15). Nous constatons ici clairement que la vitesse des porteurs dans la région d'interface croît avec la température. Néanmoins, l'influence du champ électrique sur la vitesse des charges est plus importante que celle de la température (comparer Figure 5-14.b et Figure 5-15.b).

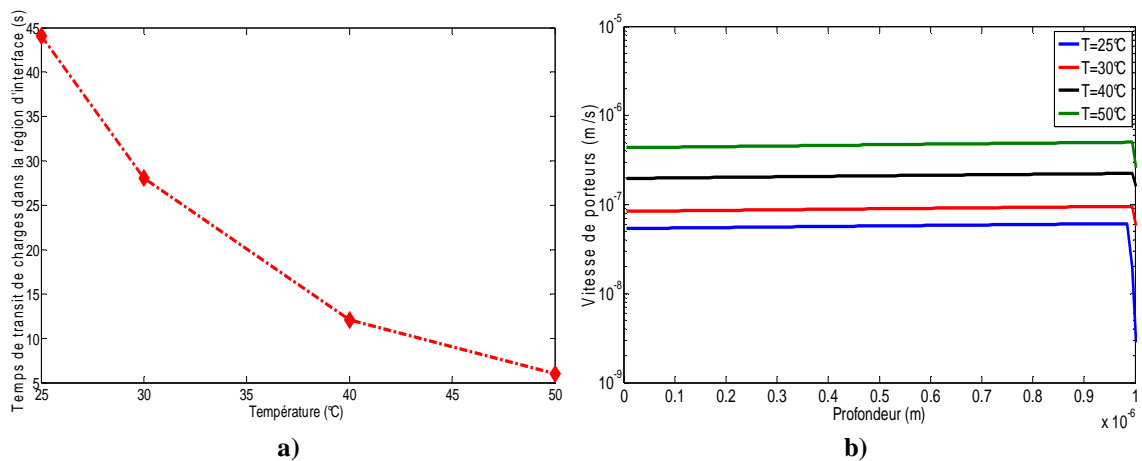


Figure 5-15 : a) Temps de transit de charges, b) vitesse de porteurs dans la région d'interface pour différentes valeurs de température à un champ électrique de 10kV/mm (paramètres de Tableau 5-2).

5.5 Résultats en mode unipolaire

5.5.1 Injection de charges

L'objectif est ici de présenter les résultats de la simulation pour les profils de charge d'espace et de courant externe. La simulation a été faite pour une épaisseur de 200 μm de LDPE soumis à un champ électrique de $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ à 25°C pendant 3 heures. Le modèle est toujours unipolaire, et les paramètres utilisés pour l'interface et le volume sont donnés dans le Tableau 5-4. Dans ce paragraphe, nous avons uniquement simulé une distribution de pièges plus profonds à l'interface proche de la cathode, nous ne prenons pas en compte d'états d'interfaces à l'anode. Dans la zone d'interface, la valeur maximale de Δ_m est fixée à 4eV, ce qui représente la moitié de la largeur de la bande interdite du LDPE.

Tableau 5-4 : Paramètres initiaux adoptés pour le modèle unipolaire.

Symbole	Analyse Unipolaire	Unité
<i>Paramètres de région de l'interface</i>		
T_0	900-750	K
N'	10^{45} - 10^{44}	$\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$
Δ_{max}	4-1	eV
Δ_{f0}	0.75	eV
Nombre de points de discrétisation	100	
<i>Paramètres du volume</i>		
T_0	750	K
N'	10^{44}	$\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$
Δ_{max}	1	eV

La Figure 5-16 montre la densité nette de charge pendant la polarisation. Elle est relativement élevée dans la région d'interface proche de la cathode par rapport au volume, même en fin de polarisation.

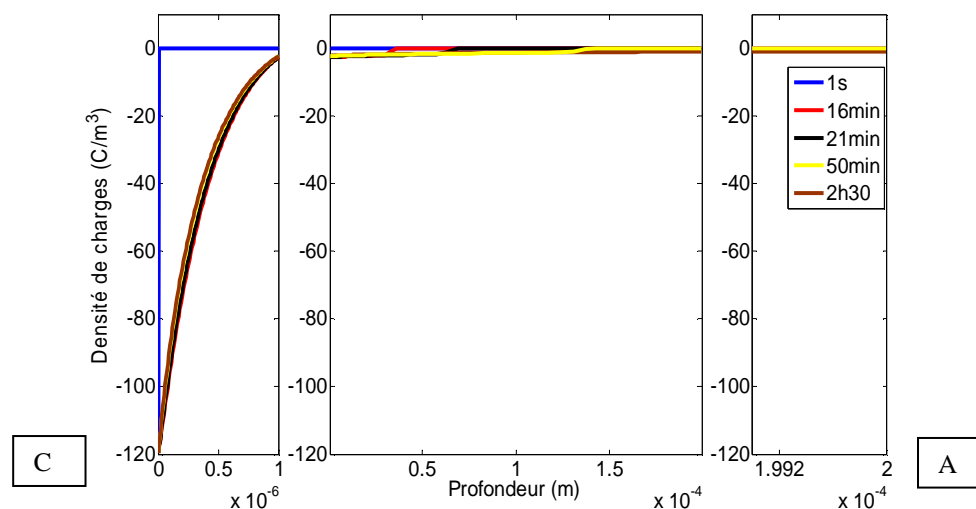


Figure 5-16 : Variation de la densité de charges dans les régions interfaces et dans le volume du diélectrique en fonction du temps.

La Figure 5-17, montre les profils de champ électrique pendant la période de polarisation. Nous observons que le champ électrique à la cathode diminue, il est divisé d'un facteur 10 par rapport au champ électrique appliqué (10 kV/mm), tandis que le champ électrique à l'anode augmente d'un facteur de 1.6. Cette augmentation importante du champ électrique à l'anode peut à son tour favoriser l'injection de charges positives dans le cas d'un modèle bipolaire.

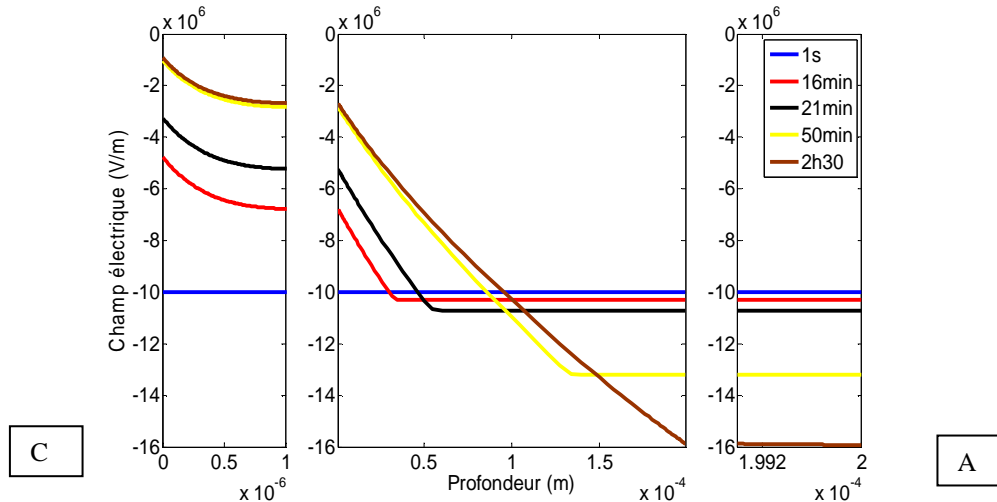


Figure 5-17 : Variation du champ électrique dans les régions d'interface et dans le volume du diélectrique en fonction du temps.

Les cartographies de la Figure 5-18 représentent, de bas en haut, les densités de charges pour la région d'interface cathode, le volume de l'isolant et la région d'interface anode pour une polarisation pendant 10000s (3h). Les électrons injectés à la cathode sont transportés à travers la région d'interface en 160s. Ce temps est relativement long par rapport à ce qui peut être observé expérimentalement, mais nous n'avons pas pu comparer quantitativement les sorties du modèle avec des mesures de charge d'espace. Une fois que les électrons ont atteint le volume, ils transportent à travers le diélectrique avec une plus grande mobilité et atteignent la région d'interface d'anode, après environ 5×10^3 s.

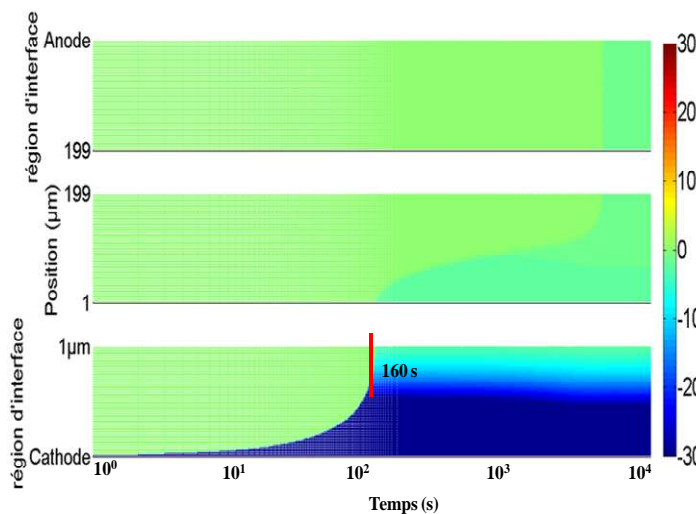


Figure 5-18 : Cartographie de la densité des électrons simulée en fonction de la position et d'un temps de polarisation de 3h sous 10kV/mm à la température ambiante. L'échelle des couleurs représente la densité de charges en C/m³. De haut en bas: région d'interface anode, volume du diélectrique et interface cathode.

La Figure 5-19 montre le courant externe en fonction du temps de polarisation. Trois pentes sont observées sur cette caractéristique. La première pente correspond au transport des électrons dans la région d'interface (de 0 à 160 s). La seconde pente correspond au transport de charges dans le volume de diélectrique, et enfin, le courant atteint un état quasi stationnaire. Malgré une loi d'injection différente et l'ajout d'interfaces, le courant est toujours croissant et il est similaire à ce qui a été trouvé par Boufayed et al [Bouf 06], avec différentes valeurs de paramètres, et une loi d'injection de charges différente.

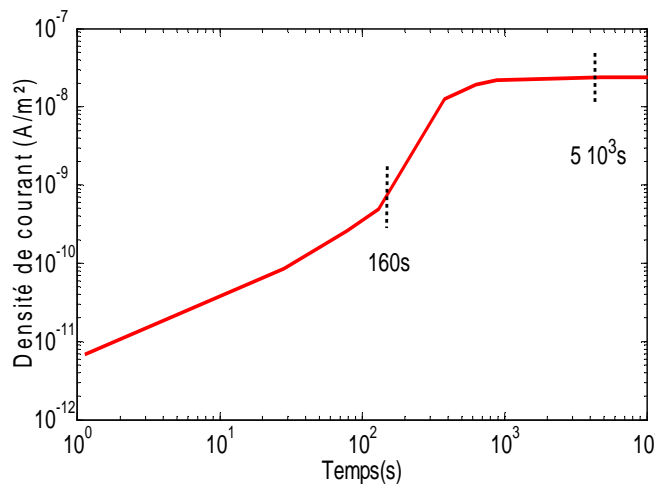


Figure 5-19 : Courant externe en fonction du temps pour le modèle unipolaire.

L'ajout d'une région d'interface ne semble pas modifier les résultats de la simulation dans une large mesure, ce qui tend à montrer qu'avec les paramétrages effectués, le courant est limité par le volume plutôt que par l'interface. Cependant, les simulations dans le présent exemple ont été réalisées avec un modèle unipolaire. En outre, ce modèle ne prend pas encore l'impact de la région d'interface sur l'extraction de charges à l'électrode opposée.

5.5.2 Comparaison de notre modèle avec l'injection de Schottky

Nous comparons notre modèle Interface (MI) avec le modèle d'injection de Schottky (MS) pour une barrière théorique de 1.2eV. Les simulations ont été réalisées pour un protocole de 10^4 s de polarisation avec un champ électrique de $10\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ et une température de 25°C . Les paramètres du volume sont ceux du Tableau 5-4. Nous comparons ensuite les courants totaux obtenus avec les deux modèles.

Modèle MI : Comme nous le montre la Figure 5-20, le flux d'injection diminue progressivement. L'accumulation d'homocharges à la cathode diminue le champ électrique et, le flux d'injection décroît. Lorsque les électrons atteignent l'électrode opposée (l'anode) et quittent le diélectrique, le champ électrique dans le diélectrique et notamment à la cathode réaugmente légèrement, et nous constatons une augmentation du flux d'injection. Après environ 5×10^3 s, le système atteint l'équilibre et le flux d'injection reste constant.

Modèle MS : nous trouvons un flux constant au départ suivi d'une légère diminution de celui-ci dans le temps (la quantité de charges au voisinage de la cathode est quasiment constante jusqu'à 100s). La faible densité de charges injectée ne vient pas perturber le champ électrique, ce qui nous donne un champ électrique quasi constant à l'interface métal/isolant ainsi que dans le volume du diélectrique.

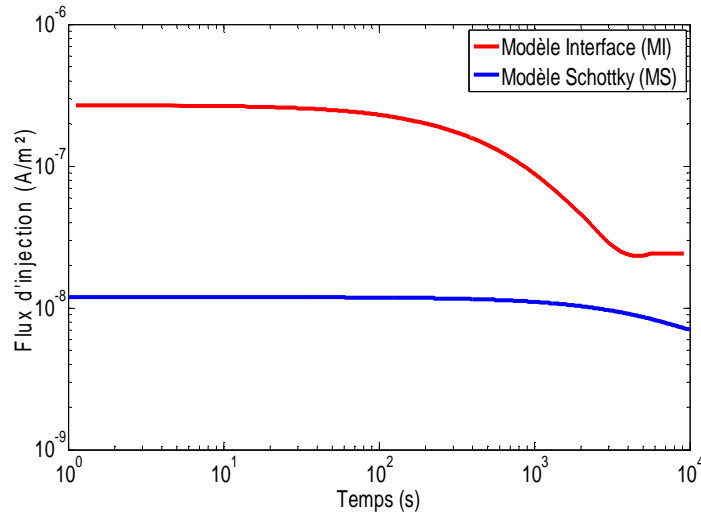


Figure 5-20 : Flux d'injection de charges du modèle avec l'injection de Schottky comparé à notre modèle (paramètres du Tableau 5-4).

Le flux d'injection plus élevé pour notre modèle peut conduire à l'augmentation de la densité de charges dans le diélectrique et donc augmenter la mobilité. Ceci entraîne une augmentation de la densité du courant externe et accélère l'établissement d'un régime quasi-stationnaire (voir la Figure 5-21) par rapport au modèle Schottky.

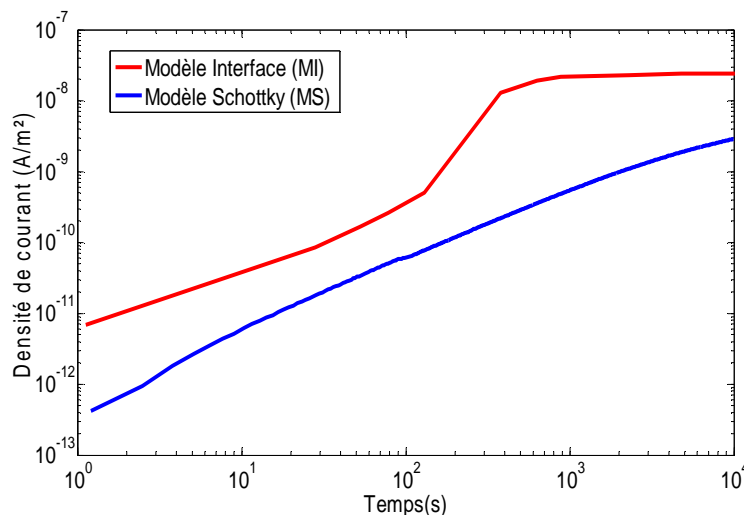


Figure 5-21 : Courant externe du modèle avec l'injection de Schottky comparé à notre modèle (paramètres du Tableau 5-4).

5.5.3 Extraction de charges

Dans cette partie du travail, nous considérons une zone d'interface de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur pour les électrons à chaque électrode. Cela signifie que l'injection et l'extraction des électrons seront affectées par la présence des états d'interface. L'objectif ici est de voir l'impact de la présence d'une zone d'interface sur l'extraction des électrons à l'anode et la façon dont ces électrons s'accumulent dans la région d'interface. Les conditions de simulation sont les mêmes que précédemment, c'est à dire un LDPE d'une épaisseur de $200\ \mu\text{m}$ sous un champ électrique de $10\ \text{kV/mm}$. Les paramètres utilisés pour ces simulations sont ceux du Tableau 5-4. Les paramètres de la distribution exponentielle des pièges sont évidemment les mêmes à la cathode et à l'anode.

La Figure 5-22 montre la cartographie de charge d'espace pour la simulation effectuée avec une zone d'interface à chaque électrode. L'injection et le transport des électrons suivent la même dynamique que celle observée précédemment. Quand les électrons atteignent l'anode, leur mobilité est réduite (Figure 5-23) en raison du changement de la distribution exponentielle de pièges et l'extraction de ces charges est réduite par rapport à la simulation précédente sans interface. La Figure 5-23 compare la mobilité des électrons dans la région d'interface côté anode, pour une distribution de pièges identique au volume du diélectrique et une distribution exponentielle de pièges avec des pièges plus profonds au voisinage de l'anode. La mobilité à l'approche de l'anode est près de deux décades plus faible en présence des états de surface (Figure 5-23).

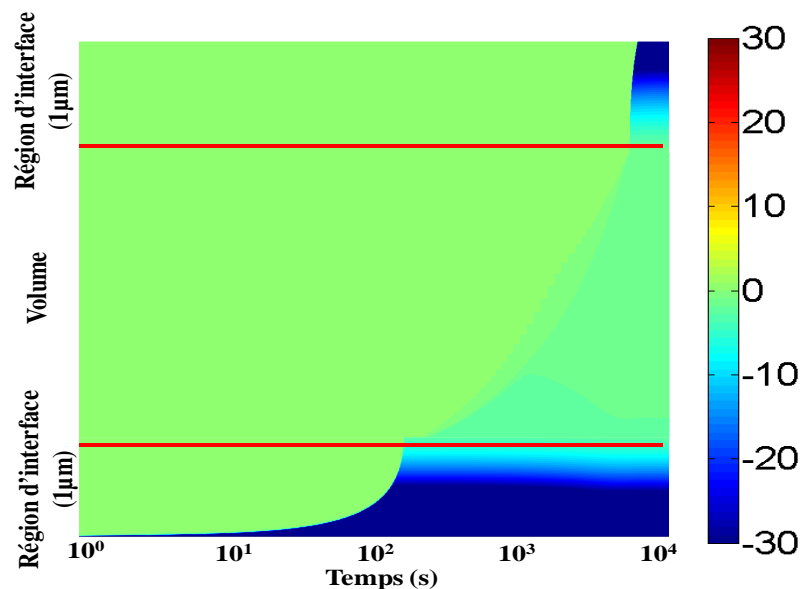


Figure 5-22 : Cartographie de la densité d'électrons simulée en fonction de la position et du temps sous une contrainte continue de $10\ \text{kV/mm}$. L'échelle des couleurs représente la densité de charges en C/m^3 . De haut en bas: région de l'interface à l'anode, volume du diélectrique et l'interface à la cathode.

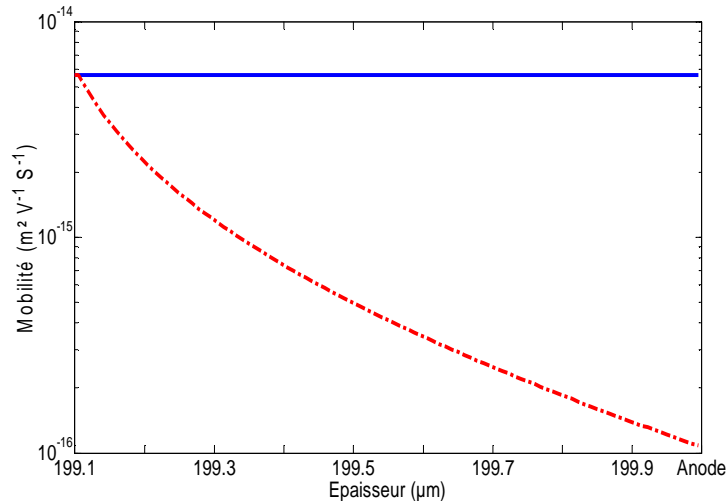


Figure 5-23 : Mobilité des électrons à l'interface d'anode, avec (ligne pointillée) et sans (trait plein) région d'interface. Données prises après 3h de polarisation sous 10 kV/mm et à 25°C.

Cela implique une accumulation des électrons dans la région d'interface d'anode (Figure 5-24), avec une densité plus élevée des électrons près de l'anode. Cette accumulation semble se stabiliser avec le temps, et un équilibre dynamique semble être atteint entre le moment de l'arrivée des charges dans la région d'interface et celui de l'extraction de charges du diélectrique.

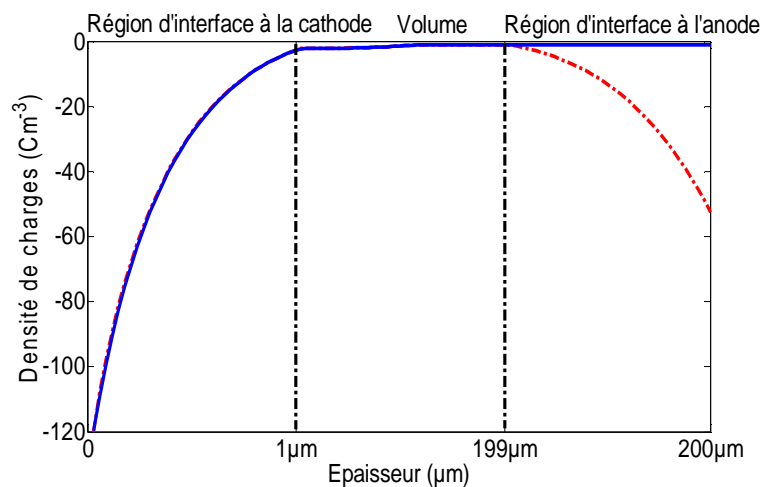


Figure 5-24 : Profils de densité de charges avec (ligne pointillée) et sans (trait plein) région d'interface anode. Données prises après 3h de polarisation sous 10 kV/mm à la 25°C température ambiante.

La Figure 5-25 montre la comparaison du champ électrique après 3 heures de polarisation avec et sans états d'interface à l'anode. Le champ électrique à l'anode augmente en valeur absolue avec le temps de polarisation en raison de l'accumulation d'hétérocharges.

Le champ électrique à l'anode dans le cas des états de surface à l'extraction est intensifié par un facteur de 1,68 par rapport au champ appliqué. Ce type de renforcement du champ est susceptible de favoriser l'injection de trous à l'anode (non incluse ici). Une telle caractéristique, c'est-à-dire : l'injection prédominante d'un type de porteurs, suivie de

l'injection de l'autre type lorsque les premiers atteignent la contre-électrode, est souvent observée expérimentalement [Mizu 94], [Lau 02]. Le fait que le modèle puisse prédire la formation d'hétérocharges avec des porteurs de type électronique nous paraît donc être un élément intéressant pour expliquer certains phénomènes sous champ. Il est donc intéressant que le modèle d'interface développé soit capable de prédire un tel comportement.

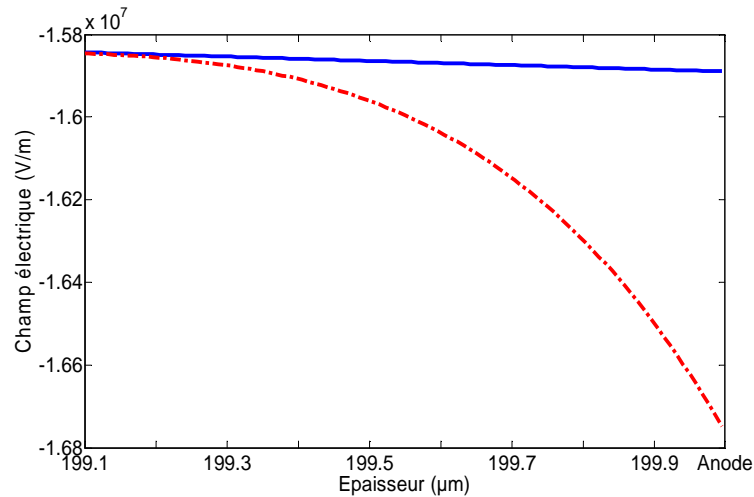


Figure 5-25: Champ électrique en fonction de la position dans l'interface anode, avec (ligne pointillée) et sans (trait plein) états d'interface. Les données sont prises après 3h de polarisation à 10 kV/mm et à la température ambiante (25°C).

Enfin, il faut souligner que les phénomènes en jeu avec une région d'interface de 1 µm ne peuvent être observés directement par des moyens expérimentaux (en raison de la limite dans la résolution des techniques de mesure de charge d'espace actuelles).

5.6 Résultats en modèle bipolaire

Dans cette section, nous comparons notre nouveau modèle bipolaire tenant compte d'interfaces (MI) à un modèle bipolaire identique en volume, mais utilisant l'injection de Schottky comme génération de charges (MS), sans région d'interfaces aux électrodes. Nous comparons aussi les résultats du modèle d'interface avec des résultats de mesures de charges d'espace obtenus dans [Thom 08]. Nous avons pour cela simulé le comportement d'un film LDPE 200 µm d'épaisseur, non métallisé, sous un champ électrique de 30kV/mm et une température de 40°C pendant 7000s, puis en court-circuit pendant 2000s, conformément aux conditions de mesures expérimentales sur lesquelles nous nous appuyons [Thom 11]. Les paramètres utilisés pour les interfaces ainsi que pour le volume sont donnés dans le Tableau 5-5 pour les deux simulations.

La cartographie de la mesure de la charge d'espace est donnée dans le Tableau 5-6 pour les deux modèles ainsi que pour la mesure. Un agrandissement des premières 100s de polarisation est aussi donné dans le Tableau 5-6, afin d'observer les phénomènes rapides. Il est à noter que la grille de discrétisation utilisée est la même pour les deux simulations. D'autre part, l'échelle des couleurs est la même pour les simulations et pour la mesure.

Tableau 5-5 : Paramètres utilisés pour le modèle bipolaire.

Symbole	Modèle bipolaire		Unité
	Réservoir de charges et interfaces	Modèle bipolaire Injection de Schottky	
Paramètres d'interfaces			
T_{0e}	900 - 750	-	K
T_{0h}	820 - 750	-	K
N'_e	10^{45} - $5 \cdot 10^{44}$	-	$J^{-1} \cdot m^{-3}$
N'_h	10^{45} - 10^{44}	-	$J^{-1} \cdot m^{-3}$
Δ_{max-e}	4 - 1	-	eV
Δ_{max-h}	4 - 0.83	-	eV
Δ_{f0-e}	0.75	-	eV
Δ_{f0-h}	0.7	-	eV
$W_{Schottky-e}$	-	1.2	eV
$W_{Schottky-h}$	-	1.2	eV
Paramètres de volume			
T_{0e}	750	750	K
T_{0h}	750	750	K
N'_e	$5 \cdot 10^{44}$	$5 \cdot 10^{44}$	$J^{-1} \cdot m^{-3}$
N'_h	10^{44}	10^{44}	$J^{-1} \cdot m^{-3}$
Δ_{max-e}	1	1	eV
Δ_{max-h}	0.83	0.83	eV

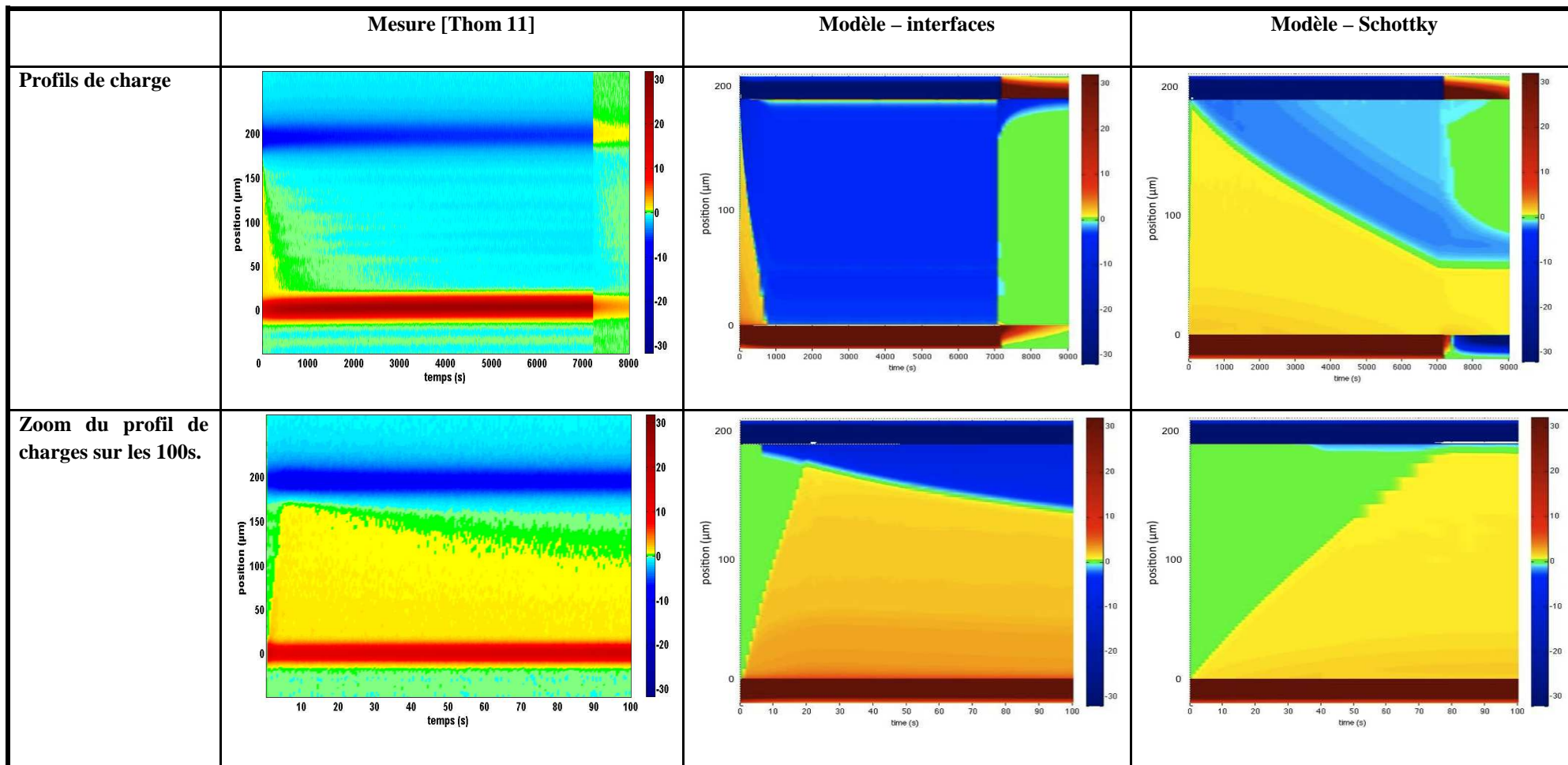
Le modèle tenant compte des interfaces est globalement capable de reproduire la dynamique de la charge en polarisation et en dépolarisation, pour le protocole expérimental choisi. Le front de charges positives injecté à l'anode atteint la cathode en 20s environ, ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui est mesuré (~15s). On observe ensuite une augmentation de l'injection de charges négatives qui dominent progressivement l'épaisseur de l'échantillon. En dépolarisation, les charges négatives disparaissent rapidement du diélectrique. Il existe des charges positives et négatives partout dans le diélectrique, mais leur densité tend à s'égaliser pendant la dépolarisation, pour donner rapidement une densité nette de charges observable nulle. Nous pouvons observer plus de charges, positives et négatives, pour la simulation avec interface que pour la mesure. Cependant, le but ici est surtout de voir le comportement du modèle d'interface, et non de reproduire les valeurs expérimentales.

Si l'on compare maintenant le modèle MI au modèle MS, pour les mêmes paramètres de volume pour les électrons et les trous, la dynamique de charges observée n'est pas comparable. Pour le modèle MS, la charge positive met plus de temps pour traverser l'épaisseur du diélectrique (100s) et reste dans le diélectrique jusqu'à la fin de la polarisation. La charge négative, observée après arrivée des charges positives à la cathode, pénètre plus lentement dans le diélectrique et s'accumule dans le diélectrique durant la polarisation. En dépolarisation, il reste encore des charges positives et négatives au milieu du diélectrique même après 2000s.

La différence entre les deux simulations tient d'une part au fait que plus de charges sont générées avec le modèle MI qu'avec le modèle MS. Or, la mobilité des charges est

fonction de la densité piégée, et sera donc augmentée avec une densité de charges plus élevée. La deuxième différence entre les deux modèles est la présence de régions d'interfaces à proximité de chaque électrode, et ce pour chaque type de porteur. L'accumulation d'hétérocharges à une électrode (comme ce qui a été modélisé au paragraphe précédent), implique un champ plus important aux interfaces, et augmente encore la mobilité des charges.

Tableau 5-6 : Cartographies de charge d'espace pour la mesure expérimentale, les modèles Interface et Schottky pour un champ électrique de 30 kV/mm et à une température de 40°C (paramètres du Tableau 5-5).



Nous avons aussi comparé les courants externes simulés pour les deux modèles durant la polarisation (Figure 5-26). Les deux modèles prédisent une augmentation du courant externe. Par contre, comme pour les résultats de profils de charges, l'allure de la courbe de courant diffère pour les deux modèles. Le modèle MS prédit une rupture de pente, correspondant à l'arrivée des trous à la cathode et à l'injection massive d'électrons. Même après 10000s, le courant simulé par le modèle MS continue à augmenter. Les ruptures de pentes observée pour le courant MI correspondent aussi à l'arrivée des charges positives à la cathode (20s), puis l'arrivée des électrons à l'anode (~800s). Le courant semble ensuite constant jusqu'à la fin de la polarisation. Il est à noter que quel que soit le temps de polarisation, le courant est plus élevé pour le modèle MI que pour le modèle MS, d'au moins une décade. Ceci correspond au fait qu'il y a plus de charges positives et négatives pour le modèle MI, et que leur mobilité est plus élevée.

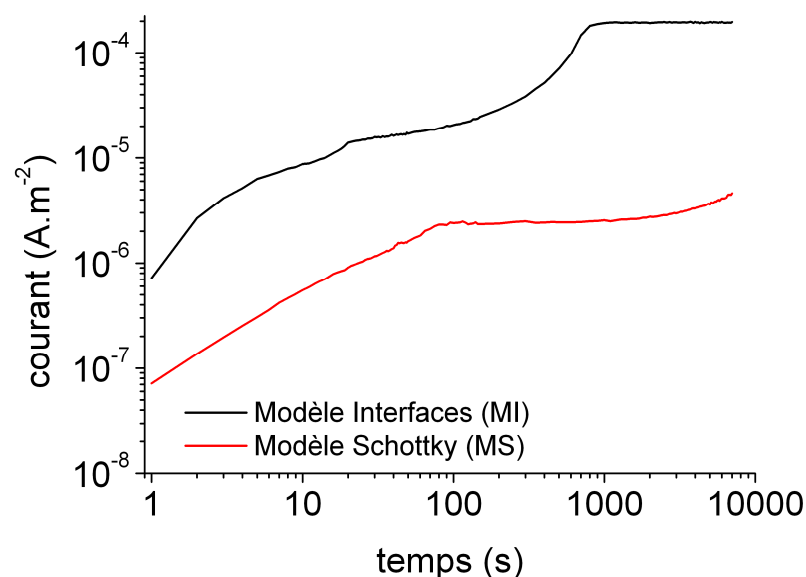


Figure 5-26 : Courant externe produit par les deux modèles (MI et MS) pour un champ de 30kV/mm et une température de 40 °C.

Conclusion

Ce chapitre permet d'une part d'évaluer les paramètres du modèle, en particulier ceux qui se rapportent à l'injection et à la distribution des pièges. 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 et à ceux de la distribution des pièges aux régions d'interface aient un rôle non négligeable dans les résultats de simulation.

Nous avons développé un modèle numérique d'injection et de transport de charges dans les matériaux polymères, en prenant en compte les régions d'interface avec des pièges plus profonds et une concentration plus élevées dans la bande interdite. Le modèle comprend également des sources de charges constantes pour l'injection aux électrodes.

Un tel modèle représente une alternative pour injection de Schottky pour l'isolation qui n'est pas satisfaisante, d'un point de vue théorique. Ce modèle pourrait expliquer certaines observations expérimentales, comme l'injection d'un type de porteur une fois que la charge de signe opposé atteint l'électrode ou la formation de fronts de charges rapides.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif initial de ce travail était, en premier lieu, de comprendre les phénomènes en jeu à une interface métal/isolant avec des mesures expérimentales afin de prévoir l'injection de charges dans l'isolant qui est souvent synonyme de vieillissement du matériau et de rupture de l'isolant.

Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes d'abord intéressés aux différents résultats expérimentaux (charges d'espace et courant de conduction) que nous avons obtenus pour les différents métaux d'électrode en contact avec du PE. Les résultats obtenus nous confirment bien que l'injection de charges ne suit pas les valeurs théoriques du travail de sortie et donc les valeurs de courant sont très éloignées par rapport à celles de Schottky. La partie expérimentale dans ce travail est inévitable afin de baser notre étude sur des faits physiques.

Toujours dans le but de traiter les phénomènes aux interfaces métal/isolant, nous avons caractérisé dans un premier temps l'effet de la topographie des interfaces d'un contact métal/isolant/métal (MIM) sur les courants externes. Nous avons alors constaté à l'aide de simulations numériques que la rugosité de surface des électrodes pouvait générer une augmentation importante du champ électrique au niveau de l'interface. Des mesures électriques ont ensuite été réalisées sur des interfaces MIM constituées de rugosités différentes. Nous avons alors observé que les courants sont d'autant plus élevés que la rugosité de surface de l'électrode est importante. Cette expérience a permis de confirmer notre hypothèse sur l'effet d'augmentation du champ électrique et du courant d'injection dans le cas d'électrodes rugueuses.

Les différents résultats théoriques ou issus de la littérature, et la mise en commun du savoir faire développés au sein de l'équipe DSF du laboratoire LAPLACE, nous ont servi de base physique et numérique pour l'élaboration des différentes parties de notre modèle. La plupart des modèles développés traitent du transport de charges dans les polymères et peu d'études sont consacrées aux interfaces dans l'application MIM. Nous nous sommes donc focalisés sur ce dernier point et avons choisi d'étudier les propriétés morphologiques de l'interface métal/isolant.

Le modèle que nous avons développé est un modèle bipolaire simple qui prend en compte les états de surface et adopte une distribution exponentielle et un niveau maximal de profondeur de pièges. Une attention particulière a été prise pour décrire les interfaces entre le métal et le diélectrique. Des états d'énergie localisés sont présents au niveau des interfaces, avec une densité et une profondeur plus élevée que dans le volume. Par souci de simplification, la recombinaison et la génération interne de charges ne sont pas prises en compte. L'injection de Schottky est remplacée par un réservoir infini de charges qui est l'unique source de charges. Cela revient à considérer un contact ohmique entre le métal et le

diélectrique. La mobilité dépend de la distribution des pièges et de leur remplissage. Une fraction variable de charges participe au transport, celui-ci étant décrit par un mécanisme par sauts de type « hopping » dans lequel les porteurs se déplacent d'un site à un autre par activation au dessus d'une barrière de potentiel pour être piégés de nouveau à partir du niveau inoccupé le plus bas. Pour chaque type de porteurs (électrons, trous), la zone d'interface est présente à chaque électrode, elle aura donc un effet à la fois sur l'injection et sur l'extraction de charges du diélectrique. Il n'y a pas de barrière d'extraction au niveau des électrodes, de sorte que le flux d'extraction suit l'équation de transport.

La résolution des équations physiques nous a permis d'avoir une distribution spatio-temporelle de la densité de charges, du champ électrique et de la mobilité de chaque type de porteur ainsi que de l'évolution de la densité de courant au cours du temps. Une interface graphique a été réalisée pour faciliter l'utilisation de ce modèle par tous utilisateurs. L'influence de chaque paramètre sur les allures et les valeurs numériques obtenues est étudiée ce qui nous a permis de connaître leurs rôles dans les calculs. Nous avons ensuite réalisé les simulations unipolaires qui nous ont permis de voir l'influence des états d'interface sur l'injection et l'extraction de charges, nous avons constaté que le champ électrique à l'électrode d'extraction augmente, ce qui favorise l'injection de charges de signe opposé dans le cas d'un modèle bipolaire. Nous avons également réussi à reproduire avec notre modèle d'Interface (MI) des phénomènes originaux comme par exemple, la formation de front de charges rapides dans le cas d'un modèle bipolaire ce qui n'est pas le cas avec le modèle Schottky (MS).

En effet, ce travail n'est qu'une première étape dans le développement d'un modèle capable de prévoir les états de surface dans un diélectrique solide et remplacer l'injection de Schottky, cependant il conduit à des résultats encourageants dans sa globalité. Les perspectives envisagées pour ce travail sont nombreuses :

- La meilleure paramétrisation de la zone d'interface. Actuellement, les données sur les propriétés physiques des pièges à l'interface sont très limitées. Donc nous avons fait des hypothèses simplificatrices sur les mécanismes en jeu.
- La variation des paramètres de zone d'interface (largeur, profondeur de pièges, nombre de pièges,..) par rapport aux différents contacts.
- La variation du potentiel de contact en fonction de la charge d'espace en phase de polarisation et de dépolarisation.
- Le contrôle de l'interface métal/isolant afin d'améliorer les performances d'isolation.
- L'orientation des recherches vers la caractérisation et la description des interfaces (semi-conducteur/isolant, mais aussi isolant/isolant), puisqu'il semble que celles-ci jouent un rôle clé dans l'injection et le transport de charges, et que ce domaine reste relativement inconnu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques Personnelles

Revue internationale avec comité de lecture et actes

M.Taleb, G. Teyssedre, S. Le Roy et C. Laurent, “*Modelling of Charge Injection and Extraction in a Metal/Polymer Interface through an Exponential Distribution of Surface states*” IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, unpublished.

Conférences internationales avec comité de lecture et actes

M.Taleb, G. Teyssedre, S. Le Roy et C. Laurent, “*Charge Injection and Extraction in Metal/Polyethylene Contact through an Exponential Distribution of Surface States*” IEEE Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 1-4, West Lafayette, USA, 2010.

M.Taleb, G. Teyssedre et S. Le Roy “*Role of the interface on charge build-up in a low-density polyethylene: Surface roughness and nature of the electrode*” IEEE Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 112-115, Virginia Beach, USA, 2009.

Conférences nationales avec comité de lecture et actes

M.Taleb, G. Teyssedre et S. Le Roy, “*Modelling of a dielectric-metal interface with an exponential distribution of traps*” 7th Conference of the French Society of Electrostatics (SFE), pp. 386-393, Montpellier, France, 2010.

M.Taleb, G. Teyssedre et S. Le Roy, “*Effet de la nature du contact sur l’injection de charges à l’interface Electrode-Isolant polymère*” 7th Conférence des Jeunes Chercheurs en Génie Electrique (JCGE’08), pp.167-172, Lyon, France, 2008.

M.Taleb, “*Phénomènes aux interfaces des isolants : mesure et simulation*” Journée annuelle de l’ED GEET, INSA de Toulouse, pp 133-135, Toulouse, France, 2010.

Références Bibliographiques

A

[Alis 94] J. M. Alison, R. M. Hill, “*A Model of bipolar charge transport, trapping and recombination in degassed crosslinked polyethylene*” J. Phys. D.: Appl. Phys., vol. **27**, pp. 1291-1299, 1994.

[Arma 79] L. Armand, J.L. Bouillot, L. Gaudart, “*Photoemission of thin and ultrathin films of calcium*” Proceedings of the International Conference on Solid Films and Surfaces, Japan, vol. **86**, pp.75 -82, 1979.

[Aub 08] E. Aubert, “*Diagnostic optique du vieillissement électrique des résines époxydes sous faible champ électrique*”, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III, 2008.

B

[Back 02] M. Backhaus-Ricoult, M. F. Trichet, “*Interfacial chemistry at metal electrode–oxide electrolyte contacts*”, Solid State Ionics, vol. **150**, pp. 143-156, 2002.

[Bald 01] M. A. Baldo, S. R. Forrest, “*Interface-Limited injection in amorphous organic semiconductors*”, Phys. Rev. B, vol. **64**, pp.085201-17, 2001.

[Barde 47] J. Bardeen, “*Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact*”, Phys. Rev., vol.**71**, pp.717-727, 1947.

[Bill 88] J.W. Billing, “*Thermal history of cable insulation revealed by DSC examination*”, Proceedings of Fifth International Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, UK, pp. 309- 312, 1988.

[Boud 04] L. Boudou, J. Griseri, J. Guastavino, L. A. Dissado “*Effect of temperature on space charge formation in low density polyethylene-role of antioxidant*” International conference on solid dielectrics, France, vol.**1**, pp.252-255, 2004.

[Bouf 06] F. Boufayed, “*Simulation du transport électrique dans un polyéthylène pour câble d'énergie par un modèle de conduction bipolaire avec distribution exponentielle de pièges*” Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III, 2006.

[Buri 03] A.L. Burin, M.A. Ratner, “*Charge injection into disordered molecular films*”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. **41**, pp. 2601-2621, 2003.

C

[Camp 98] A. Campus, B. Lafin, T. Stezynski, "Structure-morphology modification of cable insulation polymers" Proceedings of the 6th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Sweden, pp. 357-60, 1998.

[Chen 01] G. Chen, T.Y.G. Tay, A.E. Davies, Y. Tanaka, T. Takada, "Electrodes and charge injection in Low-Density polyethylene" IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **8**, pp. 867-873, 2001.

[Chen 06] G. Chen, "Interfaces and space charge in polymeric insulating material", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, vol. **889**, pp. 1-12, 2006.

[Chen 08] G. Chen, Z. Xu, "Space charge dynamics in low density polyethylene under dc electric fields" Journal of Physics, Conferences series, vol. **142**, pp. 1-4, 2008.

[Chow 74] A. Chowdry, C.R. Westgate, "The role of bulk traps in metal-insulator contact charging" J. Phys. D.: Appl. Phys., vol. **7**, pp. 713-725, 1974.

D

[Davi 67] D. K. Davies, "Static Electrification" Inst. Phys. Soc. Conf. Ser, No.4, pp. 29-36, 1967.

[Davi 72] D. K. Davies, "Electrical properties of polymers" Proceedings of International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, USA, pp. 1-8, 1972.

[Diss 92] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, "Electrical degradation and breakdown in polymers", London: Peter Peregrinus Ltd., 1992.

[Diss 95] L. Dissado, G. Mazzanti, G.C. Montanari, "The incorporation of space charge degradation in the life model for electrical insulating materials" IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **2**, pp. 1147-1158, 1995.

[Doug 89] J. F. Douglas, "How does surface roughness affect polymer-surface interactions?" Macromolecules, vol. **22**, No.9, pp. 3707-3716, 1989.

[Duk 76] B. Duke, T. J. Fabish, "Charge-Induced relaxation in polymers" Phys. Rev. Lett., vol. **37**, 1075-1078, 1976.

E

[Ehre 00] G. Ehrenstein, F. Montagne, "Matériaux polymères - structure propriétés et applications", Paris: Hermès Science Publication, pp. 133-147, 2000.

[Emt 66] P. R. Emtage, J. J. O' Dwyer, "*Richardson-Schottky effect in insulators*" Physical review letters, vol. **6**, pp.356-358, 1966.

F

[Fab 77] T. J. Fabish, C. B. Duke, "*Molecular charge states and contact charge exchange in polymers*", J. Phys. D: Appl. Phys., vol. **48**, pp. 4256-4266, 1977.

[Fowl 28] R. H. Fowler, L. Nordheim, "*Electron emission in intense electrical field*", Proceedings of the Royal Society, UK, vol. **119**, pp. 173-181, 1928.

[Fuk 94] M. Fukuma, M. Nagao, M. Kosaki, "*Computer analysis on transient space charge distribution in polymer*", Proceedings of International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Australie, pp. 24-27, 1994.

[Fukn 04] K. Fukunaga, T. Maeno, "*Space charge observation of polyimide films under DC electric fields*" Proceedings of International conference on solid dielectrics, France, pp. 17-21, 2004.

[Fuku 041] K. Fukunaga, "*Innovative PEA space charge measurement systems for industrial applications*", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **20**, pp. 18-26, 2004.

G

[Gart 74] C. G. Garton, "*Charge transfer from metal to dielectric by contact potential*", J. Phys. D : Appl. Phys., vol. **7**, pp. 1814-1823, 1974.

[Gaud 71] L. Gaudart, R. Rivoira, "*Action of an electric field on the photoelectric properties of thin films of calcium*", J. Applied Optics, vol. **10**, pp. 2336-2343, 1971.

[Gaud 73] L. Gaudart, "*Action d'un champ électrique sur les propriétés photoélectroniques de couches minces métalliques*", J. Phys. Colloques, vol.**34**, pp.97-101, 1973.

[Grob 07] M. Grobosch, M. Knupfer, "*Charge-Injection barriers at realistic metal/organic interfaces: metals become faceless*", Advanced Materials, vol.**19**, pp.754-756, 2007.

H

[Haya 08] Y. Hayase, Y.Tanaka, T. Takada, "*Numerical simulation of space charge injection in LDPE under relatively low electric stress*", Proceedings of International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Canada, pp. 157-160, 2008.

[Hoan 10] T.V. Hoan, “*Injection de charges dans le polyéthylène téréphtalate a partir de la méthode de l’onde de pression induite par impact laser (lipp) : modélisation physique et optimisation de la méthode, influence des paramètres de l’interface métal-isolant*”, Thèse de doctorat de l’université de Grenoble, 2010.

[Hoff 91] R. Hoffmann, C. Janiak, C. Kollmar, “*A chemical approach to the orbitals of organic polymers*”, *Macromolecules Journal*, vol. **24**, pp. 3725-3746, 1991.

[Huss 08] N. Hussin, G. Chen “*The effect of acetophenone and alpha-methylstyrene on the space charge properties of low density polyethylene*” *Proceedings of International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Canada*, pp.702-705, 2008.

I, J

[Ieda 84] M. Ieda, “*Electrical conduction and carrier traps in polymeric materials*”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. **19**, pp.162-178, 1984.

[Jones 01] K. Jones, D. Sloan, E. Suli and S. Vandewaite, “*Numerical analysis 2000, partial differential equations*”, North Holland, 1 edition, 2001.

K

[Kane 01] K. Kaneko, Y. Suzuoki, T. Mizutani, “*Transient current and space charge behaviour due to double injection*”, *Proceedings of the Symposium on Electrical and Electronic Insulating Materials and Applications in Systems, JAPAN*, pp. 44-47, 2001.

[Kane 05] K. Kaneko, T. Ozaki, E. Nakane, T. Mizutani, “*Effects of absorbed water on space charge and conduction phenomena in polyimide films*”, *Proceedings of International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, USA*, pp. 657-660, 2005.

[Kane 06] K. Kaneko, E. Nakane, Y. Suzuoki, T. Mizutani, “*Effects of electrode on space charge properties of polyimide films*”, *Proceedings of International Conference on Properties and applications of Dielectric Materials, Indonesia*, pp. 73-76, 2006.

[Kane 99] K. Kaneko, T. Mizutani, “*Computer simulation on formation of space charge packets in XLPE films*”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. **6**, pp. 152-158, 1999.

[Kao 00] K.C. Kao, “*Electrical conduction and breakdown in insulating polymers*”, *Proceedings of International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, China*, vol. **1**, pp. 1-17, 2000.

[Kao 81] K. Kao, W. Hwang, “*Electrical Transport in Solids*”, New York: Pergamon Press, vol.**14**, 1981.

[Kao1 04] K. Kao, “*Dielectric Phenomena in Solids*”, San diego: Elsevier Academic Press, vol.1, 2004.

L

[Lau 02] W. S. Lau, G. Chen, A. E. Davies, “*Concurrent space charge and current density measurements in additive-free LDPE*” Proceedings of International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Mexico, pp. 640-643,2002.

[Laur 85] C. Laurent, C. Mayoux, S. Noel, “*Mechanisms of electroluminescence during aging of polyethylene*”, J. Appl. Phys., vol. **58**, pp. 4346-4353, 1985.

[Laur 99] C. Laurent, “*Diélectriques solides et charge d’espace*”, Technique de l’ingénieur, Matériaux isolants, D 2 305, pp.1-13, 1999.

[Leroy 04] S. Leroy, “*Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique*”, Thèse de doctorat de l’université de Toulouse III, 2004.

[Lew 01] T. J. Lewis, “*The physic-chemical origins and nature of space charge in insulating solids under electrical stress*” Proceedings of International Conference on Solid Dielectrics, Netherlands, pp.223–227, 2001.

[Lew 79] T.J. Lewis, D.T. Clark, W.F. Feast, “*Polymer Surfaces*”, New York: Wiley, pp.65 1979.

[Lew 86] T. J. Lewis “*Electrical effects at interfaces and surfaces*” IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **21**, pp. 289-295, 1986.

[Lher 08] A. Lherbier, M. P. Persson, Y. M Niquet, F. Triozon, S. Roche “*Quantum transport length scales in silicon-based semiconducting nanowires: Surface roughness effects*” Physical Review. B, vol.**77**, pp. 085301-1/5, 2008.

[Lim 05] B. N. Limketkai, M. A. Baldo, “*Charge injection into cathode-doped amorphous organic semiconductors*”, Physical Review. B, vol.**71**, pp. 85207-1/9, 2005.

[Low 79] J. Lowell “*Tunneling between metals and insulators and its role in contact electrification*” J. Phys. D.: Appl. Phys., vol. **12**, pp. 1541-1554, 1979.

M

[Maen 88] T. Maeno, T. Futami, H. Kusibe, T. Takada, C. M. Cooke, “*Measurement of spatial charge distribution in thick dielectrics using the pulsed electroacoustic method*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **5**, pp. 433-439, 1988.

[Mahdy 98] A. M. Mahdy, H. I. Anis, S. A. Ward, “*Electrode roughness effects on the breakdown of air-insulated apparatus*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol.5, no. 4, pp. 612-618, 1998.

[Mark 08] A. Mark, “*Reed Inelastic electron tunneling spectroscopy*”, Materials Today, vol.11, no. 11, pp. 46-50, 2008.

[Mart 03] S.J. Martin, A. Kambili, A.B. Walker, “*Temperature and field dependence of the mobility of highly ordered conjugated polymer films*” Physical Review.B., vol.67, pp. 165214-1/7, 2003.

[Matt 98] D. M Mattox, “*Hand Book of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*”, New Jersey: Noyes Publication, 1998.

[McCu 65] W. L. McCubbin, J. D. C. Gurney, “*Conduction in paraffinic polymers*”, J. Chem. Phys., vol.43, pp.1696881/5, 1965.

[Meu 00] M. Meunier, N. Quirke “*Molecular modeling of electron trapping in polymer insulators*”, J. Chem. Phys., vol. 113, pp. 369-376, 2000.

[Meun 01] M. Meunier, N. Quirke, “*Molecular modelling of electron traps in polymer insulator: chemical defects and impurities*”, J. Chem. Phys., vol. 115, pp. 2876-2881, 2001.

[Mizu 00] T. Mizutani H. Semi, K. Kaneko, “*space charge behaviour in low-density polyethylene*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 7, pp. 503-508, 2000.

[Mizu 05] T. Mizutani, “*Behavior of charge carriers near metal/polymer interfaces*” Proceedings of IEEE International Symposium on Electrical Insulating Materials, Japan, vol. 1, pp.1-6, 2005.

[Mizu 06] T. Mizutani, “*Behavior of charge carriers in organic insulating materials*”, Proceedings of International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, USA, pp. 1-10, 2006.

[Mizu 200] T. Mizutani, K. Shinmura, K. Kaneko, T. Mori, “*Space charge behaviors near the interface between different low-density polyethylenes*” Proceedings of Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, China, pp. 59-62, 2000.

[Mizu 76] T. Mizutani, Y. Takai, T. Osawa, M. Ieda, “*Barrier heights and surface states of metal-polymer (PET) contacts*”, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 9, pp.2253-59, 1976.

[Mizu 86] T. Mizutani, M. Ieda, “*Electrical conduction in solid dielectrics*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol.21, pp.833-839, 1986.

[Mizu 94] T. Mizutani, “*Space charge measurement techniques and space charge in polyethylene*” IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **1**, pp. 923-933, 1994.

[Mizu 986] T. Mizutani, S. Ikeda, M. Ieda, “*Oxidation enhanced TSC and TSSP of polyethylene*”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. **22**, pp. 22-26, 1986.

[Mizun 98] T. Mizuno, Y. Liu, W. Shionoya, M. Okada, K. Yasuoka, S. Ishii A. Yokoyama, H. Miyata, “*Electroluminescence from surface layer of insulating polymer under ac voltage application*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation vol. **5**, pp. 903-908, 1998.

[Mont 00] G. C. Montanari, G. Mazzanti F. Palmieri, B. Bertuzzi “*Mobility evaluation from space charge measurements performed by the pulsed electroacoustic technique*”, Proceedings of International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp.38-41, Xi’an, China, June 21-26, 2000.

[Mont 05] G. C. Montanari, “*Space charge phenomenology in polymeric insulating materials*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol.**12**, pp. 754-767, 2005.

[Mot 48] N. F. Mott, R. W. Gurney, “*Electronic Processes in Ionic Crystals*”, 2nd edition (reprinted by Dover, New York) ed. London: Oxford U.P., 1948.

[Movc 69] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, “*Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium oxide,*” Phys. Met. Metalogr., pp.28-83, 1969.

[Mu 09] H. B. Mu, G. J. Zhang, K. Yang, M. Dong, “*Behavior of different electrode-LDPE contacts and its effect on surface electroluminescence characteristics*”, Proceedings of International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, China, pp. 686-689, 2009.

[Mura 79] Y. Murata, T. Hodoshima, S. Kittaka, “*Evidence for electron transfer as the mechanism of contact charging of polyethylene with metal*”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. **18**, pp. 2215-2220, 1979.

N

[Nal 01] H. S. Nalwa, “*Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*”, San diego: Academic Press, pp.33, 2001.

[Novi 04] S. V. Novikov, “*Rough electrode surface: effect on charge carrier injection and transport in organic devices*”, Macromol. Symp., Electronic phenomena in organic solids, vol. 212, pp.191-200, 2004.

O, P

[Ohm 06] M. Ohman, D. Persson, C. Leygraf, “*In situ ATR-FTIR studies of the aluminium/polymer interface upon exposure to water and electrolyte*”, Progress in Organic Coatings, vol. **57**, pp. 78-88, 2006.

[Parp 97] J. Parpal, J. Crine, Chinh Dang, “*Electrical aging of extruded dielectric cables. A physical model*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **4**, pp. 197-209, 1997.

R

[Rich 94] A. Richardt, A. M. Durand “*Le vide, les couches minces, les couches dures*”, Paris : Editions In Fine, 1994.

[Rich 98] A. Richardt, A. M. Durand “*Handbook of chemistry and physics*” D. LIDE, Editor-In-Chief, 78th, edition 1997-1998.

[Righ 01] M.C. Righi, S. Scandolo, S. Serra, S. Iarlori, E. Tosatti, G. Santoro, “*Surface states and negative electron affinity in polyethylene*”, Physical Review Letters, vol. **87**, pp. 076802, 2001.

[Roic 04] Y. Roichman, Y. Preezant, N. Tessler, “*Analysis and modeling of organic devices*”, Physica Status Solidi a-Applied Research, vol. **201**, pp. 1246-1262, 2004.

[Rosa 06] D. Rosato, “*Bioplastics technology and trends*”, Special Chem., vol.**5**, pp. 37-40, 2006.

S

[Sato 03] S. Sato, K. Koyama, “*Relationship between electrode surface roughness and impulse breakdown voltage in vacuum gap of Cu and Cu-Cr electrodes*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **10**, pp. 576-582, 2003.

[Seki 77] K. Seki, S. Hashimoto, N. Sato, Y. Harada, K. Ishi, H Inokuchi, J. Kanbe, “*Vacuum-ultraviolet photoelectron spectroscopy of hexatriacontane (n-C₃₆H₇₄) polycrystal: A model compound of polyethylene*”, J. Chem Phys. vol. **66**, pp.1.434398/6, 1977.

[Shock 48] W. Shockley, G. L. Pearson, “*Modulation of conductance of thin films of semi-conductors by surface charges*”, Physical Review, vol.**74**, pp.232-233, 1948.

T

[Tal 08] M. Taleb, G. Teyssedre, S. Le Roy “*Effet de la nature du contact sur l’injection de charges à l’interface Electrode-Isolant polymère*” Proceedings of JCGE’08, pp. 58-64, 2008.

[Tal 09] M. Taleb, G. Teyssedre, S. Le Roy “*Role of the interface on charge build-up in a low-density polyethylene: Surface roughness and nature of the electrode*” Proceedings of International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, USA, pp. 112-115, 2009.

[Tan 05] J. X. Tang, C. S. Lee, S. T. Lee “*Carrier injection barrier at metal-organic contacts: role of electronegativity*” Proc. Int. Symp. on Super-Functionality Organic Devices, Japan, pp.6-10, 2005.

[Tana 73] T. Tanaka “*Optical absorption and electrical conduction in polyethylene*”, J. Phys. D: Appl. Phys., vol.44, pp. 2430-2432, 1973.

[Tard 03] 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 de Toulouse III, 2003.

[Tey 01] G. Teyssedre, C. Laurent, A. Aslanides, N. Quirke, L. A. Dissado, G. C. Montanari, A. Campus, L. Martinotto “*Deep trapping centers in crosslinked polyethylene investigated by molecular modeling and luminescence techniques*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 8, pp. 744-752, 2001.

[Teys 05] G. Teyssedre, C. Laurent, G. C. Montanari, A. Campus, U.H. Nilsson “*From LDPE to XLPE: Investigating the change of electrical properties. part II: luminescence*” IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol.12, pp.447-454, June 2005.

[Teys 94] G Teyssedre, M Grimau, A Bernes, J.J Martinez, C Lacabanne, “ *α -Relaxation/retardation mode in semicrystalline polymers with flexible chains*”, Polymer, vol. 35, pp. 4397-4403, 1994.

[Teys 97] G. Teyssède, C. Lacabanne “*Caractérisation des polymères par analyse thermique*”, Technique de l’ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, PE 3 770, pp.1-7, 1997.

[Thie 96] A. Thielen, J. Niezette, G. Feyder, J. Vanderschueren, “*Thermally stimulated current study of space charge formation and contact effects in metal-Polyethylene Terephthalate film-metal systems. I. Generalities and theoretical model*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 57, pp. 1567-1580, 1996.

[Thom 08] C. Thomas “*Développement de la méthode électro-acoustique pulsée pour des mesures sous contrainte périodique de forme arbitraire : caractérisation de la charge d’espace dans les isolants polymères*”, Thèse de doctorat de l’université de Toulouse III, 2008.

[Thom 11] C. Thomas, G Teyssède, C. Laurent “*Space-charge dynamic in polyethylene: from dc to ac stress*” J. Phys. D: Appl. Phys., vol. **44**, pp.1-8, 2011.

[Toom 80] R. Toomer, T.J. Lewis “*Charge trapping in corona-charges polyethylene films*” J. Phys. D.: Appl. Phys, vol. **13**, pp. 1343-1356, 1980.

[Tsu 94] M. Tsunoda, M. Takahashi, T. Miyazaki, “*Giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers prepared by vacuum evaporation and sputtering methods*” IEEE Translation Journal on Magnetism, Japan, vol. **9**, No. 3, 1994.

U, V

[Utra 02] L. A. Utracki, “*Polymer Blends Handbook*”, Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, vol. **1**, 2002.

[Viss 98] M. Vissenberg, M. Matters, “*Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors*”, Physical Review B, vol. **57**, pp. 12964-12967, 1998.

[Von 37] A. Von Hippel, “*Electrical breakdown of solid and liquid insulators*” J. Phys. D: Appl. Phys., vol.**8**, pp. 815-832, 1937.

W

[Warn 05] D. F. Warne, “*Newnes Electrical Power Engineer's Handbook*”, New Delhi: Elsevier, 2nd edition, 2005.

[Wasa 04] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi “*Thin film materials technology: Sputtering of Compound Materials*”, Norwich: William Andrew, 1st edition, 2004.

[Wund 67] B. Wunderlich, C. M. Cormier “*Heat of fusion of polyethylene*” Journal of Polymer Science., vol. **5**, pp. 987-988, 1967.

Y, Z

[Yaha 80] K. Yahagi, “*Dielectric properties and morphology in polyethylene*”, IEEE Transactions on Electrical Insulation., vol. **15**, pp.241-250, 1980.

[Yang 07] K. Yang, G.J. Zhang, M. Dong, Z. Yan “*Electroluminescence and surface trap distribution in polymeric insulation*”, International Conference on Solid Dielectrics, UK, pp. 235-238, 2007.

[Zhan 03] G. L. Zhang, Z. Yan and Y. S. Liu “*Optical observation of preflashover phenomena from polytetrafluoroethylene in a lanar concentric structure*”, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. **93**, pp. 6405-6407, 2003.

[Zhao 99] Y. P. Zhao, G. C. Wang, T. M. Lu, G. Palasantzas, J. Th. M. De Hosson “*Surface-roughness effect on capacitance and leakage current of an insulating film*” Phys. Rev. B, vol.**60**, pp. 9157-9164, 1999.

ANNEXE

L'équation de continuité de charge dans le cas d'un diélectrique plan, interposé entre électrodes parallèles, court-circuitées après la phase de polarisation à une tension donnée V , pour un temps t_p , peut être écrite comme [Mont 00]:

$$J_T(t) = J_C(x,t) + \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = \rho_f(x,t)\mu(t)E(x,t) + \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad \text{A1. 1}$$

où J_T est la densité totale de courant, J_C est le courant de conduction (fonction de la mobilité, μ , et la densité des porteurs de charges libres, ρ_f), E est le champ électrique local. Dans le même système, l'équation de Poisson s'écrit:

$$\varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho_f(x,t) + \rho(x,t) \quad \text{A1. 2}$$

où ρ est la densité volumique de charges piégées. Noter que ρ , ρ_f et E sont, en général, fonction de l'espace et du temps, alors que μ est considérée comme constante dans l'espace et variant seulement avec le temps. En introduisant A1.2 dans A1.1 et en intégrant sur la coordonnée x , entre $x=0$ et $x=L$ (L est l'espace entre les électrodes), nous obtenons l'expression suivante pour la mobilité:

$$\mu(t) = \frac{J_T(t)L + \varepsilon \frac{\partial V_r(t)}{\partial t}}{\varepsilon \frac{[E(L,t)]^2 - [E(0,t)]^2}{2} - \int_0^L \rho_f(x,t)E(x,t)dx} \quad \text{A1. 3}$$

où V_r , est la différence de potentiel aux électrodes. De l'équation A1.3 et sous les hypothèses suivantes:

- $\rho \gg \rho_f$ (soit la densité de charges piégées est beaucoup plus grande que celle des charges mobiles).
- $J_T = dQ/dt$ où Q est la densité de charge totale mesurée par PEA (donc, la recombinaison de charges est négligeable);

L'expression suivante est obtenue :

$$\mu(t) = \frac{L^2 \frac{\partial Q(t)}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial V_r(t)}{\partial t}}{\varepsilon \frac{E^2(L,t) - E^2(0,t)}{2} - \int_0^L \rho(x,t)E(x,t)dx} \quad \text{A1. 4}$$

Les simplifications suivantes sont introduites :

- $V_r = QL^2/2\varepsilon$;
- $\rho(x,t)$ est indépendant de x , $Q^+ - Q^- = Q'$ (la charge est uniformément répartie dans l'isolation; Q^+ et Q^- sont les densités de charges positives et négatives moyennes.

e) $dE/dx=0$ (cette hypothèse est valable lorsque la charge est concentrée à proximité des électrodes).

$$\mu(t) = \frac{3\varepsilon}{Q'(t)Q(t)} \frac{dQ(t)}{dt} \quad \text{A1. 5}$$

Si,

f) $Q'(t)=Q(t)$

Enfin :

$$\mu(t) = \frac{3\varepsilon}{Q(t)^2} \frac{dQ(t)}{dt} \quad \text{A1. 6}$$

