



HAL
open science

Maîtrise des interfaces pour le contrôle de l'injection de charges dans les polymères isolants électriques

Laurent Millière

► **To cite this version:**

Laurent Millière. Maîtrise des interfaces pour le contrôle de l'injection de charges dans les polymères isolants électriques. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30317. tel-01412946

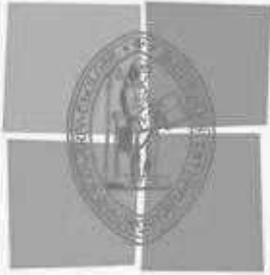
HAL Id: tel-01412946

<https://theses.hal.science/tel-01412946>

Submitted on 9 Dec 2016

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Paul Sabatier de Toulouse (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Matériaux - Génie Electrique

Présentée et soutenue par :

MILLIERE Laurent

Le 15 Décembre 2015

Maîtrise des interfaces pour le contrôle de l'injection de charges dans les polymères isolants électriques

JURY

M. Patrick CHOQUET, Directeur de recherche au LIST, Luxembourg (Rapporteur)

M. Davide FABIANI, Professeur à l'université de Bologne, Italie (Rapporteur)

M. Jean-Pascal CAMBRONNE, Professeur à l'université de Toulouse (Examineur)

M. Petru NOTINGHER, Professeur à l'université de Montpellier (Examineur)

M. Christian LAURENT, Directeur de Recherche au CNRS (invité)

Mme. Kremena MAKASHEVA, Chargée de Recherche au CNRS (Directrice de thèse)

M. Gilbert TEYSSÉDRE, Directeur de Recherche au CNRS (Directeur de thèse)

Ecole doctorale : GEET

Unité de recherche : LAPLACE

Directeurs de Thèse : Gilbert TEYSSÉDRE, Kremena MAKASHEVA

Remerciements

En premier lieu, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé durant les années consacrées à la réalisation de ce travail au sein du Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), une unité mixte de recherche commune au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), à l'Université Paul Sabatier (UPS) et à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT).

Je remercie les rapporteurs de mon manuscrit que sont Patrick CHOQUET, directeur du centre de recherche Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST) et Davide FABIANI, Professeur au département d'ingénierie en énergétique électrique et de l'information « Guglielmo Marconi », Université de Bologne en Italie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie également les membres du jury que sont Jean-Pascal CAMBRONNE, Professeur à l'Université Paul Sabatier et Petru NOTINGHER, Professeur à l'Université de Montpellier.

Pour leur disponibilité, leur gentillesse et leur amitié, j'aimerai apporter ma gratitude aux techniciens, aux ingénieurs, aux informaticiens et au personnel administratif qui sans eux, la recherche serait impossible. Je remercie tout particulièrement Cédric TURPIN, Benoit SCHLEGEL et Benoit LANTIN.

Pour les trois ans passés dans le même bureau, je remercie mes amis Florian MORTREUIL et Bo QIAO. Je leur souhaite un bel avenir après leur thèse. Par cette occasion, mon attention est adressée aux doctorants du laboratoire et à l'association ADeL. J'apporte tout particulièrement ma gratitude à Morgane, Raph, Jeremy, Abdé, Laurent, Lucie, Mous, Alessandro ainsi qu'à l'éternel ancien Jacopo et au jeune Jonathan.

Merci également à tous mes collègues des équipes MPP et DSF pour avoir partagé leur expérience dans le merveilleux monde des plasmas ou de l'électricité.

J'adresse toute ma chaleureuse gratitude envers mes directeurs de thèse, Kremena MAKASHEVA et Gilbert TEYSSÉDRE qui ont été exemplaires pendant ces trois ans de thèse tant sur un point de vue scientifique que humain. Je les remercie pour leur soutien, leurs conseils et leur disponibilité. Je tiens aussi à remercier le Directeur du laboratoire Christian

LAURENT ainsi que Bernard DESPAX qui ont suivi de près mes travaux ainsi que pour avoir participé aux divers débats scientifiques.

Enfin d'un point de vue personnel, je remercie tout particulièrement mes parents et ma sœur qui m'ont beaucoup apporté et toujours soutenu lors de mes longues années d'études. Je tiens aussi remercier tous les copains que j'ai l'occasion de rencontrer et de connaître avec une mention particulière pour Gally, Toast, Brahms, Quiou, Crap, Céline, Marion, Portebois, Kepa, Pauline, Mag, JB, Tetra, Agathe, Manux, MVK, Chenapan, Mike, Chouch, Mick, Oui-Oui, Damien, Greg, Al, Marie, Cindy, Bibi, Sylvain et tous les autres. Je lève également ma coupette à la faluche et ses faluchards, ainsi qu'aux carabins sans qui les études auraient été beaucoup moins guillerettes.

Table des matières

Chapitre I Etat de l'art.....	13
I.1 Le transport électrique HVDC.....	15
I.1.1. Courant Alternatif (AC) et courant continu (DC)	15
I.1.2. L'avantage du transport du courant DC par rapport au courant AC en haute tension.....	15
I.1.3. Les grandes lignes HVDC en service.....	17
II.1.....	19
I.2 Les câbles électriques haute tension DC	19
I.2.1. Evolution de l'isolation électrique dans les câbles.....	20
I.2.2. Structure des câbles HT à isolation synthétique.....	23
I.3 Physique des polymères	26
I.3.1. Propriétés du polyéthylène	26
I.3.2. Origine de la charge d'espace dans les isolants polymères.....	31
I.3.3. Transport de charges	38
I.3.4. Conséquences de la charge d'espace.....	44
I.4 Stratégies de prévention contre la formation de charges d'espace.....	47
I.4.1. Modifications dans le volume du polymère	47
I.4.2. Modification de la surface du polymère.....	55
I.4.3. Stratégie adoptée et contexte.....	66
I.5 Formulation de dépôts nano-structurés	67
I.5.1. Introduction sur les procédés de traitement de surface par la formation de dépôts.....	67
I.5.2. Principes du procédé plasma à décharge Radio-Fréquence (RF) à couplage capacitif.....	69
I.5.3. La pulvérisation cathodique : formation des nanoparticules métalliques	72
I.5.4. Dépôt d'une matrice organosiliciée par procédé PECVD.....	75
I.5.5. Dépôts de couches minces nanocomposites NPs d'Ag/matrice organique et/ou organosiliciée	80

Conclusion sur l'état de l'art	87
Chapitre II Techniques expérimentales	89
II.1 Substrat : film de polyéthylène basse densité	90
II.1.1. Composition chimique : polyéthylène pur de basse densité	90
II.1.2. Préparation par thermomoulage des substrats LDPE	91
II.2 Méthode du dépôt chimique en phase vapeur assisté par procédé plasma (PECVD) : dépôt de la couche nanocomposite NPs d'Ag/SiO_xC_y:H	93
II.2.1. Procédé PECVD : le réacteur asymétrique radiofréquence à couplage capacitif.....	93
II.2.2. Suivi des conditions de dépôt par spectroscopie d'émission optique	94
II.2.3. Protocole expérimental : dépôt de la couche nanocomposite	97
II.3 Méthodes de caractérisation physico-chimique des matériaux	100
II.3.1. Profilométrie.....	100
II.3.2. Microscopie électronique à balayage	101
II.3.3. FTIR en réflexion totale atténuée	102
II.3.4. Analyse enthalpique différentielle	104
II.3.5. Analyse par ellipsométrie	104
II.4 Méthodes de caractérisation électrique	105
II.4.1. Potentiel de surface	105
II.4.2. Mesures de charges d'espace par la méthode électro-acoustique pulsée	107
II.4.3. Mesures de courant.....	116
Conclusion sur les techniques expérimentales	120
Chapitre III Caractérisations physico-chimiques des échantillons LDPE - nanocomposite	121
III.1 Suivi du procédé plasma par la spectroscopie d'émission optique	123
III.1.1. Profil des spectres d'émission optiques	123
III.1.2. Evolution de l'intensité du rapport de la raie d'Ag à 546.6 nm sur la raie d'Ar à 549.6 nm.....	124

III.2	Mesure de l'épaisseur des couches minces	126
III.3	Caractérisation des nanoparticules d'argent	127
III.3.1.	Homogénéité des nanoparticules d'argent à la surface des échantillons	127
III.3.2.	Influence des conditions expérimentales lors de la pulvérisation cathodique.....	129
III.4	Analyses FTIR des dépôts	133
III.4.1.	Substrat LDPE.....	133
III.4.2.	Composition chimique de la matrice organosiliciée	134
III.4.3.	Effet « miroir » des NPs d'argent.....	136
III.5	Discussion sur la caractérisation des dépôts nanocomposites	137

Chapitre IV Mesures et analyses des phénomènes d'injection de charges.....139

IV.1	Effet du dégazage sur la mesure de charges d'espace, définition de l'échantillon de référence	140
IV.2	Evaluation de l'efficacité de la couche nanocomposite face à l'injection de charges à l'interface LDPE/électrode SC	146
IV.2.1	Zone ②, nanoparticules grandes et isolées : échantillons S1, S3, S4 et S6.....	147
IV.2.2	Zone ①, nanoparticules petites et isolées : échantillons S2 et S7, comparaison avec un dépôt sans nanoparticule S0	151
IV.2.3	Zone ③, nanoparticules grandes et coalescées : échantillon S5	153
IV.2.4	Analyse de l'évolution du potentiel de surface	153
IV.2.5	Distributions spatio-temporelles des charges d'espace sous contrainte prolongée.....	156
IV.2.6	Résumé des résultats par une comparaison groupée des analyses électriques.....	159
IV.2.7	Discussion	162
IV.3	Analyse de la formation de la charge d'espace sur un film LDPE modifié à ses deux faces	164

IV.3.1	Dépôt de couches minces NPs Ag/SiO _x C _y :H aux deux surfaces du film LDPE par procédé PECVD	164
IV.3.2	Modification de l'électrode Al dans la cellule de mesure PEA	165
IV.3.3	Analyses de la formation de la charge d'espace dans un film de LDPE dégazé et un film de LDPE modifié à ses deux interfaces	165
IV.4	Evaluation de l'effet barrière des nanoparticules S1 dans des nouvelles organisations structurales de la couche mince	168
IV.4.1	Augmentation de l'épaisseur de la matrice SiO _x C _y :H.....	168
IV.4.2	Etude d'une couche mince superposée.....	169
IV.4.3	Réalisation d'un dépôt de la couche mince nanocomposite en une seule étape.....	171
 Chapitre V Conductivité des couches minces organosiliciées et nanocomposites.....		175
V.1	Conductivité des couches minces dans une structure MIM	176
V.1.1.	Evaluation du caractère isolant de la couche mince SiO ₂ thermique.....	176
V.1.2.	Analyses I/V des couches minces dans un structure MIM.....	177
V.1.3.	Etude de l'effet de la géométrie de la structure MIM.....	183
V.1.4.	Discussion sur l'étude de la conductivité des couches mince en structure MIM.....	184
V.2	Conductivité des films de LDPE modifiés.....	186
V.2.1.	Analyse des mesures I/V sur les films de LDPE modifié	186
V.2.2.	Discussion sur de la conductivité des films de LDPE.....	188
 Conclusion générale et perspectives		191
 Références		197

Introduction

Depuis la découverte de l'électricité, les scientifiques étudient ses phénomènes physiques et son comportement dans divers milieux. Que ce soit dans des matériaux conducteurs, isolants ou intermédiaires, les phénomènes d'injection et le transport des charges prennent une place essentielle dans la compréhension et la maîtrise de cette énergie. Cependant, malgré cette classification des matériaux, les lois de la physique ne sont parfois pas entièrement satisfaites. Par exemple, les matériaux conducteurs possèdent une résistance au passage du courant ou, autrement, on peut observer la formation de charges d'espace dans le volume d'un isolant. Ainsi, dans le cas des matériaux isolants tels que les polymères, les phénomènes responsables de la formation de la charge d'espace sous l'application d'un fort champ électrique en contrainte continue, peuvent être à l'origine de la défaillance des dispositifs. Pour référence, on peut citer que le site Google ScholarTM recense plus de 770k publications associées au mot-clef « charge d'espace ». Plus précisément, ces études motivent plusieurs axes de recherche : la structure des dispositifs, les procédés de fabrication, les matériaux conducteurs et isolants, les contaminants issues de leur fabrication, la modification du volume par l'ajout additifs et le traitement de surface.

Ce n'est que depuis les années 1990 que la communauté scientifique apporte une compréhension à la défaillance des matériaux isolants grâce au développement des techniques de caractérisation donnant accès à la distribution spatiale des charges. Ces méthodes renseignent sur les phénomènes d'injection de charges et sur la formation de la charge d'espace dans le volume du matériau. Elles sont exploitées dans une grande variété de domaines tels que la microélectronique, l'aérospatial, la sécurité, le transport d'énergie... C'est ce dernier secteur qui a motivé notre projet de recherche orienté sur la formation de la charge d'espace dans la partie isolante des câbles haute tension pour le transport du courant sous contrainte continue. Bien que l'exploitation initiale de tels câbles date du début du XX siècle, de nombreux problèmes techniques se sont révélés avec l'augmentation des puissances transportées et de la longueur des câbles. En effet, le matériau isolant des câbles, en particulier s'il s'agit de matériaux synthétiques, souffre d'un défaut majeur avec une accumulation de charges électriques dénommées charges d'espace. Elles ont pour conséquences : (i) une redistribution du champ électrique interne et (ii) une accumulation des

charges pouvant générer un vieillissement électrique associé à l'énergie cinétique ou potentielle des charges.

Les stratégies les plus courantes s'intéressent à la modification des matériaux isolants en volume. Cela consiste, pour une part, à éliminer les résidus produits lors de la réticulation du polymère qui ont tendance à s'ioniser sous l'effet du champ. Une autre voie à la mode est de réaliser une dispersion de nanoparticules inorganiques dans le réseau macromoléculaire afin de perturber le transport de charges. Les résultats sont variables selon la nature des charges et la qualité de la dispersion réalisée. Les tendances générales mesurées sont une augmentation de la permittivité, une diminution de la conductivité sous champ faible, une baisse de la quantité de charges d'espace formées.

La stratégie sur laquelle est basé notre programme de recherche InTail, consiste à modifier la surface d'un polymère avec la création de pièges profonds artificiels. L'objectif est de bloquer les porteurs électroniques au niveau de l'interface afin de prévenir leur déplacement dans le matériau isolant. Le programme est porté par deux équipes selon leur expertise : l'équipe de Skleipe (Chine, Xi'an) qui a travaillé sur une fonctionnalisation de la surface d'un polymère par fluoration et notre équipe du laboratoire LAPLACE (France, Toulouse) qui a modifié la surface d'un polymère par une couche mince composée de nanoparticules d'argent recouvertes par une matrice organosiliciée ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}$). Ainsi, l'accumulation des charges dans ces pièges formés au voisinage proche de l'interface provoquerait un effet d'écrantage du champ électrique induit par la mise en place d'un contre champ à l'interface diélectrique/électrode. Le procédé de dépôt de la couche mince nanocomposite est une pulvérisation cathodique suivie d'un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma dans une décharge RF capacitive à 13.56 MHz. Les défis de cette thèse sont de contrôler le dépôt d'une couche mince nanocomposite à la surface d'un substrat thermosensible (polymère). Après une caractérisation physico-chimique de la couche mince nanocomposite déposée en fonction des conditions expérimentales, il s'agira d'évaluer ce nouveau concept de couche mince comme barrière vis-à-vis de l'injection de charges. Ceci sera mené à bien pour l'essentiel par des mesures de charges d'espace par une méthode électroacoustique caractérisant les charges générées en volume de l'isolant. Des analyses électriques complémentaires seront menées avec des mesures de courant afin de comprendre les mécanismes de piégeage mis en jeu.

Ce travail de thèse est divisé en cinq chapitres :

Le chapitre d'introduction est dédié à la description des mécanismes de formation de la charge d'espace afin de justifier notre stratégie de développement. Cet état de l'art

permettra aussi de nous positionner par rapport aux travaux actuels sur l'injection de charge. Puis, l'accent est mis sur un descriptif du procédé plasma à l'origine du dépôt des nanoparticules et de la couche mince organosiliciée. L'état de l'art se termine sur une analyse des différents travaux de la littérature permettant de créer ce type de dépôt.

Le chapitre 2 présente les protocoles expérimentaux liés à la réalisation du dépôt. Il est suivi d'une description des différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées pour analyser la couche mince nanocomposite. Enfin nous abordons les techniques exploitées pour évaluer la capacité des couches minces à contrôler l'injection des charges et à piéger les charges.

Le chapitre 3 concerne les résultats expérimentaux obtenus sur la caractérisation des couches minces. Dans un premier temps, l'importance des conditions expérimentales sur le comportement du plasma est mise en avant par une analyse basée sur l'émission optique du plasma. Puis, les analyses en microscopie électronique à balayage associées à un traitement numérique des images permettent de faire le lien entre conditions opératoires du procédé plasma et formation des nanoparticules d'argent. Enfin l'analyse est portée sur la matrice organosiliciée seule, ainsi que sur les couches minces nanocomposites par la méthode de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée.

Le chapitre 4 est consacré aux analyses de la formation de la charge d'espace par la méthode de l'impulsion électroacoustique (PEA). Les interprétations portent sur la distribution spatio-temporelle de la charge en fonction du cycle de tension appliqué. Dans un premier temps, le contrôle de l'injection sera étudié en fonction des caractéristiques des nanoparticules du dépôt afin de définir les conditions optimales de création de pièges profonds. Ensuite des échantillons sont analysés sur une variation de l'épaisseur de la matrice organosiliciée, sur la formation de deux dépôts superposés et sur le traitement d'un échantillon sur ses deux faces.

Les analyses du chapitre 5 portent sur la caractérisation électrique de la couche mince. Un dispositif spécial constitué d'une multicouche électrode/couche isolante SiO_2 /dépôt plasma/électrode permettra de mesurer le courant et les transitoires de courant de la couche mince nanocomposite. L'objectif est de mettre en évidence l'importance de la présence des nanoparticules dans le phénomène de piégeage.

En conclusion, je soulignerai les résultats les plus marquants de cette étude et j'envisagerai des perspectives de travail à partir de ces résultats.

Chapitre I Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Le transport de l'énergie est un vecteur essentiel au développement de la société moderne. Avec la généralisation de systèmes électriques, il est devenu essentiel de produire, stocker, transporter cette énergie. Au fur et à mesure de l'augmentation du besoin énergétique, de nombreuses contraintes techniques sont apparues et ont été résolues. Ainsi, je décrirai dans cette première partie l'évolution des technologies de câbles électriques haute tension et leurs limites jusqu'à nos jours.

Par ailleurs avec le développement de structures produisant de l'énergie renouvelable et leur délocalisation dans des zones optimisées mais éloignées des agglomérations, il est devenu souvent préférable de transporter l'énergie sous haute tension continue afin de pouvoir développer des liaisons longue distance (>1000 km) tout en limitant les pertes énergétiques. Cependant, l'accumulation de charges électriques dans les matériaux polymères isolants des câbles présente de nombreux inconvénients lorsque les équipements sont soumis à des hautes tensions en courant continu (HVDC pour *High Voltage Direct Current*). Ainsi, une approche théorique des phénomènes physiques en jeu permettra de comprendre les défaillances se manifestant dans ces systèmes. Je détaillerai l'interaction qui existe entre les matériaux polymères et les porteurs de charges dans les différentes étapes telles que la formation de la charge d'espace par injection, son transport et le piégeage des charges.

Actuellement, une large communauté scientifique tente de répondre aux problèmes de fiabilité liés au transport électrique HVDC. L'étude bibliographique permettra de recenser les différentes stratégies et d'évaluer la capacité des solutions développées à limiter la formation de la charge d'espace. Par ce constat, j'expliquerai les choix et les arguments scientifiques qui ont orienté notre stratégie vers le contrôle de l'injection de la charge d'espace par la modification de l'interface d'un polymère.

I.1 Le transport électrique HVDC

I.1.1. Courant Alternatif (AC) et courant continu (DC)

Le courant électrique est devenu une source énergétique indispensable à une société moderne. Avec les clauses environnementales et le système économique, la consommation électrique est de plus en plus importante. Cependant, dans un souci de rendement et d'optimisation, le courant électrique est amené à être transporté sur de longues distances entre les zones de production et les zones de consommation. Le courant électrique peut être transporté entre deux points sous deux formes spécifiques : le courant alternatif ou le courant continu. Le courant alternatif est de forme périodique avec un changement de polarité [1]. La fréquence la plus répandue est de 50 Hz (60Hz aux Etats-Unis ou en Angleterre). Quant au courant continu, il est défini par un courant électrique continuellement unidirectionnel [1]. Le courant continu est par exemple celui restitué par des batteries; et très souvent dans les circuits électroniques. Egalement, une bonne partie du réseau ferroviaire français est réalisé en courant continu. Au début du XXe siècle et avec l'expansion de la consommation en électricité, il a fallu investir dans des lignes électriques à haute tension pour transporter cette énergie. A l'origine, il a existé une compétition entre le transport HVDC et le transport HVAC (*High Voltage Alternative Current*). Mais la forme de courant AC a vite dominé le marché car, à l'époque, les transformateurs électriques AC étaient beaucoup plus performants. En effet, l'énergie électrique était majoritairement produite en AC, il fallait donc mettre en place des convertisseurs sur les lignes électriques DC. Cependant depuis les années 90, le courant DC voit un regain d'intérêt dans le transport d'énergie haute tension sur de longues distances grâce à de nombreux arguments.

I.1.2. L'avantage du transport du courant DC par rapport au courant AC en haute tension

Les réseaux électriques sont divisés entre un transport du courant sous sa forme alternative ou sous sa forme continue. Cependant, avec la tendance à transporter cette énergie sur de plus longues distances et à des puissances toujours plus élevées, les contraintes techniques prennent une place plus importante. Elles ont ainsi une prévalence sur la forme du courant transportée :

- **La puissance réactive**

Un câble pour le transport à haute tension est composé d'une âme métallique conductrice qui est isolée de sa masse par un épais matériau isolant. Lorsque le câble transporte un courant alternatif, il est considéré comme une capacité cylindrique. L'élément capacitif va ainsi créer une puissance interne qui sera réactive. Elle est définie par la quantité de charge électrique stockée dans la structure pour un potentiel donné [2]. Ce déséquilibre entre les pôles du câble entraîne l'établissement d'un champ magnétique et des pertes thermiques. La puissance réactive augmente linéairement avec la longueur du câble, la tension et la fréquence [1]. Ainsi, dans un réseau HVAC, la puissance réactive du transport des charges devient tellement grande qu'il est nécessaire de « produire » de l'énergie active avec des compensateurs. Ce composant entraîne un surcoût à l'utilisation des lignes HVAC. Elles ne deviennent plus rentables si on excède une puissance de 200 MW et une distance de 100 km [3]. La création d'une puissance réactive en AC empêche l'exploitation de l'énergie produite dans des zones favorables mais éloignées des centres de consommation. De plus, l'absence de compensateurs sur les lignes DC permet de réaliser des liaisons sous-marines de plusieurs centaines de km sans contrainte technique et en une seule ligne [4].

- **Le principe de synchronisme**

Dans une ligne HVAC, la puissance échangée entre deux plateformes dépend de leur réactance ainsi que du déphasage des tensions aux extrémités. Les réseaux en alternatif sont vulnérables à ces fluctuations de puissance. Cela peut conduire à l'échec lors de son équilibrage en fréquence jusqu'à un effondrement de la tension et une déstabilisation de la centrale de production [5]. Avec les systèmes HVDC, la puissance transportée est seulement régie par la résistance du câble et la différence de tension entre les deux extrémités. Le DC permet d'améliorer la stabilité dynamique du réseau en limitant les fluctuations de puissance active entre les plateformes. De plus, la production d'énergie de type renouvelable varie en fonction des conditions naturelles exploitées ; il doit exister un point d'équilibre rapide et souple aux points de raccordement des réseaux [4, 6].

- **Les pertes d'énergie dans les câbles HT**

Lors du transport d'énergie haute tension, il existe trois composantes à l'origine des pertes [6]:

- Pertes par effet Joule au niveau de l'âme conductrice ;
- Pertes par effet Joule au niveau de l'écran conducteur à cause du courant induit ;
- Pertes diélectriques (assez faibles).

En AC, ces pertes énergétiques sont principalement liées à un effet de peau qui est absent avec le transport DC [7]. En effet, il se manifeste lorsque la fréquence du courant alternatif est élevée. On obtient une variation du champ magnétique externe. Les charges ont alors tendance à se déplacer à la surface du conducteur métallique. Ce phénomène provoque la décroissance de la densité de courant à mesure que l'on s'éloigne de la périphérie du conducteur. Il en résulte ainsi une augmentation de la résistance dans la ligne électrique. Dans le cas du courant continu, la différence de potentiel est uniforme et les charges se déplacent de façon isotrope. Cette fois, le champ magnétique est constant et les pertes énergétiques sont minimisées. Il a été estimé que sur une ligne HV, les pertes énergétiques sont de l'ordre de 45% pour 1000 km en AC pour seulement 3% pour 1000 km en DC [8, 9].

I.1.3. Les grandes lignes HVDC en service

- **En France**

La première grande liaison HVDC française reliait la centrale hydroélectrique de Moûtiers à la ville de Lyon. Elle a été construite en 1906. Il s'agissait d'un câble aérien de 200 km de long supportant une tension de ± 75 kV et 30 MW. Le câble fut démantelé en 1936 alors qu'il était en parfait état [10]. En 1961, une ligne internationale sous-marine a été mise en place entre la France et l'Angleterre [11]. Le choix d'un câble de type HVDC a été préféré à une ligne AC en raison des contraintes techniques sous-marines énoncées précédemment. Cette liaison assure un transfert d'énergie entre les deux pays. Elle concerne principalement l'exportation d'électricité vers l'Angleterre. Initialement calibrée à ± 100 kV et 160 MW pour 96 km, elle atteint après rénovation, une tension de ± 270 kV et une puissance de 2000 MW. De nos jours, il existe plusieurs liaisons DC entre la France et des pays frontaliers où est assuré un échange (principalement exportation) d'énergie. Cependant leur capacité est assez faible, ces liaisons n'excèdent pas 400 km et une tension maximale de ± 320 kV [12].

- **Dans le monde**

La première ligne HVDC fut construite en Allemagne en 1882. La ligne aérienne mesurait 57 km de long et elle supportait une tension de 2 kV pour une puissance de 2.5 kW [12]. Depuis, la plus longue ligne aérienne mesure 2350 km et elle est située au Brésil (2014). La puissance transportée la plus élevée au monde est de 6400 MW sous ± 800 kV, liaison installée en Chine entre Shanghai et le barrage hydroélectrique de Xiangjiaba (2010). Les capacités des derniers câbles HVDC se rapprochent des limites techniques des lignes AC. Il existe cependant de nombreux verrous liés au transport énergétique HVDC dont la résolution permettrait d'aboutir à de grands projets internationaux plus économiques.

- **Grands projets**

La volonté d'augmenter le rendement des centrales électriques à énergie verte nécessite une délocalisation vers des zones optimisées. Cependant comme ces sites se trouvent de plus en plus éloignés des villes, les ingénieurs doivent définir des structures qui supportent des contraintes toujours plus sévères. Par exemple, le gouvernement chinois cherche à exploiter des ressources primaires organiques (charbon) ou renouvelable (éolien) se situant dans la région du Sinkiang, à plus de 2500 km des côtes à forte densité humaine. Pour cela, les industriels ABB et Siemens ont annoncé l'exploitation de stations avec une tension maximale de ± 1100 kV et une puissance de 10 GW [13]. En 2003, un autre vaste projet écologique et énergétique nommé Desertec [8] a proposé d'exploiter le potentiel naturel dans des déserts d'Afrique du Nord (thermique solaire), et sur les côtes européennes (éolien offshore). Il se base sur la construction de centrales électriques modernes à haut rendement qui seraient reliées par un immense réseau intercontinental (Figure 1). Cependant, ce projet a récemment été mis en mal car les gouvernements africains souhaitent redistribuer l'énergie produite sur leur sol prioritairement vers leur économie locale. Ainsi en Octobre 2014, à cause des coûts pharaoniques du projet, de son caractère risqué ainsi que du développement du solaire en Europe, une grande partie des actionnaires ont annoncé leur retrait du projet Desertec. Outre ces difficultés politiques, ce projet Desertec voit en parallèle une recherche dans les structures de production en électricité, dans le stockage de l'énergie et aussi dans l'amélioration du transport HVDC. Les approches techniques conditionnées par le mode de production, l'environnement maritime, les longues distances n'admettent en effet que le HVDC comme unique solution dans le transport d'énergie. Ainsi le projet InTail, dans lequel

ma thèse prend place, participe à ce développement par l'amélioration de la fiabilité des câbles électriques de type HVDC.

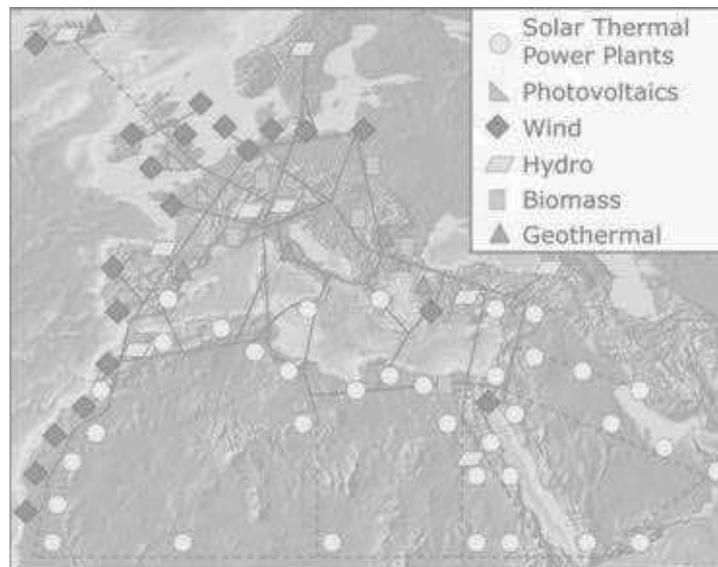


Figure 1 : Cartographie recensant les principaux sites énergétiques et le réseau électrique du projet Desertec [8].

I.2 Les câbles électriques haute tension DC

La structure et les matériaux utilisés dans la conception des câbles HVDC évolue afin de garantir de meilleures caractéristiques techniques, énergétiques, environnementales, sociétales, économiques. La recherche d'un matériau conducteur avec la plus faible résistivité électrique est essentielle mais elle est souvent limitée par les coûts de la matière première et des considérations mécaniques. Ensuite, divers types d'isolants électriques ont fait l'objet de recherche et développement. Dans le cadre d'une utilisation HVDC, ces matériaux doivent avoir une réponse parfaite au stress électrique afin d'éviter tout court-circuit au niveau du câble. Nous verrons dans un premier temps les multiples isolants utilisés dans les câbles HVDC puis nous détaillerons la structure d'un câble à isolation synthétique.

I.2.1. Evolution de l'isolation électrique dans les câbles

I.2.1.1 Isolants naturels

L'isolation des premiers câbles électriques pour la télégraphie a été réalisée à partir d'un polymère naturel : la *gutta-percha* [14]. Ce matériau est une gomme naturelle issue du latex obtenu à partir des feuilles d'arbres de l'espèce *Palaquium gutta*. En pratique, ce caoutchouc sera uniquement utilisé avec les câbles sous-marins car il est dégradé par les rayonnements ultra-violet. De plus, sa thermo-sensibilité limite son utilisation dans le transport d'énergie à de basses tensions (échauffement par effet Joule). Il a été exploité de 1851 à 1933 avec le premier câble télégraphique sous-marin, et jusqu'à la découverte d'un isolant de synthèse : le polyéthylène.

C'est dans la ville de New York, en 1880, que Thomas Edison expérimenta son premier réseau d'éclairage de lampes à incandescence [15]. Il conçut l'isolation des câbles avec des mousselines enduites d'un mélange à base d'asphalte et d'huile de lin puis il le consolida par de la paraffine et de la cire d'abeille. Cependant les pertes énergétiques à basse tension rendaient le réseau très onéreux.

I.2.1.2 Isolation papier

L'idée d'utiliser du papier imprégné d'huile en masse comme isolant électrique a été réalisée pour la première fois en 1890 par le manufacturier Ferranti [16]. Il s'agissait d'une ligne HVAC de 10 kV qui reliait la centrale électrique de Deptford à Londres. L'isolant était constitué de bandes de papier saturées en huile très visqueuse de colophane (résine de pin). Les bandes étaient enroulées de manière hélicoïdale autour de l'âme métallique [17]. Cette fabrication entraînait la création de vacuoles gazeuses dans le matériau isolant. Ces vacuoles étaient à l'origine de l'apparition de décharges partielles, menant à une détérioration et un dysfonctionnement du câble. La tension maximale autorisée par ce type de câble était inférieure à 60kV en AC.

Ensuite, afin de corriger le défaut lié aux vacuoles et ainsi atteindre des tensions plus grandes, les câblers ont opté pour une huile à faible viscosité mais soumise à une forte pression [17]. L'originalité de cette structure conçue en 1917 par Emmanuelli (Sté Pirelli) repose sur une isolation papier placée autour d'une enveloppe conductrice creuse à brins multiples (Figure 2a)). L'intérieur de l'âme était rempli d'une huile maintenue sous pression

au moyen de réservoirs placés aux extrémités du câble. Une pression comprise entre 2 et 4 bars permet de refroidir le câble et de préserver une bonne isolation électrique [18]. Ces câbles sous pression d'huile sont très utilisés dans le transport énergétique HVAC jusqu'à 150kV. Certains des câbles sont encore en activité car ils ont une excellente longévité. Cependant, leur longueur est limitée à 60 km ce qui les rend peu propices au transport sous-marin (possibilité d'extension par une utilisation de réservoirs d'huile intermédiaires). De plus, ils sont facilement inflammables et ils ont un coût de maintenance élevé. Il existe également des câbles en papier imprégné d'huile sous pression externe (15 bars) mais ils ont un usage encore plus limité (en tension, sécurité, perte électrique et coût).

De nos jours, avec une meilleure connaissance des phénomènes de décharges partielles, de la conception et des matériaux de synthèse, les réseaux électriques exploitent des câbles à huile imprégnée en masse jusqu'à 500 kV DC (Figure 2b)) [18]. Toutefois, ces câbles sont très onéreux à l'usage et ils admettent une mauvaise fiabilité en cas de fuite d'huile. En effet, l'échauffement de la structure peut provoquer un incendie susceptible de se propager le long de la ligne.

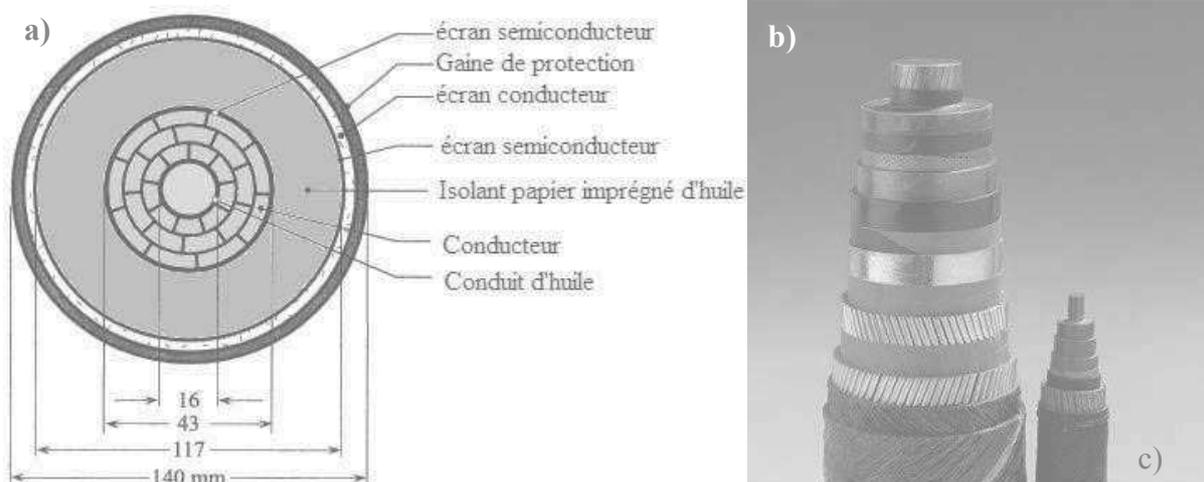


Figure 2 : (a) Schéma de la section d'un câble HV à isolation par huile sous pression interne, (b) à gauche une photographie d'un câble à huile imprégnée en masse 450 kV et à droite une photographie d'un câble 150 kV de 1954 [18].

I.2.1.3 Isolations synthétiques

La découverte et la maîtrise de la fabrication de polymères synthétiques fut une avancée majeure dans la conception de l'isolation pour les câbles électriques haute tension. En 1933, les ingénieurs anglais Eric Fawcette et Reginald Gibson obtinrent du polyéthylène basse densité (LDPE pour *Low Density PolyEthylene*) par polymérisation radicalaire. Le premier câble construit avec un polymère de synthèse fut mis au point en 1938. Bien que prometteur, la température de fusion (T_f) du LDPE mesurée à 80°C limite la capacité des câbles à 63 kV [18]. Une décennie plus tard, la découverte du polyéthylène haute densité (HDPE pour *High Density PolyEthylene*) et sa T_f de 105°C permettra d'exploiter les câbles à plus haute tension. Enfin, les polyéthylènes réticulés (XLPE pour *Cross-Linked PolyEthylene*) seront synthétisés dans les années 60. Ces derniers ont des propriétés thermomécaniques améliorées par rapport au LDPE ($T_{f(XLPE)}$ comprise entre 90 et 140°C). Aux Etats-Unis, la croissance urbaine et les préoccupations environnementales (pollution visuelle, expansion des villes, sécurité...) ont permis le développement des réseaux de distribution souterrains avec comme isolant le XLPE. Dans les années 70, à cause des contraintes techniques et de fiabilité, le courant était principalement transporté sous sa forme AC. Depuis, des progrès dans l'assemblage des câbles ont permis de réduire les contaminations responsables de leur dégradation sous l'effet du champ électrique. Ainsi, un procédé de fabrication par « triple extrusion » améliore leur durabilité. Une optimisation de la méthode de réticulation du XLPE permet aussi de réduire la quantité de contaminants et de déchets produits. Par exemple, une réticulation sous atmosphère sèche évite la formation de gouttelettes d'eau dans le XLPE. L'humidité favorise l'apparition des phénomènes d'arborescence électrique sous champ et donc de la rupture du matériau isolant. En parallèle, ces câbles composés de XLPE sont largement utilisés en HVAC car ils présentent de nombreux avantages :

- légèreté ;
- connexion, raccords du réseau plus simples à installer ;
- entretien et réparations simples ;
- pas de risque d'inflammation ;
- faibles coût de production et de maintenance.

Cependant, les câbles en XLPE comportent de nombreux défauts et ils admettent des conditions d'exploitations inférieures aux estimations théoriques. Par exemple, le XLPE ne supporte pas les inversions de polarité des stations. Nous développerons ces limites

ultérieurement. Depuis les années 1990, un câble en polyéthylène basse densité est exploité avec succès au Canada. Il supporte une tension de 500 kV DC [18].

I.2.1.4 Isolation à gaz

Une alternative à l'utilisation de l'huile dans l'isolation électrique des câbles HV est son remplacement par un gaz neutre et inerte [18]. Comme dans les systèmes à base d'huile, on retrouve également un système à pression interne ou externe avec une compression de 15 bars. Le gaz utilisé est de l'azote et présente l'avantage de ne pas être inflammable. De plus, sa conductivité thermique est plus importante que celle de l'huile ce qui assure un meilleur refroidissement. Mais en pratique, ces câbles à isolation gazeuse (GIS) sont limités à une température de fonctionnement de 65°C par rapport aux 90°C des câbles à huile. Leur coût d'exploitation est également supérieur à celui rencontré avec les câbles à huile.

I.2.2. Structure des câbles HT à isolation synthétique

I.2.2.1 Présentation

La structure d'un câble haute tension à isolation synthétique est constituée de plusieurs couches en matériau métallique ou polymère autour d'une âme conductrice (Figure 3). Les composants polymères jouent un rôle dans l'isolation et la stabilité électrique du câble. En périphérique, on retrouve des enveloppes métalliques pour le maintien mécanique et le retour de courant.

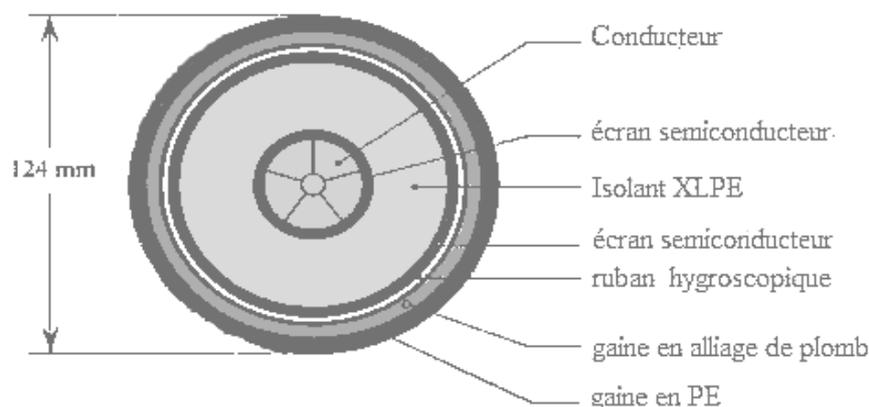


Figure 3 : Section d'un câble de puissance à isolation synthétique (XLPE) de 420 kV [18].

I.2.2.2 Le conducteur

L'âme métallique est un point essentiel dans l'ingénierie du câble haute tension. Le conducteur doit transporter la puissance de manière efficace et économique. Des études sur le dimensionnement et les propriétés électriques du matériau sont réalisées afin de minimiser les pertes énergétiques.

- **Les pertes par effet Joule :**

Le principal défaut des câbles dans le transport d'énergie haute tension est la perte par effet Joule. La puissance perdue P_J est fonction de la résistance du conducteur R_C et de l'intensité (I) du courant :

$$P_J = R_C I^2 = \frac{\rho_c L_C}{S_C} I^2. \quad (I.1)$$

Les dimensions de l'âme sont désignées par sa longueur L_c et sa section S_c . ρ_c représente la résistivité du métal, soit sa capacité à s'opposer au passage du courant. Il est ainsi possible de diminuer les pertes énergétiques en utilisant un métal avec une très faible résistivité. Hormis les matériaux supraconducteurs, qui font l'objet de technologies de câbles spécifiques [19], une des résistivités les plus faibles est celle du cuivre avec $\rho_c = 17 \times 10^{-9} \Omega.m$. Mais, l'industrie du câble tend à utiliser l'aluminium ($R_c = 28 \times 10^{-9} \Omega.m$) car son coût massique est 3 fois moindre et sa faible densité réduit le poids total du câble [17]. L'augmentation du diamètre du conducteur permet d'augmenter la puissance transportée pour un même potentiel mais elle induit des problèmes techniques avec une augmentation du poids du câble.

- **Le courant permanent admissible**

Le passage du courant dans un métal admet par son caractère résistif, une perte par effet Joule. Elle se décrit par le transfert d'une énergie électrique vers une énergie thermique. En régime permanent, il se crée alors un gradient de température entre le conducteur T_c et la surface du câble T_{surf} . Cette différence est définie par le produit entre la résistance thermique de l'isolant R_{Th} et la puissance perdue P_J :

$$T_c - T_{surf} = R_{Th} P_J. \quad (I.2)$$

Ainsi d'après l'expression I.2, la perte de puissance maximale est fixée par la stabilité thermique du polymère isolant (T_f), la température externe du câble (dépendant de la température ambiante et des échanges par convection, etc avec l'ambiante) et la résistance thermique de l'isolation R_{Th} [17]. Le principe thermodynamique et la thermo sensibilité des matériaux définissent le courant maximal comme :

$$I_{\max} = \sqrt{\frac{P_J}{R_C}} = \sqrt{\frac{T_{C,\max} - T_{surf}}{R_C R_{Th}}} . \quad (I.3)$$

I.2.2.3 L'écran semi-conducteur

Une couche polymère Semi Conductrice (SC) est placée entre le métal de l'âme ou de la gaine et le polymère isolant. Elle assure un double rôle. D'abord, les aspérités et les irrégularités de la surface du métal intensifient localement le champ électrique [18]. Le rôle de l'écran SC est d'uniformiser ce champ pour éviter ces effets de pointe (Figure 4) [20]. Ensuite, ce matériau polymère a une composition chimique proche de celles de la couche isolante. Ainsi, l'adhésion et la cohésion de l'isolant dans la structure métallique du câble sont donc améliorées.

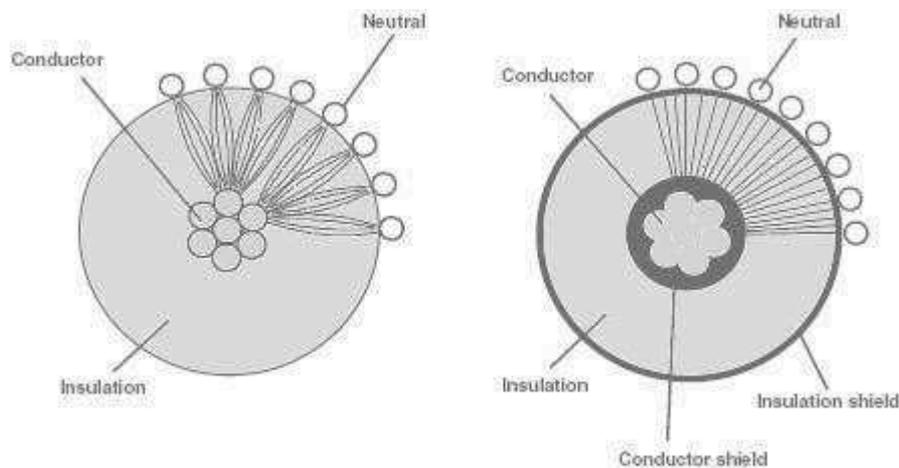


Figure 4 : Modification du champ électrique sans écran (à gauche) et avec une couche semi-conductrice (à droite) dans un câble HT [20].

Les écrans SC sont des matériaux polymères isolants chargés en additifs conducteurs. La matrice est un copolymère parent ou à base de polyéthylène. Des particules de noir de carbone sont finement dispersées dans son volume. Elles sont issues de la combustion incomplète et contrôlée d'hydrocarbures ou d'acétylène [21]. Ces particules sont plus communément appelées graphite. Afin que le matériau devienne semi-conducteur, la

concentration massique du noir de carbone doit être comprise entre 30 et 40%. L'épaisseur de la couche SC varie de 0.8 à 2 mm pour une tension maximale de 10 à 500 kV respectivement [21].

I.2.2.4 L'isolant

Avec la découverte des premiers polymères synthétiques, l'isolation des câbles HT fut améliorée ce qui a permis de fabriquer des systèmes supportant des tensions plus élevées. Leur structure est basée sur une croissance continue de chaînes macromoléculaires par la polymérisation d'un monomère d'éthylène (C_2H_4). Les premiers polyéthylènes à basse densité avaient une température de fusion inférieure à $80^\circ C$, ce qui, à cause du courant permanent admissible, limitait la quantité d'énergie transportée [17]. Aujourd'hui, le matériau préconisé dans l'isolation des câbles HVAC est un polyéthylène réticulé. Il a une meilleure résistance thermomécanique que le LDPE (la réticulation améliore sa tenue mécanique pour des températures au-delà de $70^\circ C$, permettant une utilisation jusqu'à $90^\circ C$ sous contrainte AC). Cependant, sous contrainte continue, une distorsion du champ électrique se crée dans le matériau isolant, pour diverses raisons détaillées plus loin, liées entre autres à la formation de charges d'espace. Ce non contrôle du champ peut être à l'origine d'une dégradation prématurée de l'isolant. Je vais ainsi décrire les phénomènes physiques identifiés lorsqu'un polymère est soumis à un champ électrique.

I.3 Physique des polymères

I.3.1. Propriétés du polyéthylène

I.3.1.1 Définition

Le polyéthylène est l'un des polymères les plus simples que ce soit dans sa composition chimique ou dans son procédé de synthèse. Ses chaînes macromoléculaires se présentent sous forme de zigzag défini par l'angle des liaisons C-C (Figure 5) [22]. Par la simplicité de son monomère CH_2-CH_2 , le polyéthylène ne possède pas de conformation stéréo-isomérique (cas des polymères vinyliques avec un carbone asymétrique). En fonction du taux de ramification et par conséquent, de la conformation spatiale des chaînes macromoléculaires, plusieurs classes de polyéthylène peuvent être définies. Si les chaînes

comportent 20 à 40 ramifications pour 1000 atomes de carbone, le polymère est dit de type basse densité (LDPE). Lorsque la chaîne est plus linéaire et régulière (1 à 5 ramifications pour 1000 atomes de C), on obtient un polyéthylène à haute densité (Figure 5). Ainsi la densité du matériau LDPE est inférieure à 0.935 et celle du HDPE, supérieure à 0.958. Enfin dans le cas du polyéthylène réticulé (XLPE), un procédé de réticulation par activation thermique ou chimique ou irradiation provoque la formation de liaisons covalentes carbone-carbone inter macromoléculaire (Figure 6). Les propriétés thermomécaniques, comme par exemple résistance au fluage du polymère, sont alors améliorées.

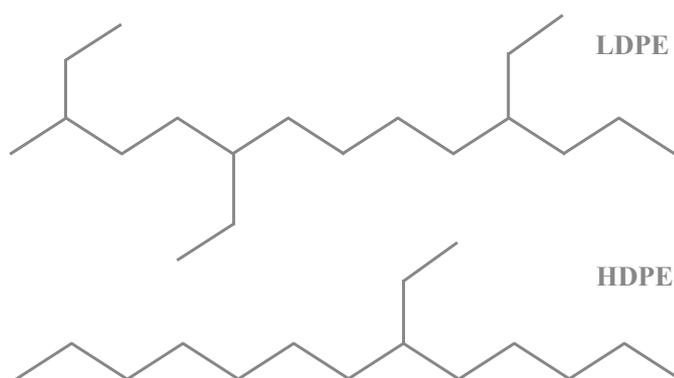


Figure 5 : Ramifications d'une chaîne macromoléculaire de LDPE et de HDPE.



Figure 6 : Différences de réticulation inter-chaîne entre les polyéthylènes linéaires (LDPE et HDPE) et réticulé (XLPE).

Les deux polymères linéaires sont définis comme des thermoplastiques. La structure tridimensionnelle interchaines n'est pas ramifiée et la cohésion est assurée par des liaisons de faible énergie telles que les forces van der Waals. Ceci implique qu'une élévation de température peut apporter suffisamment d'énergie pour donner de la mobilité aux chaînes. Le polymère passe ainsi d'un état élastique à un état liquide. Si la température est comprise entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f), les matériaux sont dans un état dit caoutchouteux avec des propriétés mécaniques viscoélastiques. Au point de fusion, le polymère passe d'un état caoutchouteux à un état liquide. Puis si la température descend en dessous de la T_g , le polymère devient un matériau vitreux. La T_g et la T_f du LDPE sont de -110°C et de $+80$ à $+120^\circ\text{C}$ respectivement.

I.3.1.2 Organisation spatiale du polyéthylène

La matière solide est caractérisée par l'agencement des atomes dans l'espace tridimensionnel. Il est possible de définir les solides selon trois classes [22]. Si les atomes représentent un motif régulier et périodique à l'infini, le solide est décrit comme un milieu cristallin. Si l'organisation des atomes est désordonnée, le matériau est alors amorphe. Dans certain cas particuliers très souvent rencontrés avec les polymères, le solide peut présenter dans son volume à la fois des zones amorphes et cristallines. Il est qualifié de semi-cristallin. Les polymères ne sont jamais 100% cristallins car les extrémités des chaînes macromoléculaires rompent la symétrie du réseau. Mais, dans le cas simple des polyéthylènes, il existe plusieurs niveaux d'organisation qui dépendent du taux de ramification, du procédé de réticulation, des variations de température et du vieillissement. Par exemple, on peut citer que le taux de cristallinité du LDPE ($d = 0.92 \text{ g/cm}^3$) est de 43% et que celui du HDPE ($d = 0.97 \text{ g/cm}^3$) est de 76% [22].

- **Cristallinité inter-chaîne :**

Si les forces de cohésion dépassent l'effet désordonnant de l'agitation thermique, les chaînes du polymère se rapprochent et s'organisent de façon à former des micelles (Figure 7a)) [22]. Une unique ou plusieurs chaînes se regroupent et s'alignent au sein d'une région amorphe. Une seconde organisation concerne un repliement donnant un alignement vertical des chaînes selon un plan cristallin. Son épaisseur mesure quelques dizaines de nanomètres et son extension peut atteindre $10 \mu\text{m}$ (Figure 7b)). Il s'établit ainsi une lamelle cristalline où les replis restent encore dans une conformation désordonnée.

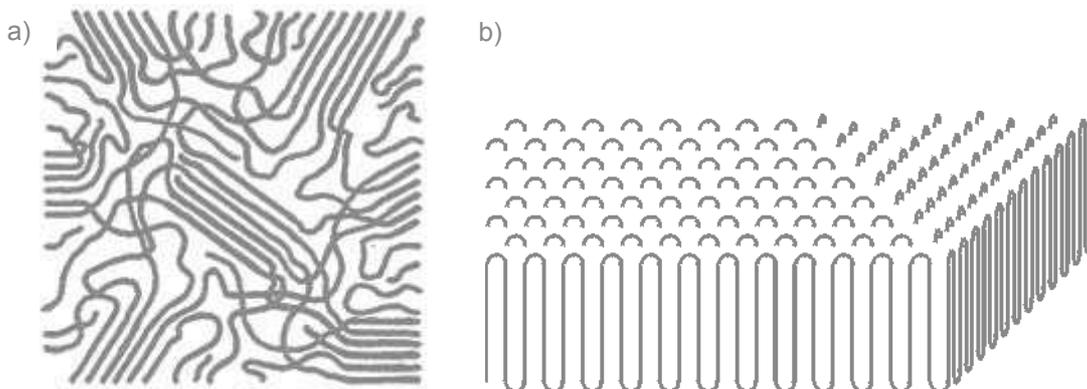


Figure 7 : Organisation cristalline des chaînes de polymère, alignement en micelles (a), repliement en plan cristallin (b).

- **Structures super moléculaires :**

Au cours du processus de cristallisation, les cristallites adoptent une conformation spatiale particulière : les sphérolites. Ces super structures sont de forme plus ou moins sphérique et elles sont constituées de lamelles cristallines orientées radialement [23]. Leur croissance s'initie par la nucléation d'un germe constitué d'un empilement de cristallites (Figure 8). Ensuite, l'insertion de la phase amorphe entre les lamelles entraîne un enfermement de la structure jusqu'à l'obtention d'une sphère symétrique. Les sphérolites peuvent atteindre un diamètre de plusieurs dizaines de μm . Au niveau des propriétés, leur présence contribue à l'augmentation de la rigidité du matériau, soit à l'augmentation de sa sensibilité à la rupture mécanique. La microscopie optique par lumière polarisée permet de visualiser les sphérolites (Figure 8). Il est possible de jouer sur leur taille et leur densité en modifiant la vitesse de refroidissement du polymère lors de la cristallisation ou en ajoutant des agents de nucléation.

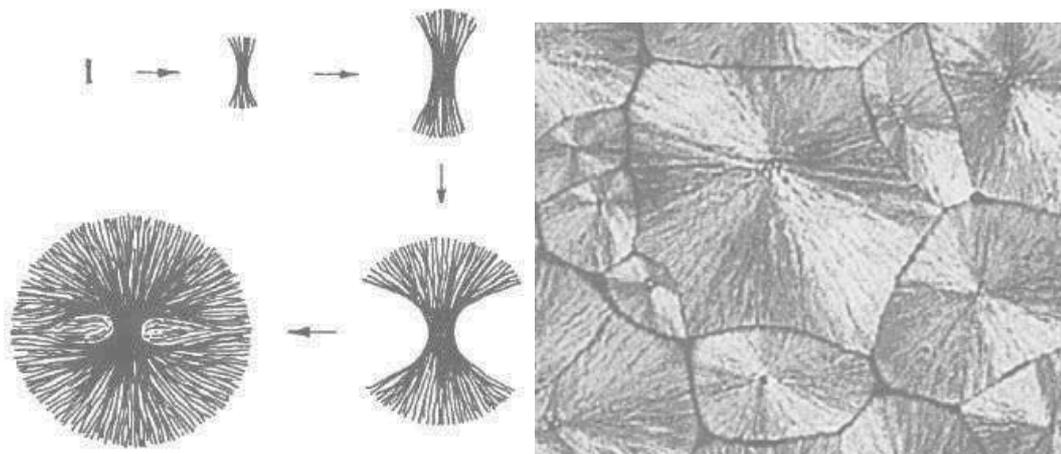


Figure 8 : Schéma de la croissance d'un sphérolite à base de chaînes de polymère (gauche), image en microscopie optique avec lumière polarisée des sphérolites d'un polymère (droite) [24].

I.3.1.3 Dérivés et additifs

Les plasturgistes utilisent toujours des molécules organiques dans la formulation des polymères. Elles jouent un rôle soit dans la synthèse du polymère, soit dans la durabilité du matériau face aux agressions externes, soit dans son apparence. On peut citer des agents de réticulation, des antioxydants, des colorants. Une étude détaillée des différents additifs ne sera pas réalisée car, par la suite, les recherches expérimentales seront menées sur un polyéthylène

pur dépourvu d'additifs. En effet, la présence de molécules organiques polaires dans la structure d'un polyéthylène modifie son taux de cristallinité et son organisation cristalline [23, 25]. Elles ont également un fort impact sur la réponse au stress électrique et la création de charge d'espace interne sous fort champ électrique en courant continu. Par exemple, la réticulation du XLPE par voie chimique introduit des sous-produits organiques dans la matrice polymère. Sous l'effet du champ électrique, ils peuvent s'ioniser et créer des charges internes [26]. La tendance et la stratégie majeure dans le développement d'isolants pour liaisons HVDC est de réduire la concentration en sous-produits, soit en les éliminant soit en mettant en œuvre une chimie de réticulation limitant leur formation.

I.3.1.4 Théorie des bandes d'énergie des polymères et nature des pièges

Les matériaux isolants ont comme particularité d'avoir une très faible conductivité. Mais sous fort champ électrique, le passage du courant est souvent permis à cause des défauts structuraux ou de la présence d'impuretés. Le caractère conducteur ou isolant d'un solide répond aux règles de la théorie des bandes et les niveaux de Fermi de la matière [27]. Dans un solide, l'ionisation d'une molécule impacte sur la stabilité électronique des molécules voisines. Cette perturbation peut ainsi diminuer l'énergie nécessaire pour libérer un porteur de charge. La représentation en niveaux d'énergie est issue de la théorie des bandes dans les semi-conducteurs (Figure 9). Dans un solide, les niveaux d'énergie accessibles pour les électrons sont discrets, i.e. ces niveaux d'énergie forment des bandes, séparées par des intervalles sans niveaux accessibles, ou bande interdite: on parle de diagramme de bande d'énergie. La répartition et la hauteur des niveaux définissent si un solide est conducteur ou semi-conducteur ou isolant. Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie se distinguent: la bande de valence, totalement remplie, et la bande de conduction, vide. Pour une température finie, le peuplement de la bande de conduction, par activation thermique, autorise le transport d'électrons délocalisés. Le potentiel énergétique nécessaire au passage d'une bande à l'autre s'appelle le « gap ». La classification électrique des matériaux décrit que les bandes principales des conducteurs se superposent partiellement: ils ne possèdent donc pas de gap. Quant aux semi-conducteurs, leur gap de l'ordre de 1 à 2 eV est suffisamment faible pour assurer un peuplement de la bande de conduction. Enfin, un matériau isolant possède un grand gap, de 5eV ou plus [22].

Si on prend en compte la répartition des niveaux d'énergie du polyéthylène, on mesure son gap entre la bande de valence et la bande de conduction à 9 eV (Figure 9). En théorie, le

polymère devrait donc être un excellent isolant avec une probabilité d'occupation de la bande de conduction extrêmement faible. Toutefois, du fait de son caractère semi-cristallin, partiellement désordonné, il advient que la bande de conduction n'est pas parfaitement délimitée et que des états sont disponibles dans la bande interdite. Ces sites peuvent permettre le transport de charges par saut. Les porteurs de charge occupant cette zone ne sont ni libres ni entièrement liés. Ils sont localisés mais ils ont une mobilité réduite. Ces pièges sont situés à ≈ 0.15 eV de la bordure des bandes [28]. Le transport de charge peut exister par sauts entre ces états. De plus, la présence de défauts chimiques, résidus et additifs introduit elle aussi des états localisés dans la bande interdite. Ils occupent des niveaux plus profonds au-delà de 1 eV des bandes [29]. Du fait de leur position dans la bande interdite, ces pièges chimiques sont susceptibles d'immobiliser des porteurs pendant une longue période. Sous un champ électrique DC, cela peut augmenter la conductivité de l'isolant en favorisant le transport des charges.

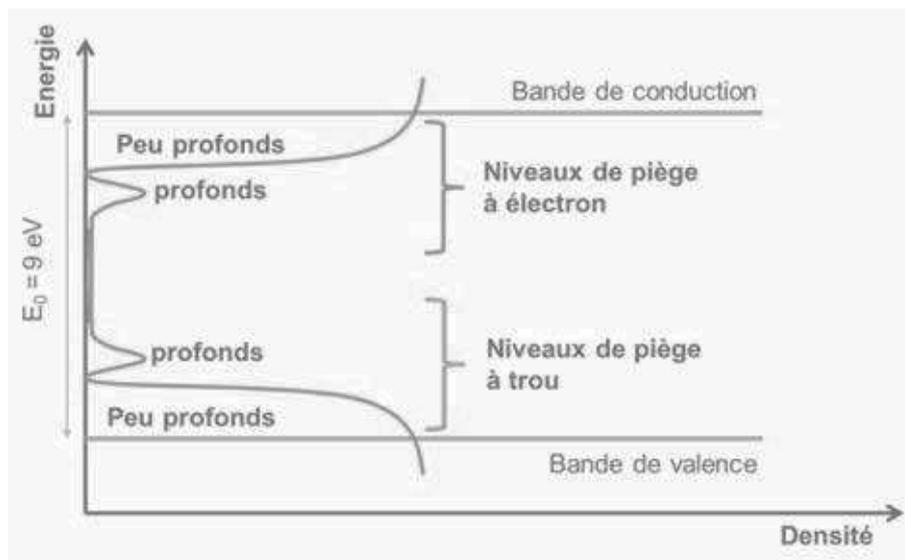


Figure 9 : Diagramme des bandes et répartition des niveaux d'énergie dans le polyéthylène.

I.3.2. Origine de la charge d'espace dans les isolants polymères

Sous contrainte AC, le champ électrique suit une distribution capacitive déterminée par la permittivité de l'isolant ou de l'association d'isolants. Au contraire, le champ électrique sous contrainte DC est contrôlé par la résistivité de l'isolant. Or, la résistivité des polymères dépend fortement de la température, et dans une moindre mesure du champ (effets non linéaires). En présence d'un gradient thermique, le champ électrique est redistribué et tend à être reporté vers les régions les plus froides [30]. Ces matériaux sont définis comme de bons

isolants électriques, mais aussi thermiques. Ainsi, lors de leur utilisation dans le transport d'énergie HVDC, les pertes par effet Joule dans le conducteur amènent à un échauffement du câble et à un gradient thermique selon le rayon, et, d'autre part, le champ est dépendant du rayon en raison de la géométrie divergente. La conductivité qui est une grandeur dépendante de ces deux paramètres, champ et température, est à l'origine de la redistribution du champ et de la formation d'une charge d'espace associée à cette redistribution [31].

I.3.2.1 La charge d'espace

La charge d'espace caractérise la non-neutralité électrique dans une région d'un milieu, dense (liquide ou solide) ou gazeux. L'accumulation de charges dans un solide peut conduire à ou provenir d'une conductivité électrique non uniforme. La non-homogénéité de la conductivité implique que le champ ne réponde pas à une distribution Laplacienne par la présence de charges dans l'isolant [32]. Plusieurs phénomènes sont à l'origine de la formation de charges d'espace dans le polymère. Outre les charges accumulées sous l'effet du gradient de conductivité, la quantité et la distribution des charges d'espace sont régies par les mécanismes de génération, de transport et de piégeage de charges. Dans le plus simple des cas, la conductivité s'exprime par l'équation (I.4) où interviennent la densité n et la mobilité μ des espèces chargées :

$$\sigma = e n \mu . \quad (\text{I.4})$$

Comme la montre la Figure 10, les charges peuvent être générées sous contrainte DC par différents mécanismes, allant de l'injection aux électrodes, aux phénomènes d'ionisation ou à la présence de résidus ioniques. L'équilibre entre génération et déplacement des charges n'étant pas toujours respecté, il se produit une non-homogénéité de la distribution de charges soit la formation de charge d'espace. Les principaux phénomènes de génération de charge d'espace sont présentés dans ce qui suit :

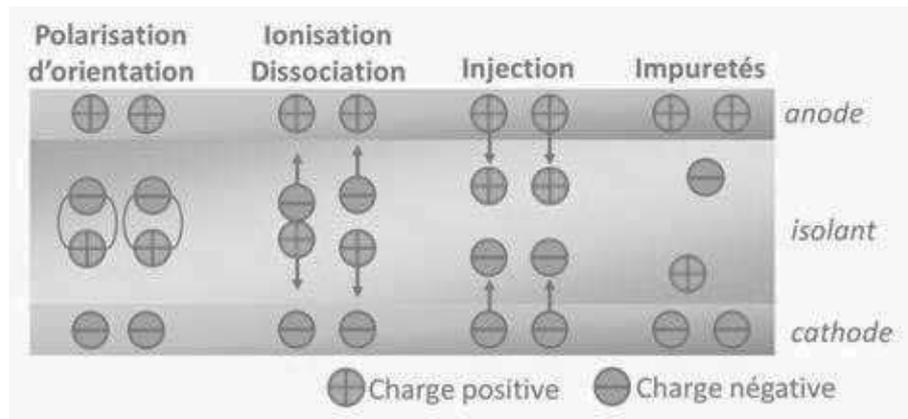


Figure 10 : Schéma descriptif des différentes origines de la charge d'espace.

I.3.2.2 Injection de charges aux électrodes

L'injection de charges aux électrodes se manifeste par un transfert d'électrons ou de trous (correspondant à des lacunes d'électrons dans la bande de valence) de l'électrode au polymère. Avec le polyéthylène pur, ce phénomène apparaît typiquement à des niveaux de champ électrique supérieurs à 10 kV/mm sous contrainte DC [33]. Les charges injectées possèdent la même polarité que le potentiel de l'électrode adjacente. Si les conditions sont réunies (épaisseur, quantité de porteurs, tension appliquée), les charges injectées sont piégées dans le polymère, près de l'électrode ou elles sont générées. L'injection conduit ainsi à la formation d'homocharges dans l'isolant. Cependant, si les charges migrent et traversent le matériau isolant, elles se retrouvent alors localisées à proximité de l'électrode de polarité opposée. Dans ce cas, on a la formation d'hétérocharges. L'isolant subit alors une augmentation du champ à l'interface et une diminution du champ dans le volume. La quantité de charges injectées dépend de la nature de l'électrode (dimension, matière, rugosité), des défauts à l'interface (contact, vacuoles, pollution de surface), et du champ électrique [34-36].

L'injection de charges est déterminée par le champ électrique local. Dans les matériaux isolants, le mécanisme d'injection est généralement décrit par l'émission Schottky. Son principe repose sur une hauteur de barrière énergétique que doit franchir la charge. Elle dépend du niveau de Fermi du métal et de la bande interdite du polymère.

L'application d'un champ électrique de l'ordre de la dizaine de kV/mm à travers une structure métal-isolant-métal permet aux électrons de passer du métal à l'isolant. L'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel ϕ_m est alors abaissée sous l'effet du champ E (Figure 11) [37, 38]. L'application d'un champ électrique à travers la structure électrode/isolant diminue d'une valeur $\Delta\phi$ la hauteur de la barrière jusqu'à une hauteur ϕ . Elle

favorise le passage des électrons du métal vers l'isolant. La hauteur de barrière sous champ est donc donné par :

$$\phi = \phi_m - \Delta\phi. \quad (\text{I.5})$$

Par ailleurs, le potentiel auquel est soumis un électron qui entre dans un isolant est décrit selon le potentiel ϕ_{ext} dû au champ extérieur et au potentiel ϕ_i dû à la charge image tel que :

$$\Delta\phi(z) = \phi_i(z) + \phi_{ext}(z) \quad (\text{I.6})$$

$$\text{soit } \phi(z) = -e^2 / (16\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 z) - e F z. \quad (\text{I.7})$$

On montre que la barrière de potentiel à franchir (pour laquelle $\Delta\phi(z)$ est minimum), Figure 11, s'exprime par :

$$\Delta\phi = \left(\frac{e}{2}\right) \left(\frac{e E}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)^{1/2}. \quad (\text{I.8})$$

On définit ainsi la constante de Schottky, β_S , d'après l'équation I.8 par:

$$\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r}}. \quad (\text{I.9})$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative et e étant la charge électrique élémentaire.

Ainsi d'après l'équation (I.8), la probabilité de franchissement de la barrière augmente avec l'intensification du champ E. Par exemple, lorsque le polyéthylène est soumis à un champ de 100 kV/mm, la hauteur de barrière ϕ est théoriquement diminuée de $\Delta\phi = 0.21\text{eV}$:

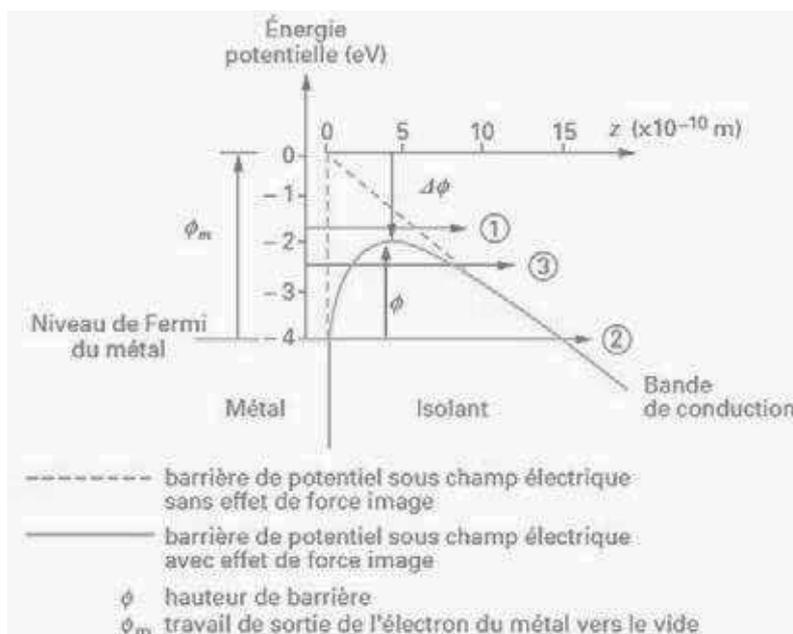


Figure 11 : Mécanismes d'injection électronique idéalisés à l'interface isolant-conducteur [38].

Dans les principes théoriques décrivant l'injection de charges du conducteur à l'isolant, on distingue trois mécanismes différents [38], cf Figure 11. Avec le premier mécanisme ① représentant l'effet Schottky, l'énergie de l'électron lui permet de passer au-dessus de la barrière déterminée par l'activation thermique. Elle n'intervient que pour des champs supérieurs à 10 kV/mm. Dans le second mécanisme ② nommé effet Fowler-Nordheim, l'électron passe à travers la barrière de potentiel par effet tunnel. Cette capacité est limitée par la largeur de barrière. Il existe aussi un mécanisme d'injection combinant l'effet Schottky et Fowler-Nordheim ③. L'électron subit d'abord une activation thermique jusqu'à un certain niveau d'énergie inférieur au sommet de la barrière. Puis la charge est injectée dans l'isolant par effet tunnel. Ce troisième mécanisme correspond à une injection par effet tunnel assistée thermiquement.

L'effet tunnel devient possible lorsque la longueur d'onde associée à l'électron n'est pas beaucoup plus petite que la largeur de la barrière d'énergie à traverser (de l'ordre du nanomètre dans la Figure 11). Ce mécanisme d'injection est effectif pour des champs au-delà de 100 kV/mm, régime dans lequel le courant d'injection augmente fortement [37, 38].

La nature de ces phénomènes d'injection dans les polymères est très difficile à mettre en évidence. Les épaisseurs variables du matériau de quelques micromètres à plusieurs centimètres conduisent à des limitations de courant à cause des mécanismes de transport en volume de l'isolant. Les phénomènes d'injection sont alors masqués par le transport des

charges. Ensuite, lors des analyses expérimentales, la qualité des surfaces aux électrodes est difficilement contrôlable et souvent imparfaite (rugosité, oxydation, orientation cristalline). Au niveau des irrégularités topologiques, il peut se créer des concentrations locales du champ électrique par effet de pointe. Il en résulte une répartition non-homogène de l'injection. En supplément, l'aspect idéal des phénomènes d'injection peut également être altéré par la qualité du contact électrode-isolant. Des aspérités peuvent piéger des molécules gazeuses ou aqueuses à l'interface perturbant les phénomènes d'injection. D'une façon générale, l'injection des charges apparaît en pratique, à des niveaux de champ inférieurs aux estimations théoriques. Des mesures sur des films de polyéthylène en contact avec une électrode plane ont montré une injection de charge permise pour un champ égal à 3 kV/mm [39].

Enfin, par les mêmes principes d'injection, des porteurs de charges ioniques peuvent être générés à partir des électrodes. Des impuretés ionisables vont diffuser de l'électrode à l'isolant. Il est également possible d'hydrolyser les molécules d'eau adsorbées sur les surfaces. Les espèces ioniques peuvent ensuite migrer dans les régions de faible densité de l'isolant créant ainsi une distorsion de champ interne.

I.3.2.3 La polarisation

La polarisation électrique existe lorsque des molécules présentes dans le polymère possèdent un moment dipolaire. Ce sont souvent des molécules organiques comportant au moins une liaison hétéro-atomique. Elles trouvent leur origine dans les réactifs ou les sous-produits de la réticulation du polymère. En soumettant le matériau à un champ électrique, les dipôles s'orientent préférentiellement dans une direction. D'un point de vue macroscopique, la capacité d'alignement des dipôles définit la polarisabilité du matériau. Elle se distingue par une polarisation d'orientation des dipôles dans la structure ou par un déplacement des molécules polarisables vers les électrodes. La polarisation est normalement proportionnelle au champ électrique appliqué.

I.3.2.4 La génération d'ions

La création d'une conduction ionique peut avoir une origine interne ou externe au polymère. La conduction de type extrinsèque est la plus fréquente. Son origine est liée à la présence de molécules étrangères (eau, additifs, réactifs, produits...) insérées dans sa

structure. Par activation thermique, une molécule AB peut subir une ionisation dissociative qui va conduire à la création de deux entités A^+ et B^- . A l'équilibre thermodynamique, la constante de dissociation de la molécule peut s'écrire [40] :

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{\epsilon_r k_B T}\right). \quad (I.10)$$

La quantité d'ions formés est proportionnelle à la concentration en molécules étrangères AB, à la température T et à la permittivité relative du polymère ϵ_r . Le taux d'ionisation dissociative K_d augmente si l'énergie d'activation E_d relative à la dissociation diminue. K_{d0} est la constante de dissociation de la « paire d'ion AB fictive » sans l'influence des charges. k_B est la constante de Boltzmann. Sa valeur est liée à l'entropie et à l'état d'équilibre des systèmes à l'échelle microscopique, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

La création de porteurs de charge internes est liée à la rupture de groupements vinyliques ou d'une chaîne macromoléculaire. Le polyéthylène ne comporte pas de liaison hétérogène et sa structure possède une grande stabilité par ses liaisons C-C. Dans l'étude du polyéthylène, le phénomène de génération d'ions intrinsèques n'est pas reporté.

I.3.2.5 Influence de l'humidité sur la formation de charge d'espace

Il existe de nombreux paramètres externes qui peuvent favoriser ou défavoriser la formation de charge d'espace dans l'isolant. On peut citer la qualité du contact électrode-isolant [41], la nature de l'électrode [42], le vieillissement des matériaux [43, 44], la température [45], etc. Notre étude expérimentale a été développée dans le but de contrôler ces facteurs. En effet, les expériences seront réalisées sur des échantillons non vieillis, à température contrôlée, avec le même procédé de fabrication et le même dispositif de mesure. Cependant, il est nécessaire de décrire l'influence de l'humidité présente à la surface de l'échantillon et dans son volume sur la formation de charge d'espace. Nous verrons dans le chapitre II que le procédé de dépôt par plasma nécessite un conditionnement à très basse pression ($p = 0.06 \text{ Pa}$) pendant 12 heures. Ces conditions de vide favorisent l'évaporation des molécules volatiles et aqueuses adsorbées à la surface du film. Si on se réfère à de nombreux articles tels [46-48], la quantité d'eau absorbée par le polymère sur plusieurs jours est de quelques millièmes en masse. Cette faible quantité d'eau a pourtant une grande influence sur les phénomènes de charge d'espace puisque la densité de charges mesurée peut doubler entre

un échantillon sec et humide. Dans certaines conditions, on observe la formation d'hétérocharges issues d'une dissociation ionique. Les molécules d'eau introduisent des états localisés dans la bande interdite du polymère. D'après la littérature [46-48], plus la concentration en eau est grande, plus il y aura de dissociation ionique sous l'effet du champ électrique et donc plus nombreux seront les porteurs de charges. La présence d'eau favorise la formation de charges d'espace. Dans notre étude, nous nous affranchirons de l'impact difficilement contrôlable de l'humidité liée aux conditions ambiantes par un conditionnement sous vide systématique.

I.3.3. Transport de charges

I.3.3.1 Les régimes de conduction

Si on considère un matériau homogène (permittivité et conduction constantes), de géométrie plane, son régime de transport de charge est de type ohmique quand la densité de charge d'espace est nulle. Le champ est alors uniforme dans le volume d et la densité de courant j reste proportionnelle au champ appliqué V_{app} :

$$j = \sigma \frac{V_{app}}{d}. \quad (I.11)$$

Sachant que la conductivité dépend de la densité des porteurs et de la mobilité des charges (I.4), lorsque le régime ohmique est dit de premier ordre, les charges mobiles sont alors compensées par des charges de signe opposé. La densité de charge nette se retrouve alors égale à zéro.

Par ailleurs, la génération de charges ou d'espèces ioniques dans un matériau isolant amène à une augmentation de la densité de courant. Le régime de conduction se repositionne dans un niveau d'ordre plus élevé, il n'est plus ohmique. Dans ces conditions et en fonction de la nature des porteurs de charge, les mécanismes de conduction d'un polymère isolant sont classés selon deux catégories : le transport électronique et le transport ionique.

I.3.3.2 Transport électronique

Les pièges présents initialement dans la structure du polyéthylène sont vecteurs du transport électronique. Il existe différents modèles pour décrire les mécanismes de conduction qui sont dépendant du champ appliqué, de la température, de la nature et de la densité de pièges présents dans le matériau. On peut citer comme modèles les plus fréquemment utilisés : le mécanisme de *Poole-Frenkel*, le mécanisme de conduction par saut (*hopping*) et la conduction limitée par la charge d'espace (SCLC pour *Space Charge Limited Current*).

- **Mécanisme de conduction Poole-Frenkel**

Ce mécanisme s'apparente fortement à l'effet Schottky. Il décrit le déplacement de pièges en pièges des porteurs situés dans la bande de conduction [49]. Un porteur de charge peut être piégé dans un puit de potentiel de profondeur ϕ_0 . Lorsqu'il reçoit une énergie thermique $k_B T$ suffisante, son déplacement vers un nouveau piège est alors facilité. L'intensité du champ électrique E réduit la hauteur de barrière selon :

$$\Delta\phi = \phi - \phi_0 = \beta_{PF} E^{1/2}, \quad (\text{I.12})$$

où β_{PF} , la constante de *Poole-Frenkel*, se définit par :

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}}, \quad (\text{I.13})$$

et la conductivité s'exprime ainsi en fonction champ appliqué :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{\phi_0 - \beta_{PF} E^{1/2}}{k_B T}\right]. \quad (\text{I.14})$$

La constante de *Poole-Frenkel* peut être représentée en traçant le $\log(\sigma)$ en fonction de $E^{1/2}$. Elle est égale à la pente de la droite. L'évolution de la conductivité avec ce mécanisme dépend du champ électrique et de la température. Cependant par rapport à l'effet Schottky, l'abaissement de la barrière d'énergie est ici supérieur d'un facteur 2 (I.13, 14).

- **Conduction par saut (*hopping*)**

Le modèle du transport par saut a été développé à la base pour décrire le mécanisme de conduction ionique cristallin. Il a ensuite été adapté aux phénomènes de transport

électronique dans des matériaux amorphes et des polymères. Le principe du déplacement par saut ressemble à l'injection de charges par l'effet *Fowler-Nordheim*. En effet, la charge se trouvant dans un piège ① d'énergie ϕ_{a1} est excitée par activation thermique jusqu'à un niveau d'énergie ϕ_2 (Figure 12). Elle passe ensuite par effet tunnel à travers la barrière ϕ_b vers un nouveau piège ② sans perte d'énergie. Enfin, la charge se désexcite vers un nouveau puit de potentiel ϕ_{a2} [50].

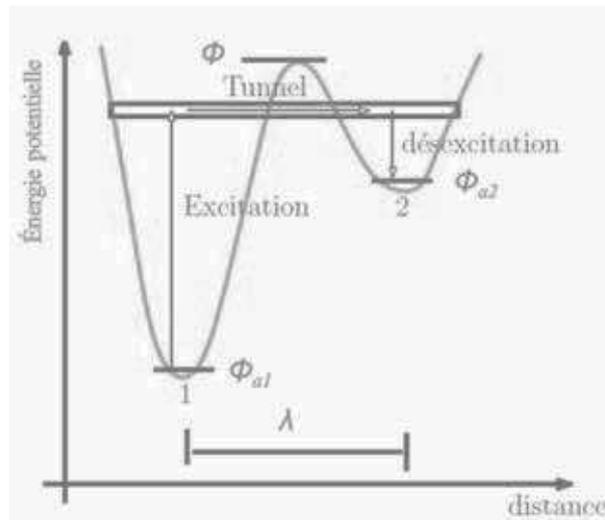


Figure 12 : Diagramme d'énergie potentielle décrivant le mécanisme de transport électronique par effet « hopping ».

La probabilité de transfert de porteurs d'un site ① vers un site ② est définie selon deux composantes [39]:

- Une composante thermique dépendante des niveaux d'énergie d'activation ϕ_a des états ϕ_{a1} et ϕ_{a2} :
- Une composante tunnel dépendante de la distance de *hopping* λ séparant les deux puits de potentiel, de la largeur de barrière à franchir ainsi que de l'énergie du porteur.

Si on suppose les puits de même profondeur, on obtient :

$$j = j_0 \exp\left(\frac{-\phi_a}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{e \lambda E}{2k_B T}\right). \quad (\text{I.15})$$

L'application d'un champ électrique local E provoque un abaissement des niveaux d'énergie d'activation ce qui augmente la probabilité de transfert par effet « hopping ». Dans

des études modélisant la conduction par saut, les valeurs de la distance de *hopping* λ varient de quelques dixièmes de nm à plusieurs nanomètres.

- **Régime de courants limités par la charge d'espace (SCLC)**

Le processus de conduction rentre dans un régime SCLC quand la densité de charges injectées devient plus grande que la densité de charges intrinsèques. Cette fois, la relation courant-tension dépend de la distribution énergétique et de la densité des pièges présents dans le polymère. L'expression de la relation varie en fonction des différents niveaux de pièges. Si on émet les hypothèses où l'isolant possède un seul niveau de piège, où le transport est unipolaire et où le contact est ohmique aux électrodes (champ nul sur l'électrode), la densité de courant s'exprime suivant :

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \theta \mu \frac{E^2}{d^3}. \quad (\text{I.16})$$

où θ représente le rapport entre la densité d'électrons libres et d'électrons piégés, E est la tension appliquée, d est l'épaisseur de l'isolant, ε la permittivité du vide et μ la perméabilité du matériau. La variation de la conduction en fonction de la tension (ou du champ) et les niveaux de piègeage sont représentés dans la Figure 13 [40]:

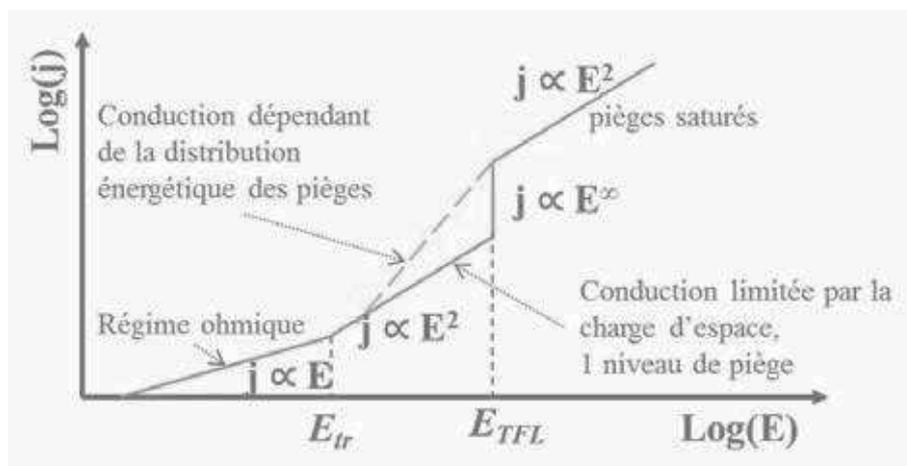


Figure 13 : Diagramme courant-champ d'un isolant possédant un niveau de piègeage discret.

-Si la tension est inférieure à la tension de transition E_{tr} (tension à laquelle le matériau développe une conductivité non linéaire), le courant est proportionnel à la tension. La pente

du rapport des logarithmes courant/tension est alors mesurée à 1. Ce premier ordre est caractéristique d'un régime de conduction ohmique.

-Si $\theta \ll 1$ soit $E_{tr} < E < E_{TFL}$, la plupart des charges sont localisées et s'accumulent au niveau des pièges. Ainsi seule la fraction θ de la densité totale d'électrons participe à la conduction. La pente $\log(j)/\log(E)$ dépend de la distribution énergétique des pièges. Dans le cas où l'isolant possède un seul niveau de piège, sa densité de courant évolue de façon quadratique avec la tension. La densité de courant est proportionnelle au carré de la tension appliquée. Dans des cas plus réalistes, appropriés aux polymères, les niveaux de piège suivent une distribution continue en énergie. La pente de la caractéristique courant-tension en échelle log-log varie de 2 à 4.

-Dans la condition particulière où la totalité des pièges est occupée, on définit la tension comme une tension E_{TFL} « Trap Filled Limit » - ou limite de remplissage des pièges. Le matériau est alors considéré comme idéal et exempt de pièges car aucun piège n'est disponible pour les porteurs mobiles. Il existe un saut de courant lié à cet état transitoire conduisant à un changement du comportement électrique du matériau.

-Si $E > E_{TFL}$, lorsque tous les pièges présents dans le matériau sont occupés par une charge, on obtient une saturation des pièges et par conséquent, la densité de courant évolue à nouveau de façon quadratique avec la tension.

I.3.3.3 Transport ionique

A l'origine, la théorie liée au transport ionique a été développée pour décrire le mouvement des ions positifs ou négatifs dans un solide. Dans un réseau cristallin, les ions libres sont situés dans des sites vacants ou lacunes que l'on peut qualifier de puits énergétiques à potentiel périodique. Ces entités chargées ont la possibilité de s'en échapper et de se déplacer par activation thermique. Cette théorie est également applicable aux matériaux polymères.

Les ions intercalés dans une matrice polymérique isolante sont en interaction électrique avec leur environnement immédiat. Le caractère polarisant provoqué par leur charge modifie la conformation électrique de leur voisinage atomique [50]. Cette composante de polarisation P a pour effet de stabiliser et de piéger l'ion dans son site énergétique 1 (Figure 14). L'ion est ancré dans un puit de potentiel. Afin de se déplacer, il doit effectuer une série de sauts (par activation thermique) au-dessus de la barrière de potentiel. Son déplacement vers un nouveau site 2 modifie à nouveau la stabilité électronique de son

voisinage. Avec son caractère polaire, il se crée un autre puit de potentiel par auto piégeage. Cependant, le franchissement d'une barrière de potentiel par sauts est facilité avec l'application d'un champ électrique externe. L'apport énergétique vient abaisser la hauteur de la barrière ce qui va plus fréquemment permettre le déplacement des ions. Les anions et les cations vont ainsi se déplacer vers l'électrode de signe opposé.

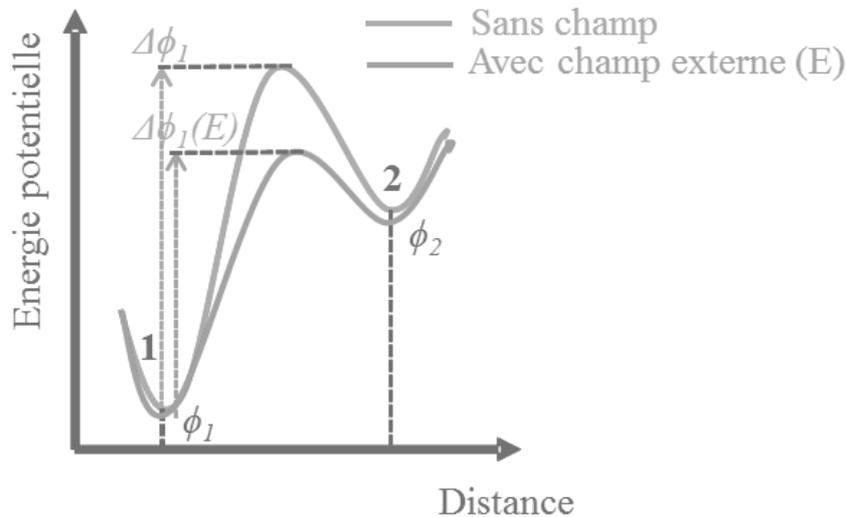


Figure 14 : Diagramme d'énergie potentiel sans et avec un champ électrique externe. Importance du mécanisme de conduction ionique.

I.3.3.4 Limites des modèles de transport de charge

Ces modèles de transport de charge s'ancrent assez facilement dans les phénomènes observés à condition que les matériaux soient parfaits et idéaux. Cependant, la théorie SCLC qui a été formulée pour expliquer le comportement non linéaire du courant en fonction de la tension appliquée, reste très complexe à identifier et à analyser dans le cas des isolants polymères. En effet, lors d'une injection bipolaire aux interfaces (électrons à la cathode, trous à l'anode), les charges de nature différente sont piégées et transportées dans l'isolant et elles peuvent générer des phénomènes de recombinaison de charge dans le volume [51]. De plus, les hypothèses évoquées sont simplificatrices et mènent à une accumulation d'approximations. En effet, la distribution spatiale des pièges dans un polymère n'est pas uniforme. Par ailleurs, la formation de charge d'espace de type homo ou hétérocharge peut avoir de grandes conséquences sur la structure et la fonctionnalité du polymère isolant.

I.3.4. Conséquences de la charge d'espace

I.3.4.1 Les distributions de la charge d'espace et du champ électrique dans l'épaisseur d'un matériau isolant

La distribution des charges et le potentiel électrique définissent le champ interne d'un matériau. La Figure 15 décrit simplement l'effet d'un champ électrique sur un film isolant parfait d'épaisseur d et en supposant les charges immobiles et le modèle unidimensionnel selon la direction z [38].

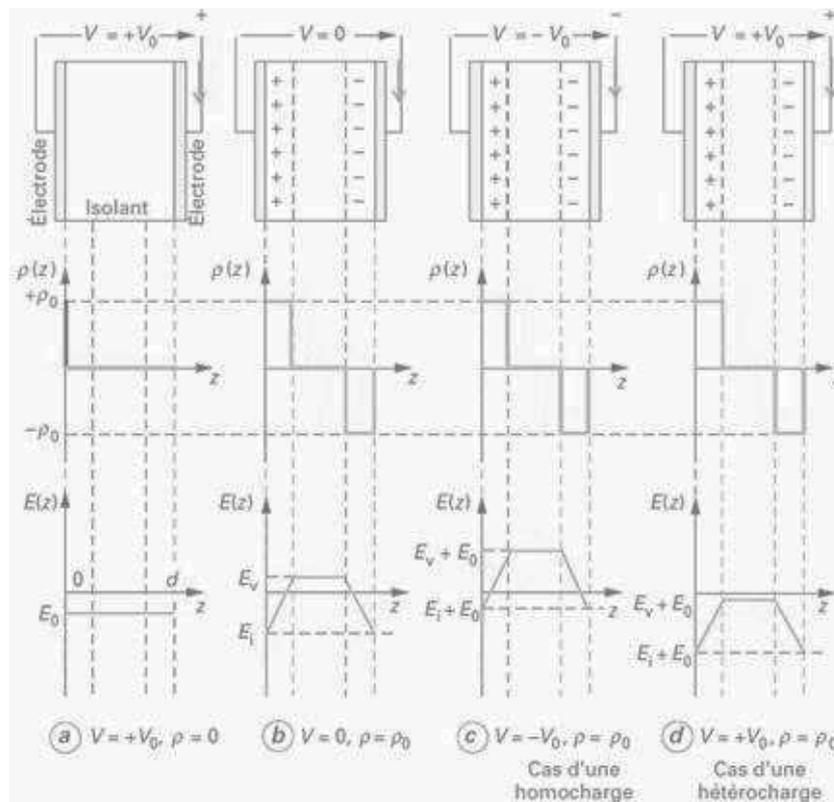


Figure 15 : Représentation de la distribution des charges d'espace et du champ électrique associé [38].

Le cas (a) correspond à un isolant parfait où aucune charge d'espace n'a été injectée sous l'effet d'un potentiel électrique V_0 . Le champ reste constant en tout point et il a pour valeur $E_0 = V_0/d$.

Dans les autres modèles, les charges sont initialement localisées près des interfaces de l'isolant. Elles ont la même profondeur d'implantation z , de signe opposé et de densité égale ρ_0 . Si aucun potentiel n'est appliqué (b), le champ propre de la charge d'espace est défini par l'équation de Poisson (I.17). Il dépend de la permittivité de l'isolant et varie avec la densité de

charge ρ_z . L'aire sous la courbe correspondant à la distribution du champ est nulle: elle correspond à la différence de potentiel entre les électrodes.

$$\operatorname{div}(E_z) = \frac{\rho_z}{\varepsilon}. \quad (\text{I.17})$$

Si on applique un potentiel de polarité négative $-V$ de telle sorte qu'il ne perturbe pas la distribution des charges définies en (b) (cathode adjacente à la région de charge d'espace négative), l'agencement des charges est décrit sous forme d'homocharges (c). Le principe de superposition considère que le champ en tout point résulte de l'addition du champ généré par les charges internes E_i et E_v et du champ E_0 , dû au potentiel appliqué. Le champ appliqué (c) a sa polarité inversée par rapport au cas (a), sa valeur est ainsi de signe contraire : $E_{0(a)} = -E_{0(c)}$. On constate que la présence d'homocharge diminue le champ à l'interface et augmente le champ volumique. Cette situation est typique de phénomènes d'injection aux interfaces.

Si on applique un potentiel de polarité positive V de telle sorte qu'il ne perturbe pas la distribution des charges définies en (b) (anode adjacente à la région de charge d'espace négative), l'agencement des charges est en hétérocharges (d). Sur le même principe de superposition, la présence d'hétérocharges conduit à une augmentation du champ à l'interface et une diminution du champ volumique. On retrouve cette configuration lorsque les charges internes ont migré sous l'effet du champ électrique vers les électrodes de polarité opposée.

La répartition interne des charges d'espace dans un matériau isolant perturbe la distribution du champ tout autant que l'application d'un potentiel électrique de polarité positive ou négative.

I.3.4.2 Rupture électrique à court terme

En pratique, l'isolation d'un système électrique est conçue pour pouvoir supporter une certaine valeur de champ. Cependant au-dessus du seuil de rigidité diélectrique du matériau, des déséquilibres d'ordre thermique ou mécanique affectent l'intégrité de l'isolant et amènent localement à sa destruction de sorte que l'isolation n'est plus assurée. En fonction des conditions d'utilisation et de la nature des matériaux, il existe divers types de rupture :

- La rupture électronique : causée par une avalanche électronique ;
- La rupture thermique : engendrée par une intensification de courant (avalanche) non compensée par la diffusion thermique ;

-La rupture électromécanique : survient lorsque les forces mécaniques provoquent une déformation de l'isolant au-delà de la limite élastique du matériau.

Ces phénomènes de rupture sont décrits comme un cheminement en arborescence à la surface de l'isolant sous faible contrainte ou une arborescence en profondeur interne au matériau sous forte contrainte. Dans l'expérience illustrée avec la Figure 16a), la divergence du champ est localisée au niveau d'une micro pointe. Lors de la mise en court-circuit de l'isolant, le champ propre de la charge d'espace devient suffisant pour initier la propagation d'une arborescence [38, 39]. L'effet de cette fissure est de venir écouler les charges stockées dans le polymère vers l'électrode. Ensuite, les décharges électriques internes vont provoquer la croissance de cette arborescence (Figure 16b)). La fracture brutale va alors se propager dans les zones de la structure proposant une faiblesse mécanique et cohésive. Le temps nécessaire à la formation d'une arborescence est inférieur à la microseconde. La rupture du diélectrique intervient quand la fissure a totalement traversé l'isolant. La formation des fissures augmente rapidement et très fortement la température locale ce qui dégrade de façon irréversible la structure du polymère. A terme, la croissance des fissures endommage la structure du polymère qui n'assure plus sa fonction de matériau isolant.

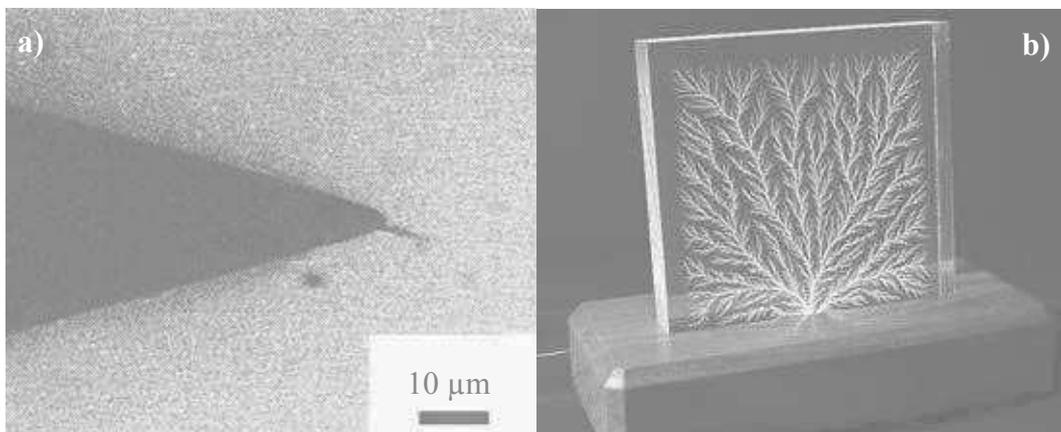


Figure 16 : a) initiation de l'arborescence de volume générée au cours de la mise en court-circuit [38] et b) arborescence de volume générée par déstabilisation mécanique.

I.3.4.3 Rupture électrique à long terme

Si le temps de rupture du diélectrique excède la microseconde, la rupture est alors considérée à long terme. Pour cause, les phases de croissance de l'arborescence sont interrompues par des phases de stagnation plus ou moins longue. La formation des fissures se

déclare à des champs forts de l'ordre de $E > 10^8 \text{ Vm}^{-1}$, mais inférieurs aux ruptures rapides. Elles sont souvent associées à la dégradation du polymère, à la présence de vacuoles gazeuses et d'impuretés. En effet, le vieillissement (facteur thermique, rayonnement ultra-violet, espèces oxydantes) dégrade lentement la structure et l'organisation cristalline du polymère par la rupture des chaînes macromoléculaires. La concentration grandissante de zones dégradées et de vacuoles favorise ainsi l'accumulation de charge d'espace jusqu'au seuil de rupture par arborescence. Des développements sur ces mécanismes de vieillissement et de rupture sont proposés dans l'ouvrage de *Dissado et Fothergill* [39].

I.4 Stratégies de prévention contre la formation de charges d'espace

Les paragraphes précédents ont défini les liens qui existent entre les contraintes liées aux câbles haute tension DC, les propriétés isolantes des polymères et leurs défauts, ainsi que les mécanismes de transport de charges dans le polymère. Afin de répondre aux exigences techniques des câbles HVAC, la réticulation du polyéthylène s'est généralisée permettant des températures de fonctionnement de 90°C. La transposition directe de ces matériaux et procédés au cas du transport HVDC n'est pas réaliste car à l'origine d'une accentuation des phénomènes liés à la formation de charges d'espace fortement nuisibles à la fiabilité des systèmes HVDC. Ainsi de nombreuses équipes de recherche tentent d'élaborer une stratégie face à ces phénomènes. On distingue deux familles d'approches :

- modification dans le volume du polymère ;
- modification de la surface du polymère.

Dans un premier temps, nous décrirons un état de la recherche et leurs résultats diffusés. Ensuite, notre stratégie sera déclinée.

I.4.1. Modifications dans le volume du polymère

Les matériaux polymères isolants sont rarement des matériaux purs. Ils contiennent très souvent des produits et des sous-produits utilisés dans leur formulation. Afin de limiter les phénomènes physiques menant à la rupture du diélectrique, on cherche à minimiser leur impact en réduisant leur concentration et augmentant leur résistance à la dissociation ionique.

Dans ce sens, un optimum est à trouver entre degré de réticulation, température de service limite, et acceptabilité en termes de charges d'espace résiduelle. Par ailleurs, il est possible de modifier les propriétés électriques d'un matériau en dispersant des charges de nature différente et à l'échelle micro ou nanométrique dans sa structure. Ce concept de matériau est appelé composite. En effet, depuis les années 1990, le dopage des matériaux polymères par des nanoparticules ou des nanofibres modifie leur comportement face à leur environnement. En fonction des types d'additifs utilisés, leur densité et leur organisation, il est possible de conférer un caractère isolant ou conducteur au composite. En restant dans une fonctionnalité isolante, le polymère peut être modifié dans la perspective d'obtenir une plus faible perte diélectrique, une plus grande permittivité, un phénomène d'injection de charge d'espace réduit ou une plus grande résistance à la rupture. Les additifs ont une origine naturelle ou synthétique et ils sont presque toujours composés d'oxydes métalliques ou metalloïdes. Leur concentration massique dans la matrice polymérique varie généralement de 0.01 à 10 %m [52].

I.4.1.1 Nanoplaquettes naturelles de Montmorillonite

La montmorillonite est un minéral argileux composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté. A l'échelle nanométrique, l'argile est structurée en feuillets pluricristallins (tétraédrique/octaédrique/tétraédrique) (Figure 17a)). Les feuillets présentent des imperfections cristallines où s'insèrent des cations à base de sodium. Une fois l'argile réduite en poudre fine par broyage mécanique ou par solubilisation en solution, sa surface doit être fonctionnalisée par des molécules amphiphile (caractère bipolaire) afin de favoriser la dispersion des feuillets de silicate dans la matrice polaire organique (Figure 17b)) [53, 54]. Ils s'organisent ensuite intrinsèquement en colloïdes.

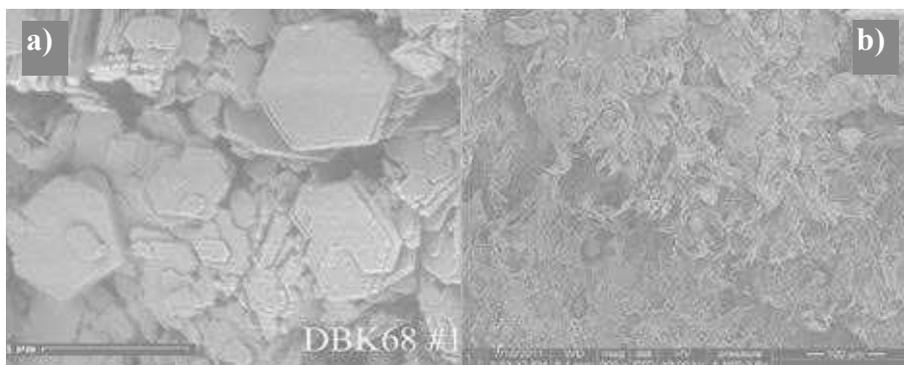


Figure 17 : (a) Image SEM des feuillets octaédrique d'argile et (b) image d'un polymère LDPE dopé par de la montmorillonite fonctionnalisée, 5 %m d'après [54].

Les nanocomposites à base de montmorillonite sont principalement utilisés comme films barrières aux gaz et matériaux anti-feu. Le principe du dopage est de venir combler les micro-vacuoles situées dans les lacunes de la matrice polymérique afin de créer un encombrement stérique limitant la migration des entités externes ou la diffusion thermique (revêtement ignifugeant). En parallèle, les montmorillonites ont également été évaluées vis-à-vis de leur impact sur le transport de charges électriques. Des mesures en laboratoire montrent dans plusieurs articles des résultats mitigés sous contrainte électrique DC. En effet, sur les Figure 18a) et b) [54] sont représentés les profils de la distribution de charges dans des films de LDPE pur (a) et dopés en montmorillonite (b) sous un champ de +50 kV/mm. L'épaisseur des films est d'environ 190 μm . La quantité de charges injectées aux interfaces diminue significativement en présence de montmorillonite. Ensuite, une autre étude (Figure 18c) et d)) a montré que l'insertion de nano-feuillets d'argile conduit à une diminution de la quantité de charges injectées de 15 à 50% à 50 kV/mm [55]. Malgré des résultats encourageants mais imparfaits face à l'injection de charge, des entreprises commercialisent déjà ces nanocomposites à base de montmorillonite pour l'isolation des câbles. On ne connaît pas exactement le volume de ces composites produits mais, par exemple, la production totale française en nanomatériaux a été chiffrée en 2012 à 500 000 tonnes/an [53].

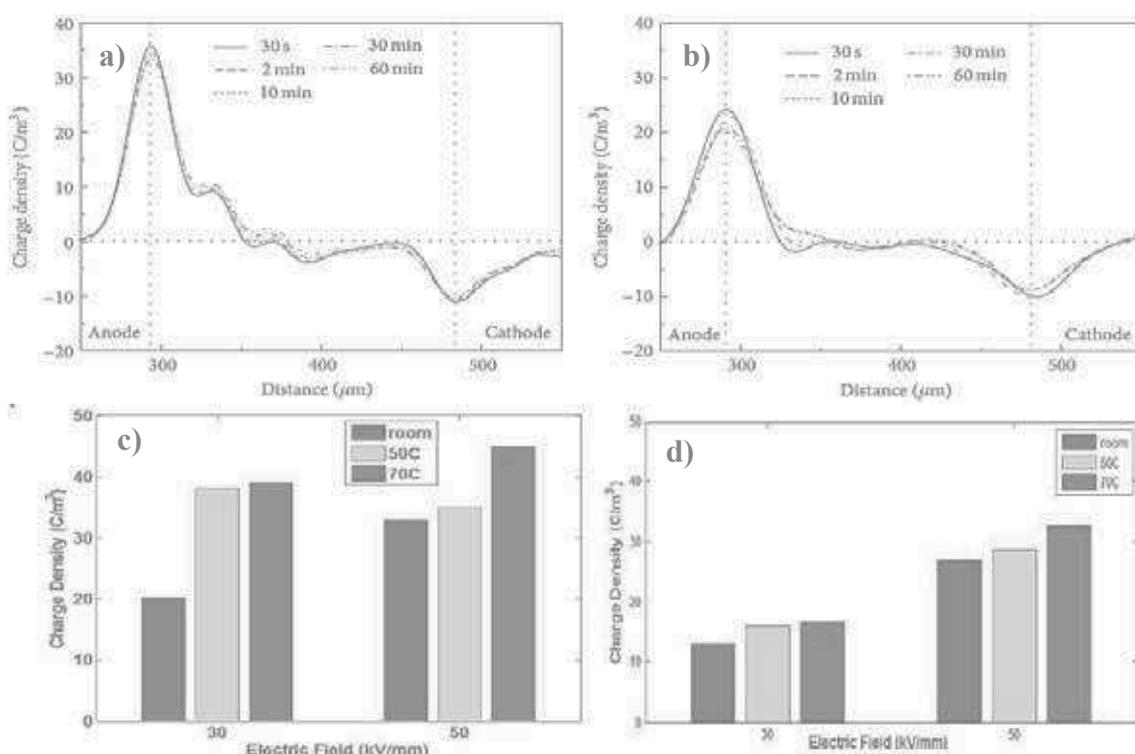
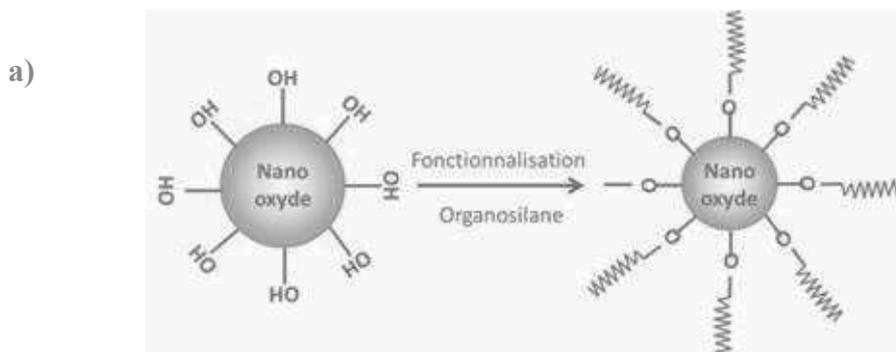


Figure 18 : Distribution de la charge d'espace à 50 kV/mm dans (a) LDPE pur et (b) LDPE + Montmorillonite 1% m [54] et densité de charge injectée dans (c) LDPE pur et (d) LDPE + Montmorillonite 1% m d'après [55].

I.4.1.2 Nanoparticules d'oxyde

Les études de matériaux isolants renforcés en masse par des nanoparticules (NPs) ont mené à l'utilisation de 5 nano-oxydes : SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO et BaTiO_3 [52]. Il s'agit de nanoparticules d'oxyde métallique ou métalloïde de diamètre inférieur à 100nm. Elles ont une forme sphérique. La fabrication des nanoparticules est obtenue soit par voie de type « *top-down* » qui consiste à réduire un matériau massif à l'échelle nanométrique par broyage, soit par voie de type « *bottom-up* » qui propose une croissance de la nanoparticule en solution sol-gel à partir d'un centre nucléique [56]. Récemment, l'émergence et la maîtrise des procédés de fabrication permettent aux chercheurs de fabriquer leurs propres nanoparticules avec une grande pureté. L'avantage est aussi de pouvoir synthétiser des nanoparticules avec un diamètre précis et variable. Cependant, le caractère polaire induit par l'oxyde et ses groupements hydroxyles en surface fait que ce dopant n'est pas miscible dans les matrices organiques apolaires tel le polyéthylène. Par cette polarité de surface, les particules sont repoussées du réseau polymère et elles se regroupent en amas. Afin d'éviter leur mauvaise dispersion, elles doivent subir une modification de surface appelée fonctionnalisation [57]. Cette étape consiste à venir greffer une molécule amphiphile sur leur site hydroxyle par hydrolyse chimique (Figure 19a)). Ainsi, les liants organiques recouvrant la surface de la particule vont s'insérer facilement entre les chaînes macromoléculaires. Comme le prouve les images MEB de la Figure 19b) et c), la modification en surface des nano-oxydes limite leur coalescence dans le polyéthylène favorisant ainsi leur dispersion. Selon les études menées, le pourcentage massique en nanoparticules dispersées dans un polymère varie entre 0.01 et 10%*m*.



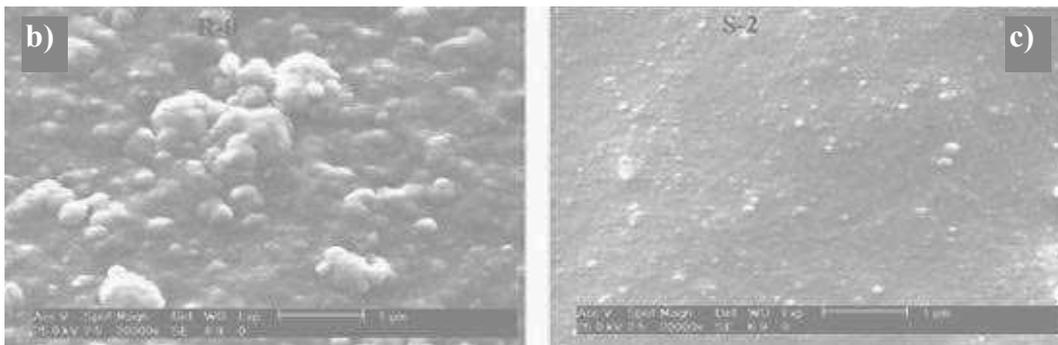


Figure 19 : (a) Principe de la fonctionnalisation d'une nanoparticule d'oxyde. Images MEB de la différence de dispersion dans le LDPE (b) de nanoparticules nues et (c) de nanoparticules fonctionnalisées par une molécule amphiphile (TESPT) d'après [58].

La qualité de la dispersion des nanoparticules dans un matériau polymère influe sur la quantité de charges mesurée. En effet, l'article [59] rapporte des mesures de densités de charges d'espace formées dans un film de polymère dopé par des nanoparticules nues ou fonctionnalisées. La modification en surface des NPs de MgO a été réalisée avec trois molécules amphiphiles différentes : N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl-triméthoxysilane (AEAPS) (b), n-dodecyltriméthoxysilane (DTES) (c) et vinyltris(2-méthoxyéthoxy)silane (VMES) (d). Les images MEB de la Figure 20 montrent la dispersion des NPs nues (a) par rapport aux NPs fonctionnalisées. Les NPs de MgO nues se regroupent en amas (Figure 20 a) tandis que celles avec une modification de leur surface sont quasi isolées (Figure 20b), c) et d)). Des analyses électriques portant sur les profils de densité de charges après une polarisation à 40 kV/mm sont visibles pour chaque film nanocomposite (figure 20). Le premier profil correspond à la phase de dépolarisation d'un film LDPE de référence. On distingue clairement la présence d'homocharges dans le volume de l'échantillon ainsi que de charges images résultantes aux interfaces (position 200 et 600 μm). En comparant les différents composites, on observe que la dispersion des NPs d'oxyde métallique limite la migration des charges d'espace dans l'épaisseur du film. En effet, la pénétration des charges positives diminue de 200 μm pour la référence à 100 μm pour MgO nues et jusqu'à 70 μm pour MgO-modifiées. La densité maximale de charge est divisée par deux si les NPs sont isolées. La dispersion des nanoparticules a un rôle essentiel dans le contrôle de la formation de charges d'espace.

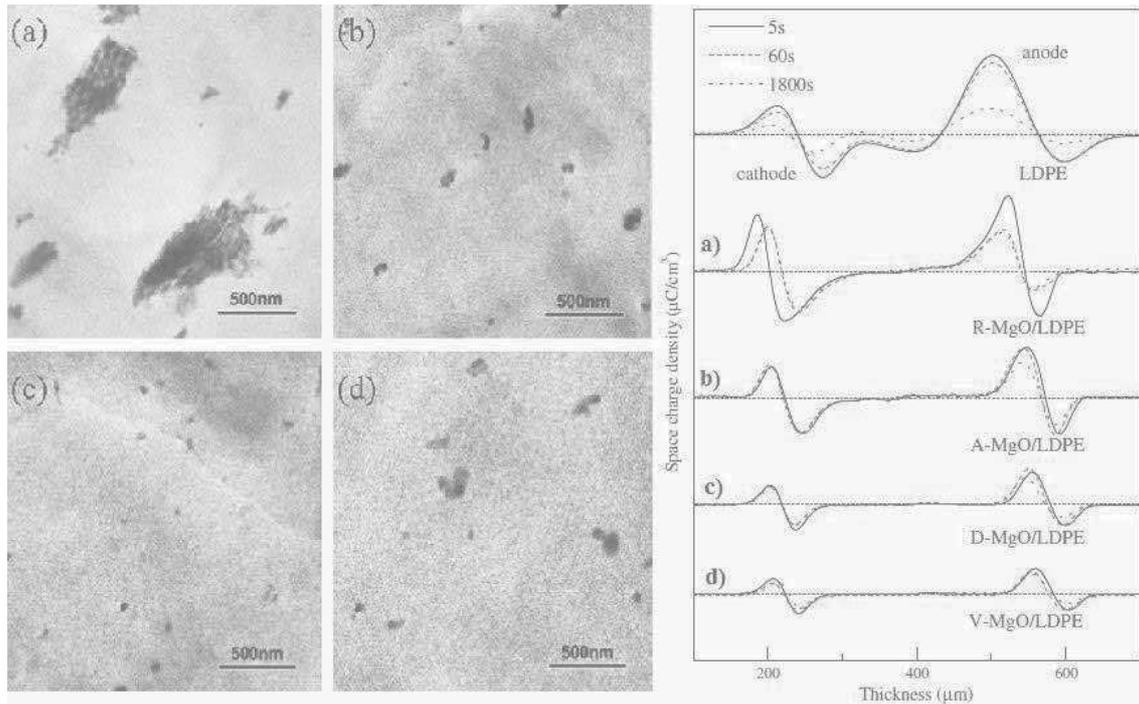


Figure 20 : Images MEB de différentes nanoparticules MgO nues ou fonctionnalisées et dispersées dans le LDPE. Profils de densité de charge en phase de dépolarisation (polarisation à 40 kV/mm) : (a) MgO, (b) MgO-AEAPS, (c) MgO-DTES, (d) MgO-VMES d'après [59].

L'effet de la composition chimique des nanoparticules sur le comportement isolant des polymères est a priori lié à la largeur de bande interdite des particules. Par exemple, on peut citer la valeur élevée du niveau de la bande de conduction par rapport à la bande de valence, soit le gap : $\text{SiO}_2 = 9.0 \text{ eV}$, $\text{MgO} = 7.8 \text{ eV}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.8 \text{ eV}$. L'objectif est donc d'insérer des nanoparticules isolantes dans les volumes libres du polymère. L'introduction de ce matériau à grand gap va ainsi combler cet espace jugé favorable pour l'accumulation des charges. Avec ce composite, on cherche donc à limiter la formation de charges, leur accumulation et leur déplacement de site en site. C'est la raison pour laquelle une dispersion parfaite des NPs dans la matrice du polymère est indispensable pour combler l'espace vacant nanométrique (Figure 20). Les phénomènes responsables de la diminution de la quantité de charge formée ne sont pas complètement identifiés mais l'hypothèse la plus viable est que le contrôle de l'injection soit réalisé de façon passive par la suppression des niveaux de conduction à faible potentiel induits par les volumes libres avec l'insertion de nanoparticules isolantes. Différents résultats basés sur ce principe sont décrits ci dessous :

- **Nanoparticules de SiO₂**

La composition chimique des nanoparticules de silice est proche de celle des feuillets de montmorillonite mais elles sont anhydres et sans impureté. Par ce fait, ce matériau de type oxyde métalloïde se classe dans les isolants avec un gap de 9.0 eV. Dans une étude réalisée par *Dissado et al.*[60], des NPs de silice ont été dispersées dans la matrice d'un film LDPE. Des mesures de charges d'espace ont été réalisées à 20°C et à 60°C sur des échantillons de trois épaisseurs différentes. Lors de l'application d'un champ de -50 kV/mm, on observe uniquement la formation d'hétérocharges dans l'épaisseur du film (Figure 21). Ceci a été interprété par une injection très rapide d'un front de charge ou par une ionisation dissociative. Il aurait été judicieux de mesurer la pureté du polymère par spectroscopie infra-rouge afin d'identifier des traces d'additifs tel que des antioxydants et de l'hydratation du SiO₂. Ces dernières molécules sont instables à fort champ et elles pourraient être à l'origine du phénomène d'hétérocharge. Cependant, la présence des NPs de silice diminue la densité de charges d'espace et réduit leur mobilité.

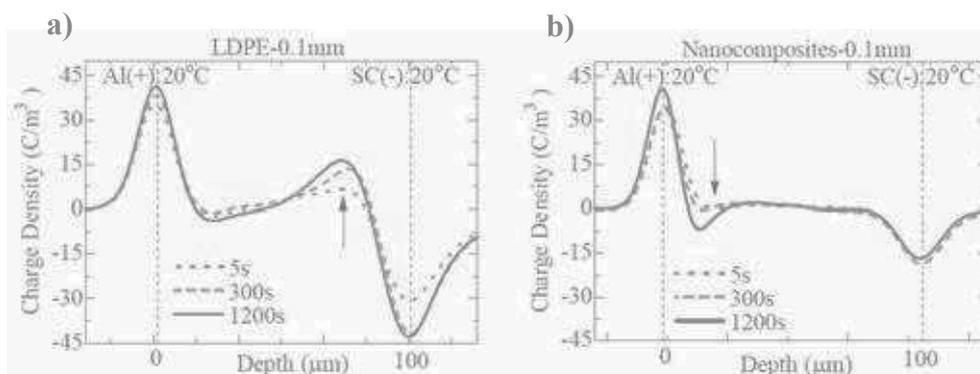


Figure 21 : Profil de charge d'espace en polarisation sous un champ de 50 kV/mm d'un film de LDPE (a) et d'un film composite LDPE/NPs SiO₂ (b) d'après [60].

- **Nanoparticules de MgO**

La caractérisation de matériaux composites à base de NPs de MgO a été abordée entre autre par *Z. Zhang et al.* [59] et par *T. Takada et al.* [61]. L'efficacité des NPs de MgO sous différentes modifications de surface a déjà été présentée avec la Figure 20 [59]. L'équipe encadrée par *Takada* a mesuré les effets de la quantité de NPs de MgO contenue dans le matériau composite sur les phénomènes d'injection. Les ratios en NPs sont de 0.2, 0.5 et 1.0% en masse. Les champs imposés sont de 150, 200 et 250 kV/mm. La Figure 22 correspond aux cartographies de la distribution de densité de charges et aux profils de champ électrique sous

une contrainte de 150 kV/mm pour des films (a) LDPE, (b) LDPE/MgO_(0.2%*m*), (c) LDPE/MgO_(1%*m*) [61]. Un front de charge positif apparait et traverse pratiquement l'isolant. La densité de charges positives mesurée diminue avec la quantité de NPs de MgO dispersée dans le LDPE. La diminution de la densité de charge d'espace est clairement visible sur les profils de champ qui tendent à être homogènes pour un 1%*m* de MgO.

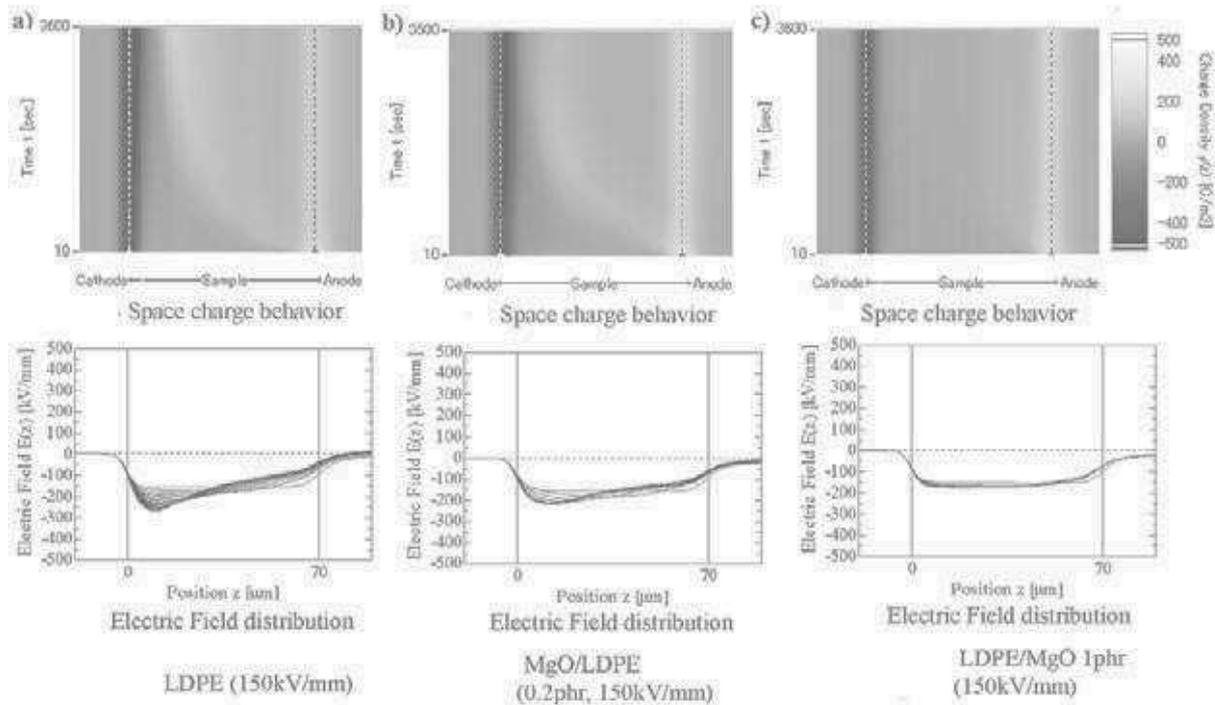


Figure 22 : Cartographies de la distribution de densité de charges et profils de champ électrique sous 150 kV/mm pour des films (a) LDPE, (b) LDPE/MgO_(0.2%*m*), (c) LDPE/MgO_(1%*m*) d'après [61].

Globalement, les composites à base de nanoparticules d'oxydes possèdent de meilleures propriétés que la matrice face à l'accumulation de charges d'espace. De plus, selon les résultats publiés, les polymères modifiés obtiennent toujours une plus faible perte diélectrique, une plus grande permittivité et une plus grande résistance à la rupture que le polymère brut. On peut mentionner l'article [62] pour les NPs d'alumine et l'article [63] pour l'oxyde de titane. Toutefois, leurs résultats et leurs mesures électriques prouvent l'imperfection de leur matériau composite à contrer l'injection des charges. A terme, l'isolant d'un câble HVDC pourrait subir une rupture par claquage électrique mais aucune étude n'a analysé ce paramètre.

I.4.2. Modification de la surface du polymère

La seconde stratégie consiste à modifier la surface du polymère afin de limiter l'injection de charge dans le volume de l'isolant. Cette prévention de la charge d'espace a été réalisée par un recouvrement externe du polymère ou par une modification de la composition du matériau à sa surface. Cette modification se situe à l'interface polymère/électrode.

I.4.2.1 Revêtement d'un film polymère

L'équipe de recherche de Fabiani *et al.* a développé un matériau isolant original basé sur un substrat polymère recouvert par une couche hybride dont l'épaisseur varie de 700 à 1400 nm (Figure 23) [65]. Après une étape d'hydrolyse suivie d'une étape de condensation avec des silanes, la couche hybride organique/inorganique vient recouvrir intégralement le polymère par un procédé de *spin-coating*. Elle est composée d'un copolymère organique et de silice. Le protocole d'analyse de la formation de charges d'espace est une mesure sous un champ de 60 kV/mm pendant 10000s suivi d'une dépolarisation. Les cartographies de la distribution en densité de charges pour un film XLPE et les films hybrides sont illustrées dans la Figure 24.

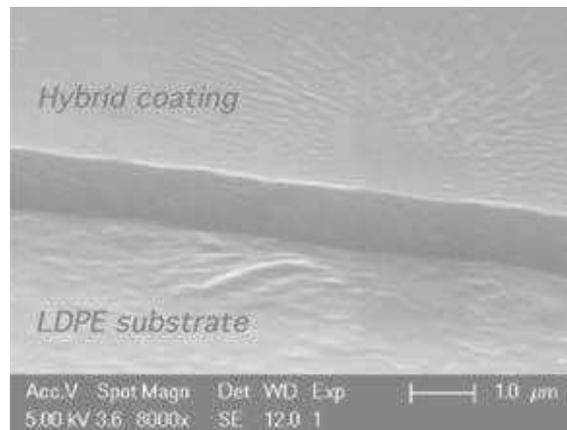


Figure 23 : Image MEB d'un film LDPE recouvert par une couche hybride inorganique à base de silicium, d'après [64].

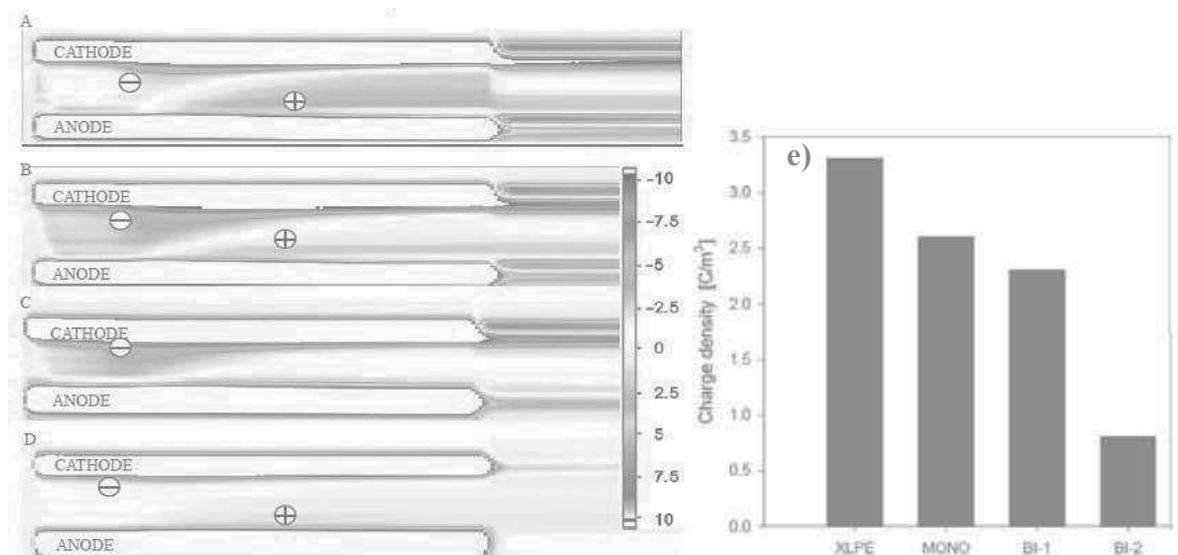


Figure 24 : Cartographie de la distribution des charges d'espace d'un film XLPE (a), XLPE+monocouche Copolymère 1-SiO₂ (b), XLPE+bicouche Copolymère 1-SiO₂ (c), XLPE+bicouche Copolymère 1-SiO₂/Copolymère 2-SiO₂ (d). Quantité totale de charge d'espace en valeur absolue à 10000s (e), d'après [65].

Aux temps courts, on observe principalement la formation de charges positives dans le volume du XLPE. Puis rapidement, un front de charge originaire de la cathode devient dominant par l'injection de charges négatives. Au-delà de quelques heures, la majorité des charges d'espace ont une polarité positive. Cependant, lorsque le film XLPE est recouvert d'une couche hybride, la quantité de charge d'espace formée (Figure 24e)) diminue d'un quart pour les échantillons représentés sur les Figures 24b) et 24c) et jusqu'à trois quarts pour l'échantillon représenté sur la Figure 24d). La mise en place d'un dépôt à l'interface polymère/électrode réduit les phénomènes de formation de charge d'espace. Cette approche intéressante axée sur un contrôle du transfert de charge par l'élaboration d'une couche isolante sans défaut et contenant peu d'états énergétiques permis dans sa bande interdite s'avère une bonne solution. Cependant le contrôle de la formation des charges d'espace reste perfectible, on observe toujours une accumulation de charges.

I.4.2.2 Modification de la surface du polymère par fluoruration

La fluoruration de la surface d'un matériau est un procédé de modification chimique très répandu dans le milieu industriel, et ce depuis une quarantaine d'années. Elle est exploitée pour ses propriétés de barrière aux gaz, d'imperméabilité, de résistance chimique et mécanique [66]. De récentes études menées par *Zhang et al* ont montré l'efficacité du contrôle de l'injection de charge par une modification par fluoruration de la surface d'un isolant [67-69].

La fluoration de la surface d'un film LDPE est réalisée sous atmosphère contrôlée à 55°C pendant 30 à 240 min [69]. Le gaz réactif est composé d'un mélange de F_2/N_2 dont le ratio varie entre 12.5 et 20%vol. en F_2 . La pression lors de la fluoration est stabilisée à 22 mbar. L'épaisseur des couches fluoro-carbonées obtenues est de plusieurs centaines de nanomètre mais elles ne dépassent pas le micron. En fonction du degré de pureté des réactifs, soit de la présence d'oxygène ou non, la formation de charges d'espace est plus ou moins importante :

- **Mélange F_2/N_2 pur (0.04 % vol. O_2)**

La Figure 25 correspond à une vue transversale des films de LDPE ayant subi une fluoration de surface ou non. Par rapport au film de référence (a), il est possible d'observer l'avancement de la formation de la couche fluoro-carbonée en fonction du temps : de 60 min (b) à 240 min (c), son épaisseur augmente de 450 à 800 nm.

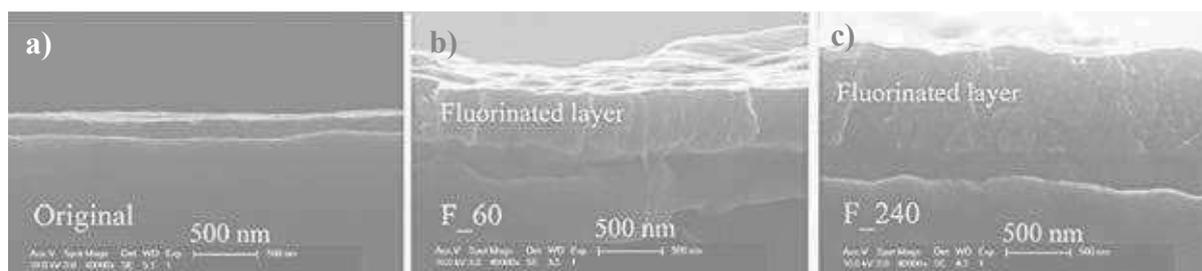


Figure 25 : Images MEB en vue transversale d'un film de LDPE (a), LDPE fluoration 60 min (b), LDPE fluoration 240 min (c), d'après [69].

Les mesures de charges d'espace ont été effectuées sous 50 kV/mm pendant 4 heures. Le profil de densité de charge pour le film LDPE de référence (Figure 26a)) montre une injection de charges à l'interface électrode/isolant. Des homocharges sont présentes dans le volume. Ensuite, les mesures ont été effectuées avec un échantillon fluoré en surface dans une atmosphère légèrement oxydante, contenant seulement 0.04 % vol. d' O_2 . Le profil de densité de charge montre une forte diminution de la densité en charges injectées (Figure 26b)). Une faible injection de charges positives et négatives est mesurée mais elles restent dans une zone proche de l'interface. Bien que la fluoration en surface donne jusqu'à présent les meilleurs résultats face à l'injection de charges, le procédé reste cependant imparfait à +50 kV/mm.

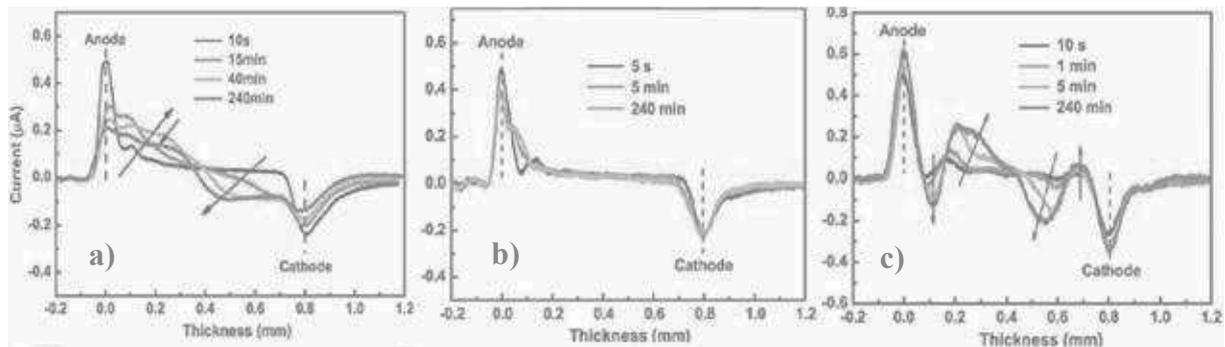


Figure 26 : Profils de densité de charges d'espace obtenus sur un film de LDPE nu (a), un film modifié par F_2/N_2 , 0.04 %V d' O_2 (b), un film modifié par F_2/N_2 , 0.2 %V d' O_2 (c), d'après [68].

- **Mélange F_2/N_2 , 0.2 % vol. O_2**

La fluoration d'un film LDPE a été réalisée avec un mélange gazeux de F_2/N_2 contenant un taux d' O_2 modéré (0.2% vol.). L'analyse en spectroscopie infra-rouge révèle l'apparition de liaisons C=O dans la couche mince fluorée [68]. Cependant, les caractérisations électriques montrent une forte densité de charges d'espace, cf. Figure 26c). L'application d'un potentiel électrique a provoqué la formation d'hétérocharges aux interfaces mais on retrouve également en forte densité, des charges internes positives et négatives plus profondément ancrées dans le volume. Ainsi, la présence d'oxygène dans une couche fluorée à la surface d'un isolant favorise l'injection de charge par son caractère polaire.

Cette étude identifie clairement la sensibilité de l'interface isolant/électrode face aux propriétés électriques et aux phénomènes d'injection. Une fluoration sans impureté en surface augmente la permittivité relative du diélectrique par l'insertion de groupements fortement polaires tel que C-F. Cela permet de positionner des pièges profonds à l'interface afin de venir stopper la migration des charges. Cependant, si des atomes d'oxygène contaminent la couche fluorée, leur caractère moins polaire que celui de fluor, réduit la profondeur des pièges ce qui limite ainsi la capacité de piégeage. Les articles ne mentionnent pas les facteurs physiques mis en jeu, mais on constate que la présence d'oxygène dans une couche fluoro-carbonée favorise la formation de la charge d'espace dans le polymère. Cette méthode reste perfectible et nécessite une optimisation.

I.4.2.3 Création de pièges profonds artificiels

De l'état de l'art et de la revue des différentes stratégies présentées ci-dessus pour limiter la formation de charges dans un matériau polymère, plusieurs points importants peuvent être extraits. Globalement, la modification de l'isolant dans son volume ou en surface a un effet sur ses propriétés électriques. Il est possible d'obtenir une plus faible perte diélectrique, une plus grande permittivité, une accumulation de charges d'espace plus faible et une plus grande résistance à la rupture. Cependant, les caractérisations électriques sous HVDC prouvent l'imperfection de ces nouveaux procédés et n'éliminent pas le risque d'une rupture électrique à long terme. Actuellement, la modification en volume du LDPE semble être une voie assez limitée. En effet, elle repose sur un principe qui vise à gêner le transport de charge et/ou à combler les défauts structuraux des polymères. Or à très fort champ, les mesures de la distribution de charge montrent qu'elles sont toujours capables de franchir les barrières de potentiel et de migrer à travers l'isolant. Ensuite, l'idée de bloquer les charges avant leur pénétration dans l'isolant est une bonne alternative. Il est plus simple de prévenir que de guérir. La création de pièges profonds artificiels à la surface du polymère a prouvé son efficacité par le biais de la fluoration. Il faut toutefois souligner l'importance du niveau des pièges. En effet, lorsque la profondeur du potentiel est diminuée par l'insertion d'atomes moins polaires, la couche modifiée favorise l'effet inverse et elle facilite l'injection de charges. Ainsi notre stratégie pour limiter les phénomènes d'injection de charges se base sur la mise en place de pièges profonds artificiels à la surface du polymère. Dans notre cas où les pièges sont des nanoparticules métalliques, la hauteur de la barrière d'injection possède une valeur proche du travail de sortie du métal. Ainsi, le travail de sortie de l'argent est de 4.26 à 4.74 eV (-1 eV pour le polyéthylène). La charge stockée au niveau du piège va générer un champ électrostatique qui aura une polarité de signe opposé au champ appliqué. Son rôle sera de limiter le transfert de charges à l'interface électrode/polymère.

- **Charge et condensateur**

La quantification d'une charge Q dans un matériau résulte de la fluctuation du flux d'électrons traversant une barrière de potentiel. Elle est reliée au nombre de porteurs de charge présents dans ce matériau. Or, lorsque la charge est stockée dans un condensateur classique, l'électron provoque un décalage de l'ensemble des électrons libres voisins par rapport au réseau d'ions positifs fixes constituant le métal. En fonction de la tension V

appliquée aux bornes du condensateur, la charge évolue linéairement avec la capacité C du matériau à stocker une charge Q selon la relation $Q = C V$. L'énergie nécessaire à piéger une charge dans un condensateur classique requiert une énergie appelée énergie potentielle électrostatique E_p . Elle est définie par [70]:

$$E_p = \int_0^{+\infty} V_{(t)} I_{(t)} dt \quad (\text{I.16})$$

avec $V_{(t)} = q/C$ et $I_{(t)} = dq/dt$.

Soit si $q = 0$ à $t = 0$ et $q = Q$ à $t = \infty$:

$$E_p = \frac{Q^2}{2C} . \quad (\text{I.17})$$

Ainsi un condensateur classique ne montre aucun effet lié au caractère granulaire de la charge électrique piégée, on retrouve une neutralité électrique. Dans le but de créer un contre champ électrostatique, il faudrait que le caractère particulière de l'électron se manifeste et prenne le pas sur le caractère collectif. Pour ce faire, il faut apporter au système un « filtre » entre le condensateur et les électrodes afin que les électrons soient transportés de façon unitaire.

- **Principe du blocage de Coulomb**

Le principe du blocage d'une charge électrique au niveau d'un piège profond s'identifie à celui des condensateurs classiques. Il est décrit selon le principe du blocage de Coulomb [70]. Il intervient lorsqu'une charge Q pénètre dans un matériau métallique organisé. Sa charge électrique crée alors un décalage de l'ensemble des électrons libres voisins dans le réseau cristallin ionique. A l'échelle pluri-atomique, cette stabilité se traduit comme une zone de quasi neutralité électrique. L'aspect particulière de la charge se trouve dissimulé par l'aspect collectif du cortège électronique adjacent. Si cette définition correspond au condensateur classique, la quantification de la charge électrique n'a pas d'effet sur l'énergie électrostatique du réseau. Cependant, si le caractère particulière de l'électron se manifeste sur le caractère collectif, ce système « filtrera » le passage d'un unique électron à la fois. Ce système particulier est caractérisé par un isolant entre une électrode et une particule métallique (Figure 27). Ce dispositif est nommé condensateur quantique. L'isolant a un rôle de jonction tunnel entre les deux matériaux conducteurs. Son épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres doit être parfaitement ajustée de façon à permettre un passage séquentiel des électrons tout en conservant une probabilité de transfert non négligeable (transport par effet tunnel). Ensuite suivant (I.17), chaque électron entrant dans la particule

apporte une énergie potentielle électrostatique $E_p = e^2/2C$. Pour une tension appliquée et suffisante pour autoriser l'effet tunnel, l'énergie interne du condensateur quantique ne peut progresser que par « sauts » de potentiel égal à E_p . Ainsi dans ce dispositif, les charges sont capables de transiter ou non en fonction de la tension appliquée. Il est donc possible de contrôler le blocage de la charge dans la particule, soit de contrôler l'énergie potentielle électrostatique de la particule.

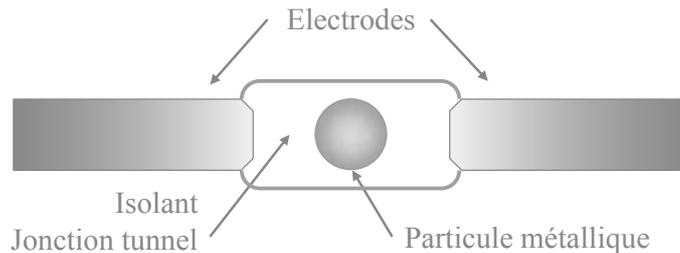


Figure 27 : Schéma du principe d'une structure électrode/isolant/particule définissant un condensateur quantique.

- **Effets de la température et de la taille des particules métalliques**

Comme le représente la Figure 28 (tracé rouge), la croissance de l'énergie électrostatique E_p se fait par « sauts » de potentiel (en paliers) dans la condition où le quantum E_p soit très supérieur à l'énergie thermique quantifiable par $k_B T$. Pour chaque seuil de tension V_i , les électrons ont acquis une énergie électrostatique $(ie)^2/2C$ suffisante pour charger le condensateur avec au plus i électrons. Il se crée ainsi un court pic de courant à chaque passage d'électron par effet tunnel. Ensuite, afin que le blocage de Coulomb soit opérationnel, le dispositif ne doit pas dépasser une taille maximale pour que le phénomène de condensateur quantique soit contrôlé par la tension et non par l'énergie thermique ambiante. Par conséquent, dans le cas où l' E_p est peu différente de $k_B T$, c'est l'activation thermique qui va gouverner les phénomènes d'injection dans les particules mais en apportant un caractère aléatoire au chargement. Par conséquent, les paliers de charge/tension induits par le potentiel électrique vont disparaître au profit d'un chargement plus régulier et linéaire (Figure 28). L'augmentation de la température fait ainsi évoluer le condensateur quantique vers un condensateur dit classique. Cela signifie que l'énergie apportée permet de dissimuler les charges piégées dans le réseau formé par les particules. L'absence de déstabilisation ne conduira pas à la création d'un contre champ.

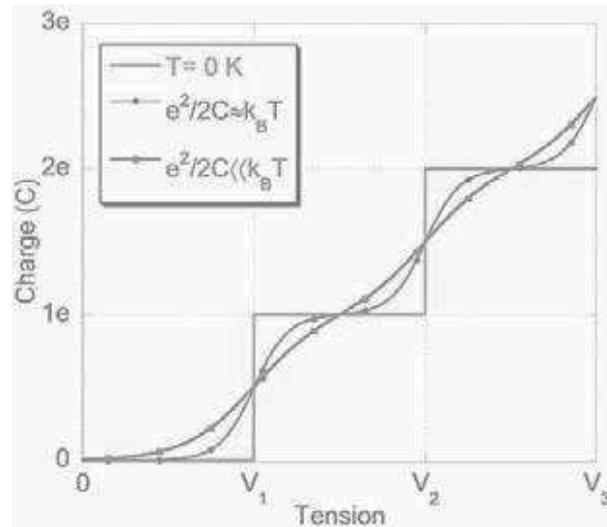


Figure 28 : Effets de l'énergie thermique $k_B T$ sur l'évolution de la charge du condensateur quantique en fonction de la tension appliquée, d'après [70].

D'après la relation existant entre le quantum d'énergie électrostatique et l'énergie thermique, le phénomène de quantification de la charge dans une particule existe quand :

$$\frac{e^2}{2C} \gg k_B T \quad (\text{I.18})$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et C (en Farad) la capacité de la particule à stocker les charges. La capacité C d'un condensateur se détermine essentiellement en fonction de la nature de l'isolant ϵ et de la géométrie du système telle que :

$$C = \frac{\epsilon_{\text{isolant}} \epsilon_0 S_{\text{part}}}{l_{\text{isolant}}}, \quad (\text{I.19})$$

où S_{part} est modélisée par un condensateur plan, soit $S_{\text{part}} = \pi(d_{\text{max}})^2/4$, d_{max} étant le diamètre maximal théorique d'une nanoparticule capable de réaliser un blocage de Coulomb, $\epsilon_{\text{isolant}} = 3.1$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m et l_{isolant} est l'épaisseur de l'isolant conférant la jonction tunnel. La valeur de la permittivité de l'isolant a été choisie suivant la nature de notre matériau isolant que l'on définira ultérieurement. Avec les relations (I.18 et 19), il est ainsi possible d'estimer théoriquement les conditions aux limites pour que le blocage de Coulomb soit efficace à température ambiante ($T = 300$ K). On pose ainsi une valeur arbitraire de l'épaisseur de l'isolant puis on calcule le diamètre maximal des nanoparticules métalliques :

- Si on pose $l_{\text{isolant}} = 30$ nm, alors $d_{\text{max}} = 66$ nm
- Si on pose $l_{\text{isolant}} = 10$ nm, alors $d_{\text{max}} = 38$ nm
- Si on pose $l_{\text{isolant}} = 5$ nm, alors $d_{\text{max}} = 26$ nm

Les températures d'exploitation des matériaux en HVDC (300 à 370 K) ont seulement une faible influence sur le diamètre maximal théorique des nanoparticules pour lesquelles le blocage de Coulomb est efficace. L'espace entre les particules et la distance avec la surface de la couche mince doit être inférieur à une dizaine de nanomètre afin qu'une seule charge se déplace jusqu'à la particule par effet tunnel. Quant au diamètre moyen des nanoparticules, la mise en place de pièges semble être réaliste sur une large gamme de diamètres : de quelques unités nm à une centaine de nanomètres. Bien entendu, à de telles dimensions, les processus physiques sont très différents de ceux rencontrés à l'échelle macroscopique.

- **Effets de la tension appliquée**

En fonction de la tension appliquée et de l'énergie électrostatique des électrons (\gg à l'énergie thermique), plusieurs phénomènes sont associés au principe de Coulomb [70]:

-Si la tension V_1 imposée est faible : l'électron n'a pas assez d'énergie pour passer l'isolant par effet tunnel. La charge n'atteint pas la particule métallique. Le courant aux bornes du composant est nul.

-Si $V_1 < V < V_2$: l'électron est transporté jusqu'à la particule métallique par effet tunnel. Ainsi, l'énergie électrostatique du condensateur quantique augmente ce qui va empêcher la traversée d'un second électron. L'électron stocké peut, quant à lui, s'échapper de la particule par une seconde jonction tunnel. Une nouvelle charge sera susceptible d'être bloquée dans l'îlot métallique. Il existe donc un transfert de charge unitaire correspondant à un équilibre entre une entrée et sortie des charges de la particule métallique.

-Si $V_2 < V < V_3$: lorsque la valeur de la tension est doublée par rapport au cas précédent, les électrons ont suffisamment d'énergie pour passer deux à deux par effet tunnel. Ce double transfert n'est valable que jusqu'au seuil V_3 dans lequel trois électrons sont transférés dans la même particule. D'un point de vue théorique, le nombre de charges stockées évolue proportionnellement par paliers en fonction de la tension appliquée, cf. Figure 28. Les connaissances théoriques actuelles ne permettent pas de prédire le nombre de paliers pouvant contenir une particule de taille nanométrique.

- **Densité des particules et diminution du champ à l'interface**

A partir des différents paramètres nécessaires à la mise en place du blocage de *Coulomb* et selon un plan en deux dimensions (2D), il est possible d'estimer la diminution maximale du champ à l'interface ΔE en se basant sur l'équation de *Poisson* (I.20). En supposant qu'une charge est piégée par chaque nanoparticule, le champ à l'interface diminue

en fonction de la charge surfacique σ_s , soit la densité en nanoparticules n_p . Ainsi la variation du champ électrique maximal ΔE s'écrit :

$$\vec{E} = \frac{\sigma_s}{\varepsilon} \vec{u} \quad \text{soit} \quad \Delta E = \frac{n_p e}{\varepsilon}, \quad (\text{I.20})$$

On suppose une configuration plan/plan en 2D où les particules de diamètre d_{NP} sont parfaitement organisées dans un plan compris dans le vide. Où σ_s est la charge surfacique portée par les particules, \vec{u} un vecteur unitaire perpendiculaire au plan dans le sens des potentiels décroissants et ΔE représente la variation du champ lorsqu'une seule charge e est bloquée par n_p particules par unité de surface m^2 , et ε la permittivité du matériau. On choisit arbitrairement un espace inter-particulaire de 4 nm (obtention d'une forte densité particulaire), soit $n_p = 4A / (\pi(d_{NP} + 2)^2)$, A étant l'aire d'une surface rectangulaire. On calcule ainsi la densité des nanoparticules à la surface du matériau isolant puis la réduction maximale du champ à l'interface :

d_{NP} en nm	Densité surfacique de n_p en cm^{-2}	ΔE en kV/mm
10	8.8×10^{11}	160
36	1.1×10^{11}	20.0
50	4.7×10^{10}	8.5

Tableau 1 : Estimation du champ théorique maximal en fonction du diamètre et de la densité des nanoparticules métalliques.

En supposant qu'une unique charge peut être stockée sur une nanoparticule métallique, la réduction du champ maximal à l'interface est estimée à 160 kV/mm si le diamètre des nanoparticules est de 10 nm. Mais cette valeur théorique décroît rapidement à 20 kV/mm avec des particules de 36 nm de diamètre. Or, ce champ maximal théorique a une valeur proche du domaine d'exploitation des systèmes HVDC (ordre de 10-20 kV/mm). De plus la densité des nanoparticules doit être très élevée puisqu'elle est de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} . Par conséquent, il est impératif que l'effet de piégeage par les nanoparticules soit associé à la formation d'une (homo)charge surfacique localisée à une infime proximité de l'électrode. Ce piégeage induit alors à l'interface, une variation de champ donnée par un phénomène d'écrantage du champ selon l'équation de *Poisson* (I.20). La particularité de notre système par rapport aux charges localisées dans l'isolant (Figure 15), est que ces charges piégées se situent à une intime proximité de l'électrode.

Cependant, cette estimation de la réduction théorique du champ supporté par les nanoparticules est potentiellement sous-estimée. En effet, une nanoparticule d'une vingtaine de nanomètre de diamètre voit son réseau constitué de plusieurs milliers d'atomes

métalliques. Il est ainsi possible d'envisager que plusieurs charges soient piégées au sein d'une même nanoparticule.

- **Modification de l'énergie électrostatique des nanoparticules métalliques**

Dans une configuration symétrique de type isolant/particule/isolant, on doit admettre qu'une charge se piégeant sur la particule par effet tunnel peut également ressortir de son piège par le même principe. De plus, si le système est constitué du même matériau isolant, on peut alors considérer que l'énergie nécessaire au phénomène de jonction tunnel d'entrée est identique au phénomène de jonction tunnel de sortie. De ce fait, la charge ne reste pas stockée dans l'îlot métallique et elle est transportée selon le sens du champ électrique. Ainsi l'absence de piégeage ne permet pas de générer un potentiel électrostatique à la surface des particules et, par conséquent, la formation du contre champ n'existe pas. Cependant, si on crée une dissymétrie dans la structure en rendant, par exemple, la jonction tunnel d'entrée plus passante que la jonction tunnel de sortie, alors les charges rentreront dans la particule mais elles n'auront pas assez d'énergie pour se dépiéger. Leur énergie interne sera trop faible pour leur permettre de sortir du piège par la seconde jonction tunnel. Ainsi, la charge sera stockée dans la particule ce qui va permettre de générer un déséquilibre électrique du système. Elle se manifeste par la formation d'un potentiel électrostatique à la surface de la particule métallique (Figure 29). De plus, ce potentiel électrostatique est de signe opposé à celui de la charge piégée. Ce champ proche va donc s'opposer au champ électrique appliqué. Ainsi le blocage de la charge diminue l'intensité du champ électrique au niveau du condensateur quantique. La multiplication de ces pièges profonds artificiels selon un plan 2D crée sous l'effet d'un champ électrique externe, un champ électrostatique homogène de polarité opposée qui va repousser les charges présentes dans l'électrode. Le but de cette couche nanocomposite est d'éviter le transport de charge à travers sa structure.

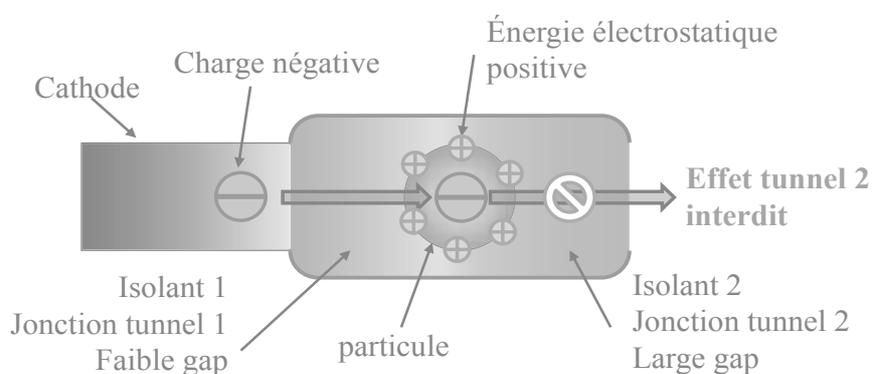


Figure 29 : Schéma descriptif de la modification de l'énergie électrostatique par le blocage d'un électron dans une particule métallique.

I.4.3. Stratégie adoptée et contexte

En amont, les stratégies pour contrôler l'injection des charges d'espace ont été définies dans le projet ANR International InTail. L'objectif est de venir former des pièges profonds à l'interface de l'électrode et du polymère isolant. Les axes de recherche se divisent entre deux unités. D'un côté, l'équipe de recherche SKLEIPE située à l'université de Xi'an en Chine, travaille sur une fonctionnalisation de la surface d'un polymère par fluoration. De l'autre, notre équipe au laboratoire LAPLACE, envisage de réaliser un dépôt d'une couche nanométrique semi-isolante avec des inclusions métalliques. La méthode choisie est un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

- **Nanoparticules d'argent**

La nature des condensateurs quantiques désirés est de type métallique car le réseau cristallin doit être capable de s'ioniser partiellement pour stocker la charge électrique dans sa structure. Plusieurs études ont prouvé que des clusters (petits groupes d'atomes) anioniques [72] et cationiques [73] à base d'atomes d'argent existent et présentent une bonne capacité à piéger des charges électriques tout en étant mécaniquement stables. Les vertus des nanoparticules d'argent font donc d'elles un excellent candidat pour former des pièges profonds capables de contrôler l'injection de charges dans un film polymère.

Outre les propriétés intrinsèques de l'argent, le procédé permettant la formation de nanoparticules d'argent au sein du laboratoire est exploité dans le cadre d'un autre projet de recherche où des nanoparticules d'argent sont utilisées pour créer des surfaces antibactériennes et fongicides [74, 75].

- **Matrice organosiliciée semi-isolante**

La matrice qui englobe les nanoparticules d'argent doit avoir les propriétés d'un matériau semi isolant. En effet, le transport des charges électriques doit être limité pour éviter une conduction en surface mais la matrice doit également pouvoir autoriser les phénomènes de transport liés à l'effet tunnel afin que les charges atteignent les pièges profonds. Ensuite, toujours en rapport avec le phénomène du transport des charges, l'épaisseur de la matrice doit être limitée à quelques unités ou dizaines de nanomètres d'épaisseur. Si la matrice est trop mince, elle peut produire un recouvrement partiel des nanoparticules et il est possible qu'une grande quantité de charges soient injectées. Dans le cas inverse, le transport des charges entre

l'électrode et la nanoparticule sera compromis car la largeur de la barrière de potentielle sera trop grande. Il est possible que sous champ élevé, les charges s'injectent directement dans le polymère sans être piégées au niveau des particules.

Dans la section suivante, nous rappelons les familles de procédés permettant de réaliser des couches nanocomposites, en considérant en particulier celles produisant des couches d'épaisseur nanométrique. Une large place sera donnée aux procédés PECVD.

I.5 Formulation de dépôts nano-structurés

I.5.1. Introduction sur les procédés de traitement de surface par la formation de dépôts

La formation d'un dépôt à la surface d'un autre matériau peut être réalisée selon divers procédés. Dans le cadre d'une recherche en laboratoire, elle dépend principalement de la propriété des matériaux que l'on souhaite obtenir. Afin de présenter ce panel technologique, on va s'appuyer sur la préparation de couches constituées d'une matrice organosiliciée. Par exemple, les procédés par voie humide sont largement employés et très communs. Ils s'appuient sur un traitement des substrats avec des sprays, des peintures, des brossages, des bains. Ces techniques confèrent des couches relativement épaisses, de l'ordre de la centaine de micromètres. Particulièrement répandus dans la préparation de matériaux ignifugés, ces dépôts ne sont pas compatibles avec d'autres domaines d'application nécessitant une échelle nanométrique tels que la microélectronique, l'énergie de surface (caractère hydrophile/hydrophobe), la fonctionnalisation des surfaces... Par ailleurs, ces méthodes admettent des faiblesses dans la qualité d'adhésion de la couche au substrat. Ainsi de nombreuses autres techniques ont et sont toujours en cours de développement tels les procédés sol-gel. Par exemple, on prépare un solvant dans lequel sont dispersés un liquide polymérisable et des nanoparticules. L'originalité de cette technique est d'obtenir une solution fortement diluée qui sera positionnée à la surface du substrat puis étalée par *spin coating* (étalement par rotation à haute vitesse) ou *dip coating* (immersion du substrat). Après le séchage et l'élimination du solvant, il est possible d'obtenir des couches de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cependant, la dispersion homogène des nanoparticules est très

délicate sur des substrats rugueux tels que les polymères. En effet, lors de leur répartition à la surface du substrat par l'effet centrifuge, les nanoparticules peuvent s'accumuler dans les replis nanométriques présents à la surface du polymère. Enfin, un troisième procédé consiste à venir déposer des atomes ou des clusters à la surface du substrat. Sur ce principe, on distingue un dépôt physique en phase vapeur (PVD) qui correspond à une évaporation ou une pulvérisation de la matière ou bien, un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir de précurseurs gazeux. De nos jours, ces procédés sont très répandus dans la modification de la surface d'un large panel de substrats. Ils offrent une excellente maîtrise de la croissance des couches minces, une grande versatilité et ils sont respectueux de l'environnement. L'épaisseur des dépôts varie dans une gamme de l'ordre du nanomètre au micromètre [76, 77]. Il existe une multitude de solutions techniques liées à ces procédés. Il est possible de réaliser des dépôts de la pression atmosphérique à la très basse pression, suivant diverses activations physiques (microonde, décharge électrique, thermique). En rapport avec la méthode que nous avons mise en œuvre dans ce travail, nous nous attarderons plus précisément sur le dépôt par pulvérisation et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma –PECVD–.

- **Dépôt par procédé plasma - PECVD**

Cette technique dérivée du procédé CVD permet un dépôt en phase vapeur par des réactions chimiques dans un milieu plasma. Elle permet de déposer ou de greffer une fine couche mince sur une surface placée à proximité ou dans la source plasma. La réalisation de ces dépôts se fait à pression atmosphérique ou à basse pression. Cette dernière impose une grande rigueur et complexité dans le maintien et l'équilibre des conditions expérimentales. Cette technique confère une grande précision dans la vitesse de croissance des dépôts donnant une épaisseur d'une précision nanométrique ainsi que dans l'utilisation d'une très large variété de réactifs.

Les dépôts par procédé plasma sont très souvent réalisés sur un substrat parfaitement lisse, dur, et thermostable. Ce matériau de référence correspond aux *wafers* en silicium. Par ailleurs, il existe de nombreuses études qui font état de la création d'une matrice organosiliciée par la décomposition d'une molécule HMDSO -Hexaméthylsiloxane- dans un milieu plasma. Dans la suite de ce chapitre, nous verrons les principes physiques liés aux dépôts par un procédé PECVD. Puis nous ferons un état de l'art de la pulvérisation cathodique et de la préparation des couches à partir du monomère HMDSO. Enfin nous verrons les

résultats rapportés dans la littérature de ce type de dépôt sur un substrat thermostable et l'importance des conditions expérimentales. On terminera cette étude par une revue sur la formation de matériaux nanocomposites par procédé PECVD et une description des principes de notre procédé.

I.5.2. Principes du procédé plasma à décharge Radio-Fréquence (RF) à couplage capacitif

Le dépôt de couches minces par procédé plasma est largement appliquée dans l'industrie, et est en pleine expansion. Diverse méthodes permettent de réaliser une multitude d'organisations structurales avec une grande variété de matériaux. Les réacteurs à plasma industriels peuvent être alimentés en DC ou en AC basse/haute fréquence ou micro-onde (très haute fréquence). Les domaines de fréquence utilisés sont fixés dans le règlement rédigé par l'*International Telecommunications Union* (ITU) [78]. Le laboratoire LAPLACE possède une grande expertise dans ces techniques de dépôt et de nombreux travaux ont déjà permis de réaliser des couches minces nanocomposites. Un procédé plasma à décharge Radio-Fréquence (RF) à couplage capacitif a été choisi pour créer un matériau composite à la surface d'un film LDPE. Nous rappelons d'abord les points clefs du procédé.

L'amorçage d'une décharge dans un gaz entre deux plaques conductrices requiert un champ électrique supérieur à la rigidité électrique du milieu. Pour cela, on applique une tension supérieure à la tension d'amorçage V_b dépendant de la pression p et de la nature des gaz ainsi que de la distance inter-électrodes d . Cette tension d'amorçage est définie selon la loi de Paschen : $V_b = f(p \times d)$ [79]. Lorsque le champ appliqué est suffisamment élevé, certains électrons acquièrent une énergie permettant d'ioniser les molécules/atomes de gaz. Au cours de leur déplacement, les électrons créés génèrent ainsi de nouveaux électrons qui seront susceptibles d'ioniser à leur tour le gaz. Ce phénomène de multiplication des charges permet d'auto-entretenir la décharge [78, 79].

I.5.2.1 Grandeurs physiques du plasma

Le milieu plasma est constitué de particules chargées (électrons et ions) libre de se mouvoir dans toutes les directions de l'espace. Les électrons sont les particules les plus

légères et par conséquent, les plus mobiles. Leur énergie moyenne (ou température) est très supérieure à celle des ions $T_e \gg T_i$. Ils sont à l'origine du transfert d'énergie aux espèces lourdes (atomes, molécules) permettant ainsi l'excitation, la dissociation et l'ionisation du milieu gazeux. Par ce fait, on retrouve des ions positifs ou négatifs ainsi que des radicaux. Enfin, des photons sont émis dans le milieu plasma lors de désexcitation d'une espèce excitée. Aux particules présentées précédemment, sont associés un certain nombre de phénomènes et grandeurs physiques dont les principales caractéristiques sont reprises ci-dessous [80-82]:

- **Densité des espèces**

La densité d'une espèce présente est définie par le nombre moyen de particules contenu par unité de volume dans une zone du plasma à un instant t . Les espèces quantifiables sont les électrons n_e , les ions positifs n_i^+ et négatifs n_i^- , les neutres n_0 , les radicaux n_r et les états excités. Le plasma est un milieu macroscopiquement neutre. La densité des électrons n_e est donc quasi-identique à la densité des ions positifs n_i^+ . En présence d'ions négatifs la condition de quasi-neutralité prend la forme : $n_e + n_i^- = n_i^+$.

- **Fréquence d'oscillation**

Si une perturbation électrique locale est appliquée dans un plasma initialement neutre, son agitation va lui permettre un retour à l'équilibre. Cependant, le mouvement des espèces adopte, en général, un comportement collectif sous forme de déplacement oscillant autour de l'état d'équilibre. Ainsi sous l'effet du champ électrique, les électrons se déplacent de manière groupée ce qui provoque une séparation momentanée des charges de signe opposé cherchant à revenir à l'équilibre. Ce comportement collectif des électrons fait apparaître localement un mouvement oscillatoire dont la pulsation est donnée par :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_{e0} e^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad (\text{I.21})$$

où n_{e0} est la densité du plasma non perturbé. Comme nous avons défini précédemment une fréquence électronique plasma (I.21), la fréquence d'oscillation des ions ω_{pi} s'inscrit selon :

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{n_i e^2}{m_i \epsilon_0}}. \quad (\text{I.22})$$

La fréquence de pulsation du plasma est une grandeur fondamentale dans les caractéristiques du plasma. Sa valeur influe sur la capacité des espèces chargées (électrons et ions) à suivre ou non la variation périodique du champ électrique appliqué. Par conséquent, si la fréquence du champ électrique est supérieure à la fréquence d'oscillation d'une espèce chargée (en l'occurrence les ions plus lents), cette espèce ne pourra pas suivre les oscillations du champ électrique.

La fréquence d'exploitation de notre système à 13.56 MHz configure une oscillation instantanée des électrons à l'excitation radiofréquence (RF) mais les ions, de plus faible mobilité (fréquence d'oscillation de l'ordre de 1 MHz), ne peuvent pas suivre cette fréquence. Ils demeurent pratiquement immobiles et ne verront que les valeurs moyennes de potentiel. De ce fait, les gaines sont dites capacitives et la décharge - RF capacitive.

- **Gaines électrostatiques**

En laboratoire, les dimensions du plasma sont limitées par les parois du réacteur dans lequel la pression est régulée avec une précision de quelques Pascals. Lors des phénomènes d'oscillation particulières, des espèces chargées produites dans la décharge sont perdues dans le volume ou sur les parois. En respectant la neutralité macroscopique du milieu, il s'instaure alors un gradient dans la répartition spatiale des charges, du centre jusqu'aux parois. Ainsi au voisinage des parois, il se crée une rupture de la neutralité électrique avec la formation d'une zone de charge d'espace. Elle est définie par le terme de gaine électrostatique dont la largeur l_g est représentée par :

$$l_g = \lambda_D \left[\frac{e(V_p - V_f)}{k_B T_e} \right]^{3/4}, \quad (I.23)$$

où V_p est le potentiel plasma et V_f le potentiel flottant (lié à la présence d'un corps étranger dans le plasma), λ_D est la longueur de Debye (la distance maximale de non-neutralité électrique dans le plasma), k_B est la constante de Boltzmann et T_e et la température électronique.

- **Potentiel plasma V_p**

Dans une décharge fréquentielle l'oscillation des charges et l'espace confiné provoquent un gradient de la distribution des charges dans le plasma, et donc une évolution spatiale du

potentiel dans l'espace inter-électrodes (Figure 30). Il se dessine alors trois zones distinctes : le plasma et les deux gaines électrostatiques. A cause de la formation des gaines au niveau des parois, il existe dans cette zone une chute du potentiel électrique. En revanche, au niveau de la région plasma dépourvue de charge d'espace, il règne un potentiel stationnaire dit potentiel plasma V_p .

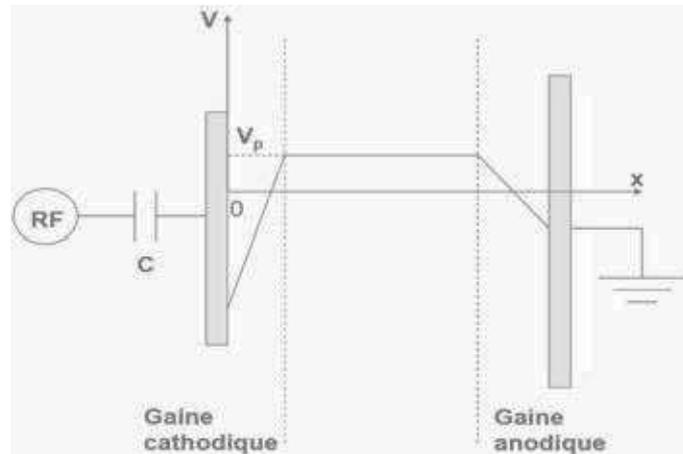


Figure 30 : Evolution spatiale du potentiel plasma dans l'espace inter-électrode.

I.5.3. La pulvérisation cathodique : formation des nanoparticules métalliques

I.5.3.1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couches minces sur un substrat résultant du transfert de moment entre un ion incident et un des atomes d'une source solide (cible) suivi de l'éjection de ce dernier. Les systèmes de pulvérisation sont habituellement des pulvérisations cathodiques de type magnétron [81]. Il existe une variante qui prend sa source dans une pulvérisation cathodique de type Radiofréquence (RF). L'efficacité de ce processus dépend entre autre de la configuration géométrique du réacteur. Une forte asymétrie entre les deux électrodes favorise la pulvérisation de la petite électrode (qui est souvent l'électrode connectée au signal RF).

I.5.3.2 Potentiel d'autopolarisation V_{dc} à l'électrode RF

Dans une décharge asymétrique le rapport entre le potentiel situé au niveau de la gaine de la petite électrode V_{g1} et celui de la grande électrode V_{g2} varie selon le rapport inverse des aires des électrodes à la puissance m .

$$\frac{V_{g1}}{V_{g2}} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^m. \quad (\text{I.25})$$

Expérimentalement pour les basses pressions, m est mesuré entre 1.5 et 2 [83]. Cette relation sur l'aire des électrodes est à l'origine de l'autopolarisation continue V_{dc} de l'électrode sur laquelle on applique le champ radiofréquence par rapport à la masse. Cette asymétrie donne $V_{g1} \neq V_{g2}$. Si $A_1 < A_2$, le potentiel d'autopolarisation V_{dc} au niveau de la cible d'argent est donc globalement négatif. De plus, cette polarisation spontanée est favorisée par la présence de la boîte d'accord qui bloque le retour du courant de conduction issu du plasma [84]. On obtient alors une densité de charge variable en fonction de la polarité du champ (Figure 31). Si la polarité est positive, une forte densité en électrons s'établit rapidement au niveau de la gaine. Puis lors du changement de polarité, ils sont attirés vers l'autre électrode. En revanche, le manque de mobilité des ions, fait qu'ils s'accumulent au niveau de la gaine cathodique, à proximité de l'électrode cible.

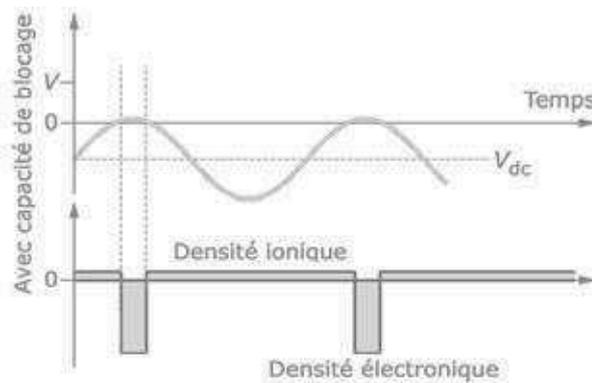


Figure 31 : Potentiel RF et courant sur l'électrode avec la présence d'une capacité de blocage [84].

I.5.3.3 Pulvérisation des nanoparticules d'argent

Dans le cas d'une décharge RF entretenue dans l'argon à basse pression et d'une cible d'argent, des atomes métalliques sont éjectés sous l'action d'un bombardement par des ions d'argon - Ar^+ . En effet, le rebond d'une particule légère de masse m_p sur un atome cible (A)

plus lourd et de masse m_c , entraîne l'éjection d'un atome d'argent (B) de la surface. Cependant pour que le mécanisme de pulvérisation soit effectif, l'ion doit acquérir une énergie minimale E_s répondant à l'expression suivante :

$$E_s = \frac{2U_0}{\gamma(1-\gamma)} \quad (\text{II.24})$$

où U_0 est l'énergie de sublimation de l'élément (entre 1 et 10 eV/atome) et γ est le rapport des masses des deux particules. A basse pression, les gaines sont non collisionnelles. Les ions acquièrent donc une énergie E fixée par la valeur de la tension d'autopolarisation.

I.5.3.4 Influence de la puissance du générateur RF et de la pression sur la croissance des particules

Dans le dispositif de réacteur plasma, il est trivial d'imposer une puissance précise avec le générateur RF. Cependant, l'estimation de l'énergie transmise au plasma se complexifie à cause des pertes en lignes et de l'utilisation de la boîte d'accord d'impédance. En outre, dans une décharge RF à couplage capacitif, il est plus rigoureux de décrire la puissance transmise avec le potentiel d'autopolarisation. En effet, comme le courant de conduction issu du plasma est nul, une augmentation de la puissance intensifie aussi le potentiel d'autopolarisation [79]. Les particules vont alors acquérir une plus haute énergie ce qui va déplacer les atomes pulvérisés à un niveau énergétique plus élevé jusqu'à une dizaine d'eV. Par conséquent, la cinétique de croissance des cristaux d'argent sur le substrat est améliorée ce qui confère une plus grande taille aux nanoparticules. Une autre conséquence de l'augmentation de la puissance se manifeste dans l'énergie de la population d'électrons qui bombardent le substrat. Ils apportent ainsi une énergie supplémentaire aux particules d'argent en croissance à la surface. La migration des particules, et donc leur cinétique de croissance est favorisée. Les particules formées ont une taille plus élevée.

Le trajet dans le milieu plasma RF des particules pulvérisées peut être perturbé par la présence d'atomes neutres d'argon. En fonction de la pression d'argon, les atomes d'argent vont subir pendant leur transport un nombre de collisions plus ou moins important. Cette succession de chocs diminue l'énergie des particules pulvérisées et modifie leur trajectoire. La croissance des particules d'argent est ainsi diminuée. D'un autre côté, une augmentation de la pression du gaz, donc de la densité d'atomes d'argon dans le milieu plasma augmente la probabilité d'obtenir une ionisation puis une pulvérisation d'argent. Ainsi, par rapport à la

pression d'argon, il existe un compromis selon lequel on favorise d'un côté la quantité de particules pulvérisées et de l'autre la réduction de la croissance cristalline sur le substrat. Notre étude avec différents paramètres expérimentaux permettra de définir quel phénomène prédomine afin de préparer des nanoparticules d'argent avec des caractéristiques variables.

I.5.4. Dépôt d'une matrice organosiliciée par procédé PECVD

I.5.4.1 Dépôts de couches organosiliciées par procédé PECVD à décharge RF capacitive à 13.56 MHz

Il existe bien évidemment de nombreuses études qui se portent sur la formation d'une matrice organosiliciée par un procédé PECVD à décharge RF à 13.56 MHz. Les premiers travaux ont vu le jour au début des années 70 avec *Vasile* et *Smolinsky* qui ont travaillé sur la formation de films organosiliciés formés par procédé plasma avec comme précurseur du vinyltriméthylsilane et de l'hexaméthylidisiloxane ($C_6H_{18}OSi_2$) [85]. Sa représentation de *Cram* est illustrée à la Figure 32. Sa température d'ébullition à P_{atm} est de $101^\circ C$. La pureté du gaz utilisé est de 99.5%. Le HMDSO est souvent utilisé en dépôts PECVD pour la fabrication de matériaux diélectriques à faible permittivité.

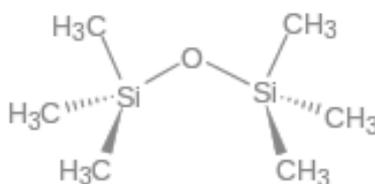


Figure 32 : représentation de *Cram* d'une molécule HMDSO.

Dans leur travail, *Vasile* et *Smolinsky* ont montré que la variation de la vitesse de croissance du dépôt n'est pas linéaire avec l'augmentation de la pression partielle en molécules organosiliciées. La vitesse de la croissance atteint un maximum puis elle décroît drastiquement. Leurs analyses sur la composition chimique en spectroscopie FTIR ont montré que le précurseur de HMDSO donnait un film mince de polymère organosilicié de type $SiO_xC_y:H$. Par une méthode de calorimétrie différentielle à balayage, ils ont également observé une variation calorimétrique exothermique de 35 à $180^\circ C$ suivi d'une variation endothermique jusqu'à $460^\circ C$. Ainsi, la couche mince déposée par procédé plasma continue de réticuler jusqu'à $180^\circ C$ puis elle se dégrade thermiquement.

Une décennie plus tard, les premiers travaux sur les propriétés électriques de ces films ont été publiés par *Kryszewski et al.*. Ils ont étudiés différents dépôts préparés à partir de l'HMDSO et de ses dérivés. L'indice de réfraction de la couche a été mesuré à 1.39. Les premières mesures de conduction ont prouvés le caractère semi-conducteur des couches minces organosiliciées (Figure 33):

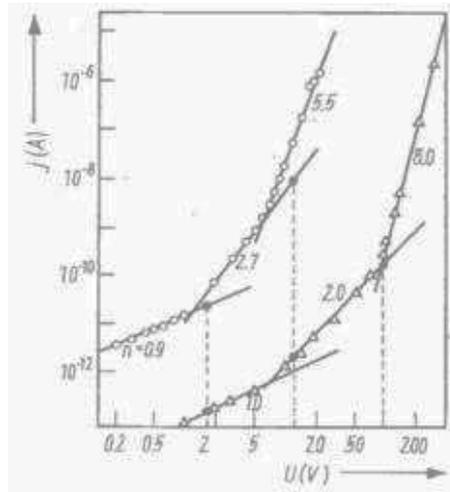


Figure 33 : Caractérisation en courant/tension d'un film mince organosilicié de polysilazane d'une épaisseur de (○) 0.1 μm et de (Δ)0.87 μm [86].

Puis, à la fin des années 90 [87-89], le réactif utilisé était une molécule de composition chimique simple : le tétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Le milieu plasma contenait de l'oxygène. Les premières mesures électriques ont révélé une permittivité diélectrique relative faible de 3.1. Les couches d'une épaisseur supérieure à 500 nm possédaient un fort degré d'oxydation. Quelques années plus tard, IBM exploita ces matériaux dans ses microprocesseurs. L'épaisseur de la couche organosiliciée était de 90 nm en 2004 et de 65 nm en 2006 [90]. Depuis, une grande variété de précurseurs ont été étudiés en fonction de leur degré d'oxydation, leur cycle, leur nombre d'atome de silicium... ainsi que des milieux plasma oxydés ou non. Par exemple, on peut citer les travaux effectués par Grill [91] ou par Burkey [92]. La permittivité diélectrique relative mesurée varie entre 3.0 et 2.7, ce qui donne d'excellents dépôts isolants "*low-k*" dans une gamme d'épaisseur de 65 à 90 nm. De nos jours, il est possible de former des couches minces "*ultra low-k*" avec des épaisseurs inférieures à 40 nm. Leur synthèse est basée sur un mélange de réactifs organosiliciés. Compte tenu de ces propriétés électriques, la production de ces couches minces est largement employée dans le domaine de la microélectronique.

I.5.4.2 Conditions expérimentales du procédé PEVCD lors de la croissance d'une matrice organosiliciée

- **Influence de la puissance du dépôt**

L'augmentation de la puissance transmise au plasma entraîne une augmentation de la densité en électrons ainsi qu'une augmentation de la probabilité de collisions énergétiques. Cet apport de puissance augmente donc la vitesse de la croissance du dépôt. Outre l'influence de la puissance sur la composition chimique [93], l'article [94] fait également référence à l'influence de la puissance imposée sur la composition de la couche mince. Il s'agit d'un procédé plasma associé à une décharge RF à 13.56 MHz. L'évolution de la composition de la couche mince avec le ratio $\text{SiCH}_3/\text{CH}_x$ est représentée en fonction de la puissance de la décharge plasma dans la Figure 34. On remarque que la couche mince comporte moins de carbone si la puissance de la décharge augmente. Ainsi, ce paramètre influe sur la composition chimique de la couche mince. Ce phénomène peut avoir un impact sur la morphologie et l'organisation de la couche, sa densité et sa vitesse de croissance.

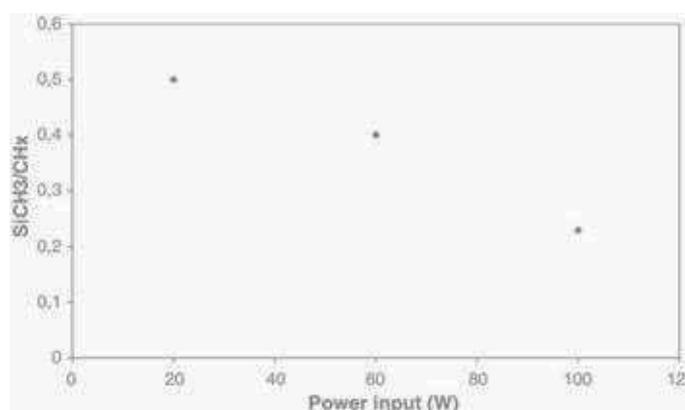


Figure 34 : Evolution du ratio $\text{SiCH}_3/\text{CH}_x$ en fonction de la puissance de la décharge plasma [94].

- **Vitesse de croissance et influence du temps de polymérisation**

La vitesse de croissance de la couche mince organosiliciée dépend de plusieurs paramètres : le mode de procédé plasma, le dispositif, la pression du gaz, la puissance, les réactifs [80-82, 95, 96]. De manière générale, la vitesse de croissance des couches minces dans un réacteur de laboratoire varie entre 1 et 100 nm/min. Ainsi en fonction de la durée du dépôt, il est facile d'obtenir une couche mince d'épaisseur voulue. C'est sur ce principe que certaines études s'attachent à modifier les propriétés physico-chimiques d'un revêtement. Par exemple, l'étude [100] montre l'évolution de l'angle de contact (hydrophilie de la couche

mince) en fonction de la durée du dépôt. Sur des temps courts et une épaisseur inférieure à 600 nm, le revêtement est hydrophobe. Sur des temps de dépôt longs, la couche mince est hydrophile.

- **Effet de la pression du plasma**

Une variation de la pression du plasma inclue :

- une augmentation du temps de résidence des espèces avec la pression ;
- une modification de l'énergie moyenne des électrons ;
- une modification du libre parcours moyen des espèces avec une affectation de leur densité dans le plasma.

La formation de dépôts polymérisés par procédé plasma requiert généralement un court libre parcours moyen, un long temps de résidence et des électrons avec une énergie relativement élevée. Bien que ce procédé puisse se produire plus facilement à haute pression, les dépôts formés sont souvent inhomogènes dans leur épaisseur et dans leur organisation [101]. C'est la raison pour laquelle la majorité des dépôts mesurant quelques nanomètres d'épaisseur sont réalisés à des pressions inférieures à 133 Pa (1 Torr).

- **Effet de la température du substrat**

Dans les années 90, *Akovali* et *Dilsiz* ont reporté les effets de la température du substrat sur la composition chimique et la vitesse de croissance du dépôt avec un précurseur de HMDSO ou de acrylonitrile [102]. Par exemple, une augmentation de la température du substrat fait diminuer la vitesse de croissance d'un dépôt organosilicié (Figure 35). Si la température passe de 20 à 80°C, la vitesse de croissance de la couche est divisée par 3. La température de la surface des parois et donc celle du substrat a une influence sur leurs interactions avec le plasma.

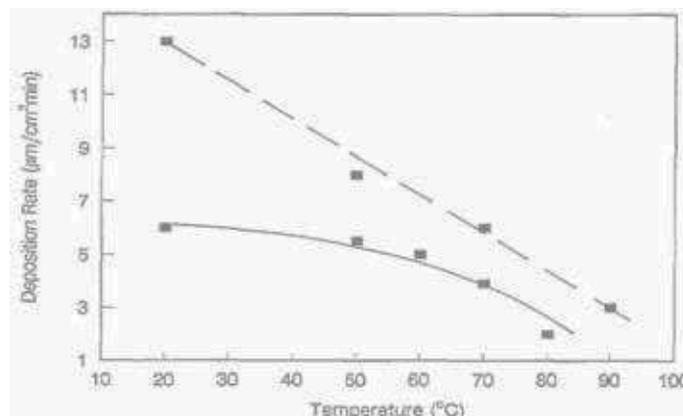


Figure 35 : Relation entre la vitesse de croissance d'un dépôt par procédé plasma avec la température du substrat ; (—) HMDSO, (- - -) acrylonitrile [102].

Des analyses complémentaires sur la composition chimique des couches organosiliciées ont été réalisées par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier en transmission (FTIR). La Figure 36 montre que si la température du substrat augmente, alors l'intensité des pics de vibration diminue. Cela peut être corrélé à la vitesse de croissance des dépôts où les films organosiliciés sont plus fins à plus haute température. De plus, il semble exister une variation dans le rapport de l'intensité des différents pics. En effet, l'intensité relative du pic attribuée aux liaisons Si-C (1263 cm^{-1}) diminue par rapport au pic de la liaison Si-O-Si (1042 cm^{-1}). La composition chimique de la couche mince varie en fonction de la température du substrat. Ce phénomène a des conséquences sur les propriétés électriques du matériau. Nous verrons plus précisément dans le chapitre 3 la corrélation de ces nombre d'ondes avec leur attribution chimique.

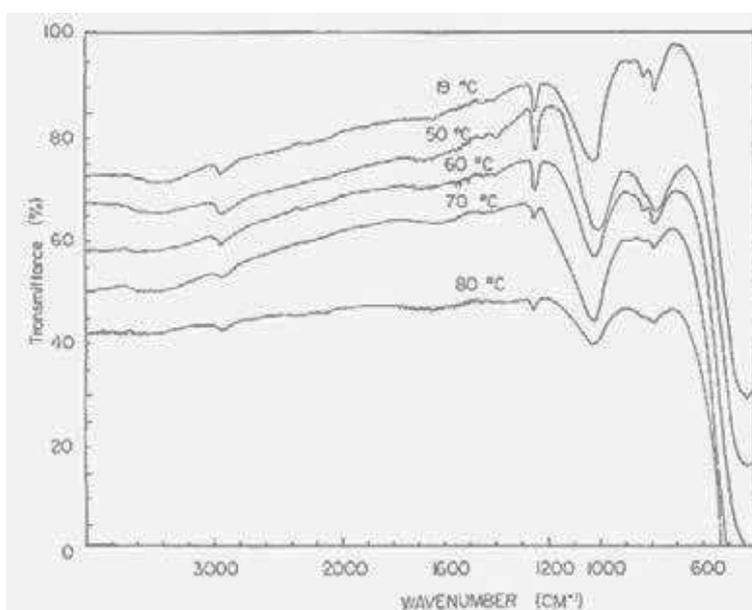


Figure 36 : Spectre FTIR d'une couche mince organosiliciée en fonction de la température du substrat pendant le procédé PECVD [102].

I.5.4.3 Dépôts par procédé plasma sur des substrats polymères thermosensibles

Bien que l'on qualifie un dépôt par procédé plasma de type froid, il est difficile de modifier la surface d'un substrat thermosensible tel qu'un polymère. En effet, si on considère une configuration standard du système, la température imposée à la surface des substrats conduit bien souvent à leur dégradation thermique. Plusieurs solutions sont disponibles pour pallier ce problème. On peut par exemple citer :

- Les dépôts avec une torche à plasma à pression atmosphérique : il s'agit d'un type de source plasma pouvant générer une post-décharge, c'est-à-dire entraîner un gaz (partiellement) ionisé et excité dans une région située au-delà de l'espace inter-électrodes. Cette post-décharge est généralement utilisée dans des applications de traitement de surface (décontamination, fonctionnalisation, texturisation, gravure, etc.). Elle est réalisée à la pression atmosphérique. Elle s'applique à des substrats thermosensibles (naturels ou de synthèse) grâce à l'utilisation d'une décharge très rapide limitant ainsi une augmentation de la température [103-105].
- Les dépôts plasma par décharge à barrière diélectrique (DBD) : dans cette méthode, la décharge électrique est créée entre deux électrodes séparées par un matériau diélectrique. L'espace inter électrode est très confiné ce qui permet de créer une décharge avec une puissance électrique modérée. Le procédé s'effectue généralement à la pression atmosphérique. L'échauffement du plasma reste donc très faible.
- Agrandissement de la distance inter électrode : cette technique permet d'éloigner le substrat de la source de chaleur. Sa surface est donc moins exposée à la chaleur.
- Refroidissement du substrat : Le refroidissement du substrat est possible par diffusion thermique grâce à un contact physique.

I.5.5. Dépôts de couches minces nanocomposites NPs d'Ag/matrice organique et/ou organosiliciée

Le type de réacteur qui a permis de réaliser mes travaux de thèse a vu ses premières productions dans les années 80 avec Kay *et al.* [106] puis avec Despax *et al.* [107]. Le réacteur à décharge RF 13.56 MHz à couplage capacitif était employé pour la création de films composites constitués d'agrégats d'or et de polymère fluorocarboné. Le plasma était généré dans un mélange gazeux à basse pression (2.66 Pa) d'argon et de fluoropropane (C₃F₈) ou polytetrafluoroéthylène. La pulvérisation cathodique était réalisée sur une électrode cible en or. Le procédé se basait sur un dépôt simultané des agrégats d'or et du polymère à la surface d'un *wafer* de silicium. L'épaisseur des dépôts obtenus variait de 60 à 130 nm. Par la suite, l'équipe de recherche a utilisé un autre type de mélange gazeux. En 1989, la formation de films composites composés d'or et de carbone est décrite [108]. Le réactif gazeux est une molécule organique de propane qui est mélangée avec le gaz argon. L'épaisseur des dépôts a

été mesurée entre 100 et 1000 nm. La pulvérisation métallique et la polymérisation plasma sont réalisées simultanément à la surface d'un *wafer* de silicium. Les analyses MEB montrent une dispersion homogène des nanoparticules d'or dans une matrice carbonée. En 1995, *B. Despax et al* [109] ont rapporté sur la formation d'un film de nitrile d'aluminium hydrogéné selon un procédé de pulvérisation. Dans cette nouvelle procédure, la cible était en aluminium et le mélange gazeux composé d'ammoniac et d'argon. Les dépôts de AlN:H ont une épaisseur de l'ordre du micromètre.

Les travaux au sein du laboratoire relatant de la réalisation d'une couche organosiliciée à partir du HMDSO datent de 1996 [110]. Puis en 2005 avec la référence [111], le procédé avait comme particularité de générer un plasma avec un réacteur micro-ondes multipolaires avec une résonance électronique cyclotronique. Suivant la puissance imposée au milieu, la polymérisation d'une couche organosiliciée a été analysée. Cependant, ce procédé n'est pas adapté à la création combinée de nanoparticules métalliques. C'est en 2007, que l'équipe [93] annonça la réalisation du dépôt d'un film en "polysiloxane" dans la décharge RF 13.56 MHz asymétrique du réacteur. Cette fois, le réactif HMDSO est mélangé avec de l'argon dans le milieu plasma sous une pression réduite. L'analyse précise de la composition chimique de la couche mince en fonction de la puissance a été effectuée par spectroscopie FTIR (Figure 37a)). Les attributions des bandes de vibration des liaisons de la couche mince organosiliciée sont répertoriées dans le Tableau 2. Cependant, on remarque une évolution dans les ratios atomiques du matériau en fonction de la puissance imposée. En effet, l'intensité des pics associés aux alcènes (de 2875 à 3024 cm^{-1}) diminue quand la puissance augmente. Le dépôt comporte ainsi moins d'atomes de carbone ce qui pourrait certainement avoir un impact sur ses propriétés électriques. De 80 à 100W, on retrouve également une diminution de la quantité de liaison H/Si dans la couche mince.

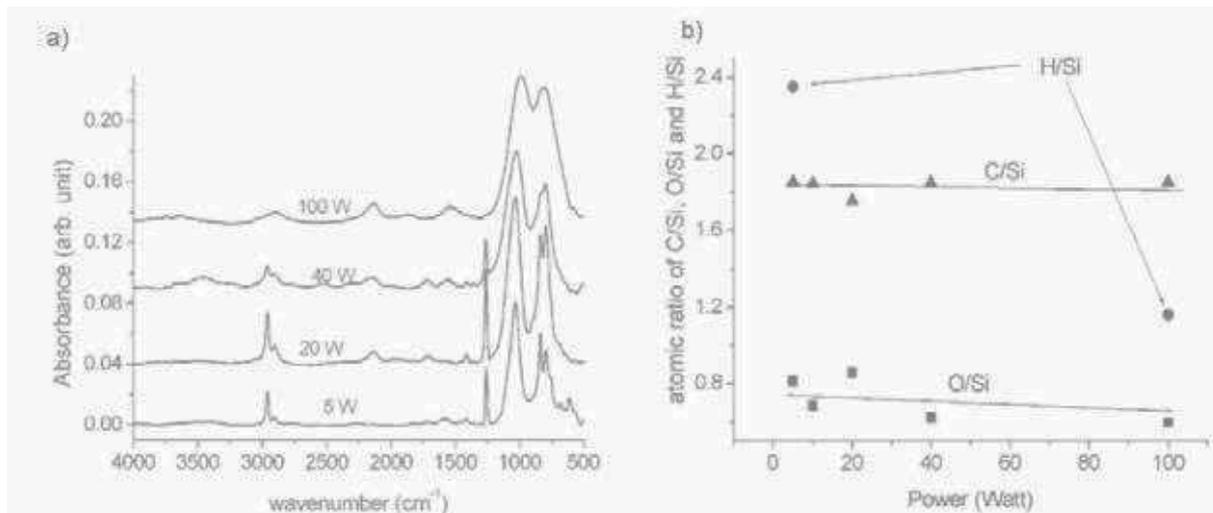


Figure 37 : (a) spectres en FTIR d'une couche mince $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ à différentes puissances, (b) évolution de C/Si, O/Si et H/Si ratio en fonction de la puissance [93].

5 W	20 W	40 W	100 W	Mode	Chemical groups	Ref.
			3 024 (vw)		H-C=C	
2960 (s)	2960 (s)	2960 (qs)	2954 (vw)	ν^s C-H ₃	sp^3 CH ₃	[15-17]
2906 (w)	2906 (w)	2906 (w)	2910 (w)	ν^s C-H ₃	sp^3 CH ₃	
	2876 (w-sh)	2876 (w-sh)	2875 (vw)	ν^s C-H ₂	sp^3 CH ₂	[15],[16]
	2131 (w)	2140 (w)	2131 (qs)			[15-18]
			1870 (vw)			
1721 (vw)	1718 (vw)	1716 (w)		ν^s C=O		[15],[17]
1575 (vw)	1570 (vw)	1556 (w)	1539 (qs)		X-C=C aromatic (X = H or Si)	
1410 (vw)	1410 (vw)	1410 (vw)		δ^a C-H ₃	SiMe _x	[15],[20]
1358 (vw)	1359 (vw)	1359 (vw)		δ^a C-H ₂	Si-CH ₂ -Si	[15],[20]
1255 (vs)	1256 (vs)	1257 (s)		δ^s C-H ₃	SiMe _x	[15-17],[20]
1034 (vs)	1031 (vs)	1026 (vs)	1000 (vs)	ν^a Si-O-Si	Si-O-Si-X	[15],[21]
				ω Si-CH ₂ -Si		[19]
839 (vs)	837 (vs)	835 (w-sh)	835 (vw-sh)	ν Si-C		[15]
				ρ CH	Si(Me) ₃	[17],[20]
				H-SiO		[15],[20]
796 (s)	796 (vs)	794 (vs)	802 (vs)	ν Si-C or δ Si-O	SiC _x	[15-17]
				ρ CH	Si(Me), Si(Me) ₂	[20]
756 (w-sh)	754 (vw-sh)				SiC ₃ in Si(CH ₃) ₃	[15-17]
686 (vw)					?	
613 (w)					?	

Tableau 2 : Comparaison entre les bandes de vibration en FTIR (en cm^{-1}) des couches minces organosiliciées sous différentes puissance (vs : très fort, s : fort, qs : moyen, w : faible, vw : très faible, sh : épaulement) [93].

De plus, le dispositif associé à une électrode cible en argent a permis de pulvériser des particules d'argent. Les processus de pulvérisation et de polymérisation plasma ont été réalisés de façon simultanée sur un *wafer* de silicium. Sur les images en microscopie électronique à transmission (MET), on observe une répartition en forme de gouttelettes à la

surface du substrat. Elles correspondent à la matrice polymérisée organosiliciée dans laquelle sont incluses des nanoparticules d'argent de quelques nanomètres de diamètre. La taille de la structure varie entre 30 et 100 nm.

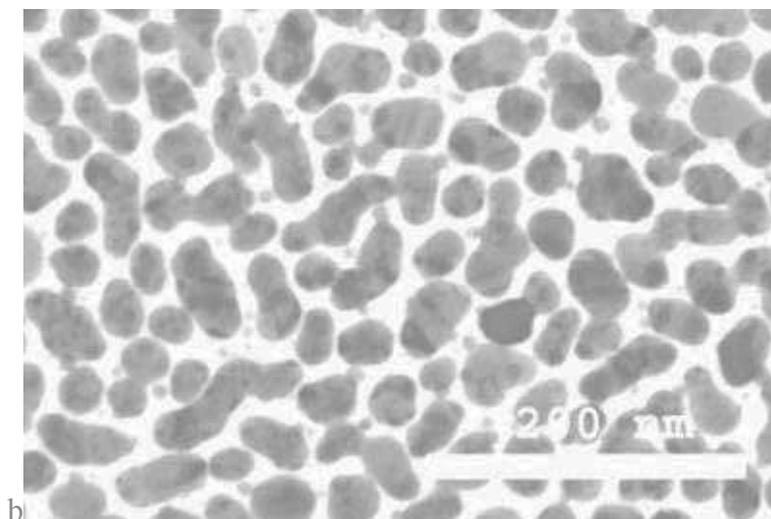


Figure 38 : Image MET de la surface d'un substrat de silicium recouvert d'un dépôt NPs d'Ag/matrice organosiliciée par procédé plasma à décharge RF asymétrique [93].

La variation de la puissance RF influe sur la composition chimique de la matrice. En effet, une augmentation de la puissance RF tend à éliminer les groupements méthyles de la couche organosiliciée [93]. On s'oriente alors vers un matériau isolant en silice (SiO_2).

Enfin, les études plus récentes ont réussi à prouver la création d'une couche mince composite homogène qui est constituée de nanoparticules d'argent et d'une matrice organosiliciée [112, 113, 116]. Le dépôt est réalisé suivant un procédé de pulvérisation et de polymérisation plasma en simultané. Le diamètre des nanoparticules est inférieur à 15 nm avec une moyenne de 7 nm [110].

Une autre étude réalisée par *Schürmann et Faupel* [117] a permis de créer une couche mince de type nanoparticules d'Ag/ $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ selon un procédé de pulvérisation cathodique par magnétron. Le dépôt est réalisé sur un *wafer* de silicium par une alternance de pulvérisation métallique et de polymérisation à base de HMDSO. La couche mince contient des nanoparticules d'argent dont le diamètre est compris entre 2 et 15 nm. La Figure 39 illustre la variation de la densité en nanoparticules en fonction du temps avec une méthode d'analyse par spectroscopie d'absorption UV-vis. L'image MEB montre une forte densité en nanoparticules recouvertes d'une fine couche organosiliciée. La couche mince est homogène dans son épaisseur.

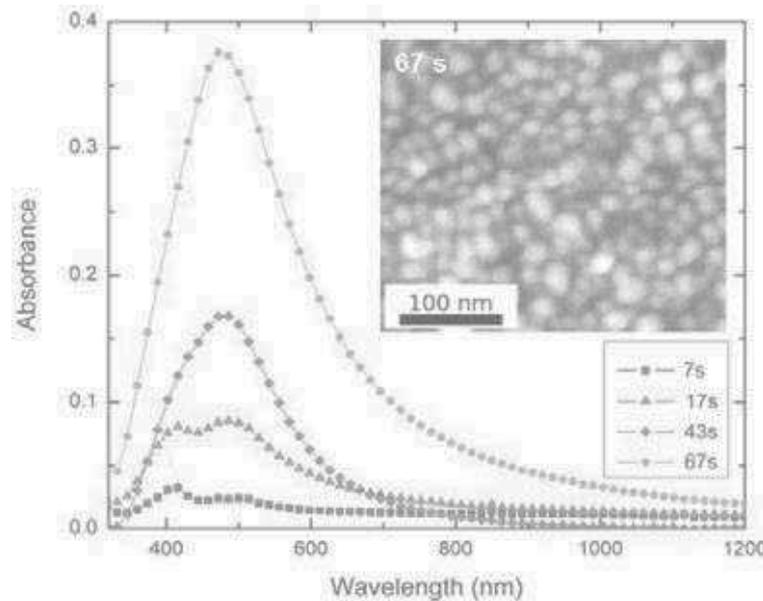


Figure 39 : Spectroscopie d'absorption UV-vis d'une couche mince Ag/ SiO_xC_y:H à des temps de dépôt de 7, 17, 43 et 67s. Image en MEB de la surface du dépôt à 67s [117].

Les travaux effectués par l'équipe de *H. Biederman* sont également basés sur la formation d'une couche mince nanocomposite par procédé plasma à décharge RF capacitive. Le dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique et par polymérisation PECVD à partir du réactif HMDSO. Suivant leurs publications, les nanoparticules d'argent sont recouvertes d'une matrice carbonée C:H [118] ou d'une silice SiO_x [75].

D'autres études ont permis de réaliser un film nanocomposite composé de nanoparticules métalliques incluses dans une matrice organique. Par exemple, *A. Ritter et al* ont mis au point un procédé permettant de réaliser un matériau à matrice organique et nanoparticules d'Ag se basant sur une pulvérisation simultanée des nanoparticules et une croissance de la matrice organique [105]. La surface de couches minces réalisées sur un *wafer* de silicium a été analysée par MEB (Figure 40). Les nanoparticules d'argent ont un diamètre moyen inférieur à 8 nm et elles ont une densité élevée. La matrice qui les englobe est issue de la décomposition d'un mélange CO₂/C₂H₄ (6:1). On remarque que le dépôt ne recouvre pas la totalité de la surface du substrat, il est discontinu.

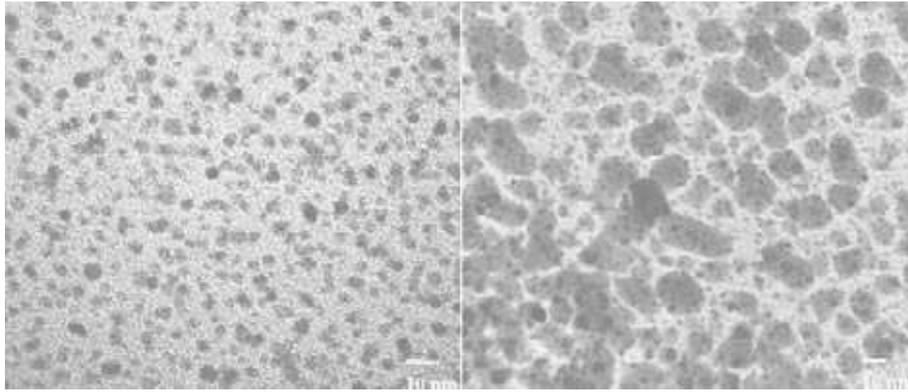


Figure 40 : Images MEB de la surface d'un substrat de silicium recouvert d'un nanocomposite Ag/(CO₂/C₂H₄ 6 :1) à 50W (gauche) et 100W (droite) [105].

Les premières études sur les caractéristiques de couches nanocomposites Ag/SiO_xC_y:H vis-à-vis de problématiques d'électrostatique ont été réalisées par une technique en champ proche [113]. La Figure 41 montre une image des nanoparticules déposées. Il s'agit d'un substrat de silicium recouvert d'une couche mince isolante de silice (dépôt par croissance thermique) sur laquelle est déposé un plan de nanoparticules d'argent. La densité des nanoparticules est de $3.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et leur diamètre moyen est de 20 nm. Enfin les nanoparticules ont été recouvertes avec une couche organosiliciée d'une épaisseur variable (24.2, 75.3 et 221.2 nm).

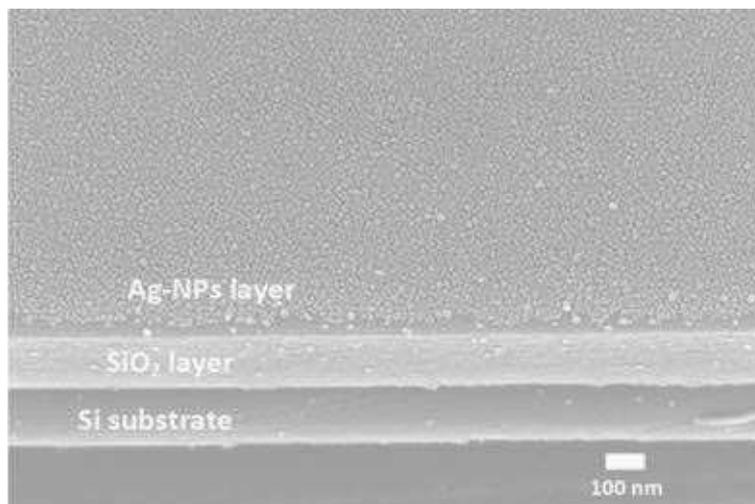


Figure 41 : Image MEB avec un angle de 30° d'un échantillon de silicium/SiO₂/NPs d'Ag [113].

Cette étude visait à évaluer l'évolution des charges électriques déposées à la surface du dépôt au cours du temps. L'analyse est réalisée par une technique de Microscopie à Force Kelvin (KFM) ce qui permet de déposer les charges de manière ponctuelle et de sonder leur

étalement à l'échelle nanométrique à travers la mesure du profil de potentiel de surface. La Figure 42 correspond aux déclins de potentiel de deux dépôts. L'épaisseur de la matrice organosiliciée est de 75.3 nm; un seul échantillon comporte des nanoparticules d'argent de 20 nm de diamètre. On observe que la diminution du potentiel est divisée par deux avec le nanocomposite alors qu'elle ne diminue que très légèrement avec la matrice seule. La même évolution a été mesurée avec une matrice de 24.2 nm d'épaisseur mais l'effet n'est pas reproduit avec une matrice plus épaisse (221.2 nm).

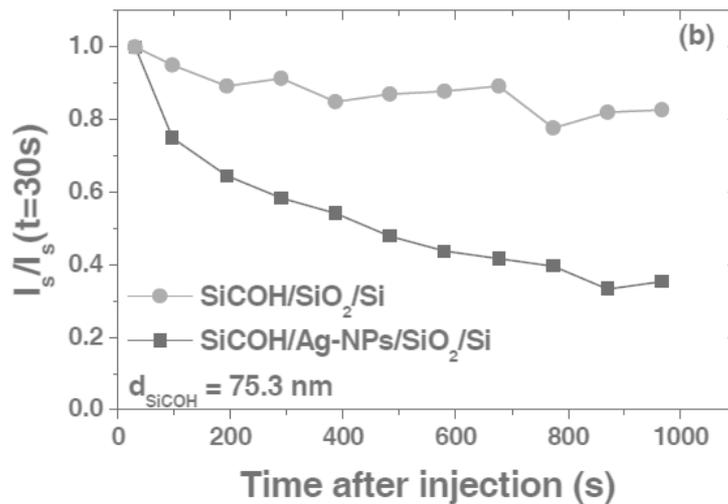


Figure 42 : Variation du profil normalisé du potentiel intégré après une injection de charge en fonction du temps.

Echantillons avec ou sans NPsAg déposées sur la couche de silice thermique. Epaisseur de la couche organosiliciée = 75.3 nm [113].

Ces premiers résultats sont apparus encourageants envers la faculté des nanoparticules d'argent à stocker une charge électrique à l'interface d'un matériau. De plus, elles doivent être placées à une certaine distance de la surface pour optimiser l'efficacité: Si l'épaisseur de la couche de surface est trop faible, l'effet des particules est moindre; si elle est trop grande, les particules ne sont plus capables de piéger efficacement les charges.

Conclusion sur l'état de l'art

Dans cet état de l'art, nous avons levé les points importants qui devront, en théorie, nous permettre de limiter les phénomènes d'injection de charges dans un film polymère isolant sous un champ électrique continu. Le but est de venir déposer à la surface du substrat une forte densité de pièges profonds qui seront inclus dans une matrice semi-isolante. On a retenu que les pièges profonds seront constitués de nanoparticules d'argent (travail de sortie 4.26 à 4.74 eV). La densité des nanoparticules doit être très élevée et de l'ordre du 10^{11} NP/cm². Elles seront directement déposées à la surface du substrat en Polyéthylène basse densité. Ensuite les nanoparticules seront incluses dans une matrice semi-isolante organosiliciée. L'objectif est ainsi de créer un blocage de coulomb avec une différence de hauteur énergétique entre une jonction tunnel entrante (électrode/matrice organosiliciée) et une jonction tunnel sortante (NPs/LDPE). Cette différence va permettre de stocker les charges au niveau des pièges profonds. En réponse, un champ électrostatique va se créer en périphérie des nanoparticules et il s'opposera au champ électrique appliqué. La réalisation de la barrière nano-structurée se fera dans le même réacteur afin de simplifier son procédé et d'éviter des problèmes de reproductibilité ou d'oxydation en surface. Ceci est permis par l'utilisation d'un réacteur plasma à décharge RF capacitive dont la taille des électrodes est dissymétrique. La superficie de l'électrode cible en argent sera beaucoup plus faible que celle de la contre électrode reliée à la masse du réacteur. Par ce système, on produira la pulvérisation cathodique des nanoparticules d'argent. Ensuite, on réalisera le dépôt PECVD avec l'introduction d'une molécule organosiliciée réactive dans le milieu plasma. Sa décomposition puis sa croissance à la surface des parois du réacteur stoppent le phénomène de pulvérisation. Cette étape permettra de recouvrir les nanoparticules par la matrice. La spécificité de notre réacteur conduira à la mise en place d'une couche mince nanocomposite à la surface du film LDPE. Nous avons également recensé que les diverses équipes de recherche ayant adopté une autre stratégie ont obtenu des résultats positifs mais mitigés face à la formation de la charge d'espace. Par ailleurs, les premières démarches effectuées en amont sur l'efficacité des nanoparticules d'argent à stocker une charge électrique semblent prometteuses. Ainsi, les travaux de recherche de cette thèse vont développer et évaluer ce principe théorique.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

Dans ce second chapitre, je vais commencer par expliquer le choix du substrat polymère et le procédé de sa fabrication. Puis, je décrirai le protocole expérimental qui a permis de synthétiser la couche mince nanocomposite. Il s'agit d'un dépôt en deux phases par pulvérisation puis par polymérisation plasma. Ensuite nous définirons les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique utilisées dans l'analyse des matériaux et des nanocomposites. Je terminerai par une présentation des techniques de caractérisation électrique qui sont indispensables à l'évaluation de la capacité de la couche mince à contrôler la charge.

II.1 Substrat : film de polyéthylène basse densité

II.1.1. Composition chimique : polyéthylène pur de basse densité

Comme présenté dans le Chapitre I, le choix du matériau isolant configure plusieurs phénomènes à l'origine de la formation de charges d'espace. Le polymère le plus fréquemment utilisé dans l'isolation électrique est à base de polyéthylène. En fonction de la ramification macromoléculaire, d'une éventuelle réticulation, des additifs, etc. le polymère possède des caractéristiques physicochimiques et structurales ainsi que des propriétés mécaniques, diélectriques, thermiques, différentes. Cependant, comme notre étude est focalisée sur la prévention des phénomènes de charge d'espace dus à l'injection de charges, nous devons limiter au maximum les autres sources potentielles de charges. Ainsi pour éviter une génération interne, par exemple par ionisation, le substrat de polymère ne doit pas contenir de résidus, des impuretés ou de l'humidité. Ensuite, suivant les contraintes liées au procédé de fabrication, le polymère sélectionné doit posséder la structure la plus simple. Le substrat des échantillons est donc composé de polyéthylène basse densité (LDPE). Le matériau se décline en granulés sphériques de 3 mm de diamètre, fournis par BOREALIS [114]. Les granulés ne contiennent pas d'additifs tels qu'antioxydants.

II.1.2. Préparation par thermomoulage des substrats LDPE

II.1.2.1 Choix de la température du thermomoulage

Le LDPE est un polymère thermoplastique semi cristallin. Avec une excitation thermique, il est capable de passer d'un état vitreux à viscoélastique ($T_g = -110^\circ\text{C}$) puis d'un état viscoélastique à liquide ($T_f = 85$ à 110°C). Le changement d'état ne dégrade pas la nature des chaînes macromoléculaire ce qui permet au matériau de retrouver ses propriétés initiales lors d'un refroidissement. Les changements d'état sont réversibles. Cependant, le polyéthylène étant un matériau très visqueux et avec une mauvaise diffusion thermique, si on dépasse sa T_f , on n'obtient pas directement un matériau fondu. On verra dans le Chapitre III que la température optimale pour un thermomoulage homogène du LDPE est fixée à 155°C .

II.1.2.2 Dimensions du film LDPE

La taille des substrats a été définie en fonction des dimensions de la cellule de mesure de charge d'espace afin d'obtenir une analyse de qualité optimum. Le diamètre du film de LDPE a été fixé à 7 cm et son épaisseur optimale a été validée à $300 \pm 10 \mu\text{m}$. Le substrat est un film suffisamment mince ce qui permettra d'atteindre des valeurs élevées de champ appliqué.

II.1.2.3 Protocole expérimental

Le moule utilisé pour le thermomoulage des films de polymère a été fabriqué en interne au LAPLACE. La forme externe a été découpée dans des feuilles de résine époxyde de $110\mu\text{m}$ d'épaisseur à l'aide d'une découpe laser numérisée. Le diamètre du moule est de 7cm. Le moule comporte 4 zones de fuite pour permettre l'éjection de l'excédent de matière lors du moulage (Figure 43). Les feuilles ont été thermocollées à 220°C afin d'obtenir une épaisseur totale de $320 \mu\text{m}$. La surface du film de polyéthylène doit avoir une rugosité identique entre chaque échantillon ainsi qu'une absence de contamination liée au procédé de thermomoulage. En effet, ces paramètres ont une influence sur les phénomènes d'injection et donc sur la reproductibilité des expériences. Ainsi, le moule a des parois en acier inoxydable qui ont été finement polies. Afin de démouler facilement le substrat, un film de Kapton® est intercalé entre les granulés de LDPE et les deux parois en inox. Le film, fourni par DuPont [115]

possède une faible rugosité et est thermiquement très stable (-269°C à 400°C). Ce polymère antiadhésif a été choisi car il n'est pas dégradé lors du thermomoulage et ne pollue par la surface du film LDPE.

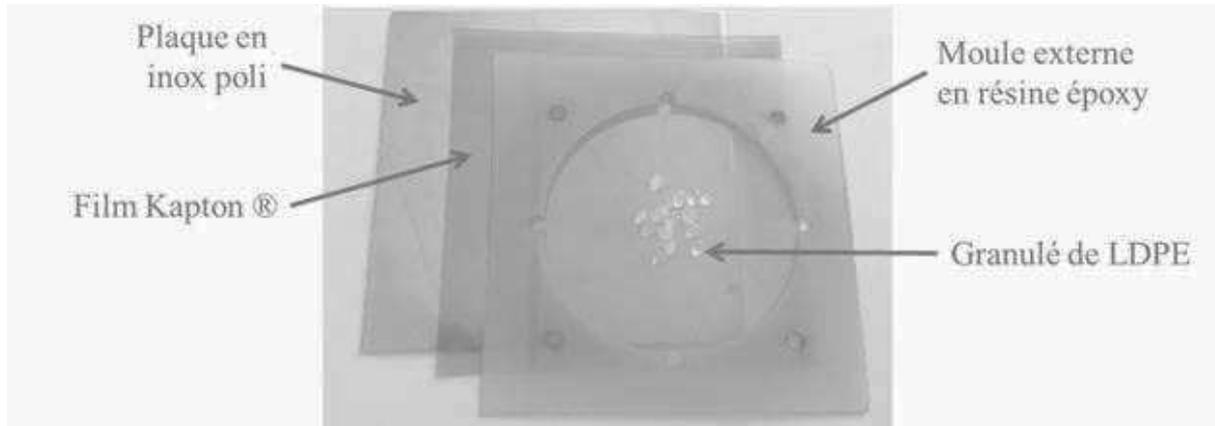


Figure 43 : Photo du montage utilisé pour le thermomoulage des films de LDPE.

Tout d'abord, on pèse 930 ± 5 mg de granulés que l'on vient poser sur le film Kapton. Cette masse permet de remplir exactement le moule en pourvoyant une épaisseur au film LDPE de 300 ± 10 μm . Le montage sandwich est ensuite placé entre les deux supports métalliques de la presse chauffante. Le protocole expérimental consiste en une montée en température et en pression. Selon la Figure 44, la température est stabilisée à 155°C par l'intermédiaire des plaques chauffantes en contact avec les plaques en inox. Puis, une pression de 3 tonnes permet de déformer les granulés de LDPE afin de s'adapter à la forme du moule. Les deux paramètres sont maintenus pendant 20 minutes avant que la température soit abaissée à la température ambiante en maintenant la pression. Une fois le retour aux conditions initiales, le substrat est démoulé et son épaisseur est vérifiée avec l'aide d'un micromètre (Palmer).

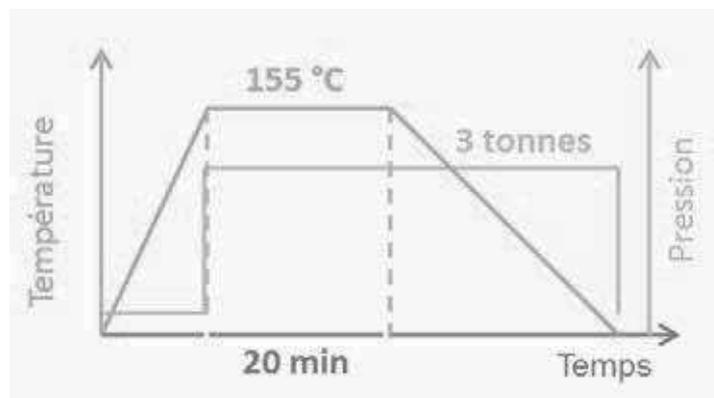


Figure 44 : Profil en température et en pression lors du thermomoulage des films LDPE.

Malgré les précautions prises le substrat possède encore des impuretés et de l'humidité adsorbée à sa surface. De plus, pour se conformer au conditionnement utilisé pour les dépôts par procédé plasma, tous les films de LDPE sont conditionnés à très faible pression ($p = 0.06$ Pa) pendant au moins 12h. Cette étape préliminaire est indispensable dans notre étude et permet d'augmenter la reproductibilité des résultats sans subir les aléas météorologiques.

II.2 Méthode du dépôt chimique en phase vapeur assisté par procédé plasma (PECVD) : dépôt de la couche nanocomposite NPs d'Ag/SiO_xC_y:H

La couche mince nanocomposite qui est déposée à la surface du film LDPE est composée de nanoparticules d'argent enrobées dans une matrice semi-isolante organosiliciée. La réalisation de cette couche mince se décompose en plusieurs étapes.

II.2.1. Procédé PECVD : le réacteur asymétrique radiofréquence à couplage capacitif

II.2.1.1 Description du réacteur RF

Le réacteur RF a été construit et développé en amont au sein du laboratoire par *B. Despax et al.* [93, 107]. La structure du réacteur et ses différents modules sont illustrés à la Figure 45. Il s'agit d'une décharge radiofréquence asymétrique à couplage capacitif. C'est-à-dire qu'il existe une grande asymétrie entre la petite électrode supérieure et l'électrode inférieure en contact avec les parois du réacteur constituant la masse. L'électrode cible en argent est à l'origine de la formation des nanoparticules d'argent par un phénomène de pulvérisation. Afin d'éviter un dépôt continu sur notre substrat, un masque amovible métallique est positionné dans la partie basse du plasma, au-dessus de l'échantillon. Lors des dépôts, la faible pression de l'ordre du Pascal est maintenue par un flux d'argon très pur (Air Liquide alphagaz 2, 99.9995%). Le débit est contrôlé par un équilibre entre le débitmètre Tylan RO-28 et le pompage primaire (pompe à palettes de marque Leybold). La décharge électrique est imposée par un générateur RF avec une fréquence alternative de 13.56 MHz. En

complément, la transmission de l'énergie entre le générateur et les électrodes est optimisée par un circuit d'accord d'impédance. Il permet d'adapter le générateur au réacteur en évitant les phénomènes de réflexion d'ondes électromagnétiques. L'électrode inférieure est refroidie par un circuit d'eau froide. Ce refroidissement évite la détérioration thermique du substrat thermosensible lors du procédé plasma. Enfin, le suivi de la composition du plasma est réalisé à travers un hublot par une fibre optique reliée à un spectromètre d'émission optique Princeton Instrument (Acton Advanced Sp 2500A).

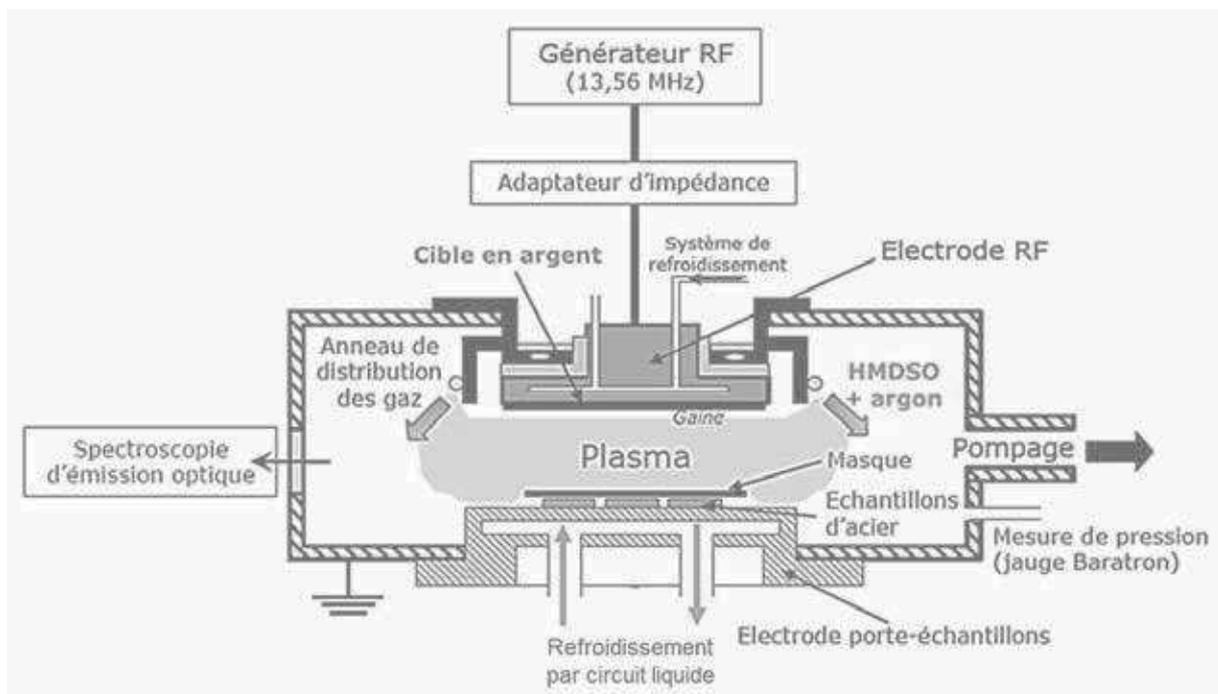


Figure 45 : Schéma du procédé plasma dans une décharge radiofréquence asymétrique à couplage capacitif.

II.2.2. Suivi des conditions de dépôt par spectroscopie d'émission optique

II.2.2.1 Principe et grandeurs physiques

Comme mentionné précédemment, le suivi de la composition chimique des espèces excitées dans le plasma est réalisé par spectroscopie d'émission optique. Ce diagnostic permet de déterminer plusieurs caractéristiques dans les décharges électriques par rapport à la mesure des transitions optiques atomiques ou moléculaires [83]. L'analyse consiste à collecter la lumière directement émise par le plasma; on parle d'une technique d'analyse par spectroscopie d'émission optique [119].

Dans un plasma et si la transition est autorisée, l'émission de lumière se produit lorsqu'un état excité, atomique ou moléculaire perd l'intégralité ou une partie de son énergie acquise par un mécanisme radiatif. Lors d'une transition entre un niveau k d'énergie E_k à un niveau inférieur j d'énergie E_j avec une fréquence $f_{kj} = c/\lambda_{kj}$, l'énergie du photon émis s'exprime selon :

$$h f_{kj} = E_k - E_j, \quad (\text{II.25})$$

avec h la constante de Planck ($h = 6.6 \times 10^{-34}$ J.s). Ainsi, en fonction du coefficient d'Einstein d'émission spontanée représentant la probabilité d'émission d'un photon A_{kj} et de la densité d'états excités initiale n_k , l'intensité lumineuse I_λ émise s'écrit :

$$I_\lambda = \frac{1}{4\pi} n_k h f_{kj} A_{kj}. \quad (\text{II.26})$$

la relation (II.26) identifie l'intensité émise lors d'une désexcitation atomique par unité de temps, de volume et d'angle solide. L'intensité lumineuse est analysée avec la collection photonique selon le spectre en longueur d'onde et la répartition spatiale des espèces. Cependant, une longueur d'onde est uniquement caractéristique d'une transition de niveau énergétique spécifique supérieur k au niveau inférieur j pour une espèce donnée. Ainsi, la probabilité pour qu'un photon spécifique soit émis dépend des processus liés à la physique du plasma. Par conséquent, le taux de peuplement d'un niveau k par collision électronique à partir de l'état fondamental est donné par :

$$C_k = n_e N k_{ek}, \quad (\text{II.27})$$

où N est la densité de molécules ou atomes à l'état fondamental, n_e la densité électronique, et k_{ek} le coefficient d'excitation directe.

Enfin, la relation entre la population des différents niveaux a été décrite par Boltzmann. Si l'on considère les populations n_k (état excité k) et n_0 (état fondamental) des niveaux E_k et E_0 , leur rapport est donné par la loi de Boltzmann :

$$\frac{n_k}{n_0} = \frac{g_k \exp(-E_k / k_B T_e)}{g_0}, \quad (\text{II.28})$$

où g est le poids statistique ($2J+1$), J étant le nombre quantique angulaire total, k_B la constante de Boltzmann et T_e est l'énergie moyenne des électrons.

La spectroscopie d'émission peut être utilisée pour la détection d'espèces présentes dans un plasma. En effet d'après (II.26), l'intensité lumineuse d'une raie atomique ou moléculaire est proportionnelle à la population de l'état excité radiatif. Dans le cas où le milieu plasma contient plusieurs espèces radiatives, il est possible de comparer deux populations aux états excités 1 et 2, en réalisant le rapport d'intensité d'une de leurs raies d'émission [120]. On simplifie alors les relations (II.25 - 28) à :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \exp\left[\frac{E_2 - E_1}{k_B T_e}\right]. \quad (\text{II.29})$$

Cette relation mathématique peut être simplifiée à condition que les longueurs d'onde des raies d'émission soient proches et que la température du plasma (énergie moyenne des électrons) soit stable (décharge stable).

II.2.2.2 Sélection de la raie d'émission de l'argon et de l'argent

D'après la banque de données NIST '*Atomic Spectra Database Lines Data*' [121], le spectre optique dans le domaine UV-visible-Infrarouge pour les atomes d'argon et d'argent comporte respectivement 5396 et 698 raies d'émission. La sélection d'une raie spectrale pour le suivi du comportement du plasma doit répondre à plusieurs critères [120] :

- Les raies doivent être intenses afin qu'un nombre suffisant de photons soient collectés par le capteur du spectromètre optique ;
- Les probabilités d'excitation et de transition radiative A des atomes doivent être élevées ;
- Les longueurs d'onde des raies analysées doivent être proches afin de simplifier le calcul du rapport des intensités (II.29).

A partir de ces critères, l'analyse de la composition du plasma s'est portée sur les raies à 546.6 nm pour l'argent et à 549.6 nm pour l'argon (Tableau 3). Il s'agit d'une désexcitation de l'orbitale atomique Ag^* du niveau $5d$ à $5p$ avec une diminution énergétique de 6.04 eV à 3.78 eV [122]. La transition radiative de l'atome Ar^* s'établit du niveau $6d$ à $4p$ avec une diminution énergétique de 15.32 eV à 13.07 eV [123]. L'intensité de ces raies d'émission est élevée. De plus comme g , A , λ , E_1 et E_2 sont des constantes, le rapport d'intensité des raies d'émission dépend uniquement de l'énergie moyenne des électrons dans le plasma.

	λ (nm)	J	A (10^6 s^{-1})	E_k (eV)	E_j (eV)	niveau orbital k	niveau orbital j
Ag I	546.6	5/2	86.0	6.04	3.78	$4d^{10}5d$	$4d^{10}5p$
Ar I	549.6	4	1.69	15.32	13.07	$3s^23p^5(^2p^0_{3/2})6d$	$3s^23p^5(^2p^0_{3/2})4p$

Tableau 3 : Grandeurs physiques de l'émission optique des raies à 546.6 nm de l'argent et 549.6 nm de l'argon [121-123].

II.2.3. Protocole expérimental : dépôt de la couche nanocomposite

Le dépôt de la couche nanocomposite NPs d'Ag/matrice organosiliciée est réalisé sous atmosphère contrôlée dans un plasma d'argon très pur. La préparation de la couche mince se décompose en trois étapes :

- **Etape 1 : le conditionnement**

Cette étape préliminaire a pour objectif de conditionner l'environnement gazeux du réacteur plasma. Pour commencer, le film de LDPE préalablement thermo-moulé est fixé sur l'électrode inférieure avec de l'adhésif double face. Ce contact physique assure le refroidissement du film polymère. L'électrode inférieure est constamment refroidie à l'eau à une température de 15°C. Le contact intime entre l'échantillon et l'électrode est indispensable sous peine de dégrader le substrat thermosensible lors du procédé plasma.

Ensuite, un masque circulaire et creux à base de papier Kapton® est positionné et scotché sur le substrat. Son diamètre externe correspond au diamètre de l'échantillon de LDPE ($d_{ext} = 7 \text{ cm}$) et son diamètre interne correspond à la taille d'électrode pour la caractérisation électrique ($d_{int} = 4.5 \text{ cm}$). Le rôle de ce masque est d'éviter le recouvrement total du substrat afin d'empêcher un éventuel contournement en surface des charges lors des caractérisations électriques. Après la fermeture hermétique de l'enceinte (Figure 46), le réacteur est mis sous vide secondaire ($p = 0.06 \text{ Pa}$). Cette phase s'étend sur une durée de 12 heures. Elle permet d'éliminer les molécules de dioxygène ou d'eau présentes dans le substrat ou adsorbées sur les parois du réacteur. Ces molécules sont néfastes pour le dépôt plasma car elles sont activées par la décharge RF plasma et polluent le dépôt.

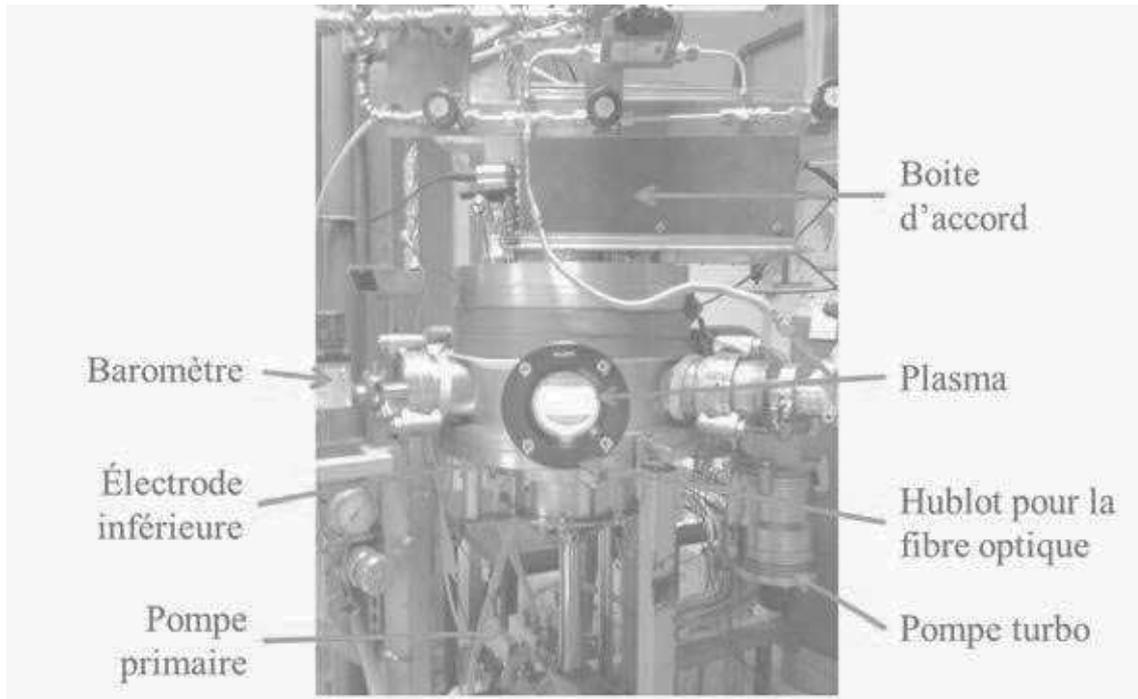


Figure 46 : Photo du montage PECVD.

- **Etape 2 : pulvérisation des nanoparticules d'argent**

L'étape de pulvérisation des NPs Ag est la plus importante car elle requiert une grande précision expérimentale et elle sera amenée à être étudiée avec un large panel de paramètres expérimentaux. Après l'étape 1, le vide est partiellement cassé par de l'argon de grande pureté puis la pression est stabilisée à quelques Pa. Le réglage de la pression se fait avec un débitmètre. Ensuite, la décharge est initiée avec une puissance injectée d'une dizaine de Watt [125]. En parallèle, la boîte d'accord doit être parfaitement adaptée pour permettre la transmission optimale d'énergie entre le générateur RF et les électrodes ainsi que pour éviter le phénomène de retour de puissance. Le critère validant un bon accord d'impédance correspond à l'obtention d'une valeur maximale du potentiel d'autopolarisation. Le deuxième indicateur est le spectre d'émission optique du plasma. La plage de mesure du spectromètre est réglée entre 540 et 580 nm. Le temps sélectionné pour mesurer un spectre est d'une seconde. Avant de commencer la pulvérisation sur l'échantillon, l'intensité des raies d'Ag à 546.6 nm et d'Ar à 549.6 nm doit être stabilisée. Quand la pression, le potentiel d'autopolarisation et l'intensité des raies d'émission sont stables, on retire le masque métallique couvrant l'échantillon. La pulvérisation des nanoparticules d'argent est effectuée pendant seulement 5 secondes, temps au bout auquel le masque est remplacé au-dessus de

l'échantillon. A ce stade, l'échantillon est composé du film LDPE recouvert d'un plan de nanoparticules d'argent.

- **Etape 3 : dépôt par polymérisation radicalaire de la matrice organosiliciée**

La troisième et dernière étape consiste à venir recouvrir les nanoparticules d'argent avec la matrice organosiliciée. Lorsque le plasma est activé, on introduit les molécules d'HMDSO chauffées à 50°C afin qu'elles soient diffusées sous basse pression à l'état gazeux. Dans un premier temps, le produit de la polymérisation radicalaire issu de la décomposition de l'HMDSO recouvre les parois du réacteur ainsi que la cible d'argent. Une couche organosiliciée croît à la surface de l'électrode suivant le phénomène d'empoisonnement de la cible. Le résultat amène ainsi à une atténuation de la pulvérisation cathodique [126]. Avec le suivi par spectroscopie d'émission optique, on observe alors une disparition progressive des raies associées à l'argent. A partir de ce moment, on retire le masque métallique et on effectue le dépôt de la matrice organosiliciée pendant 60 secondes. Dans le cas de l'étude sur l'efficacité des nanoparticules à piéger les charges en fonction de leurs caractéristiques, les conditions expérimentales liées au processus du dépôt de la matrice resteront inchangées. En effet, la pression partielle en argon est de 5.33 Pa. Le flux de HMDSO est de type continu. Le contrôleur du débit gazeux impose un courant de 1 V_{PP} (Volts Peak to Peak) ce qui donne une pression partielle en HMDSO de 0.70 Pa.

Pour résumer, l'organisation structurale des échantillons est basée sur une superposition de couches (Figure 47). Le substrat d'une épaisseur de $300 \pm 10 \mu\text{m}$ subit une modification d'une de ses surfaces. Un plan de nanoparticules d'argent d'une quinzaine de nm d'épaisseur repose sur celle-ci. Elles sont enrobées dans une matrice organosiliciée. La couche mince nanocomposite a une épaisseur d'une cinquantaine de nanomètre.

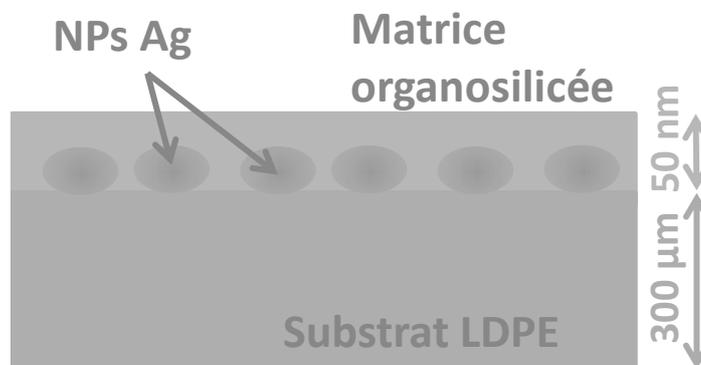


Figure 47 : Schéma de l'organisation structurale des échantillons LDPE – NPs d'Ag/matrice organosiliciée.

II.3 Méthodes de caractérisation physico-chimique des matériaux

Le substrat est un film de polyéthylène pur avec un niveau de rugosité de l'ordre de la centaine de nanomètre. Cet état de surface et sa composition organique limitent les techniques d'analyse telles que la mesure de l'épaisseur du dépôt avec le profilomètre. La méthode de spectroscopie ellipsométrique (épaisseur et composition) a été utilisée pour la mesure des dépôts réalisés sur un substrat du silicium. Ainsi, l'épaisseur de la couche mince et la vitesse du dépôt organosilicié ont pu être mesurées. La différence entre l'épaisseur du substrat (300 μm) et celle de la couche nanocomposite (50 nm) limite la méthode de mesure par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à une seule technique d'analyse de surface. D'autres méthodes d'analyse ont été approchées mais elles n'ont pas donné de résultats exploitables comme en diffraction des rayons X (DRX) à cause de la petite taille et la faible quantité en nanoparticules métalliques. Dans ce paragraphe, je vais décrire les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des échantillons.

II.3.1. Profilométrie

L'analyse en profilométrie permet de mesurer la topographie de la surface d'un matériau afin de caractériser sa rugosité. L'appareil utilisé a pour référence KLA Tencor Alpha-step IQ rev P-87 (Figure 48) [127]. Son principe consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un stylet en diamant d'un diamètre de 10 μm et d'une pointe avec un angle d'apex de 60°. La rugosité est mesurée sur une longueur maximale de 10 mm. L'amplitude verticale d'analyse varie de 10 nm à 0.4 mm avec une précision de 0.012 Å à 0.24 Å respectivement. Par l'intermédiaire d'un logiciel, il est possible de piloter la mesure en définissant le taux d'échantillonnage, la vitesse de balayage, la distance de mesure. Nos mesures de l'épaisseur de la couche mince ont été effectuées avec un substrat de silicium. Au préalable, on réalise une rayure du dépôt PEVCD puis on vient mesurer la différence de niveau avec le stylet diamant. La vitesse de balayage est de 20 $\mu\text{m/s}$.

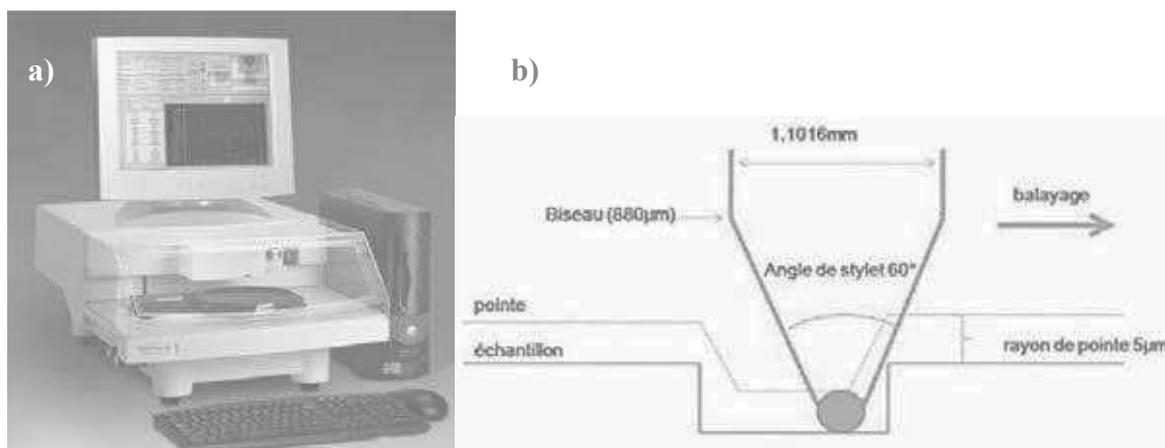


Figure 48 : a) Photo du profilomètre et b) schéma de la pointe de mesure.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage

Les nanoparticules ont été pulvérisées à la surface d'un substrat isolant et rugueux selon un plan unique. La méthode d'analyse la plus adaptée revient à l'imagerie à l'échelle nanométrique par la technique de Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'appareil de mesure utilisé est le JEOL JSM 6700F. La caractérisation a été effectuée dans le centre de micro-caractérisation Raimond Castaing de l'Université de Toulouse. Le microscope possède une tension d'accélération de 0.5 à 30 kV pour une résolution théorique de 1 nm. Il est possible d'effectuer une mesure en mode Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS) qui permet d'obtenir des images avec un contraste fonction de la masse atomique des atomes.

Le principe de fonctionnement d'un MEB est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon à analyser. L'émission des électrons est réalisée par un chauffage d'un filament de tungstène puis ils sont accélérés vers l'anode grâce à une source haute tension. Pour les mesures sur les échantillons LDPE on limite la tension à 20 kV à cause de la thermo sensibilité du substrat. Au-delà de cette valeur, le polymère est instable et l'image devient floue. En venant percuter l'échantillon, plusieurs sortes de radiations sont émises simultanément. On recense les électrons secondaires, les électrons primaires rétrodiffusés, les rayons X et les électrons Auger. Le mode d'analyse choisie est la collecte des électrons secondaires. Ils sont émis par les atomes présents à l'extrême surface de l'échantillon ce qui donne une image précise de son relief et de sa topographie. L'imagerie en

EDS confère aux images un meilleur contraste grâce à la grande différence de masse atomique entre la matrice organique et les particules métalliques ou la matrice organosiliciée. L'orientation des échantillons est perpendiculaire au faisceau d'électrons afin d'étudier la surface des films de LDPE et des couches minces. L'analyse des caractéristiques des nanoparticules d'argent a été réalisée sans que leur surface soit recouverte par la matrice organosiliciée. Par ailleurs, la technique en EDS a été utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche NPs d'Ag/SiOC:H par une vue sur la tranche de l'échantillon. Compte tenu de la taille des éléments observés, le grossissement était à son maximum avec une valeur de X150000. Enfin, le traitement des images obtenues par MEB a été réalisé avec un logiciel spécialisé nommé Gatan DigitalMicrograph®. La méthode consiste à appliquer manuellement plusieurs filtres afin d'obtenir une image contrastée bichromatique. Le logiciel identifie ensuite les nanoparticules et il détermine plusieurs caractéristiques dont leur densité, leur diamètre et le taux de recouvrement de la surface.

II.3.3. FTIR en réflexion totale atténuée

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique non destructive qui permet de déterminer la nature des liaisons présentes au sein d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction entre une excitation par un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde variable dans le domaine de l'infrarouge (moyen et proche - $400-4000\text{ cm}^{-1}$) et le moment dipolaire de la matière. Lorsque l'énergie des photons incidents équivaut à celle d'une transition permise entre deux niveaux d'énergie vibrationnelle d'une liaison moléculaire, alors l'énergie absorbée est transformée en une variation spatiale du moment dipolaire de la molécule. Il existe plusieurs modes de vibration dans ces liaisons interatomiques. Parmi les modes les plus fréquents, on identifie les phénomènes d'élongation, de torsion ou de balancement (Figure 49). Un dipôle peut posséder une ou plusieurs fréquences d'absorption dans le domaine de l'infrarouge. Dans le cas de liaisons monoatomiques (cf. O_2 ou métal pur), ces composés ne comportent pas de mode de vibration dans l'infrarouge. L'analyse FTIR détermine la composition chimique de l'échantillon analysé. Il existe ainsi une identité spectrale propre à un matériau et à sa composition chimique. Elle dépend du rapport de masse entre les atomes d'une liaison et leur voisinage mais aussi de la nature de la vibration.

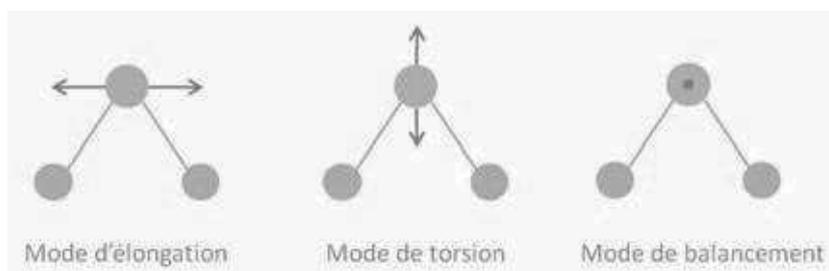


Figure 49 : Principaux modes de vibration d'un dipôle (de type H₂O).

Dans la spectroscopie FTIR, on distingue un mode de mesure de l'absorption par transmission de celui par réflexion. Dans le premier, l'analyse est réalisée à travers l'échantillon, dans son épaisseur. Cette technique a été utilisée pour la caractérisation de couches déposées sur un substrat de silicium intrinsèque. Elle n'est pas adaptée à la caractérisation de nos couches sur substrat LDPE car le substrat n'est pas transparent dans le domaine de l'infrarouge. L'intensité des pics devient disproportionnée, et le dépôt est trop mince pour observer une absorption spectrale IR par transmission. La seconde méthode en réflexion repose sur des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption du rayonnement dans le matériau. Cependant, sans connaître les constantes optiques d'un matériau complexe, l'analyse requiert trop d'approximations et les spectres admettent un grand nombre d'erreurs. Aussi, il existe une autre technique en réflexion spéculaire interne nommée réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). Ici, le rayonnement infrarouge se propage dans un cristal d'indice élevé dont une paroi est en contact avec l'échantillon. Au niveau de l'interface cristal/échantillon, une infime partie du rayonnement est transmise à l'échantillon sous forme d'onde évanescente (Figure 50). Elle subit alors des effets d'absorption par les moments dipolaires du matériau. L'avantage de cette technique est d'obtenir une pénétration du faisceau incident jusqu'à une profondeur de 2 μm . On augmente ainsi l'intensité des pics d'absorption IR de la couche mince. L'appareil utilisé est le Bruker Vertex 70 avec son module en ATR de cristal diamant. La gamme spectrale d'analyse est de 400 à 4000 cm^{-1} .

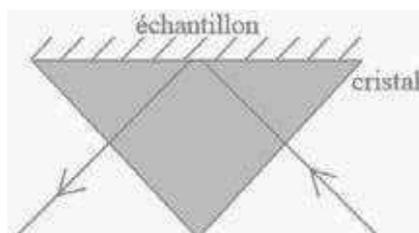


Figure 50 : Schéma du principe de réflexion à l'interface cristal/échantillon en FTIR par ATR.

II.3.4. Analyse enthalpique différentielle

La technique de calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* DSC) permet de mesurer les différences de chaleur échangées entre un échantillon à analyser et une référence. Son objectif est de déterminer les transitions de phase de l'échantillon. On peut citer comme exemple : la température de transition vitreuse, les températures de fusion et cristallisation, les enthalpies de réaction. Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, une certaine quantité de chaleur est échangée entre l'échantillon et son environnement. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. En mesurant la différence de flux de chaleur nécessaire pour imposer à l'échantillon et à une référence un même cycle de température, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Les analyses DSC ont permis de caractériser la température de fusion du polyéthylène et donc de sélectionner la température du thermomoulage du film.

II.3.5. Analyse par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface. Elle est basée sur le changement d'état de polarisation de la lumière selon un phénomène de réflexion de la lumière sur la surface plane d'un échantillon. Plus précisément, un faisceau lumineux linéairement polarisé est orienté selon un variable sur la surface d'un échantillon. Sa réflexion modifie son état de polarisation. Le faisceau réfléchi poursuit son trajet dans une fibre optique reliée à un spectromètre mesurant l'état de polarisation de la lumière et l'intensité de son rayonnement. Les paramètres physiques de l'échantillon analysé sont issus de modèles des interactions onde-matière. Largement employée dans le domaine de la micro-électronique, l'ellipsométrie optique permet d'analyser entre autres, les constantes optiques des matériaux, l'épaisseur des couches minces (du nanomètre au micromètre), la croissance d'une couche, etc. Cette technique d'analyse n'est pas adaptée à la caractérisation de couches minces sur un substrat de polyéthylène mais elle a été utilisée pour mesure l'épaisseur des dépôts réalisés sur des substrats de silicium ainsi que pour déterminer la vitesse de croissance du dépôt organosilicié.

II.4 Méthodes de caractérisation électrique

Pendant cette étude, plusieurs méthodes de caractérisation diélectrique ont été utilisées pour caractériser le comportement diélectrique des couches nanocomposites et notamment pour évaluer leur capacité à limiter l'injection de charges à l'interface électrode/isolant. Il s'agit d'une analyse de potentiel de surface, une analyse de la quantité de charges d'espace formées par une méthode dite électro-acoustique pulsée et enfin des mesures de conductivité sur couches minces et sur les échantillons substrat/nanocomposite.

II.4.1.Potentiel de surface

II.4.1.1 Définition et principe du potentiel de surface

Un matériau diélectrique comportant une répartition de charges surfaciques non uniforme admet une variation spatiale de son potentiel de surface [128]. Par exemple, lorsque des charges électriques sont implantées localement à la surface d'un matériau, la valeur du potentiel peut décroître au cours du temps par une évacuation des charges plus au moins rapide en fonction des propriétés du matériau. En effet, la charge crée une polarisation dipolaire par une orientation des dipôles (si le matériau est polaire) qui peut neutraliser en partie ce potentiel. La charge de surface peut être neutralisée par les espèces ioniques présentes dans l'atmosphère ou par les charges mobiles du matériau, ou être transportée dans le volume si le champ électrique est suffisamment élevé [129]. Un autre phénomène à l'origine du déclin de potentiel local est la conduction surfacique. La charge migre de site en site pour se répartir de façon homogène à la surface du matériau.

L'objectif de l'analyse du déclin de potentiel est de suivre l'évolution temporelle de la charge à la surface de l'échantillon. La charge est préalablement déposée à la surface, le plus communément par une décharge couronne. Il s'agit d'un phénomène de décharge électrique partielle entraînée par l'ionisation des gaz entourant l'électrode [130, 131]. Il se produit dans des champs électriques fortement inhomogènes. L'intensité du champ électrique doit être beaucoup plus élevée près de l'une des deux électrodes que dans le reste de l'espace inter-électrodes. Une telle situation physique se manifeste dans le cas où une des deux électrodes est beaucoup plus petite en taille par rapport à la distance inter-électrodes. La décharge est

observée à la pression atmosphérique dans des géométries pointe-plan ou fil métallique-cylindre. Les conditions requises pour activer une décharge couronne se résument en : (i) une configuration des électrodes asymétrique ; (ii) une tension élevée est appliquée à l'électrode de petite taille ; (iii) quelques électrons présents dans l'espace inter-électrodes et (iv) une avalanche doit se développer qui laissera derrière elle une zone de charge d'espace. En fonction de la polarité du potentiel appliqué sur la pointe on distingue la couronne négative si le potentiel appliqué est négatif et la couronne positive si le potentiel appliqué est positif. Le courant est établi par une attraction des ions positifs (polarité positive) ou des ions négatifs avec les électrons (polarité négative) vers le substrat placé sur l'électrode de terre. Les charges se déposent ainsi à la surface de l'échantillon reposant sur la contre électrode. Par ailleurs, il est possible de polariser l'intégralité de la surface en utilisant une électrode en grille qui peut être interposée entre le substrat et la pointe. Lorsqu'elle est portée à un potentiel prédéterminé V_g par rapport au substrat, l'échantillon est chargé de manière contrôlée jusqu'au même potentiel que la grille. Après arrêt de la décharge couronne, une sonde électrostatique est placée au-dessus de la surface et cela sans contact, à une distance de quelques millimètres, afin de mesurer le potentiel de surface. La sonde peut être déplacée pour balayer la surface et obtenir une cartographie de potentiel.

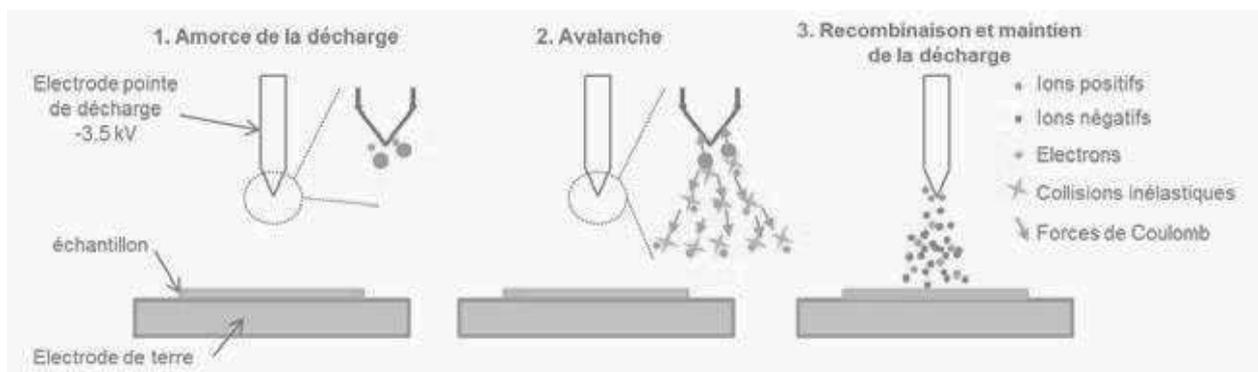


Figure 51 : Principe d'une décharge couronne pour le dépôt de charges surfaciques.

L'objectif de cette analyse est de déterminer l'évolution temporelle d'une charge à la surface de l'échantillon. En fonction des différents dépôts réalisés, on évaluera avec le déclin du potentiel, si la couche nanocomposite a un impact sur la stabilisation de la charge. De plus, la mesure spatiale de la distribution de potentiel permettra d'évaluer si une migration latérale des charges se produit due à des variations de conductivité en surface.

II.4.1.2 Protocole expérimental

Le dispositif utilisé dans cette étude a été développé au LAPLACE. Le dépôt des charges à la surface de l'échantillon s'effectue avec une décharge couronne positive maintenue avec un potentiel de +3500V appliqué sur l'électrode en pointe, la deuxième électrode est mise à la terre. On dépose ainsi des ions positifs. Afin de garantir une meilleure précision et une polarisation très localisée, la distance entre la pointe ou la sonde de mesure et la surface de l'échantillon est réglée à son minimum soit 5 mm. Le temps de polarisation est de 10s. Ensuite, par l'intermédiaire d'un axe de rotation, la sonde de mesure est placée exactement au même endroit que la zone chargée. En amont, on ajuste manuellement les positions par une calibration spatiale sur un substrat en céramique (isolant). Une mesure de potentiel de surface à un temps donné est réalisée suivant un axe longitudinal. La position initiale est centrale puis l'échantillon se déplace sous la sonde par des mouvements alternatifs dans les deux directions avec un pas de 5 mm. Le diamètre du dépôt est de 4.5 cm et celui de l'échantillon de 7 cm; le balayage est effectué sur une plage de 4 cm de part et d'autre du point de chargement (le centre de l'échantillon), soit jusqu'au-delà des limites de l'échantillon. Une analyse comprend donc 17 points de mesure de potentiel. Ensuite, une succession de mesures à différents temps après le dépôt de charges permet de suivre le déclin du potentiel. Les temps de référence ont été définis à 0, 3, 15 et 60 minutes. On représente les résultats par une évolution temporelle du potentiel de surface selon la position de l'axe longitudinal et en fonction du potentiel mesuré. Des mesures ont été réalisées avec une tension positive ou négative appliquée sur la pointe. Les résultats obtenus sont identiques; aussi, dans la suite de ce travail seuls les résultats correspondant à une polarité positive sont présentés.

II.4.2. Mesures de charges d'espace par la méthode électro-acoustique pulsée

Il existe différentes techniques expérimentales permettant de mesurer une répartition spatiale de la densité de charges dans les matériaux isolants polymères. Ce sont des méthodes d'analyse non-destructives qui s'appliquent particulièrement bien à l'étude des isolants car la mobilité des charges est relativement faible voire nulle lorsque les charges sont piégées sur des sites profonds. Ces techniques diffèrent par le type de perturbation appliquée (thermique, acoustique ou impulsion de champ), par la forme temporelle de cette perturbation, et par la réponse détectée [132, 133]. Elles possèdent chacune des avantages et des inconvénients selon

la nature et la géométrie des échantillons. Dans mon étude, j'ai opté pour la méthode électro-acoustique pulsée (PEA). Elle est adaptée à l'étude d'échantillons plans de 0.1 à 1 mm d'épaisseur et offre l'avantage de permettre des mesures sous tension ou hors tension avec une très bonne fréquence d'acquisition.

J'évoquerai dans un premier temps le dispositif de mesure et son principe de fonctionnement. Puis nous verrons l'importance de la nature de l'électrode face aux phénomènes d'injection de charges. Je terminerai par décrire les protocoles expérimentaux choisis.

II.4.2.1 Principe du fonctionnement

La méthode de mesure de charge d'espace PEA a été mise au point en 1985 par les chercheurs japonais *T. Maeno, T. Takada et al* [132, 133]. Son principe repose sur l'application d'un champ électrique continu à l'origine de la formation des charges internes et, en simultané, sur l'application d'impulsions de tension sur une région chargée. Sous l'effet de cette tension pulsée, la charge présente dans le volume d'un matériau génère une onde acoustique. La forme d'onde définit l'image de la distribution de la charge dans l'échantillon. Plus précisément, la méthode d'analyse par PEA consiste à venir placer un diélectrique (film polymère) entre deux électrodes. Ensuite, des impulsions de tension sont appliquées sur une des électrodes. Les charges se mettent alors à osciller autour de leur position d'équilibre sous l'effet d'une force coulombienne. Ce mouvement génère des ondes acoustiques qui se propagent dans la cellule de mesure. Cette pression acoustique est récoltée par le capteur piézoélectrique pour la convertir en tension. Enfin, le signal de tension est amplifié par un amplificateur large bande à faible bruit puis un traitement du signal permet de retrouver la densité de charges dans l'échantillon.

Ce dispositif de la cellule de mesure est schématisé avec la Figure 52a) et dans le cas où des charges négatives sont piégées dans une zone précise de l'échantillon. En réponse, des charges images sont positionnées sur les électrodes. Ces zones sont le siège des ondes acoustiques sous l'effet du champ impulsionnel. Dans la partie (b) est représenté le signal délivré par le capteur piézoélectrique. Il délivre une tension $v_s(t)$ dont l'amplitude et le retard sont fonction de la quantité et de la position des charges. Enfin, la partie (c) illustre un signal après traitement. Il permet de remonter à la distribution de charges d'influence et de charges internes, soit dans cet exemple les charges d'espaces négatives dans le volume et les charges images positives à l'interface. Une calibration de la mesure est nécessaire, s'appuyant sur la

réponse mesurée pour une charge connue, en l'occurrence une charge capacitive mesurée sous faible champ électrique. La description du traitement du signal de la méthode PEA [134].

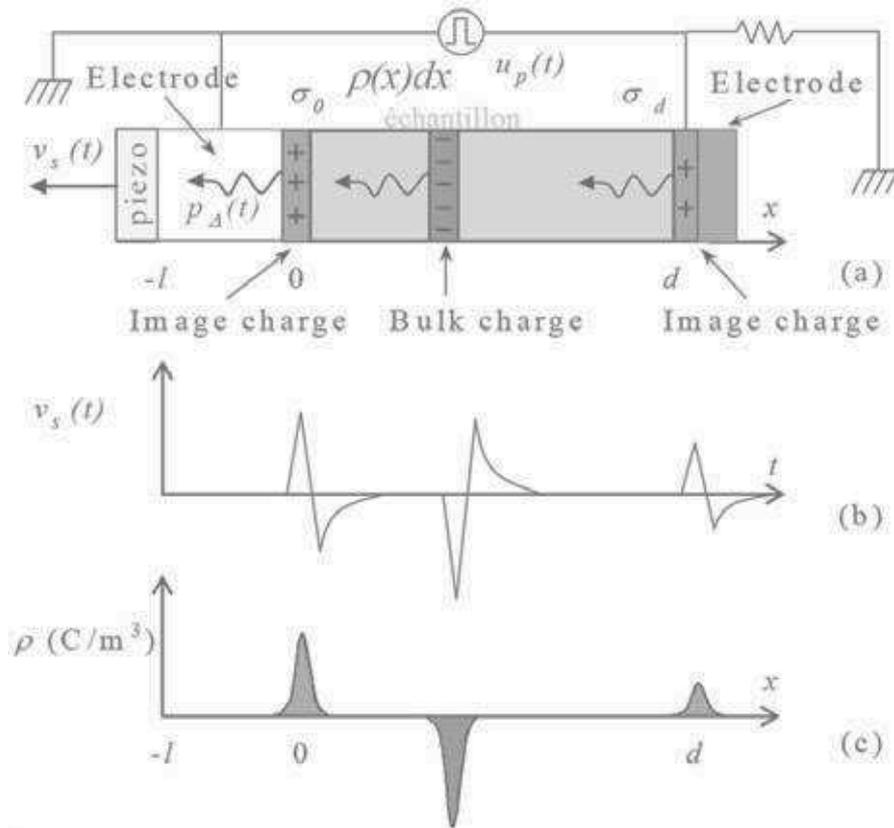


Figure 52 : Principe de la méthode PEA (a) Schéma du dispositif de la cellule de mesure en PEA, (b) représentation d'un signal de tension brut et (c) après traitement.

II.4.2.2 Banc de mesure PEA

Un dispositif de mesure PEA classique (Figure 53) est composé de :

- Cellule PEA ;
- Générateur Haute Tension ;
- Générateur d'impulsions ;
- Oscilloscope numérique ;
- Ordinateur et logiciel de contrôle.

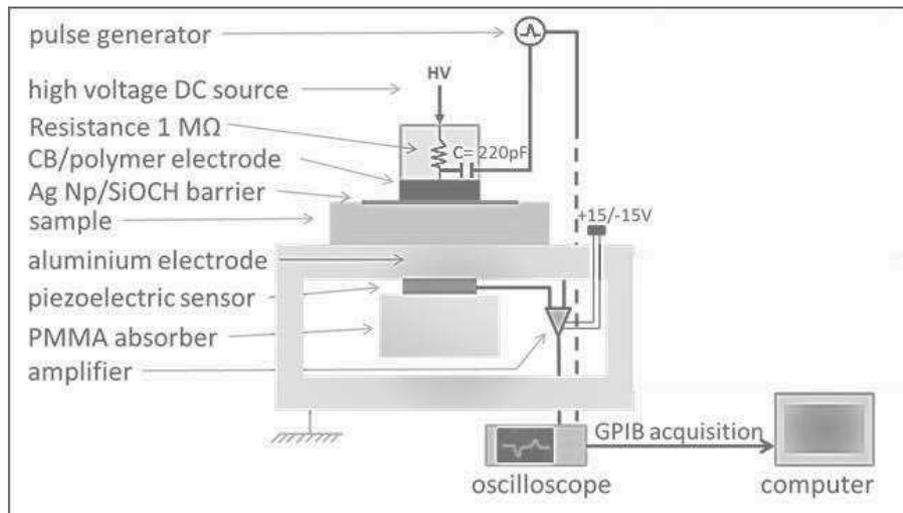


Figure 53 : Banc de mesure d'une cellule PEA classique.

La cellule PEA utilisée a été fournie par la société *TechImp*. La résistance de $1\text{ M}\Omega$ présente dans la tête d'excitation évite la propagation du champ impulsionnel en dehors de la cellule vers le générateur HTDC. De même, le condensateur isole le générateur d'impulsions de la tension DC. L'électrode supérieure mesure un centimètre de diamètre et elle est composée d'un polymère dopé par des particules de noir de carbone. Ce matériau composite présente une conductivité électrique intermédiaire entre un isolant et un conducteur, d'où son appellation de semi-conducteur. L'électrode inférieure est une plaque en aluminium d'un centimètre d'épaisseur et elle est reliée à la masse. L'ensemble de la cellule de mesure est placé dans une enceinte régulée en température permettant d'effectuer des mesures à des températures variables.

Le générateur de haute tension délivre une tension continue sur une gamme de -35 à $+35$ kV. Pour des raisons de protection du système de mesure et de la cellule PEA, on autorise une tension maximale DC de l'ordre de 20 kV. Il est piloté via un bus GPIB. Le générateur d'impulsion a été développé au LAPLACE et est construit autour de transistors à effet de champ. L'amplitude des impulsions de tension est réglable de 300 à 1500 V pour une fréquence maximale de 1 kHz. La largeur à mi-hauteur des impulsions est d'environ 8 ns et la résolution spatiale est théoriquement d'environ 10 μm . Le générateur dispose d'une sortie synchronisant l'acquisition des signaux à l'oscilloscope.

L'oscilloscope numérique est de marque Lecroy, modèle 204xi. Il est capable d'échantillonner jusqu'à 10 milliards de points par seconde. Son rôle est de moyenniser un grand nombre de signaux bruts afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Il est piloté via une

connexion Ethernet par un PC et un logiciel développé au laboratoire LAPLACE sous MatLab.

La Figure 54 représente une capture d'écran du logiciel PEADC (v2.1) utilisé pour l'acquisition, le pilotage et le traitement des profils de charge d'espace. Il comprend les fonctionnalités suivantes :

- Définition des paramètres des échantillons (permittivité, vitesse de propagation du son, épaisseur) ;
- Choix des paramètres de l'oscilloscope (échantillonnage, nombre de profils brut moyennés) ;
- Programmation d'un protocole en tension et en temps ;
- Déconvolution des profils bruts ;
- Génération d'une matrice de données en fonction de la densité de charge, du temps et de la position dans l'épaisseur de l'échantillon.



Figure 54 : Interface graphique du logiciel PEADC (v2.1)®.

II.4.2.3 Influence de la nature des électrodes

Comme mentionné précédemment, il existe une différence dans la nature et la taille des électrodes de la cellule PEA. L'électrode supérieure est un matériau polymère chargé de noir de carbone car ce matériau permet d'atténuer la réflexion des ondes aux interfaces (adaptation d'impédance acoustique avec l'échantillon). L'électrode inférieure est en aluminium. La rugosité de l'électrode métallique est inférieure à celle de l'électrode semi-conductrice. On peut ainsi retrouver des effets de pointe localisés lors de l'application de la haute tension qui favorisent d'injection de charge [136].

Ensuite, si on analyse les résultats obtenus dans la littérature [137, 138], il est évident que la nature de l'électrode influe sur les phénomènes d'injection de charges. Que ce soit en polarité positive ou négative, l'électrode SC génère généralement plus de charges que l'électrode d'aluminium. Ceci peut être relié aux questions de barrière d'injection à l'interface entre électrode et isolant (niveaux énergétiques de la théorie des bandes), à moduler avec la nature même du semi-conducteur qui est un composite.

Pour ces raisons, mais également pour préserver l'intégrité des dépôts lors de l'installation des échantillons dans la cellule de mesure PEA, nous avons placé la face traitée des films de LDPE en regard de l'électrode semi-conductrice, de façon à révéler de manière la plus manifeste possible son impact sur l'injection de charges.

Afin de justifier les résultats obtenus lors des mesures d'injection de charges, il faudra prendre en considération la théorie des bandes des différents matériaux du dispositif, le transport de charges, la mobilité des charges positives et négatives.

II.4.2.4 Protocoles expérimentaux

- **Température**

La quantité des charges injectées dépend de la température de mesure [139]. Une augmentation de la température favorise leur transport dans l'isolant. Cependant, notre cellule de mesure PEA ne doit pas être utilisée à une température supérieure à 70°C pour protéger notamment les amplificateurs intégrés à la cellule de mesure. Les premières mesures réalisées à 25°C sur des échantillons de LDPE ont montré qu'en quelques dizaines de minutes, une injection de charges peut être détectée et que ces charges se propagent nettement dans le

volume de l'échantillon. Tout au long de mon étude, j'ai utilisé une température constante du système à une valeur de 25°C afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. Comme nous cherchons à observer les phénomènes d'injection et non pas un effet durable, il n'est pas nécessaire de faire varier cette température.

- **Positionnement, contact échantillon/électrode**

La plupart des substrats LDPE utilisés pour cette étude ont subi une modification de surface sur une unique face par le dépôt d'une couche nanocomposite. Le cas où la modification de la surface des substrats LDPE était sur deux faces sera précisé au moment de la discussion des résultats obtenus. De plus, nous avons déjà énoncé l'importance de la nature du contact entre l'isolant et les électrodes. En effet, comme la quantité de charges injectées est plus importante à l'interface SC/polymère qu'à l'interface métal/polymère [137, 138], la face du substrat modifiée par le dépôt était positionnée au contact de l'électrode supérieure semi-conductrice de la cellule PEA. En supplément, cette configuration dépôt/SC reflète la structure sandwich d'un câble HVDC. Nous verrons à la fin des expérimentations, un échantillon préparé avec un dépôt sur ses deux faces. Dans ce cas, la nature des électrodes a été adaptée afin d'obtenir une structure symétrique de type SC/isolant/SC.

- **Protocoles de mesure**

Deux protocoles de mesure ont été utilisés, destinés respectivement à caractériser la réponse des matériaux en champ électrique, et à évaluer les effets d'une contrainte prolongée.

Protocole (1) Figure 55a) : le cycle de contrainte en champ électrique doit être simple et précis afin de pouvoir observer les phénomènes d'injection aux temps courts. L'application du champ est limitée à 20 minutes et est suivi d'une phase de dépolarisation de 20 minutes. Ce protocole permet de suivre la formation des charges et leur déplacement/accumulation ou élimination en phase de polarisation et de dépolarisation. La valeur du champ imposé évolue de +10 à +50 kV/mm puis une inversion de polarité du potentiel est appliquée pour imposer des valeurs de champ de -40 à -50 kV/mm. L'intervalle entre chaque palier de mesure est de 5 kV/mm.

Protocole (2) Figure 55b) : ce profil a été utilisé dans le but d'observer les effets de la formation de charges à long terme. Ainsi, le champ électrique est appliqué pendant 12h à +20

et à +40 kV/mm. Ces deux paliers sont suivis d'une phase de dépolarisation de 5 heures. Cette mesure long terme n'a été réalisée qu'en polarité positive, car, comme nous le verrons par la suite, l'injection des charges positives est beaucoup plus importante que celle des électrons.

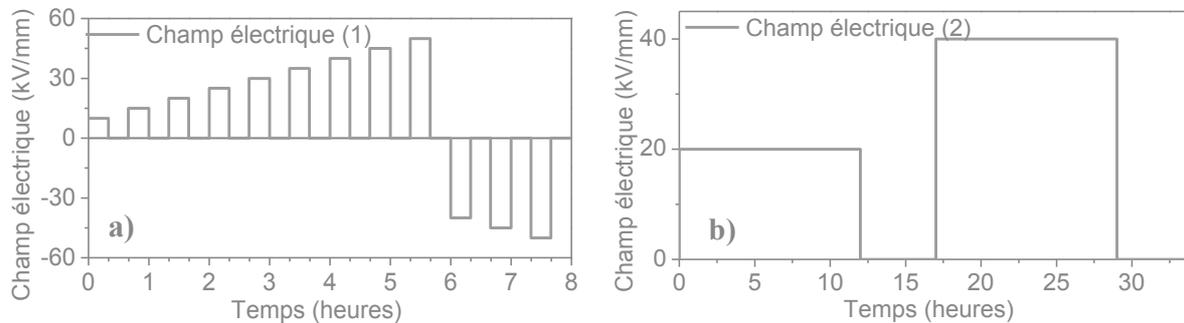


Figure 55 : Protocoles en champ électrique appliqués pour l'analyse par la méthode PEA, a) temps courts protocole 1, b) temps longs protocole 2.

- **Représentation des résultats**

L'analyse de la distribution des charges d'espace dans un matériau après acquisition avec la méthode PEA est effectuée avec le logiciel PEADC (v2.1). Il génère des matrices de données qui sont traitées avec le programme OriginPro8®. J'ai créé des macros afin d'obtenir plusieurs graphiques illustrant la formation de charges d'espace : les profils de distribution en densité de charges selon la position dans l'échantillon (exemple avec la Figure 52c)), des cartographies de la distribution dynamique de la charge d'espace, des profils de champ électrique et des représentations de la densité de charge intégrée.

-Cartographie de la densité de charge

La Figure 56 représente une distribution dynamique de la charge d'espace dans le temps et dans l'espace. L'échelle des temps est en abscisse et la position spatiale en ordonnée. Les positions des interfaces électrode/échantillon sont représentées par les deux bandes noires horizontales. L'électrode Al est située sur la partie basse; et l'électrode SC sur la partie haute. Une échelle colorimétrique définit l'échelle de la densité de charge avec en rouge, les charges positives et en bleu, les charges négatives. Les cartographies de la distribution dynamique des charges montrent la totalité des profils au cours des protocoles 1 ou 2 : phases de polarisation puis dépolarisation pendant 8h ou 34h. Par exemple, la Figure 56 est une cartographie de la distribution de charges focalisée sur une séquence de polarisation puis de dépolarisation. La

formation d'homocharges (positives) par injection à l'interface SC/LDPE est clairement visible dans l'épaisseur de l'échantillon (en position 150 à 300 μm).

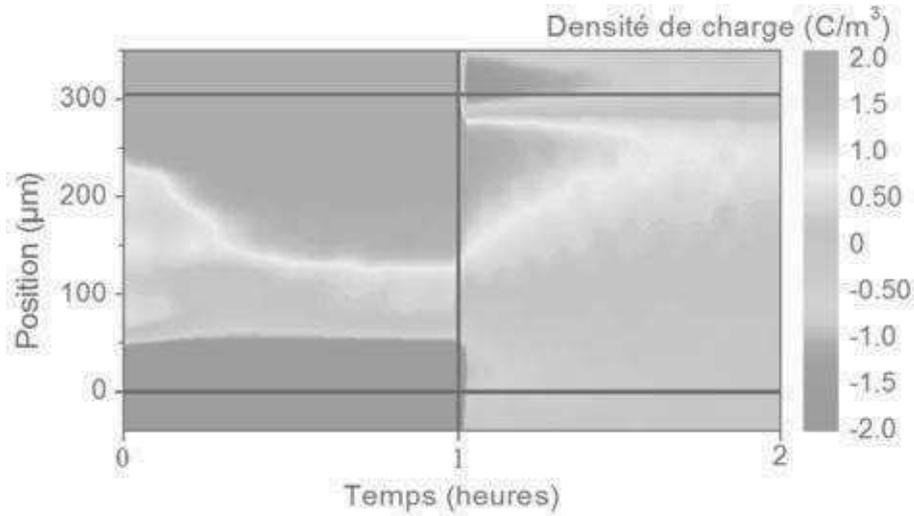


Figure 56 : Exemple d'une cartographie de la distribution dynamique de la densité de charge focalisée sur un palier de polarisation et de dépolarisation.

-Profil de champ électrique

Dans cette deuxième illustration, Figure 57, on représente l'évolution du profil du champ électrique, avec en bleu la distribution du champ électrique théorique de +50kV/mm et en rouge la distorsion du champ par la formation d'homocharges dans l'échantillon. On observe facilement une diminution du champ aux interfaces par le cumul du potentiel appliqué avec les homocharges internes ainsi qu'une intensification du champ dans le volume.

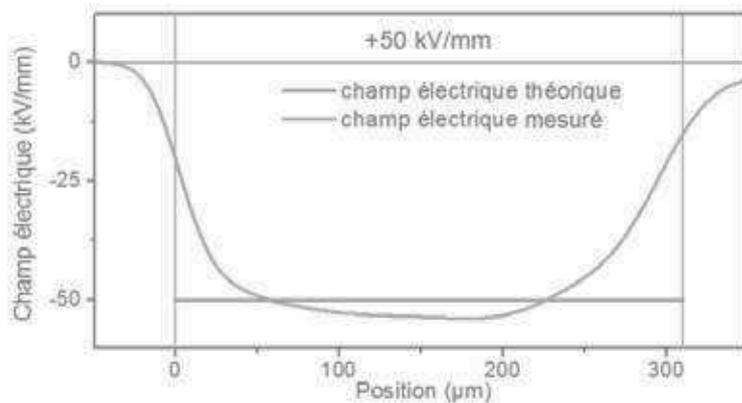


Figure 57 : Illustration d'un profil du champ électrique théorique et mesuré de +50 kV/mm.

-Intégration de la densité de charge

Enfin, il est possible d'intégrer la densité de charge dans l'épaisseur de l'échantillon. J'ai développé un code sous le logiciel MatLab® qui permet de calculer ces densités de charges de signe positif ou négatif pour chaque profil de temps (toutes les 60 secondes pendant le protocole de mesure). Afin de prendre en compte uniquement les charges de volume, on écarte les charges aux interfaces, correspondant aux charges capacitives et images en polarisation, et/ou charges images en dépolarisation. De plus, en fonction du résultat que l'on souhaite mettre en évidence, l'intégration peut se faire sur toute l'épaisseur de l'échantillon à tout temps ou plus simplement, sur une position localisée afin d'observer uniquement les phénomènes d'injection au niveau d'une seule électrode. Il est également possible de cumuler la densité de charge positive et négative pour définir une charge nette totale. Bien entendu dans ce traitement des résultats on ne tient pas compte de la recombinaison de charges en volume ou de la coexistence dans une même zone de charges positives et négatives.

II.4.3. Mesures de courant

La mesure de courant en fonction du potentiel appliqué a été effectuée selon deux objectifs. Le premier consiste à déterminer le régime de conduction de la couche mince nanocomposite uniquement ainsi que de ses capacités de piégeage profond. Le second objectif est de définir les différents régimes de conduction entre un film LDPE nu et un film modifié à ses deux interfaces. Pour ces raisons deux protocoles distincts ont été définis.

II.4.3.1 Conductivité de la couche nanocomposite NPs d'Ag/SiO_xC_y:H

- **Principe**

L'objectif est de mesurer la conductivité d'une couche mince d'épaisseur d'une cinquantaine de nanomètres. Le principe est d'appliquer un potentiel électrique par le biais de deux électrodes en contact avec la couche mince. En fonction de l'intensité du champ, la mesure du courant permet de définir le régime de conduction du matériau ainsi que l'impact des nanoparticules d'argent dans la couche nanocomposite. La préparation de ces échantillons est très délicate à cause de la faible épaisseur et de la nature du nanocomposite de type métal/semi-isolant. En effet, le dépôt de la seconde électrode par évaporation métallique sur la couche mince peut percer cette dernière et conduire à un court-circuit lors des mesures. J'ai

ainsi mis en place plusieurs structures sandwich telle qu'une structuration électrode/couche organosiliciée/NPs Ag/couche organosiliciée/électrode mais elles comportaient de nombreux défauts lors des mesures I/V (court-circuit, mauvaise reproductibilité, bruit...).

La structure retenue est composée d'un empilement de couches de type électrode/isolant/dépôt/électrode. Elle résulte du croisement entre les structures de nominations MOS (métal/oxyde/semiconducteur) et MIM (métal/isolant/métal) [140]. L'insertion d'une couche très isolante permet de séparer l'électrode inférieure du dépôt et de bloquer tout phénomène d'injection à cette interface. Les charges ne seront présentes qu'à l'interface dépôt/électrode supérieure.

- **Préparation des échantillons**

Dans cette structure (Figure 58), la première électrode est composée d'un substrat de silicium fortement dopé ($R = 0.001-0.002 \Omega$) de deux pouces de diamètre. Il a donc des propriétés assimilées à un conducteur. Au-dessus, la couche isolante est une couche de silice thermique (SiO_2). Cette couche isolante croit sur le silicium sous une atmosphère contrôlée légèrement oxydante $\text{N}_2\text{-O}_2$ (1% d' O_2) à 1100°C pendant 1h30. Pour l'élaboration de la structure, l'épaisseur de la couche SiO_2 est ajustée à 20 nm par gravure chimique. L'épaisseur est contrôlée par une analyse en ellipsométrie. Ensuite on vient déposer la couche mince nanocomposite. On distinguera deux échantillons : le premier est uniquement constitué de la matrice organosiliciée (S0), le second correspond au nanocomposite NPs d'Ag/ $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$. Enfin, la deuxième électrode est déposée par évaporation d'argent à basse pression. Le diamètre de l'électrode supérieure est de 2 mm. Un même échantillon comporte plusieurs électrodes afin d'effectuer plusieurs mesures.

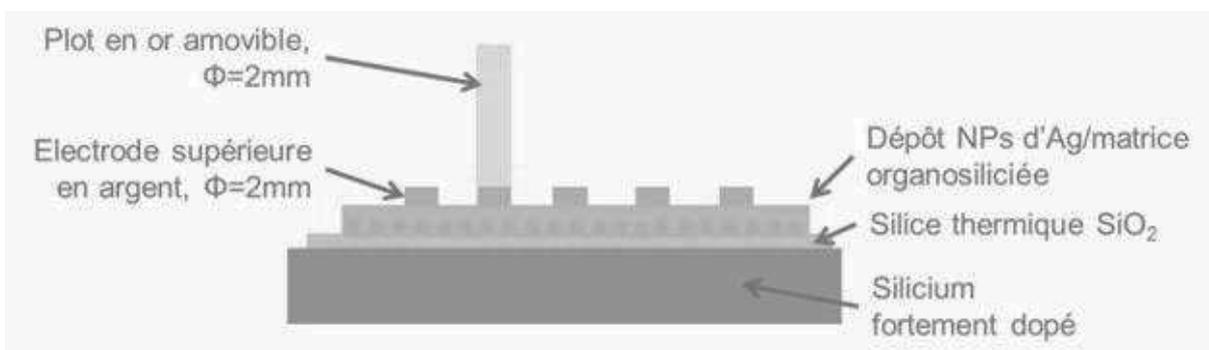


Figure 58 : Vue transversale de la structure sandwich pour des mesures I/V sur la couche nanocomposite (2).

- **Protocole expérimental**

a) Caractéristiques I/V. Le générateur de tension et l'électromètre de mesure sont intégrés dans un appareil Keithley 617. La source de tension est ajustable de 2mV à 100V et le calibre en mesure en courant varie de 2 pA à 20 mA avec une précision minimale de 0.1 fA. Le banc de mesure est constitué d'une électrode inférieure plane qui est en contact avec la face arrière du wafer de silicium. La seconde électrode est un dépôt métallique d'argent de 150 nm d'épaisseur. Il a été créé par évaporation métallique à basse pression et à basse température. Afin de ne pas rayer sa surface et d'assurer un contact homogène, un plot en or de 2 mm de diamètre est placé sur l'électrode d'argent. Le circuit est fermé par la mise en place d'une électrode pointe sur le plot. Ensuite, le protocole expérimental est composé d'un cycle de polarisation puis de dépolarisation de 1000 secondes chacun. Les valeurs de potentiel sont les suivantes : +0.1, 0.15, 0.23, 0.35, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.5, 5, 7.5 et 10 V. Ceci donne une variation de champ moyen sur la structure de 1.4 à 140 kV/mm. Les mesures sont réalisées à température ambiante (23°C).

b) Mesure cyclique : On garde le même banc de mesure mais cette fois, la tension appliquée est toujours égale à 0.5V sur une durée de 1000s. Le cycle de polarisation/dépolarisation est répété 16 fois.

- **Courants Thermo-Stimulés (CTS)**

Elaborée par *Frei* et *Grotzinger* [141] en 1936 puis améliorée par *Bucci* et *Ieschi* [142] en 1964, cette technique est basée sur une décharge ou une dépolarisation du matériau isolant par activation thermique. Son objectif est d'observer théoriquement tous les phénomènes de relaxation et de recombinaison de la charge dans le volume d'un matériau ainsi que le retour à l'équilibre de ses dipôles. Son principe consiste à piéger des charges à une température donnée dans le matériau étudié. Ensuite, la température est abaissée à une valeur telle que les charges internes sont piégées et immobilisées. Après mise en court-circuit, l'échantillon est chauffé avec une rampe de température tout en mesurant le courant dû à la désorientation des dipôles ou au dépiégeage des charges. Ce courant se caractérise par un spectre décomposable en un ou plusieurs pics, représentatifs des différents phénomènes de réorientation ou de dépolarisation.

Le protocole expérimental utilisé dans ce travail est représenté dans la Figure 59. L'échantillon est polarisé pendant 1000s sous un potentiel de 1V puis le système est refroidi

jusqu'à -100°C par circulation d'azote liquide. Le courant de dépolarisation est ensuite mesuré au cours d'une rampe de température à $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 200°C .

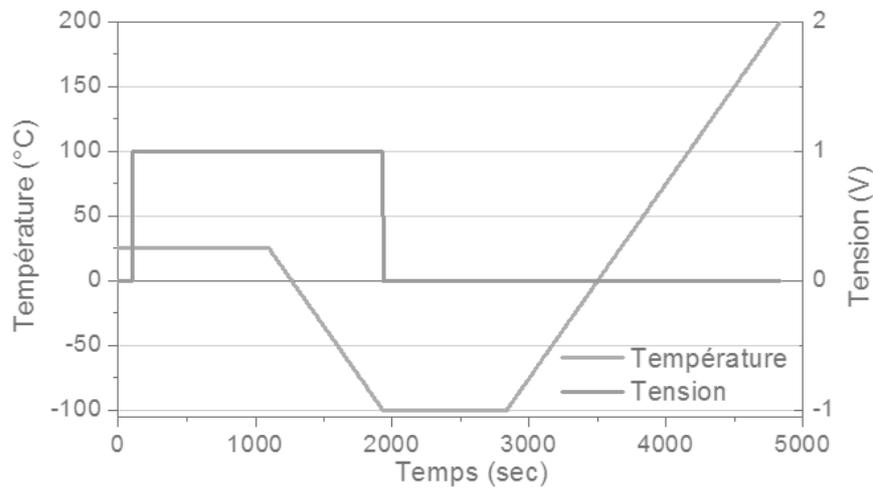


Figure 59 : Protocole expérimental de CTS sur les échantillons MIM.

II.4.3.2 Conductivité des échantillons avec les films LDPE

Le principe est ici le même que pour les mesures de conductivité avec le système MIM. Cependant on utilise cette fois un film LDPE comme référence et un film LDPE modifié sur ses deux faces avec des couches minces nanocomposites. Compte tenu que l'épaisseur des échantillons à analyser augmente d'une cinquantaine de nanomètre à $300\mu\text{m}$, il faut changer la source du générateur afin de garantir un plus fort champ électrique DC. On utilise ainsi un générateur HT fourni par Fug GmbH limité à 12.5kV . Les champs imposés sont alors de $+10$, $+15$, $+20$, $+26$, $+30$, $+36\text{ kV/mm}$. Les conditions sont proches de celles rencontrées lors des analyses en mesure de charge d'espace. Ensuite, la nature des électrodes est de type semi-conducteur à base de noir de carbone. Leur diamètre est de 3.1 cm . L'analyse de la caractéristique courant-tension (I/V) permettra de définir les régimes de conduction l'échantillon et viendra compléter l'analyse par mesure de charges d'espace.

Conclusion sur les techniques expérimentales

Par cette revue des techniques expérimentales utilisées pendant ma thèse, on met en évidence les travaux réalisés pour la confection des échantillons et leur caractérisation. Après la préparation des substrats en film de LDPE par thermomoulage, leur surface est modifiée avec un dépôt selon une méthode PECVD. L'objectif est de pulvériser un plan de nanoparticules d'argent puis dans une seconde étape de les recouvrir d'une matrice organosiliciée. Les défis sont de réaliser ce procédé dans un même réacteur et de préserver l'intégrité du substrat polymère thermosensible. Des analyses physico-chimiques ont été réalisées pour caractériser les nanoparticules et la matrice en fonction des conditions expérimentales de leur préparation. Enfin, trois techniques ont été utilisées pour évaluer l'efficacité des nanoparticules à former des pièges profonds. Elles se basent sur des analyses électriques de potentiel de surface, les phénomènes d'injection de charges à l'interface et les mesures de courant sur les couches minces. L'objectif est de définir les caractéristiques des dépôts permettant un contrôle efficace du transport de charges à l'interface isolant/électrode.

Chapitre III

Caractérisations physico-chimiques des échantillons LDPE - nanocomposite

Chapitre III : Caractérisations physico-chimiques des échantillons LDPE - nanocomposite

Dans ce troisième chapitre, l'impact des conditions expérimentales sur les caractéristiques physico-chimiques des dépôts nanocomposites est évalué. Une première étape consiste à décrire la manière dont le processus plasma est contrôlé, en particulier à travers des mesures par spectroscopie d'émission optique. Par la suite, nous présentons successivement les propriétés des couches, telles que leur épaisseur, les caractéristiques des nanoparticules d'Ag par imagerie MEB et composition chimique de la matrice organosiliciée par spectroscopie FTIR.

Ces caractérisations sont réalisées en fonction des paramètres du procédé, notamment pour les nanoparticules d'argent la puissance injectée pendant la pulvérisation, de 40 à 80 W et la pression de 4.0 à 8.0 Pa. La dénomination des échantillons associés à leurs paramètres expérimentaux utilisés pour la pulvérisation de NPs d'Ag est référencée dans le Tableau 4. Un échantillon supplémentaire désigné par la référence S0 correspond à une matrice organosiliciée dépourvue en nanoparticules d'argent, déposée sur un substrat de LDPE.

Référence	Puissance W	Pression Pa
S1	40	8.0
S2	40	5.3
S3	60	8.0
S4	60	5.3
S5	80	8.0
S6	80	5.3
S7	80	4.0

Tableau 4 : Référence des échantillons et leurs paramètres expérimentaux pendant la pulvérisation des NPs d'Ag.

III.1 Suivi du procédé plasma par la spectroscopie d'émission optique

III.1.1. Profil des spectres d'émission optiques

La spectroscopie d'émission optique indique la composition d'espèces excitées dans un milieu optiquement mince. Dans le plasma utilisé pour le dépôt des couches nanocomposites la fibre optique pour capter le signal du plasma est positionnée à une hauteur inter-électrodes stricte de 6.4 cm par rapport à l'électrode à la masse. La Figure 60 représente le spectre d'émission optique en phase de pulvérisation d'argent. Il existe deux principales raies que nous allons utiliser régulièrement dans cette étude et qui sont d'ailleurs très intenses. Leur longueur d'onde est de 546.6nm et 549.6nm et elles correspondent respectivement aux transitions entre les niveaux (du $4d^{10}5d^2D_{5/2}$ au $4d^{10}5p^2P^0_{5/2}$) d'argent et (du $3s^23p^5(^2P^0_{3/2})6d$ au $3s^23p^5(^2P^0_{3/2})4p$) d'argon.

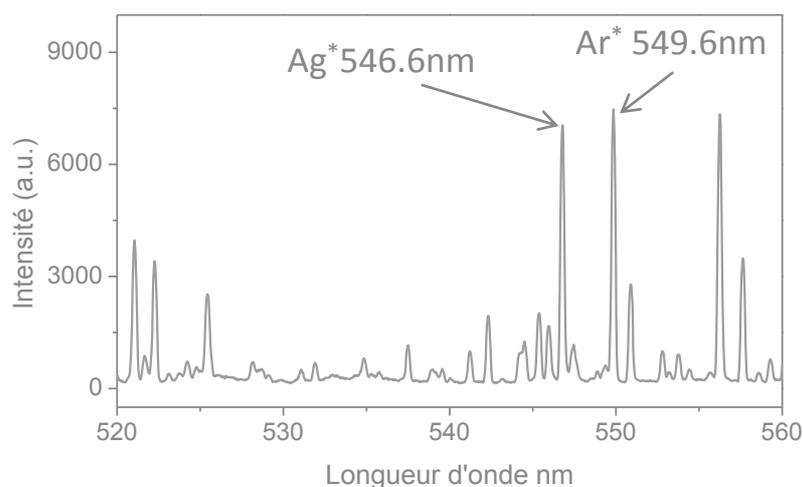


Figure 60 : Spectre d'émission optique du plasma (raies d'argent et d'argon) en phase de pulvérisation d'argent.

Ensuite, comme présenté dans le protocole expérimental, le dépôt par plasma de la matrice organosiliciée est réalisé par l'injection de HMDSO dans la décharge. L'injection du HMDSO en régime continu conduit à la formation d'une matrice organosiliciée également sur l'électrode RF et empêche la pulvérisation de l'argent. Afin de vérifier ce blocage, on suit la disparition du spectre d'émission d'optique de la raie l'argent. Par exemple, le spectre d'émission optique illustré en rouge sur la Figure 61, montre la disparition des raies à 521.2nm et à 546.6nm associées à l'argent. A partir de ce moment, on retire le masque

métallique située au-dessus de l'échantillon pour que la matrice organosiliciée polymérise à sa surface. Comme les paramètres liés au dépôt de la matrice organosiliciée sont toujours identiques, l'intensité de la raie d'argon dans cette phase n'évoluera que très peu (encrassement du hublot, par exemple).

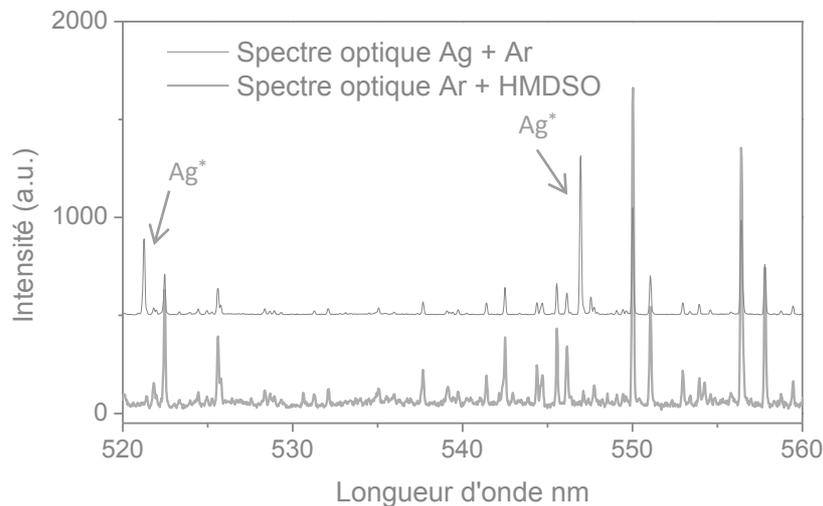


Figure 61 : Spectres d'émission optique pendant la pulvérisation d'argent et avec injection de HMDSO (arrêt de la pulvérisation).

III.1.2. Evolution de l'intensité du rapport de la raie d'Ag à 546.6 nm sur la raie d'Ar à 549.6 nm

D'après la relation (II.29), on a démontré que la comparaison de l'intensité de deux raies d'émission optiques proches nous renseigne sur l'un des paramètres du plasma les plus importants, l'énergie des électrons. Ainsi, le suivi du rapport de la raie d'Ag (à 546.6 nm) sur la raie d'Ar (à 549.6 nm) lors du dépôt nous indique les conditions du plasma [93], ce qui permet d'assurer la répétabilité du procédé à des conditions de plasma identiques. La Figure 62 montre l'évolution de ce rapport dans le temps pour différentes conditions opératoires correspondant au dépôt de plusieurs échantillons. Avant chaque dépôt, on doit s'assurer de la stabilité du plasma qui se traduit par une intensité des raies d'émission constante. Les spectres sont enregistrés toutes les secondes pendant 20s. Les 8 premières secondes sur ce spectre montrent la stabilité du plasma avant dépôt. Ensuite on retire le masque pendant 5s pour que l'argent soit pulvérisé à la surface de l'échantillon. Le temps écoulé, on remet le masque. On remarque que le retrait du masque provoque une diminution du ratio des raies. Elle est due à plusieurs effets : une légère perturbation du plasma causée par le mouvement du masque, au

changement de la distance inter-électrodes (électrode/masque métallique par électrode/électrode) et au passage d'une proximité plasma/métal à une proximité plasma/polymère isolant.

Sur la Figure 62, le rapport de l'intensité des raies d'émission varie de 0.5 à 1.6 en fonction des conditions expérimentales. Nos résultats ont montré que la variation de l'intensité de la raie d'argon est très faible par rapport à celle de l'argent. Or, l'émission à partir d'un niveau dépend de sa population, qui, à son tour, dépend d'une multitude de réactions d'excitation et de désexcitation se produisant dans le plasma. D'un point de vue général, la variation du rapport d'intensité des raies est principalement liée à la quantité d'argent pulvérisé. De plus on remarque la concentration en argent dans le milieu plasma est plus sensible à un changement de pression d'argon qu'à un changement de puissance apportée.

En outre, le graphique peut être découpé en trois zones. Si la puissance et la pression sont élevées, le rapport se situe au-dessus de 1.5 dans la zone ①. Si la pression est basse, le rapport des raies d'émission optique est inférieur à 0.7, cf. zone ③. Il existe une zone intermédiaire entre une valeur de 0.7 et 1.5 que l'on nommera ②. On expliquera dans la discussion la signification de ces zones par le croisement avec d'autres résultats.

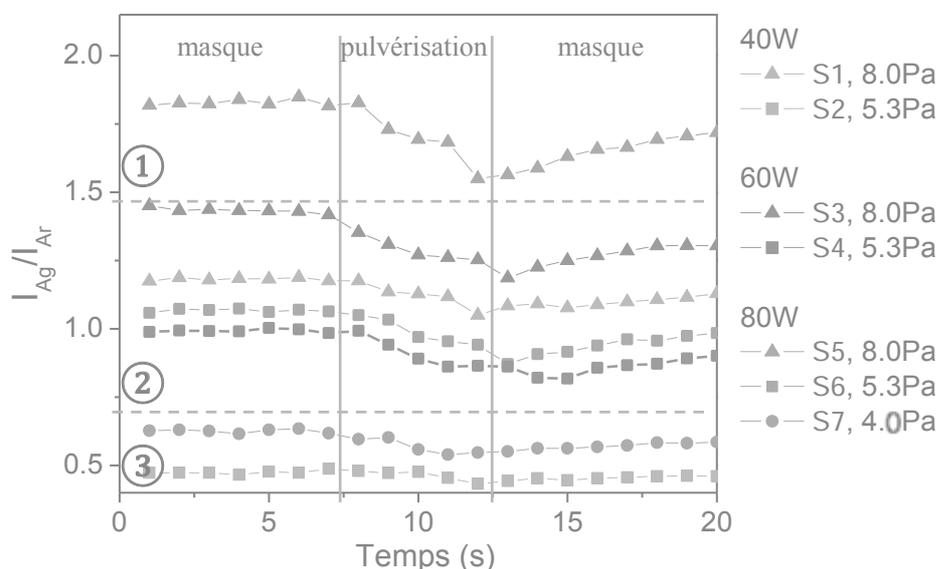


Figure 62 : Evolution du rapport de l'intensité de la raie d'Ag à 546.6 nm sur la raie d'Ar à 549.6 nm pour différentes conditions expérimentales lors de la pulvérisation.

III.2 Mesure de l'épaisseur des couches minces

L'évaluation de l'épaisseur des couches minces a été effectuée selon deux méthodes distinctes. La première mesure une variation de hauteur par un contact physique, dénommée la profilométrie. La seconde méthode consiste à visualiser l'épaisseur du dépôt par imagerie avec un MEB en mode EDS (spectroscopie à dispersions d'énergie).

-Avec la méthode en profilométrie, la surface de l'échantillon doit être parfaitement lisse afin de réaliser la calibration du niveau de la sonde. Or, la surface des films LDPE est, à l'échelle micrométrique (Figure 63), bien trop rugueuse pour réaliser cette calibration et espérer mesurer l'épaisseur des dépôts. Ainsi, des couches minces ont été déposées sur des substrats en verre. Plusieurs conditions expérimentales et d'organisation ont été analysées. Les échantillons possèdent ou non des nanoparticules de type S1 entre le verre et la matrice. La durée du dépôt de la matrice organosiliciée varie de 1 à 4 minutes. Ces paramètres sont référencés dans le Tableau 5. Dans les cas où le dépôt ne comporte pas de nanoparticules, l'épaisseur totale de la couche mince diminue de 15nm. Ensuite, en phase de dépôt, la croissance de cette matrice montre une relation non linéaire entre le temps effectif et son épaisseur. En effet, sa vitesse de dépôt ralentit au cours du temps. Initialement mesurée à 35 nm/min sur le verre, elle diminue ensuite de 5 nm/min toutes les minutes. Ainsi, d'après cette analyse, l'épaisseur totale de nos couches nanocomposites est d'environ 50 nm dont 15nm pour les NPs d'argent et 35 pour la matrice organosiliciée après 1min de dépôt.

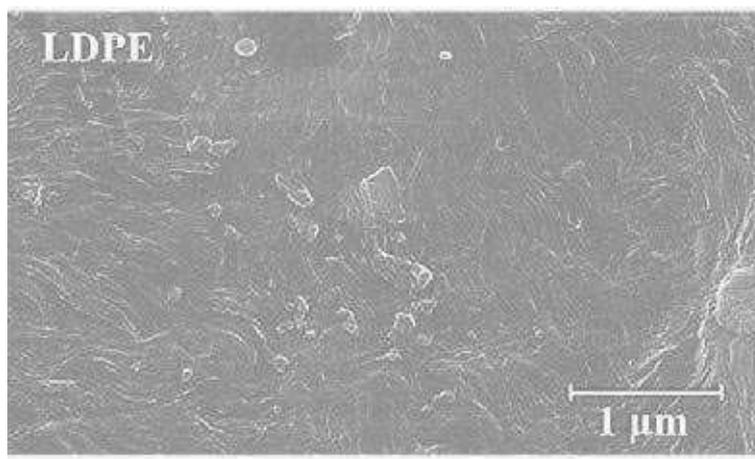


Figure 63 : Image MEB de la surface d'un film LDPE brut après thermomoulage.

Temps de déposition		Epaisseur (nm)
Pulvérisation d'argent 40W, 8.0Pa	Dépôt SiO _x C _y :H 80W, 5.33Pa	
n/a	1 min	35
5 s	1 min	50
n/a	2 min	70
5 s	2 min	82
n/a	4 min	111
5 s	4 min	125

Tableau 5 : Evolution de l'épaisseur des dépôts organosiliciés en fonction de la présence ou non des nanoparticules d'argent et du temps du dépôt organosilicié en plasma RF.

-La méthode d'imagerie MEB en mode EDS a été appliquée sur une coupe transversale d'un échantillon composé d'un substrat LDPE et d'un dépôt selon les conditions S1. Cette image illustrée dans la (Figure 65 S1t) révèle un contraste fonction de la masse atomique. Les espèces légères en contraste sombre correspondent au film LDPE. Au-dessus, on retrouve une couche claire caractéristique des atomes lourds d'argent et de silicium. La différenciation de ces deux atomes est difficile mais l'épaisseur totale de la couche nanocomposite a été évaluée à 54 nm.

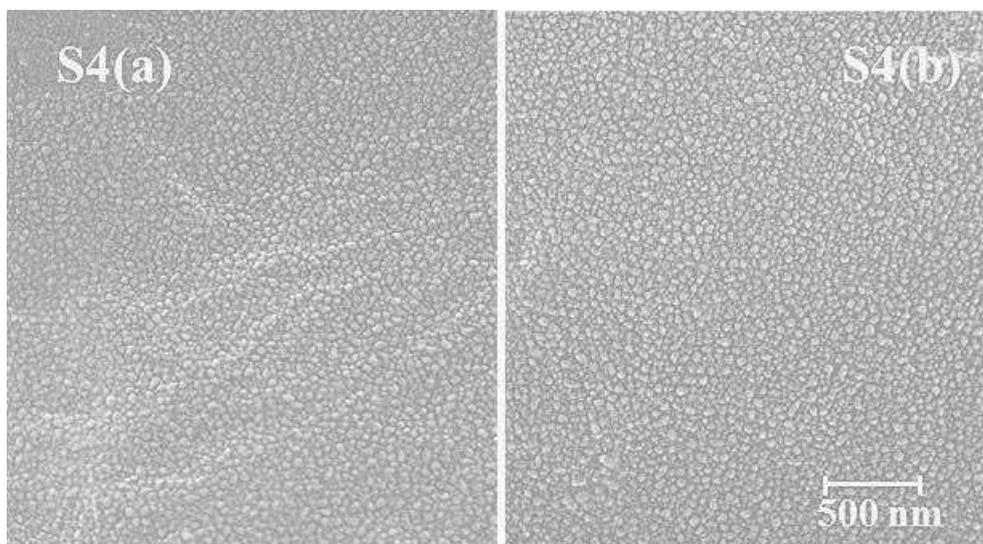
III.3 Caractérisation des nanoparticules d'argent

III.3.1. Homogénéité des nanoparticules d'argent à la surface des échantillons

La configuration asymétrique du réacteur plasma est bien adaptée pour fournir une forte efficacité du processus de pulvérisation. Cependant, il peut exister une différence dans le taux de pulvérisation au centre du plasma et à sa périphérie. Afin d'évaluer cette différence, un échantillon de 8 cm de diamètre placé au centre du plasma a été analysé en MEB suivant deux zones : son centre et sa périphérie. Que ce soit sur leur densité et sur leur distribution en taille, le traitement numérique des deux clichés du dépôt S4 (Figure 64) a montré seulement 1% de différence dans les caractéristiques des nanoparticules. Il peut être associé à l'incertitude de l'analyse. On peut ainsi considérer que le dépôt des nanoparticules est

homogène sur une zone de 4 cm de rayon, ce qui est suffisant pour les caractérisations électriques de nos matériaux.

Sur deux échantillons préparés, des images MEB ont révélé des petites zones sphériques où le diamètre des NPs d'Ag était 2 à 4 fois plus grand que celui normalement mesurés. Ce défaut illustré avec le dépôt S5 de la Figure 64 montre un diamètre de 1.5 μm . Son origine provient probablement d'une petite bulle d'air insérée entre l'échantillon et l'électrode inférieure du réacteur. Sachant que l'air est un mauvais conducteur thermique, il advient que le film polymère n'est pas correctement refroidi dans cette zone. A sa surface, la température sera localement plus élevée ce qui favorisera l'agglomération des nanoparticules d'argent. Ce phénomène explique pourquoi leur diamètre et l'espace inter particules augmentent. Une augmentation de la température en surface favorise le coefficient de diffusion des particules par une augmentation de leur mobilité [143]. Cette série d'échantillons préparés pour l'image en MEB est différente de celle réalisée pour les caractérisations électriques. Par la suite, j'ai porté un plus grand soin à vérifier qu'il n'y avait pas de bulles d'air dans les préparations du procédé plasma. Un mauvais contact thermique de l'échantillon LDPE avec le substrat peut également conduire à une déformation voire un début de fusion du polymère. L'adhésion au substrat doit donc être soignée afin de garantir une bonne homogénéité de la couche déposée.



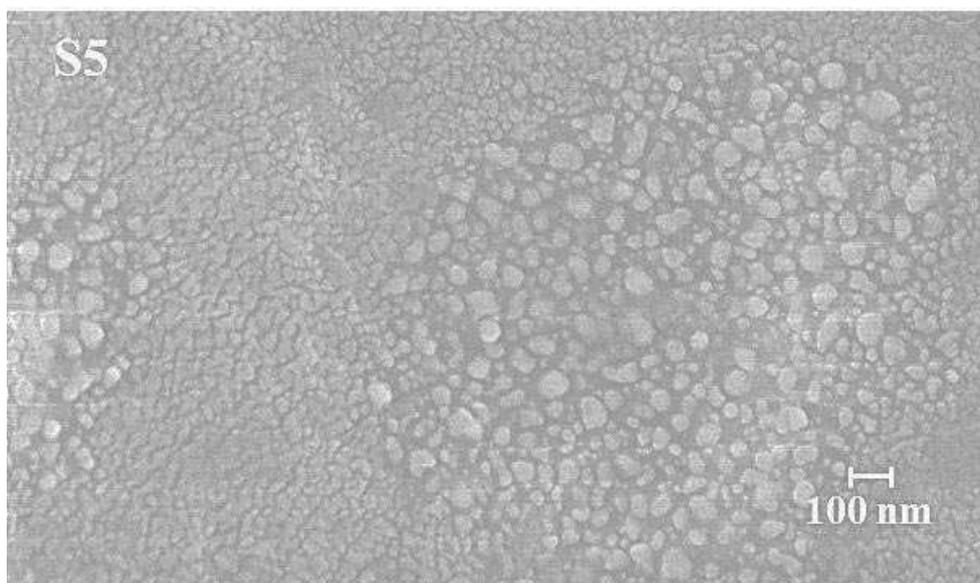


Figure 64 : Images en MEB de la surface des échantillons LDPE + NPs d'argent selon les conditions S4 (a) centre, (b) extrémité. S5 montre la variation de la densité surfacique et la taille de nanoparticules d'argent induit par un refroidissement insuffisant sur des zones localisées.

III.3.2. Influence des conditions expérimentales lors de la pulvérisation cathodique

Dans l'étude des nanoparticules d'argent déposées à la surface d'un film polymère, les échantillons analysés ne sont pas recouverts par la matrice organosilicée. Les images MEB montrent la surface des nanoparticules sur le substrat LDPE. Les différentes conditions expérimentales sont recensées dans les Tableau 4 et 6. Dans le but de simplifier les résultats, un échantillon représentatif des trois zones définies selon le rapport d'intensité des raies d'Ar et d'Ar en spectroscopie d'émission optique (Figure 62) sera conservé. La Figure 65 illustre les images MEB pour les échantillons S1, S2 et S5 qui sont associées aux zones ②, ③ et ① respectivement. Le Tableau 6 reprend les résultats obtenus avec les échantillons les plus intéressants. Il comprend les conditions expérimentales, le potentiel d'autopolarisation, le rapport de l'intensité des raies d'émission, la densité en NPs d'argent, le taux de recouvrement de la surface par les NPs, la distribution en taille des NPs et enfin leur forme d'organisation sur la surface.

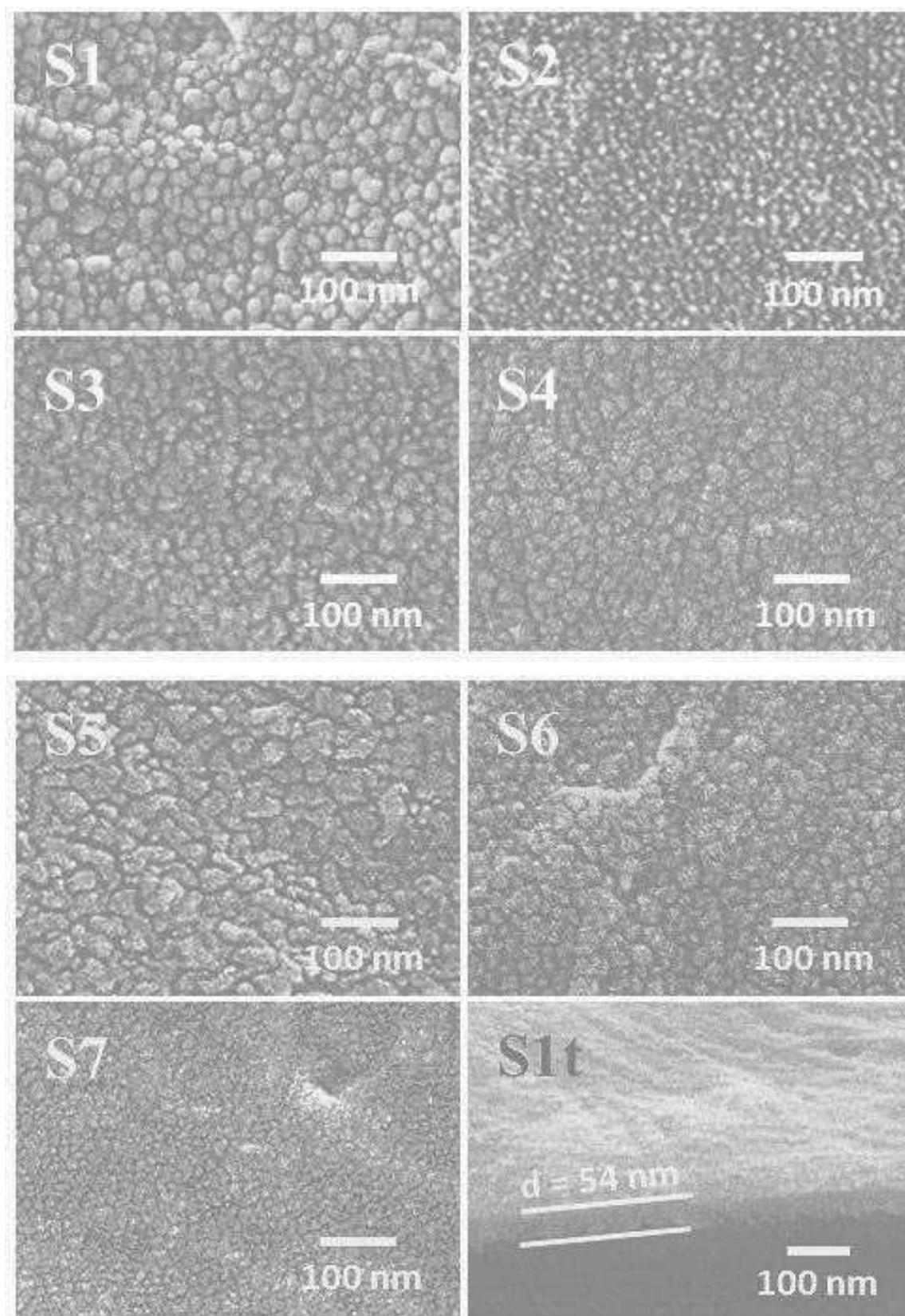


Figure 65 : Images MEB en vue plan des nanoparticules d'argent S1 à S7 pulvérisées sur un substrat LDPE. S1t : image MEB en EDS en vue transversale de la couche nanocomposite S1 NPs Ag/organosiliciée sur film LDPE

référence	Puissance (W)	Pression en Argon (Pa)	Potentiel d'autopolarisation (V)	Ratio I_{ag}/I_{ar}	Densité en NPs Ag/cm ²	Taux de recouvrement	Distribution en taille (nm)	Organisation des NPs
S1	40	8.00	-725	1.1	6.1×10^{11}	65%	15 ± 10 nm	isolées
S2	40	5.33	-785	0.4	7.7×10^{11}	64%	< 10 nm	isolées
S3	60	8.00	-855	1.2	2.0×10^{11}	74%	22 ± 15 nm	isolées
S4	60	5.33	-915	0.8	6.3×10^{11}	75%	17 ± 10 nm	isolées
S5	80	8.00	-968	1.7	1.8×10^{11}	88%	30 ± 10 nm	coalescées
S6	80	5.33	-1000	0.9	3.5×10^{11}	85%	21 ± 10 nm	isolées
S7	80	4.00	-1025	0.5	4.4×10^{11}	85%	< 10 nm	isolées

Tableau 6 : Caractéristiques des NPs d'Ag en fonction de leurs conditions expérimentales en phase de pulvérisation

Pour rappel le potentiel d'autopolarisation est directement lié à la quantité d'électrons s'accumulant dans la gaine, soit dans notre dispositif, à proximité de l'électrode d'argent. Dans notre étude de dépôt PECVD basse pression dans une décharge RF d'argon, le potentiel d'autopolarisation varie plus sensiblement avec la puissance de la décharge qu'avec la pression en argon. Ses valeurs sont de l'ordre de -700 V à 40 W et elle augmente à des valeurs de l'ordre de -1000 V à 80 W. D'un autre côté, si la pression en argon diminue entre 8.00 et 4.00 Pa, le potentiel d'autopolarisation augmente de quelques dizaines de volts, cela pour les trois puissances utilisées.

Ensuite, la caractérisation des nanoparticules d'argent est basée sur l'analyse numérique des images MEB. Pour l'échantillon S1 de la zone ②, la taille des NPs d'argent s'étend de 5 à 25 nm avec une moyenne à 15 nm. La densité surfacique des particules est de 6.1×10^{11} NP/cm² avec un taux de recouvrement surfacique de 65%. Elles ont une forme irrégulière et elles sont à l'état isolé. L'échantillon S2 positionné en zone ③ a été préparé à une plus basse pression (5.33 Pa) mais avec la même puissance que le S1 (40W). Son image en MEB montre que les nanoparticules sont plus petites avec une dimension inférieure à 10 nm. Cependant, comme le taux de recouvrement reste identique au S1, il advient que la densité surfacique des NPs augmente à 7.7×10^{11} NP/cm².

Dans les échantillons préparés à 60W, ceux référencés S3 et S4 ont été caractérisés. Tout comme précédemment, ils se distinguent par la pression en argon, avec 8.00 et 5.33 Pa. Par rapport à 40W, on constate une augmentation du potentiel d'autopolarisation jusqu'à -915V ainsi que du taux de recouvrement qui passe à $75 \pm 1\%$. L'effet de la pression d'argon est le même qu'à 40W. Les échantillons S3 et S4 sont associés à la zone ②, la majorité des nanoparticules d'argent ont un diamètre supérieur à 10 nm. Comme les particules du S3 sont en moyenne 5 nm plus grandes que celles du S4, pour un même taux de recouvrement, la densité surfacique des NPs augmente de 2.0×10^{11} à 6.3×10^{11} NP/cm². Par conséquent, la distance inter-particulaire est plus faible qu'avec les échantillons S1 et S2. Cependant, leur forme est toujours irrégulière ce qui est caractéristique d'un état isolé.

Enfin les échantillons S5, S6 et S7 sont représentatifs des trois zones. Ils ont été réalisés avec le potentiel d'autopolarisation le plus élevé de l'ordre de -1 kV et ils possèdent tous un taux de recouvrement proche de 85%. L'échantillon S5 possède les plus grosses nanoparticules avec une taille moyenne de 30 ± 10 nm et la densité la plus faible, avec 1.8×10^{11} NP/cm². Défini selon la zone ①, il a particularité d'avoir des particules de forme très irrégulière synonyme de la formation d'agglomérat. Les particules sont à l'état coalescé, le dépôt d'argent est presque un matériau continu. Les NPs de l'échantillon S6 (zone ②) ont des

caractéristiques proches du S3 à 60W mais leur densité est plus élevée (3.5 contre 2.0×10^{11} NP/cm²). Malgré une forme de sphéroïde allongé et un état isolé, l'espace inter-particulaire est donc plus réduit. Le dernier échantillon S7 préparé à basse pression et à 80W est situé dans la zone ③. Comme avec l'échantillon S2 de cette zone, la taille des nanoparticules d'argent bien que plus grande, reste inférieure à 10 nm.

III.4 Analyses FTIR des dépôts

III.4.1. Substrat LDPE

L'attribution des pics de vibrations aux liaisons chimiques se base sur la table de corrélation de l'ouvrage *"Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules"* [144]. Les principaux pics de vibration sont listés avec leur corrélation dans le Tableau 7. Le spectre FTIR en ATR du substrat polymère en polyéthylène est représenté dans la Figure 66. Ce matériau ne comporte que 5 bandes de vibrations principales liées à sa simple composition chimique (CH₂-CH₂)_n : oscillation $\gamma_r(\text{CH}_2)$ à 714cm^{-1} , flexion $\delta(\text{CH}_3)$ à 1374cm^{-1} et $\delta(\text{CH}_2)$ 1462cm^{-1} , et deux étirements $\nu_g(\text{CH}_2)$ et $\nu_a(\text{CH}_2)$ à 2843cm^{-1} et 2916cm^{-1} respectivement. Le spectre ne comporte pas d'autre pic de vibration synonyme de la présence d'impuretés ou d'un fort taux d'humidité dans sa structure. Le polymère LDPE est un matériau avec une bonne pureté.

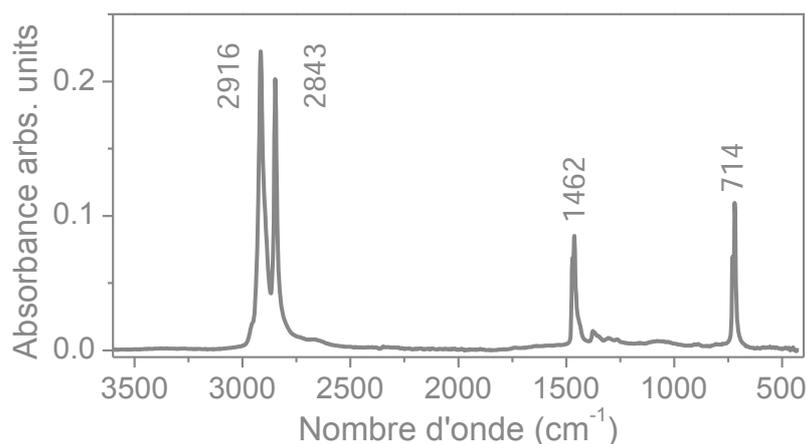


Figure 66 : Spectre FTIR en ATR du film LDPE.

III.4.2. Composition chimique de la matrice organosiliciée

L'analyse FTIR en ATR des échantillons modifiés permet de définir la composition physico-chimique de la matrice organosiliciée car les nanoparticules d'argent sont dépourvues de moment dipolaire. Elles n'absorbent donc pas le rayonnement IR et elles ne vibrent pas sous cette excitation. Le spectre IR de l'échantillon S1 : LDPE NPs Ag/matrice, est illustré avec la Figure 67a). Les 5 principaux pics de vibration du substrat LDPE sont clairement visibles mais, en supplément, de larges bandes apparaissent entre 800 et 1263 cm^{-1} ainsi que vers 3400 cm^{-1} . Ces fréquences de vibration se retrouvent également dans le spectre de la couche organosiliciée déposée sur un substrat inerte de silicium intrinsèque (Figure 67b)). Elles sont corrélées à des liaisons chimiques de type Si-O, Si-C, C-O et O-H. La bande principale à 1042 cm^{-1} est associée à un étirement asymétrique de la liaison Si-O-Si et elle est mêlée à un environnement composé de suboxyde de silicium. La large bande à 3400 cm^{-1} est spécifique à des groupements hydroxyles. Ensuite, les bandes de vibration sont larges et mal définies ce qui est représentatif d'une mauvaise organisation structurale et un désordre de la matrice organosiliciée. La croissance polymérique par procédé plasma à la surface d'un film LDPE est assez chaotique et non stœchiométrique. Ainsi, la composition chimique de la matrice est de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$.

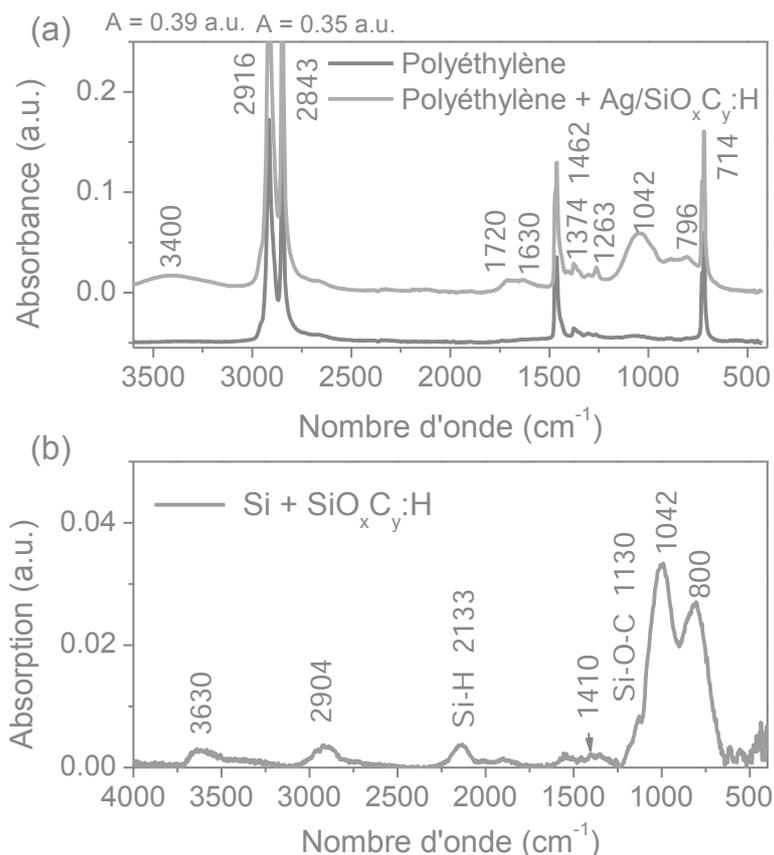


Figure 67 : (a) Spectre FTIR en ATR du film LDPE et de l'échantillon S1 LDPE NPs Ag/SiO_xC_y:H. (b) Spectre FTIR en transmission de la matrice SiO_xC_y:H sur un substrat de silicium intrinsèque

Liaison chimique	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution de la vibration
$\gamma_r(\text{CH}_2)$	714	oscillation
CH ₃ dans SiCH ₃	796	étirement symétrique
SiOC dans SiOCH ₃	800-850	oscillation
Si-CH _{x(x<2)} -Si	1020	vacillement
Si-O-Si	1042	étirement asymétrique
C-H dans SiCH ₃	1263	déformation symétrique
$\delta(\text{CH}_3)$	1374	flexion
C-H dans SiCH ₃	1410	oscillation
$\delta(\text{CH}_2)$	1460	flexion
C-C=O et C=O	1630 - 1720	étirement
$\nu_g(\text{CH}_2)$	2843	étirement
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2916	étirement
O-H	3200 - 3600	étirement

Tableau 7 : Position du Nombre d'onde et attribution des bandes de vibrations FTIR pour les spectres des échantillons LDPE-NPs Ag/SiO_xC_y:H

III.4.3. Effet « miroir » des NPs d'argent

Les nanoparticules d'argent ne sont pas détectées dans le cas d'une analyse FTIR en ATR mais leur présence dans la matrice $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ contribue à la diminution de l'intensité des pics CH_2 du polymère par un effet qu'on va appeler « miroir ». La Figure 68 représente l'évolution de l'intensité de la bande de vibration $\delta(\text{CH}_2)$ à 1462 cm^{-1} . Elle est la plus intense lorsque le film n'est pas modifié. Pour l'échantillon S0 (matrice $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ seule), une diminution substantielle de l'intensité de la bande est observée. Ensuite on retrouve une évolution de son intensité avec les différents échantillons (Tableau 6) en fonction du taux d'Ag dans la matrice. Par exemple, pour un même taux de recouvrement de 65% de la surface de l'échantillon en LDPE, l'intensité $\delta(\text{CH}_2)$ de S1 est inférieure à S2 car ses nanoparticules ont en moyenne un plus grand diamètre. L'intensité la plus faible est représentée par l'échantillon S5 où les nanoparticules sont coalescées. L'intensité des bandes de vibrations associées au substrat LDPE diminue donc lorsque la taille moyenne et/ou le taux de recouvrement des NPs augmente. Elles jouent rôle de « miroir » par une réflexion des rayons Infrarouges incidents en amont de l'absorption du rayonnement par le LDPE. Cette analyse de l'intensité est un indice qualificatif sur l'organisation des nanoparticules car lorsque les NPs d'Ag sont recouvertes par la matrice, elles deviennent indétectables en MEB.

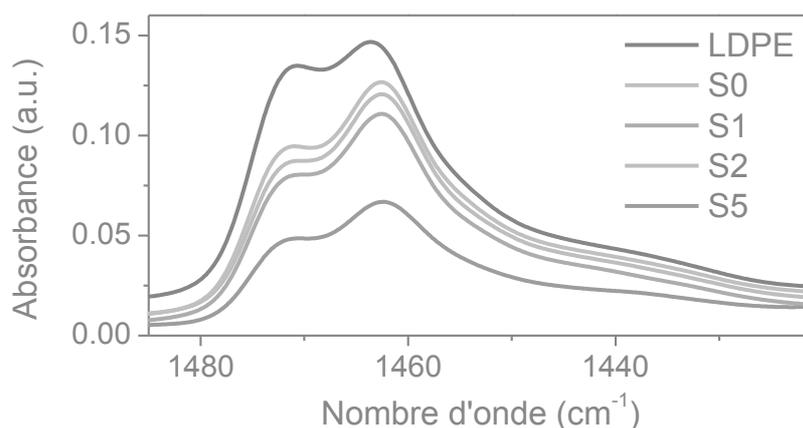


Figure 68 : Spectre FTIR en ATR focalisé sur la liaison $\delta(\text{CH}_2)$ du LDPE pour les échantillons LDPE, S0 (matrice $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ seule), S2, S1 et S5

III.5 Discussion sur la caractérisation des dépôts nanocomposites

Dans cette étude expérimentale, un dépôt de nanoparticules métalliques avec des caractéristiques variables a été réalisé sur un substrat en polymère thermosensible par procédé plasma. Bien que les images MEB de la surface des échantillons soient de moyenne qualité à cause de l'instabilité du substrat, de la petite taille et de la forte densité des NPs, différentes grandeurs physico-chimiques ont été identifiées en fonction des conditions expérimentales. Il est possible de les classer dans trois zones distinctes qui sont délimitées par la valeur du rapport de l'intensité des raies d'Ag à 546.6 nm et d'Ar à 549.6 nm d'émission optique lors de la pulvérisation d'argent (Figure 62). On classe ainsi :

- Zone ①, $I_{Ag}/I_{Ar} > 1.5$: on atteint cette zone ① lorsque la puissance appliquée est de 80W et que la pression s'élève au-dessus de 6.7 Pa. Dans cette section, l'aspect des nanoparticules perd sa forme de sphéroïde allongé au profit d'une coalescence. Des amas sont visibles sur l'image MEB de l'échantillon S5 (Figure 65). Ce plan particulaire est à la limite d'une organisation en continu soit d'une métallisation. Il s'agit d'une condition limite qui définit une puissance de pulvérisation maximale.

- Zone ②, $0.7 < I_{Ag}/I_{Ar} < 1.5$: cette plage de valeur représente la zone intermédiaire décrivant des nanoparticules isolées avec une distribution médiane en taille supérieur à 10 nm. Elles sont considérées comme grosses. On peut classer dans cette zone des échantillons préparés avec des conditions expérimentales variées. Par exemple, la puissance peut être basse (40W) à condition que la pression en argon soit élevée (> 6.7 Pa); elle peut être intermédiaire (60W) avec une amplitude de pression de 5.3 à 8.0 Pa ou forte (80W) associée à une pression de 5.3 Pa. La distribution médiane en taille des nanoparticules s'échelonne de 15 à 22 nm pour un taux de recouvrement de 65, 75 et 85%.

- Zone ③, $I_{Ag}/I_{Ar} < 0.7$: cette valeur est obtenue lorsque la pression en argon est minimale. Les conditions expérimentales représentées correspondent à $p = 4.0$ Pa (40 à 80W) et à l'échantillon S2 avec $p = 5.3$ Pa à 40 W. La particularité de zone ③ repose sur le fait que toutes les nanoparticules ont une taille inférieure à 10 nm. Les valeurs de leur densité sont les plus élevées avec une tendance supérieure à 5.0×10^{11} NPs/cm². En fonction de la puissance appliquée lors de la pulvérisation, le taux de recouvrement évolue de 85 à 75 et à 65 % pour 80, 60 et 40 W respectivement.

La matrice organosiliciée possède une composition chimique de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$. Ce matériau polymérisé est désordonné. En fonction du temps de polymérisation on obtient une épaisseur de la matrice variable dont la croissance initiale est mesurée à 35 nm/min. Par ce fait et compte tenu des premières mesures électriques évaluées [113], la matrice organosiliciée devra avoir une épaisseur de 35 nm. Pour chaque nanocomposite réalisé, les conditions expérimentales lors du dépôt resteront inchangées et elles correspondront à un temps de croissance d'une minute.

Les caractérisations électriques permettront de définir les caractéristiques optimales des nanoparticules d'argent envers la formation de pièges profonds.

Chapitre IV

Mesures et analyses des phénomènes d'injection de charges

Chapitre IV : Mesures et analyses des phénomènes d'injection de charges

Avec la modification des conditions expérimentales pendant la phase de pulvérisation et de polymérisation par plasma, les analyses ont montré qu'il est possible de former à la surface d'un film polymère des nanoparticules d'argent avec des caractéristiques différentes et de les recouvrir par une couche mince organosiliciée pour modifier la surface de polymère avec une couche nanocomposite. Les caractérisations électriques visent à identifier l'efficacité de la couche nanocomposite à piéger les charges électriques. Dans cette phase, plusieurs paramètres liés au comportement électrique des matériaux seront évalués : la taille des nanoparticules (<10 nm ou supérieures), leur densité, le taux de recouvrement de la surface par les nanoparticules, induisant une distance inter-particulaire plus ou moins grande et enfin l'état isolé ou coalescé des nanoparticules. Les critères d'évaluation tiennent à la capacité des couches à influencer les phénomènes d'injection de charges, contrôlé par la capacité des nanoparticules à jouer le rôle de pièges profonds.

La formation de la charge d'espace sera analysée par la méthode PEA, selon les protocoles expérimentaux définis au Chapitre 2. Dans un premier temps, on définira le comportement électrique d'un film LDPE de référence face au stress électrique. Puis, on évaluera l'efficacité des différents dépôts à contrôler l'injection de la charge à l'interface LDPE/électrode SC. Les analyses permettront de définir quelles sont les caractéristiques nécessaires à la création de pièges profonds. Ensuite, l'analyse de la formation de la charge d'espace sera réalisée sur un échantillon modifié à ses deux interfaces par la couche mince la plus efficace. Pour terminer, les analyses seront menées sur des couches constituées de la superposition de deux dépôts nanocomposites.

IV.1 Effet du dégazage sur la mesure de charges d'espace, définition de l'échantillon de référence

Dans un premier temps, nous avons évalué l'impact de la phase de dégazage du procédé plasma et de ses conséquences comme l'élimination de l'humidité et des espèces volatiles sur la formation des charges d'espace. Pour cela, deux échantillons de LDPE ont été

soumis à cette analyse avec la méthode PEA et suivant le protocole (1) défini au Chapitre 2, à savoir l'application de paliers de polarisation/dépolarisation de 20min/20min, pour des champs de +10 à +50 kV/mm, suivie d'une inversion de polarité et de mesures de -40 à -50 kV/mm. Le premier échantillon n'a subi aucun traitement post thermomoulage, le second a été conditionné 12h à une très basse pression de 0.06 Pa.

Les cartographies de la densité de charge pour un film de LDPE brut (a) et dégazé 12h (b) de 300 μm d'épaisseur sont représentées dans la Figure 69. Le profil de distribution de charges correspond à un comportement typique d'un film LDPE avec une formation de charges d'espace essentiellement par injection aux électrodes. Leur densité dans le volume de l'échantillon est faible car sa valeur reste inférieure à 2 C/m^3 pour un champ maximal de 50kV/mm, à comparer à des valeurs typiques de 10 C/m^3 dans les références de l'état de l'art [145]. Avec ces deux échantillons, lorsque la polarité du potentiel est positive, les charges d'espace injectées à l'interface de l'électrode SC et du film LDPE sont majoritaires. Elles deviennent clairement visibles à partir de 10 kV/mm pour le LDPE brut (a) et elles le sont à partir de 15 kV/mm pour le LDPE dégazé (b). Les charges négatives injectées par l'électrode en aluminium ne sont pas détectables (position 0). Quant à la Figure 69 (c), elle représente la densité de charge nette totale formée dans le LDPE pour chaque palier de potentiel et ceci à la vingtième minute. Pour atteindre une charge nette de 0.9 C/m^3 , le potentiel appliqué doit être de 20kV/mm pour le LDPE brut et de 30 kV/mm pour le LDPE dégazé. De plus, pour une contrainte de 50 kV/mm, le film LDPE brut possède 30% de charges positives de plus que le film LDPE dégazé. Les distributions de charges obtenues en polarité positive sont en accord avec les publications déjà mentionnées : diminution de la quantité de charge injectée si le taux d'humidité ou d'impureté décroît [44-47]; injection de charges plus importante à l'interface SC/LDPE qu'à l'interface métal/LDPE [137, 138]; charges positives dominantes et plus grande mobilité que les charges négatives, ce qui est cohérent avec la plupart des publications sur le LDPE.

Après l'inversion de polarité, l'accumulation des charges positives reste persistante sur les premiers profils de polarisation (position 230 μm). Cette charge implique alors une intensification du champ à l'électrode de 5 kV/mm (7 kV/mm pour le film brut) ce qui favorise l'injection de charges négatives à l'interface SC/électrode. Ensuite, avec l'application d'un fort potentiel négatif, des hétérocharges se forment dans l'épaisseur du film LDPE.

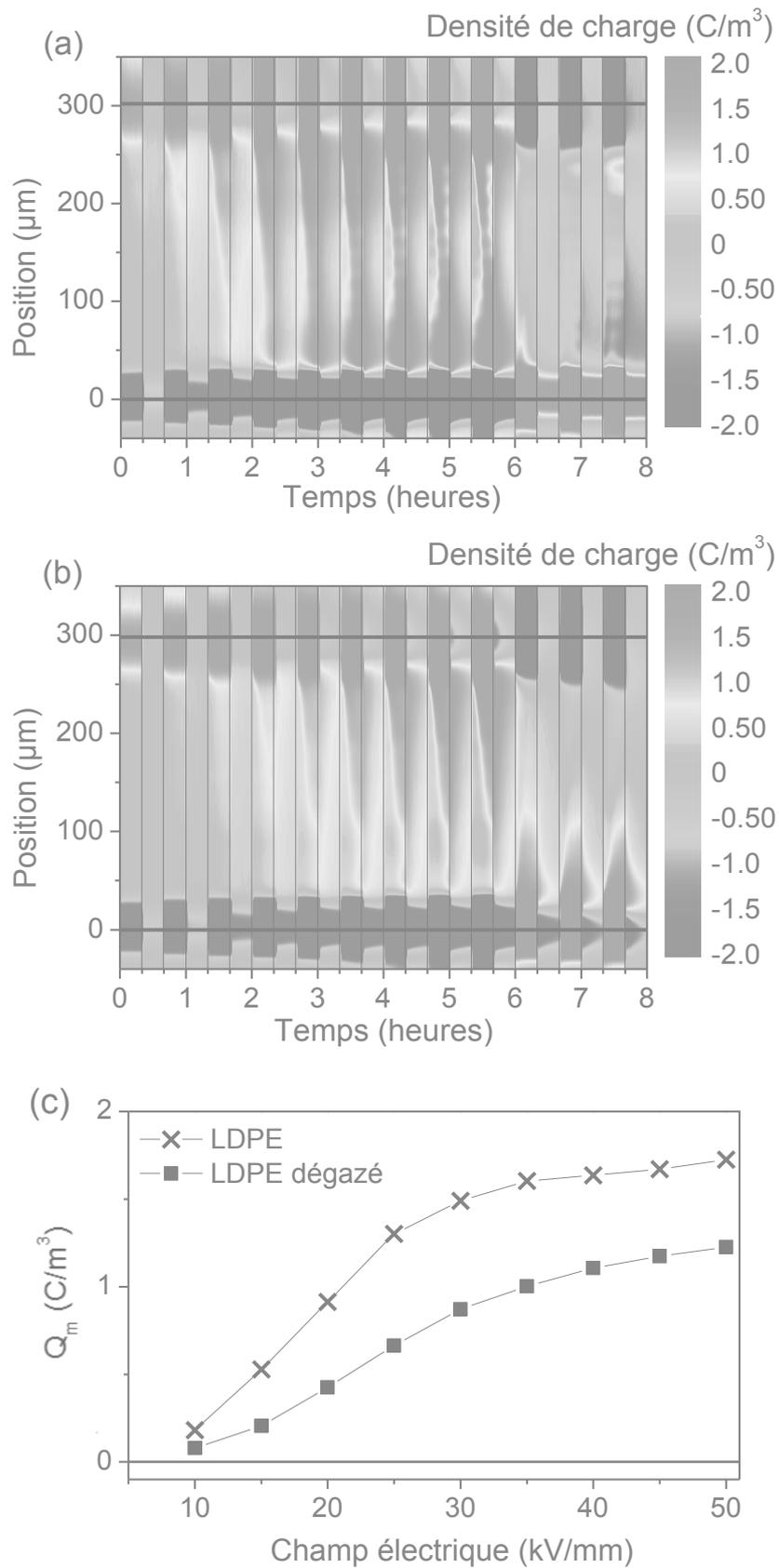


Figure 69 : Cartographie spatio-temporelle de la distribution de la densité de charge pour un film LDPE brut (a) et dégazé 12h (b). Densité de charge nette totale Q_m à 20 min pour chaque palier avec potentiel positif (c)

Le Tableau 8 donne des valeurs de densité moyenne de charges obtenues en fin de paliers de polarisation à +/-50kV/mm, en séparant les régions chargées positivement et négativement ou en intégrant l'ensemble. Sous contrainte de -50 kV/mm, la densité de charges négatives (injectées par l'électrode SC) est 6 fois plus grande que la densité de charges positives (issues de l'électrode Al). La charge nette varie également de manière importante: en fonction de la polarité de l'électrode SC, la quantité de charges en volume peut être multipliée d'un facteur trois et changer de signe. Avec le film dégazé, on observe la formation d'une faible quantité d'homocharges à chaque extrémité de l'épaisseur du film sous une contrainte électrique négative. Bien que la charge nette soit de polarité positive, la distribution des charges est bipolaire et une densité de charge nulle se dessine au milieu de l'échantillon. Cette valeur nulle n'est pas forcément synonyme d'une absence de charges, mais peut correspondre à un chevauchement de charges positives et négatives. Cependant, lorsque le champ est de polarité positive, à +50 kV/mm, on retrouve uniquement une forte densité de charge positive (+1.2 C/m³). Comme décrit précédemment, cette valeur est de 30% inférieure à celle mesurée avec un film brut. Le dégazage du film LDPE diminue la quantité de charge injectée par l'électrode SC.

Echantillon	Q _{m+} à +50kV/mm (C/m ³)	Q _{m-} à +50kV/mm (C/m ³)	Charge nette (C/m ³)	Q _{m+} à -50kV/mm (C/m ³)	Q _{m-} à -50kV/mm (C/m ³)	Charge nette (C/m ³)
LDPE brut	+1.7	0	+1.7	+0.1	-0.7	-0.6
LDPE dégazé	+1.2	0	+1.2	+0.6	-0.1	+0.5

Tableau 8 : Densités de charges en polarisation mesurées à la 20^{ème} minute sous une contrainte de + et - 50kV/mm.

Cette étude de l'injection de charge d'espace dans un film LDPE montre l'importance de la nature du contact avec l'électrode, de la présence de l'humidité et des impuretés ainsi que de la mobilité des charges. Comme le dégazage est une étape essentielle du procédé PECVD, l'échantillon conditionné pendant 12h à très basse pression sera adopté comme échantillon de référence. Son profil de distribution de charge (Figure 69 (b)) servira de point de comparaison avec les échantillons modifiés à leur interface. Sachant que la quantité de

charges injectées au niveau de l'électrode SC est plus importante, la couche nanocomposite sera positionnée au contact de cette dernière. De plus, cette configuration reflète celle des câbles haute tension. Enfin, tel décrit dans la référence [146], la mobilité des porteurs de charges négatives du LDPE est plus faible que celle des porteurs positifs. Cette différence explique la domination des porteurs de charges positives dans le polyéthylène sur notre échelle de temps de plusieurs heures (pas de prise en compte des effets d'accumulation de charges à long terme).

En complément de la cartographie de la distribution des charges dans le LDPE dégazé de référence, on retrouve dans la Figure 70 (a), les profils de densité de charge en polarisation et dépolarisation pour une contrainte de 50 kV/mm avec une polarité positive ou négative. L'accumulation des charges positives est clairement visible à +50 kV/mm avec un front d'avancement initié à l'anode SC. Le déclin des charges est régulier en phase de dépolarisation. Les charges images sont négatives aux deux électrodes traduisant ainsi la domination des charges d'espace positives. Après inversion de polarité, lorsque la contrainte est négative, l'accumulation des charges est bipolaire et elles sont positionnées de façon à former des homocharges. La relaxation des charges (en dépolarisation) est toujours régulière. On remarque que la densité des charges images est plus faible qu'en polarité positive. En effet, les charges d'espace bipolaires se neutralisent ce qui réduit leur influence sur l'interface et par conséquent, réduit aussi l'intensité de la charge image.

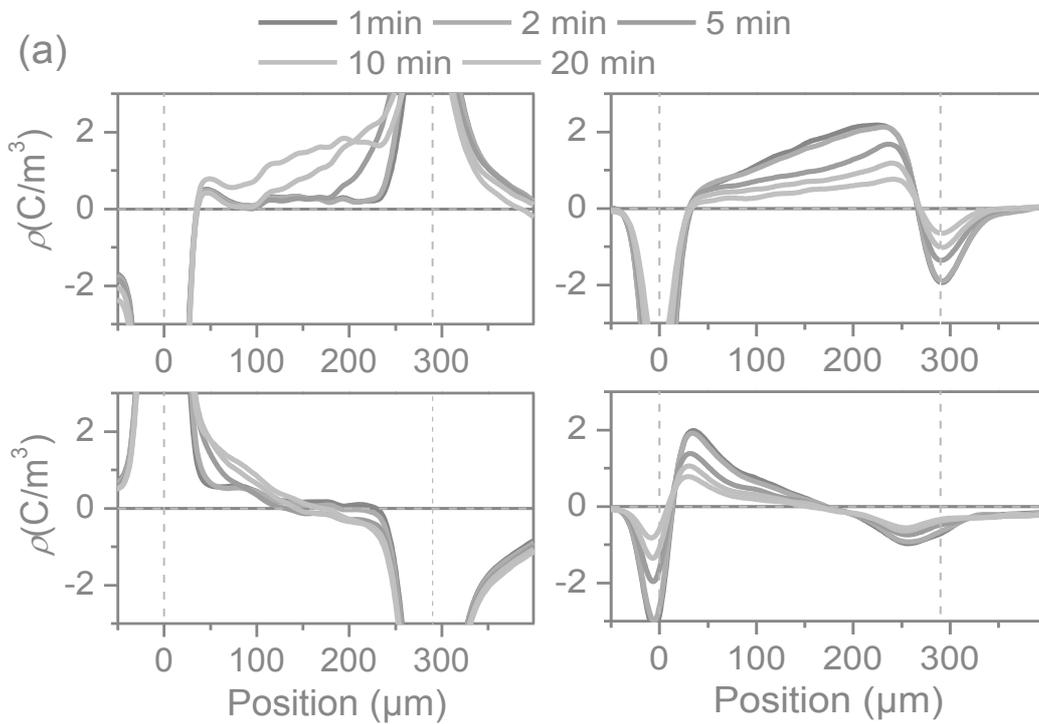
Dans le but d'évaluer la quantité de charge totale formée dans l'épaisseur du film au cours du temps, j'ai intégré les densités de charge de polarité positive ou négative selon les équations suivantes :

$$Q_{M+} = \frac{I}{d} \int_{\delta}^{d-\delta} |\rho_+(x)| dx \quad (\text{III.30})$$

$$Q_{M-} = \frac{I}{d} \int_{\delta}^{d-\delta} |\rho_-(x)| dx, \quad (\text{III.31})$$

La zone dans laquelle est prise en compte la densité de charge est définie entre δ et $d-\delta$, où d ($300 \pm 10 \mu\text{m}$) est l'épaisseur de l'isolant et δ l'étalement du signal lié aux charges présentes aux interfaces. Sur toutes les cartographies de la distribution spatio-temporelle de la densité de charges, on mesure que δ a une valeur de $40 \mu\text{m}$. Dans cette Figure 70 (b), chaque palier de

polarisation débute avec la présence significative de charges positives résultant de leur accumulation progressive. La quantité de charge augmente rapidement les 15 premières minutes puis sa progression ralentit. Il est possible que ce protocole (1) d'analyse soit trop court pour atteindre une saturation totale des pièges. Cette figure confirme la domination des charges positives puisque aucune charge négative injectée par l'électrode en Al n'est visible. La quantité nette de charges sous contrainte en polarité négative est bien plus faible mais elles sont bipolaires. Le phénomène de chevauchement des charges pendant l'analyse est éventuellement plus fréquent.



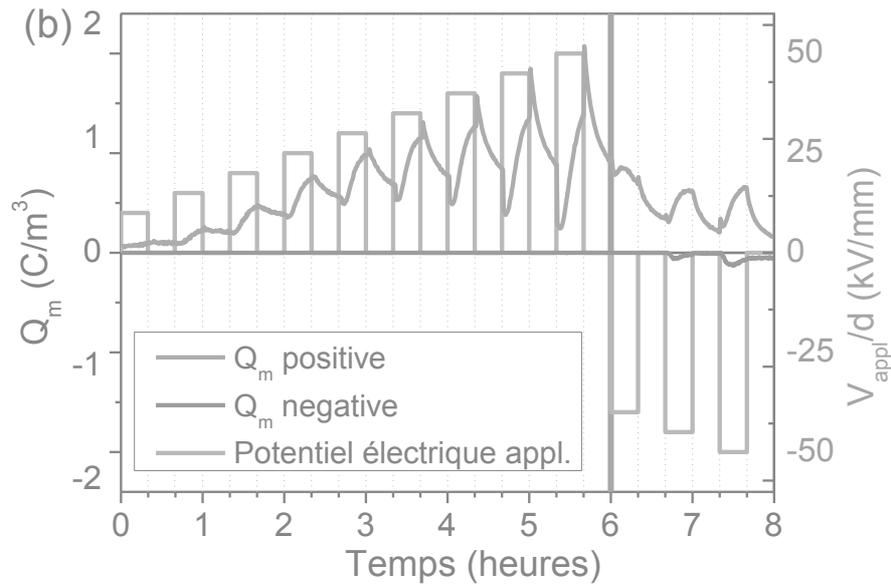


Figure 70 : Distribution spatio-temporelle de la charge d'espace pour un film LDPE de référence selon le protocole (1) temps courts : (a) densité de charge en polarisation (gauche) et dépolarisation (droite) pour les paliers de contrainte à 50 kV/mm de polarité positive (haut) et négative (bas), (b) densité de charge positive (rouge) et négative (bleue) dans l'épaisseur du film LDPE.

IV.2 Evaluation de l'efficacité de la couche nanocomposite face à l'injection de charges à l'interface LDPE/électrode SC

L'analyse de la distribution spatio-temporelle de la charge d'espace en fonction des différentes caractéristiques des NP d'argent répertoriées dans le Tableau 9 permettra de définir les conditions nécessaires à la formation de pièges profonds. Afin d'assurer la jonction tunnel, la matrice $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ recouvre les nanoparticules. La couche nanocomposite est déposée sur une seule face des substrats LDPE et elle est en contact avec l'électrode supérieure SC lors de l'analyse par la méthode PEA (position $300\mu\text{m}$).

Pour rappel, on classe les différents échantillons en fonction des caractéristiques des NPs d'argent selon trois zones définies lors de l'analyse des spectres d'émission optique du procédé de pulvérisation:

-Zone ① : S2 et S7

-Zone ② : S1, S3, S4 et S6

-Zone ③ : S5

référence	Puissance (W)	Pression en Argon (Pa)	Densité en NPs Ag/cm ²	Taux de recouvrement	Distribution en taille (nm)	Organisation des NPs
S1	40	8.00	6.1×10^{11}	65%	15 ± 10 nm	isolées
S2	40	5.33	7.7×10^{11}	64%	< 10 nm	isolées
S3	60	8.00	2.0×10^{11}	74%	22 ± 15 nm	isolées
S4	60	5.33	6.3×10^{11}	75%	17 ± 10 nm	isolées
S5	80	8.00	1.8×10^{11}	88%	30 ± 10 nm	coalescées
S6	80	5.33	3.5×10^{11}	85%	21 ± 10 nm	isolées
S7	80	4.00	4.4×10^{11}	85%	< 10 nm	isolées

Tableau 9 : Conditions expérimentales et caractéristiques des NPs d'Ag associées pour les différents échantillons.

IV.2.1 Zone ②, nanoparticules grandes et isolées : échantillons S1, S3, S4 et S6

Les échantillons classés dans la zone ②, référencés S1, S3, S4 et S6, se caractérisent par des particules de grande taille et isolées. Ils se différencient par une évolution de la taille moyenne des nanoparticules, par leur densité et par le taux de recouvrement. Les Figure 71 (a) et (b) montrent la distribution de la charge d'espace selon le protocole (1) et pour les échantillons S3 (60W, 5.33 Pa) et S1 (40W, 8.00 Pa) respectivement. Il est clairement visible que la charge accumulée est, quel que soit le potentiel, de signe opposé à la distribution mesurée avec le film LDPE de référence. En effet, dans ces deux exemples, aucune charge positive ne semble injectée à l'interface couche mince nanocomposite/électrode SC en polarité positive. La charge d'espace dominante de signe négatif est issue de l'injection à

l'interface LDPE/électrode Al. Après l'inversion de polarité, des charges négatives accumulées persistent dans le volume du film (premières minutes sous -40 kV/mm) puis elles disparaissent progressivement avec l'injection de charges positives par l'électrode Al. Ainsi, des charges positives sont nettement visibles dans l'épaisseur du polymère. Tout comme identifié précédemment, la différence de mobilité est à l'origine d'un front de charge plus rapide avec les charges positives qu'avec les négatives. Cela se retrouve également sur la quantité de charge injectée à l'interface non traitée. Par exemple sur la Figure 72 (a), la quantité de charge totale Q_m injectée sous + et - 50 kV/mm pour le S1 est de -0.98 C/m³ et +2.01 C/m³ respectivement, soit le double. Cette illustration montre clairement que les charges injectées ont pour origine l'électrode en Al. Ces deux couches nanocomposites préparées dans des conditions différentes montrent une bonne efficacité pour limiter l'injection entre une électrode et un polymère. Cependant, la quantité de charge mesurée avec l'échantillon S3 est 2 à 3 fois plus faible qu'avec S1. On peut alors supposer que le contrôle de l'injection par le dépôt n'est pas parfait. Il permet le passage d'une faible quantité de charge qui se superpose aux charges injectées par l'électrode Al. La densité de charge totale mesurée est ainsi diminuée. C'est avec l'échantillon S1 que la densité de charge est la plus élevée. Enfin la Figure 72 b) représente les profils de densité de charge de l'échantillon S1 sous + et - 50 kV/mm en polarisation et dépolarisation. La croissance du front de charge et de la quantité de charges injectées par l'électrode Al (position 0) est clairement visible au cours des 20 minutes de mesure. L'évolution inverse se manifeste en phase de dépolarisation.

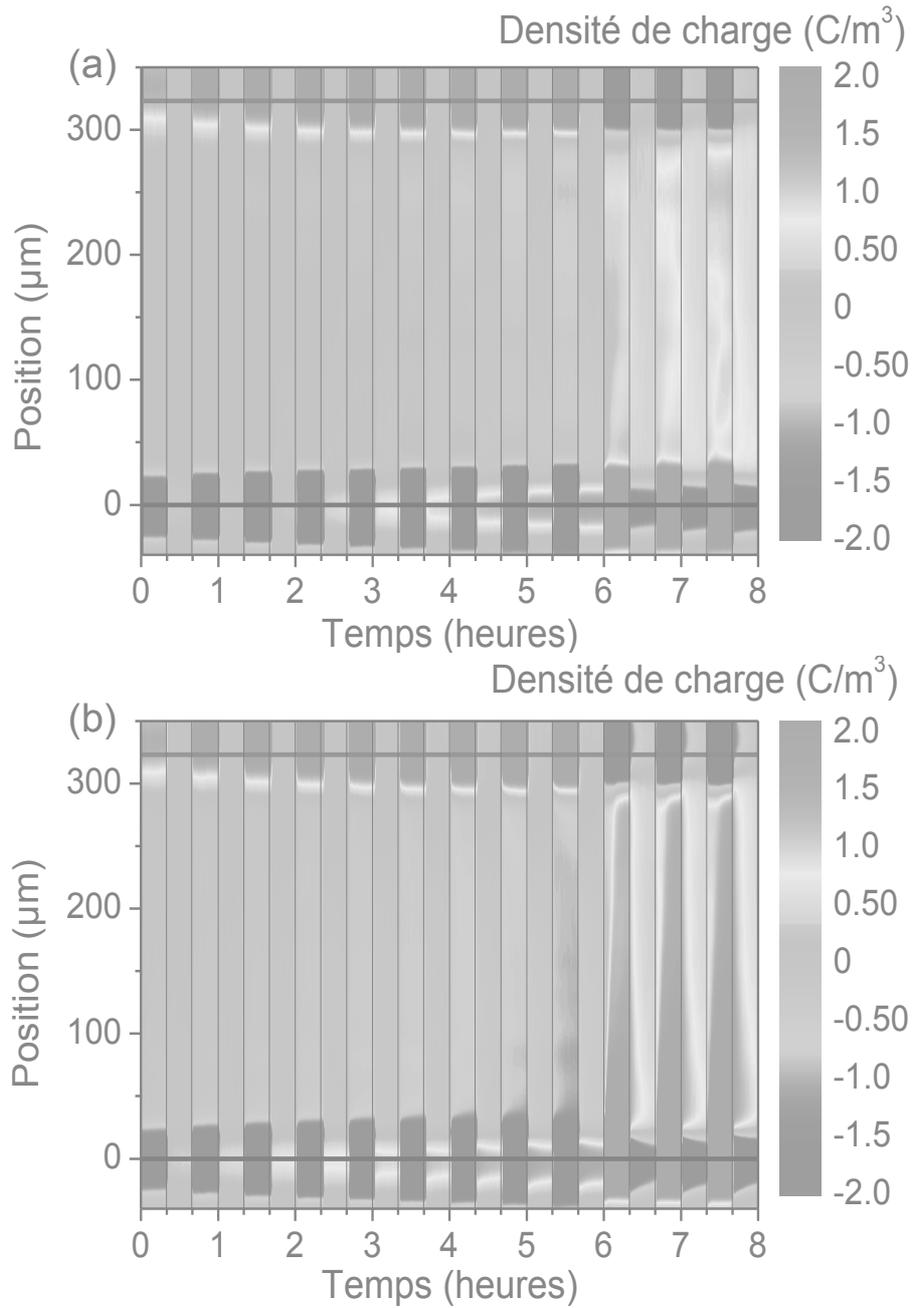


Figure 71 : Distribution de la charge d'espace pour les échantillons S3 (a) et S1 (b) selon le protocole (1) temps courts.

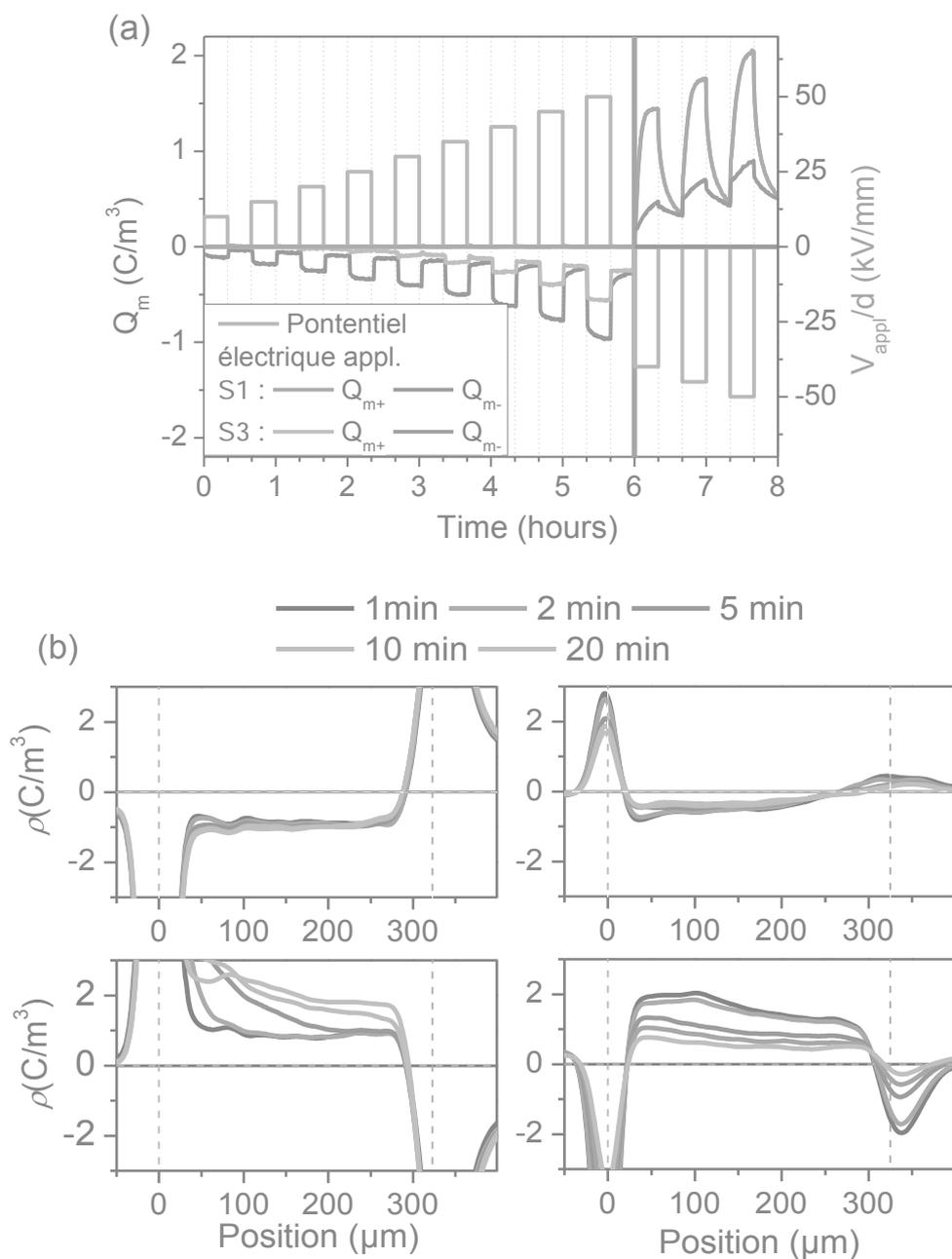


Figure 72 : (a) densité de charge totale positive et négative pour S1 et S3, (b) profil de la densité de charge de S1 en polarisation (gauche) et dépolarisation (droite) pour les paliers de potentiel de 50 kV/mm de polarité positive (haut) et négative (bas).

Pour les échantillons S4 et S6, on s'approche des cas où l'efficacité de la couche mince à contrôler l'injection de charge devient partielle. Les résultats correspondants sont présentés en annexes car difficiles à interpréter. Il semble par exemple que dans le cas de l'échantillon S6, les particules soient à la limite de la coalescence. Au vu des résultats, ces interfaces S4 et S6 ne présentent pas d'intérêt particulier vis-à-vis de leur effet barrière à l'injection comparés aux cas précédents.

IV.2.2 Zone ①, nanoparticules petites et isolées : échantillons S2 et S7, comparaison avec un dépôt sans nanoparticule S0

Le dépôt S2 a été réalisé à puissance réduite (40 W) et plus faible pression (5.33 Pa), le dépôt S7 a été fait à haute puissance (80 W) mais très faible pression (4.33 Pa). Ils ont la particularité de présenter des nanoparticules isolées dont le diamètre moyen est inférieur à 10 nm. En outre, le diamètre des NPs d'Ag de S7 est légèrement plus grand que pour S2, ce qui donne un taux de recouvrement plus élevé : 85% contre 65% avec le S2.

La distribution spatio-temporelle de la charge d'espace est illustrée avec les Figure 73 (a) et (b), en suivant le même protocole de mesure que précédemment. Par rapport à la densité de charge injectée dans l'échantillon de référence, on constate dans les deux échantillons une diminution de la quantité de charge d'espace. La modification de l'interface LDPE/électrode SC par le dépôt d'une couche mince nanocomposite impacte donc les phénomènes d'injection. En effet, lorsque la couche comporte des nanoparticules < 10 nm, on observe la formation d'hétérocharge dans l'épaisseur du film que ce soit en polarité positive ou négative. Par conséquent, une quantité de charge similaire a été injectée à chacune des interfaces. Ainsi on retrouve une superposition équilibrée des charges au centre de l'échantillon (charge globalement nulle) et une accumulation dominante des charges à l'électrode opposée à leur source. De plus, la densité des charges injectées augmente avec la contrainte appliquée. Ce phénomène est particulièrement visible avec l'apparition d'hétérocharges négatives lorsque la contrainte devient supérieure à +40 kV/mm. Cette situation atypique se manifeste quand les électrodes bloquent partiellement les charges à l'extraction conduisant à un déséquilibre entre les charges entrantes et les charges sortantes au niveau de l'interface LDPE/SC [147].

Afin de reconnaître la viabilité des pièges profonds si les nanoparticules ont un diamètre inférieur à 10 nm, il est intéressant de comparer les distributions de charges des échantillons S2 et S7 avec un film LDPE modifié par un unique dépôt de matrice $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ de même épaisseur dépourvu de NPs. Or, la cartographie spatio-temporelle de sa densité de charge (Figure 73 (c)) ressemble fortement au cas S2 et S7 : diminution de la densité de charge totale, formation d'hétérocharge, zone centrale nulle par chevauchement. Toutefois, on note une légère domination des charges positives lorsque la polarité du potentiel est négative. Elles sont injectées à l'interface Al/LDPE.

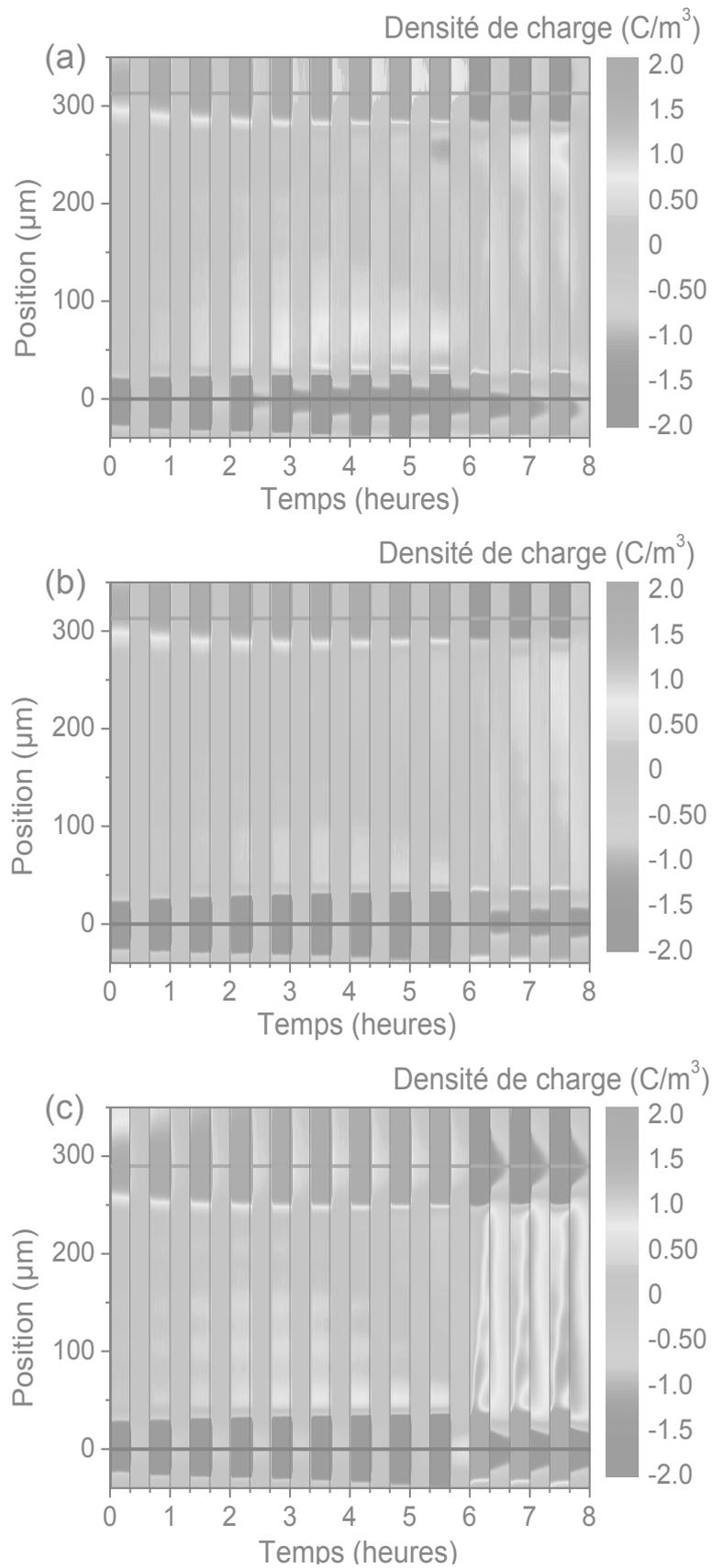


Figure 73 : Cartographie spatio-temporelle de la distribution de la densité de charge des échantillons S2 (a), S7 (b) et S0 sans nanoparticules (c)

IV.2.3 Zone ③, nanoparticules grandes et coalescées : échantillon S5

A haute puissance et pression, les nanoparticules sont très proches les unes des autres au point de former des agglomérats difformes. La distribution des charges d'espace de cet échantillon S5 est illustrée avec la Figure 74. Dans le volume du film, un seul signe de la charge d'espace est visible en fonction de la polarité du potentiel appliqué. Ce signe est le même que celui de l'électrode inférieure en aluminium. Les charges d'espace ont été injectées au niveau de cette interface : LDPE/électrode Al. Ainsi, on se retrouve dans une configuration de distribution identique à la zone ②. La couche nanocomposite semble limiter l'injection de charges. La densité de charge négative en polarité positive semble cependant moindre que pour S2, ce qui, compte tenu des analyses précédentes va dans le sens d'une superposition avec les charges positives injectées à l'électrode SC. Des études complémentaires basées sur le potentiel de surface et la mesure par méthode PEA sur des temps de 12h ont été réalisées pour apporter des éléments complémentaires.

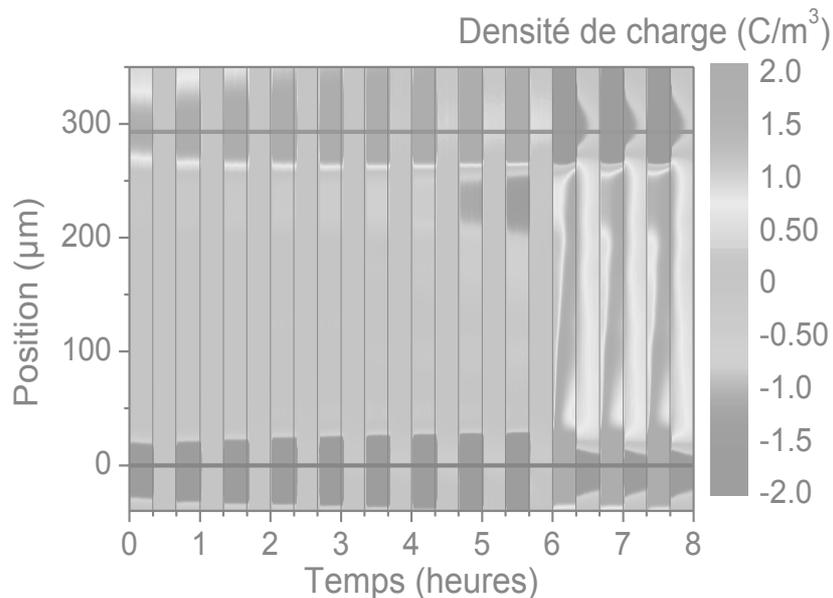


Figure 74 : Cartographie spatio-temporelle de la distribution de la densité de charge de l'échantillon S5.

IV.2.4 Analyse de l'évolution du potentiel de surface

Comme décrit au Chapitre 2, la méthode du potentiel de surface consiste à venir déposer une charge électrique à la surface d'un échantillon. Le faible potentiel de surface généré lors de la charge de l'échantillon par une décharge couronne, de l'ordre de 1kV, ne

permet pas une implantation des charges en volume de l'échantillon. Les charges sont donc uniquement en interaction avec les pièges présents en surface et à quelques dizaines de nanomètres de profondeur. Par l'intermédiaire d'une sonde de Kelvin, on mesure le potentiel de surface généré par les charges selon un axe longitudinal ainsi que leur déclin aux temps 0, 3, 15 et 60 min après chargement. Sur les illustrations de la Figure 75, la position 0 correspond au centre de l'échantillon et les deux lignes verticales bleues définissent la limite du dépôt sur le substrat de LDPE. Les échantillons S1 à S5 sont composés du polymère recouvert par la couche nanocomposite de type NPs Ag/SiO_xC_y:H. Chaque résultat se décrit et s'interprète de la manière suivante :

- **Référence LDPE** : le potentiel de surface conserve sa forme au cours du temps ce qui signifie que les charges déposées à la surface d'un film de LDPE dégazé ne se déplacent pas latéralement. En position centrale, le déclin du pic de potentiel ralentit au cours du temps et il perd 25% de sa valeur initiale après 1h. Cette évolution spatio-temporelle du potentiel de surface est typique des matériaux isolants. Elle s'appuie sur un ou plusieurs des phénomènes suivant : diffusion en volume, compensation par une polarisation lente du matériau, neutralisation par les ions présents dans l'air [148].
- **S0** (couche organosiliciée sans NPs d'Ag) : les charges déposées à la surface de la matrice organosiliciée sont également peu mobiles. Le déclin du potentiel est très faible et de l'ordre de 20%. Contrairement à la référence, ce déclin atteint un plateau dès la 15^{ème} minute ce qui pourrait résulter d'une saturation précoce des pièges présents dans la couche mince. En effet, la faible épaisseur de la couche organosiliciée (35 nm) ne peut comporter qu'une faible quantité de pièges. Les charges déposées vont alors rapidement occuper la totalité de ces pièges. Cette saturation limite ainsi le déclin du potentiel de surface.
- **S1** (NPs grandes et isolées) : les charges déposées à la surface de la couche nanocomposite ne présentent aucune mobilité latérale. Cependant, ici le déclin maximal atteint une valeur de 52% par rapport au temps 0 et il continue de diminuer pendant au moins une heure. Par rapport aux échantillons précédents, il existe donc un plus grand nombre de pièges profonds. On peut supposer que les charges de surface soient piégées par la couche nanocomposite et plus

particulièrement par les nanoparticules d'argent. A cette échelle et dans la compréhension de ce nouveau concept de matériau, il est difficile de trouver une explication aux phénomènes observés. Par la suite (chapitre 5), l'étude de la couche mince permettra peut-être d'apporter une solution.

- **S2** (NPs petites et isolées <10nm) : Les charges sont toujours immobiles. Le déclin de la valeur maximale du potentiel est, au bout d'une heure, de 55%. Mais si on le compare aux résultats sur S1, la vitesse du déclin se réduit à partir de la 15^{ème} minute. Bien que la densité en NPs entre S1 et S2 soit équivalente, les pièges du S2 ont un rôle moins efficace dans ce déclin de potentiel.
- **S5** (NPs grandes et coalescées) : cet échantillon a la particularité de montrer un étalement de la charge déposée sur la totalité du dépôt et ceci, dès la première mesure. Les nanoparticules coalescées conduisent latéralement le courant et elles répartissent uniformément le potentiel électrique. Ce dépôt peut être considéré comme une métallisation et les NPs n'ont pas une fonction de pièges profonds.
- **S4** (NPs grandes et isolées, mais espace inter particulaire réduit) : l'évolution du potentiel de surface de cet échantillon est assez atypique. En effet, on retrouve un déclin du même ordre que S1 : régression continue et amplitude maximale réduite à 58% en une heure. Cette évolution est liée à la présence des NPs d'argent dans la matrice organosilicée qui permettent de former des pièges profonds. Cependant, au-delà de la 3^{ème} minute, les charges deviennent mobiles et elles se déplacent latéralement. On peut supposer que le faible espace inter particulaire facilite un transfert latéral des charges.

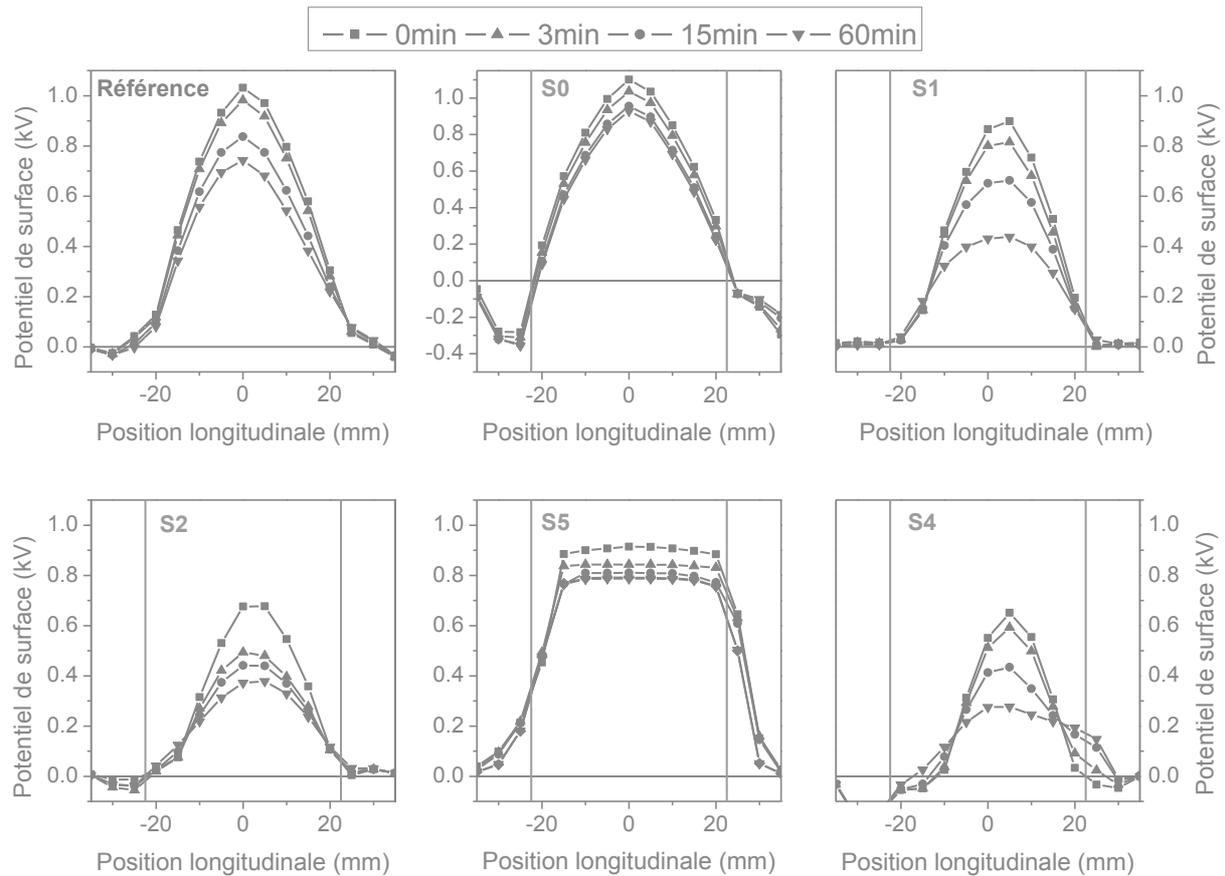


Figure 75 : Potentiel de surface après une charge de 10s à +3,5 kV sur les échantillons suivants : référence, S0, S1, S2, S5 et S4.

IV.2.5 Distributions spatio-temporelles des charges d'espace sous contrainte prolongée

Pour terminer sur cette série d'échantillons (Tableau 9), des analyses selon le protocole (2) avec des paliers de polarisation de 12h à +20 et +40 kV/mm ont été réalisées. Leur objectif est de vérifier si le contrôle de l'injection des charges par la couche nanocomposite reste efficace sur des durées prolongées. En prenant en compte l'intensité importante du champ appliqué et la capacité de piégeage des condensateurs quantiques, on devrait, en théorie, obtenir une saturation rapide des pièges profonds. Avec ce protocole (2), l'analyse de la distribution spatio-temporelle des charges permettra de tester si le piégeage est effectif et si l'écrantage électrostatique est opérant. La Figure 76 comporte les différentes distributions spatio-temporelles de la charge d'espace pour les divers échantillons :

- **Référence LDPE** : la distribution des charges dans le LDPE dégazé possède les mêmes caractéristiques à courte ou longue durée : domination et accumulation des charges positives, quantité de charges injectées à l'interface LDPE/électrode SC plus grande. Nous avons estimé qu'au bout d'une heure de dépolarisation, 70% des charges présentes en début de dépolarisation ont été résorbées.
- **S1** (NPs grandes et isolées) : à l'inverse de la référence, on retrouve une accumulation de charges négative issues de l'électrode inférieure en aluminium. Au cours du temps, la quantité de charges négatives continue de s'accroître ce qui suppose un excellent contrôle de l'injection de charges (positives) à l'interface LDPE/électrode SC par la couche nanocomposite NPs Ag/SiO_xC_y:H. On remarque que les charges négatives ont tendance à traverser l'épaisseur du film pour venir s'accumuler en regard de l'électrode SC. En dépolarisation, les charges négatives, peu mobiles, restent accumulées dans le volume du LDPE. Seulement 20% des charges totales initiales ont disparu pendant la dépolarisation.
- **S3** (NPs grandes et isolées, mais rapprochées) : tout comme avec le protocole (1), on retrouve une distribution de charges sous +40 kV/mm similaire à celle de l'échantillon S1 mais leur densité est 2 à 4 fois inférieure. Des charges positives sont même visibles au voisinage de la cathode. Par rapport à l'échantillon S1, le contrôle de l'injection par la couche mince semble moins efficace.
- **S2** (NPs petites <10nm et isolées) et **S7** (NPs petites <10nm et isolées, mais rapprochées) : la description de leur distribution de charge d'espace s'apparente à celle du protocole (1) de la Figure 73. On observe une formation d'hétérocharge pendant les 12 heures d'injection. La densité de charges est plus importante avec la couche mince S2 qui présente un taux de recouvrement inférieur à la couche S7.
- **S5** (NPs grandes et coalescées) : lors du protocole (1) à courte durée, nous avons obtenu une distribution des charges similaire à celle de la couche S1 avec un contrôle de l'injection de charge à l'interface LDPE/électrode SC par le dépôt. Or, si on prolonge l'analyse, on voit apparaître à partir de la 2^{ème} heure à +20 kV/mm

des hétérocharges positives issues de l'électrode SC. Cette formation d'hétérocharge se confirme et s'intensifie à 40kV/mm. Ce protocole (2) relativise l'efficacité de la couche mince S5 à contrôler l'injection. Les nanoparticules coalescées ne jouent pas le rôle des pièges profonds.

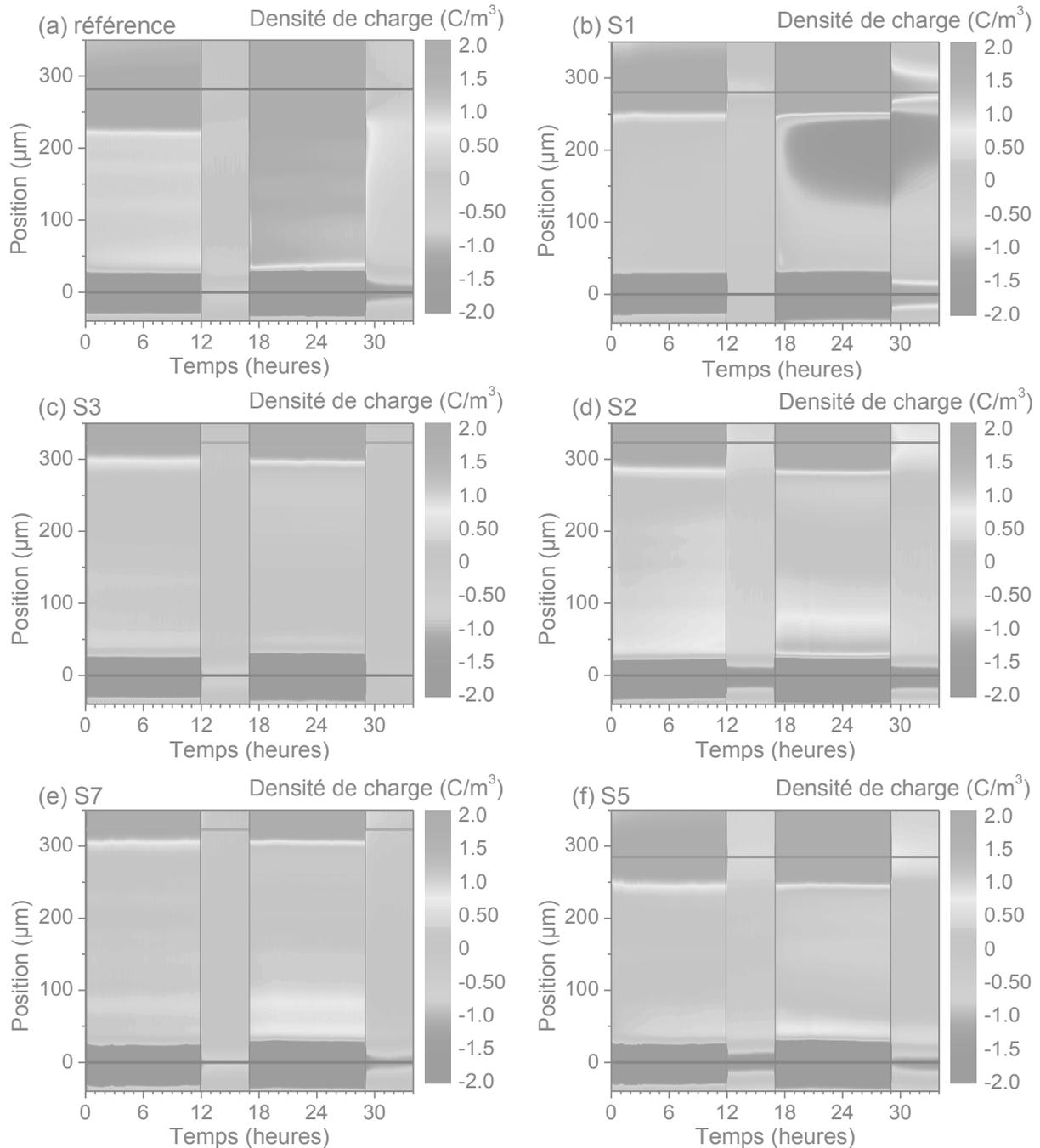


Figure 76 : Cartographie spatio-temporelle de la distribution de la charge d'espace selon le protocole (2) longue durée des échantillons référence (a), S1 NPs grandes et isolées (b), S3 NPs grandes et isolées, mais rapprochées (c), S2 NPs petites et isolées (d), S7 NPs petites et isolées, mais rapprochées (e), S5 NPs grandes et coalescées

(f).

IV.2.6 Résumé des résultats par une comparaison groupée des analyses électriques

Selon les diverses caractéristiques des NPs d'argent, les résultats des analyses avec la méthode PEA ont montré plusieurs comportements de la couche nanocomposite face à l'injection de charges. Les principaux résultats obtenus avec le protocole (1) sont résumés dans la Figure 77 (a). Elle montre la distribution de la densité de charge en polarisation à +50kV/mm suivie de sa phase de dépolarisation pour le film LDPE dégazé de référence et l'échantillon comportant les dépôts S0 (couche organosiliciée sans NPs d'Ag), S1, S2, S3 et S5. Une image MEB est associée à chaque cartographie afin de rappeler les caractéristiques des nanoparticules. Sans refaire une description détaillée, il est clairement visible que la présence d'un dépôt à l'interface supérieure diminue fortement l'injection de charges positives au niveau de cette électrode SC. Ensuite, la Figure 77 (b) montre l'évolution de la quantité de charge moyennée Q_m sur une région s'étalant du 40 au 100 μm , soit à proximité de l'électrode inférieure en aluminium. Chaque valeur correspond à la somme des densités de charges positives et négatives des équations (III.30 et 31) pour chaque palier de tension à la 20^{ème} minute ($Q_m = Q_{m+} + Q_{m-}$). Suivant la polarité et la valeur nette de Q_m , on peut en déduire :

- Si Q_m est positif, cela signifie que des charges ont été injectées au niveau de l'électrode SC. Le contrôle de l'injection est médiocre.
- Si Q_m est proche d'une valeur nulle, cela signifie que des charges positives et négatives coexistent. Dans cette condition, le contrôle de l'injection par la couche mince est partiel.
- Si Q_m est négatif, cela signifie que très peu ou aucune charge positive n'a été injectée car la quantité de charge injectée par l'électrode Al est très faible. La couche mince nanocomposite contrôle bien ou parfaitement l'injection à l'interface LDPE/électrode SC.

Ainsi, dans ce graphique, la référence et les échantillons S0 (couche organosiliciée sans NPs), S2 (NPs petites) ont une densité de charge nette positive. La couche mince ne contrôle pas l'injection de la charge. Les échantillons S3, S4 (NPs grandes et isolées, mais rapprochées) et S5 (NPs grandes et coalescées) ont une valeur qui reste proche de zéro. Une quantité équivalente de charges sont aux deux électrodes. Enfin, les échantillons S1 et S3 ont une densité de charge nette négative mais sa valeur est trois fois plus grande avec le S1. Des charges arrivent toujours à traverser la couche mince avec le dépôt S3 mais en très faible

quantité. D'après ce critère d'analyse, l'échantillon S1 présente les meilleures caractéristiques pour le contrôle de l'injection de la charge.

Enfin le graphique Fig. 73 (c) montre l'évolution de la densité de charge nette moyenne sur la même région (40 à 100 μm) selon le protocole (2). Seules les valeurs du potentiel à +40 kV/mm et au temps 0, 6 et 12h du palier ont été conservées. Dans ces conditions de mesure, seul l'échantillon S1 possède une densité de charge nette négative. La couche mince S1 bloque efficacement l'injection de la charge pendant 12h sous un potentiel de 40 kV/mm et à température ambiante. L'analyse des autres échantillons a montré la présence de charges positives dans le film LDPE.

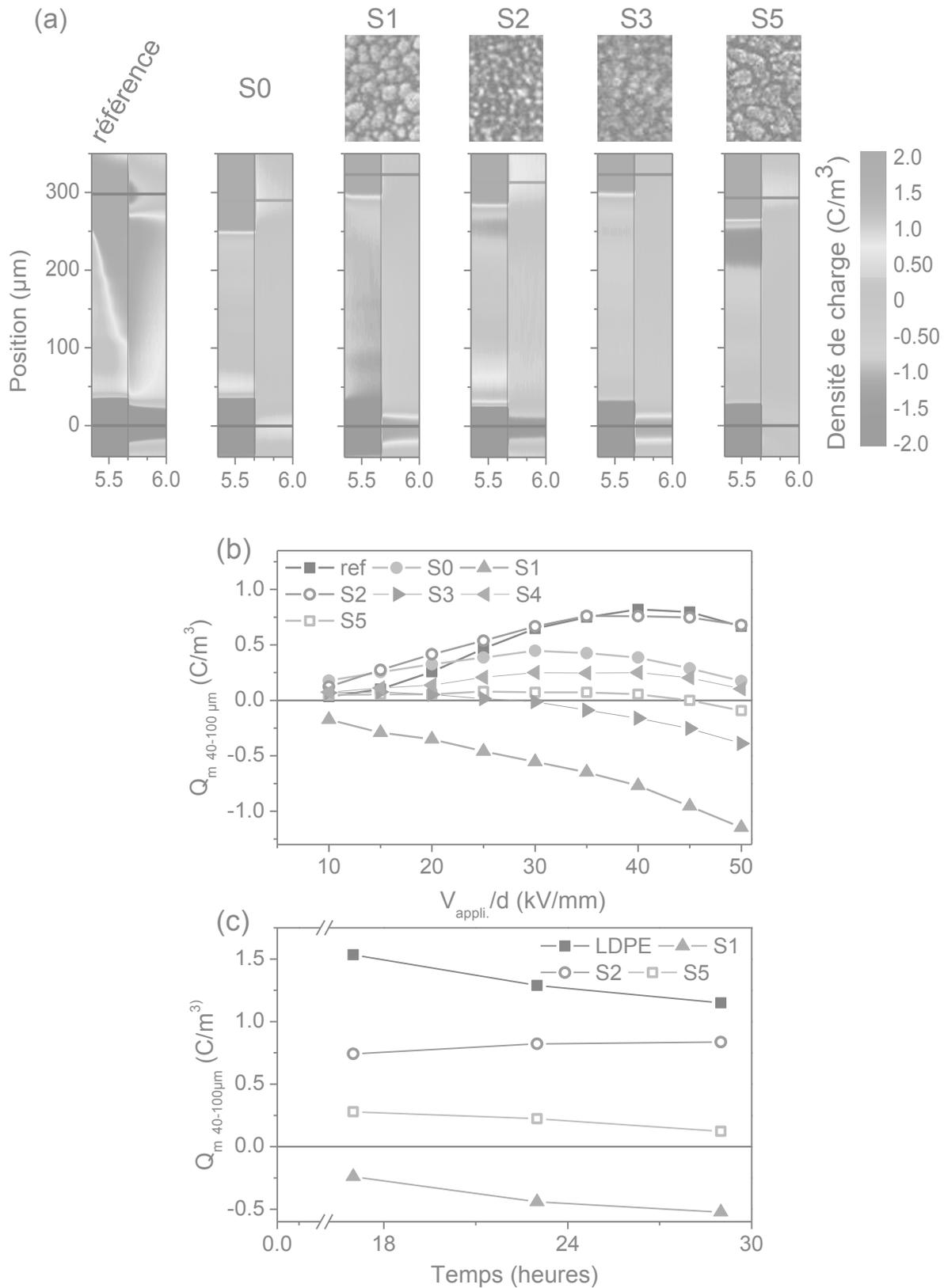


Figure 77 : Récapitulatif de la distribution de charge d'espace à +50 kV/mm puis sa dépolarisation selon le protocole (1) avec image MEB des échantillons (a); quantité de charges moyenne accumulée dans la région 40 à 100 μm à la fin de chacun des paliers en tension selon le protocole (1); (b) quantité de charge accumulée dans la même région sous +40kV/ mm pour $t = 17, 23$ et 29 h selon le protocole (2) (c).

IV.2.7 Discussion

D'après les résultats obtenus sur la formation de la charge d'espace par la méthode PEA, au moins quatre caractéristiques des NPs d'Ag sont à prendre en considération pour l'interprétation des analyses : la taille moyenne des NPs, leur densité surfacique, le taux de recouvrement avec la distance inter-particules et l'état isolé ou percolé des NPs. Les résultats ont montré que la densité des NPs au-delà de 10^{10} NPs/cm² permet de limiter l'injection de charges. Ensuite, la taille des NPs d'Ag impacte fortement sur l'injection. En effet, pour un même taux de recouvrement, l'échantillon S1 (15 ± 10 nm) amène un meilleur blocage des charges que S2 (< 10 nm). Les distributions de charges des films polymère modifiés par des NPs dont la taille moyenne est inférieure à 10 nm (S2 et S7) ont montré une diminution importante de la densité de charges, mais en contrepartie, des hétérocharges se sont formées. Par exemple, la densité d'hétérocharge pour S2 sous +50 kV/mm est de 0.5 C/m³. Cette valeur est proche de celle du film LDPE dégazé. De plus, si on compare ce type de dépôt à une couche mince organosiliciée dépourvue de NPs d'argent, on constate que les profils de distribution de charges sont similaires. Lorsque les nanoparticules ont une taille inférieure à 10 nm, elles ne semblent pas bloquer les charges dans leur structure de façon permanente - elles ne se comportent pas comme des pièges profonds. Le dépôt de la couche mince nanocomposite ne permet pas de créer une barrière efficace face à l'injection de charges. Les dépôts préparés sous pression d'argon relativement élevée pour cette étude et avec une décharge à haute puissance ont la particularité de présenter une percolation des NPs d'Ag (S5) pour un temps de pulvérisation de 5 s. Les propriétés électriques du matériau changent drastiquement au seuil de percolation des îlots d'argent, formant une infinité de clusters métalliques sur l'ensemble du substrat [149, 150]. L'analyse de l'évolution du potentiel de surface (Figure 75) a permis d'identifier que les charges déposées sur le dépôt S5, se déplacent et diffusent latéralement. De plus, lors des essais de charge d'espace sur des durées prolongées, la formation de charge positive injectée au niveau de l'interface modifiée a été décelée (Figure 76). On explique ce phénomène par le fait que dans un premier temps, les charges migrent latéralement ce qui réduit considérablement la propagation dans le volume après l'injection à cette interface (migration latérale des charges reflétée par les mesures de potentiel de surface). Cependant, la capacité du dépôt à stocker les charges sur une plus grande surface arrive à saturation au bout de deux heures à +20 kV/mm. Ainsi, la formation d'un réseau percolé n'est pas une solution viable pour le contrôle de l'injection.

Enfin, les dépôts réalisés à haute pression et à puissance faible ou moyenne ont montré une bonne capacité à limiter l'injection. Cette capacité reste inégale pour les divers échantillons de la zone ② car la quantité nette de charges négatives (injectées par l'électrode Al) varie d'un rapport 1 à 4 (Figure 72 vs. Figure 77). Par exemple, la différence entre les dépôts S1, S3 et S4 porte principalement sur le taux de recouvrement et ainsi sur la distance entre les particules (difficile à mesurer précisément car inférieure à 2 nm). Le second point important définissant les aptitudes des dépôts S3 et S4 est l'évolution de leur potentiel de surface (Figure 75). Ils correspondent à un état intermédiaire entre le piégeage profond des charges en surface (déclin du potentiel) et leur déplacement latéral. Il existe donc une limite inférieure dans la distance entre les NPs permettant d'éviter un transport latéral des charges. Cette limite se retrouve sur la distribution spatio-temporelle des charges d'espace par la génération de charges issues de l'électrode SC en contact avec le dépôt. Ainsi le dépôt le plus efficace pour limiter l'injection est S1. Il apporte les points favorables suivant :

- Aucune charge injectée par l'électrode SC visible dans l'épaisseur du film polymère ;
- Densité résiduelle de charges du même signe que l'électrode Al et supérieure à celle des autres dépôts ;
- Accumulation des charges de signe opposé pendant 12h, stabilité de l'effet barrière
- Potentiel de surface admettant un déclin continu pendant 1 heure. Il est lié à la présence des pièges profonds via les nanoparticules ;
- Charges immobiles en surface.

Afin de confirmer l'efficacité du dépôt S1, un échantillon LDPE modifié sur ses deux interfaces a été étudié.

IV.3 Analyse de la formation de la charge d'espace sur un film LDPE modifié à ses deux faces

IV.3.1 Dépôt de couches minces NPs Ag/SiO_xC_y:H aux deux surfaces du film LDPE par procédé PECVD

Les conditions expérimentales du procédé PECVD ont été définies à la suite de l'étude de l'influence des caractéristiques des NPs d'Ag sur le contrôle de l'injection. Le dépôt le plus efficace parmi ceux analysés précédemment pour limiter ce phénomène correspond à au dépôt S1 qui a été préparé à basse puissance (40 W) et à haute pression (8.0 Pa) pour l'étude réalisée dans cette thèse. Ainsi, un premier dépôt du nanocomposite est réalisé sur une face du substrat. Le réacteur est ensuite nettoyé, puis l'échantillon est retourné, fixé à l'électrode et reconditionné pendant 12h à très basse pression avant d'effectuer le second dépôt dans les mêmes conditions. La caractérisation structurale des nanocomposites se limite à une analyse non destructive de type FTIR en ATR. Sans revenir sur l'interprétation des spectres relatifs aux différents dépôts, lorsqu'on s'intéresse à une raie d'absorption associée à une liaison $\delta(\text{CH}_2)$ du LDPE (Figure 78), on ne distingue pas une variation dans l'intensité du pic entre le S1 et le S1a du double dépôt. Cependant, l'intensité du spectre de la seconde couche S1b est diminuée de 6% par rapport au dépôt S1. Cela reste minime. Mais globalement, cette analyse indique que les caractéristiques des nanoparticules sont donc proches de celles de S1 décrites précédemment : densité surfacique 6.1×10^{11} NP/cm², taux de recouvrement 65%, taille de NPs 15 ± 10 nm, NPs isolées.

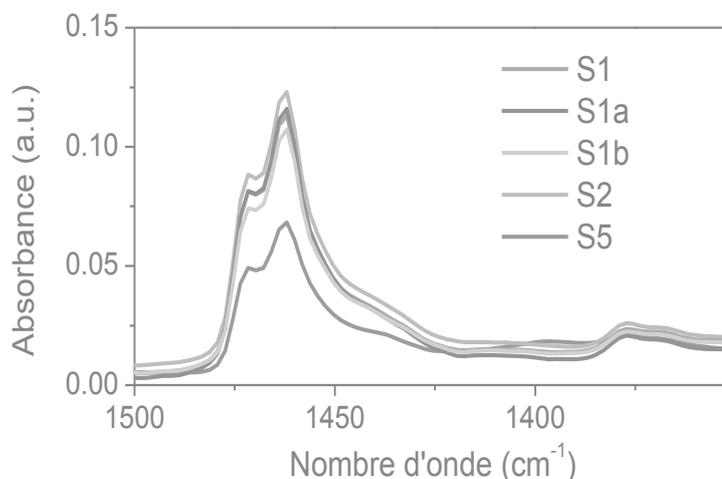


Figure 78 : Spectre FTIR en ATR focalisé sur la liaison $\delta(\text{CH}_2)$ à 1460 cm^{-1} .

IV.3.2 Modification de l'électrode Al dans la cellule de mesure PEA

Afin de retrouver une symétrie entre la nature de l'électrode et l'échantillon à analyser, nous avons modifié l'électrode inférieure de la cellule PEA qui est normalement en aluminium. La méthode retenue consiste à venir insérer un film polymère dopé au noir de carbone similaire à celui de l'électrode supérieure. Les dimensions de ce matériau semi-conducteur sont identiques à celles de la seconde électrode avec l'idée de conserver une symétrie parfaite. Cette nouvelle électrode mesure 1 cm de diamètre pour 300 μm d'épaisseur. Pour éviter les effets de contournement, cette pastille est incrustée dans un film isolant de LDPE de 300 μm d'épaisseur pour 7 cm de diamètre. La jonction et l'étanchéité entre les deux polymères sont assurées par un fin joint en silicone. Suite à la modification de configuration de la cellule de mesure, une nouvelle référence sur un film de LDPE non modifié et dégazé a été réalisée.

IV.3.3 Analyses de la formation de la charge d'espace dans un film de LDPE dégazé et un film de LDPE modifié à ses deux interfaces

Dans cette analyse, les mesures de charges d'espace ont été effectuées en modifiant l'électrode inférieure en aluminium par une électrode SC dont les caractéristiques sont identiques à l'électrode SC supérieure. La Figure 79 montre les cartographies de distribution spatio-temporelle de charges du film LDPE dégazé (a) et du film LDPE avec double dépôt S1 (c) selon le protocole expérimental (1) ainsi que les profils expérimentaux du champ électrique qui leur sont associés. Pour simplifier la lecture des figures, on a conservé le profil de champ à +10, +30, +50, -40 et -50 kV/mm aux temps 0 et 20 minutes.

Contrairement à la distribution de charge du LDPE dégazé analysé précédemment (Figure 69), lorsque les électrodes sont identiques, la distribution de charges e reste symétrique malgré l'inversion de la polarité de la contrainte. Les charges positives injectées par l'anode sont dominantes au point de traverser l'épaisseur du film et d'être visibles vers la cathode. Quand les électrodes sont composées d'un matériau polymère SC, les charges positives s'injectent dans le LDPE en plus grande quantité que les charges négatives. Ensuite, si on analyse les profils de champ sous +10kV/mm, on n'observe aucune intensification, ce qui se confirme par l'absence de charges d'espace dans la cartographie. Dès que les charges apparaissent, le champ s'intensifie au niveau de la cathode et diminue vers l'anode. Par exemple, à +50kV/mm, le champ s'intensifie de 5.8 kV/mm à la cathode et diminue de 8.8

kV/mm à l'anode par la formation de charge d'espace de signe positif. La même évolution se manifeste si on inverse la polarité du potentiel appliqué.

Avec le film LDPE modifié à ses deux faces, la distribution de charge est très claire et simple. Les charges capacitives sont visibles au niveau de l'interface et leur densité s'intensifie avec le potentiel appliqué (élargissement lié au du traitement du signal et à la représentation des données choisies). Ensuite pendant toute la mesure, aucune charge d'espace ne se forme dans l'épaisseur de l'échantillon de +10 à +50 kV/mm et cela même après une inversion de polarité. Enfin, les profils de champ expérimentaux ne montrent aucune différence entre la première et la vingtième minute. Lorsqu'aucune intensification ou diminution du champ n'est mesurée, on admet que presque aucune charge d'espace ne s'est alors décelée dans le polymère. On peut donc affirmer que la couche nanocomposite S1 contrôle extrêmement bien l'injection de charge à l'interface d'un film LDPE. Les nanoparticules sont qualifiées de pièges profonds qui engendrent la formation d'un contre champ lorsqu'au moins une charge est piégée dans ces condensateurs quantiques. Selon nos mesures expérimentales, cette barrière est parfaitement efficace face aux charges positives et négatives au moins pour des champs jusqu'à 50 kV/mm à 25°C.

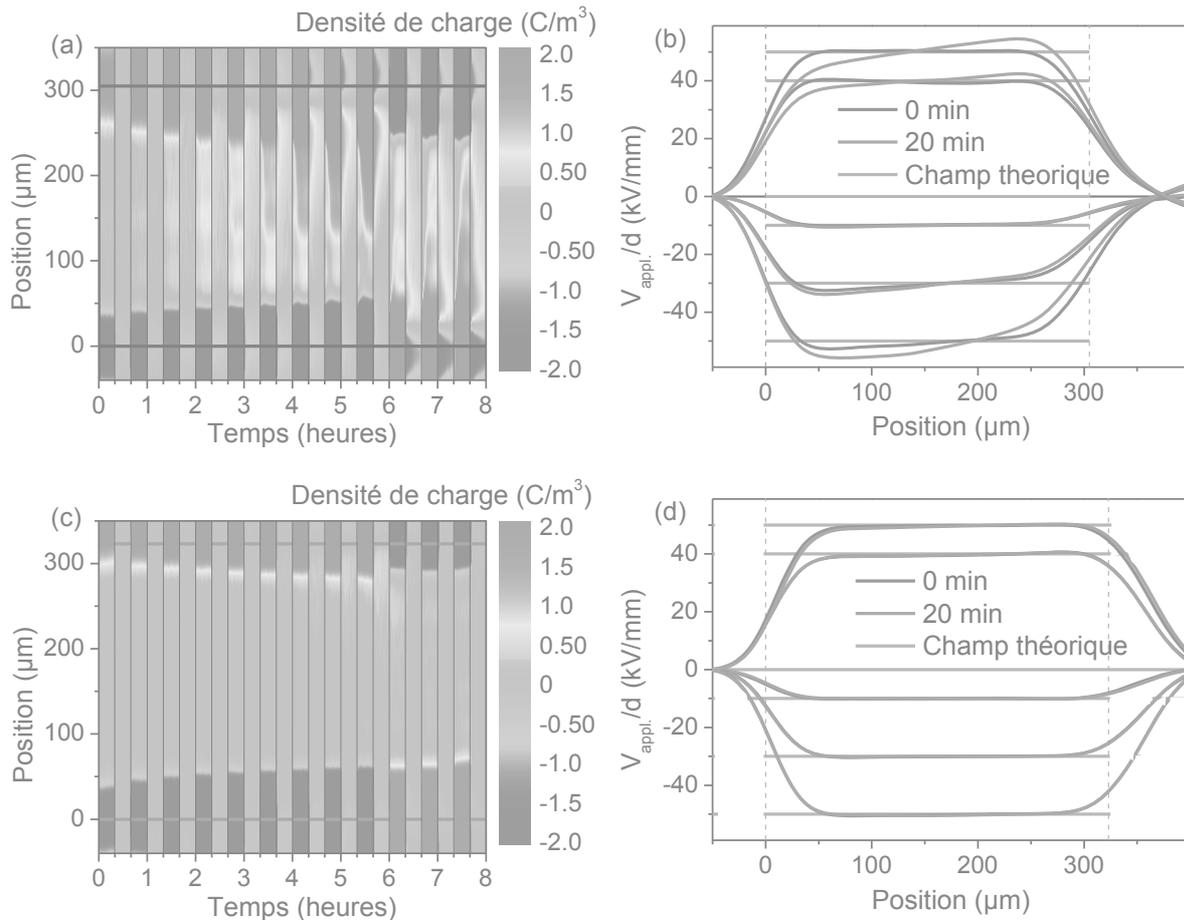


Figure 79 : Distribution de la charge d'espace pour le polymère LDPE dégazé (a) et avec dépôt S1 double face (c) selon le protocole (1); Profils de champs électriques théoriques et expérimentaux à +10, +30, +50, -40 et -50 kV/mm à $t = 0$ et 20 min pour le LDPE nu (b) et avec dépôt double face (d).

IV.4 Evaluation de l'effet barrière des nanoparticules S1 dans des nouvelles organisations structurales de la couche mince

Cette étude expérimentale avait pour objectif initial de définir un concept de matériau composite capable de contrôler l'injection de charge d'espace au niveau de l'interface d'un film polymère. L'optimisation faite ci-dessus est toute relative, et nous avons jugé utile de faire varier d'autres paramètres du procédé pour en évaluer la robustesse. Une petite série d'échantillons basés sur les caractéristiques des nanoparticules S1 (grandes et isolées) a été réalisée avec une modification du temps de polymérisation de la matrice organosilicée ou la synthèse d'une couche mince bi-stratifiée.

IV.4.1 Augmentation de l'épaisseur de la matrice $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$

Avec les échantillons étudiés précédemment, la distance entre les nanoparticules d'argent et la surface de la couche mince reposait sur l'épaisseur de la matrice organosilicée. Or cette dernière a toujours été créée selon le même protocole expérimental. Une polymérisation basée sur la dissociation des molécules d'HMDSO en milieu plasma pendant 60 secondes produit une couche mince de 35 nm d'épaisseur. Cependant, l'impact de la position des NPs par rapport à la surface n'a pas été considéré jusqu'ici. En effet, il est possible qu'une proximité plus ou moins grande impacte la capacité de blocage des charges par la couche nanocomposite. Pour cela, des NPs d'Ag pulvérisées avec les conditions expérimentales S1 ont subi un recouvrement de la matrice pendant 180s. L'épaisseur de la couche est estimée à 15 nm (NPs) + 95 nm ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$). Les NPs sont alors presque trois fois plus éloignées de la surface que précédemment. La distribution spatio-temporelle de la charge d'espace illustrée avec la Figure 80 est caractérisée par la présence d'hétérocharges qui restent dans une très faible quantité. Cette configuration est très similaire aux échantillons S0 (sans NPs), S2 et S7 (NPs petites < 10 nm). Ainsi, si les NPs sont « très éloignées » de la surface, elles ne semblent pas se comporter comme des pièges profonds. Comme l'épaisseur de la matrice est 3 fois plus grande que précédemment, on peut supposer que cette grande distance entre les NPs et la surface interdit le transport de charge par effet tunnel jusqu'aux particules. Sous l'effet du champ électrique, elles se déplacent de pièges en pièges au sein de la matrice.

Afin que les nanoparticules soient capables de piéger des charges électriques, elles ne doivent pas être trop éloignées de la surface. La distance optimale n'a pas été évaluée, mais il aurait été intéressant d'analyser l'effet d'une matrice d'une épaisseur inférieure à 35 nm sur le blocage des charges à l'interface.

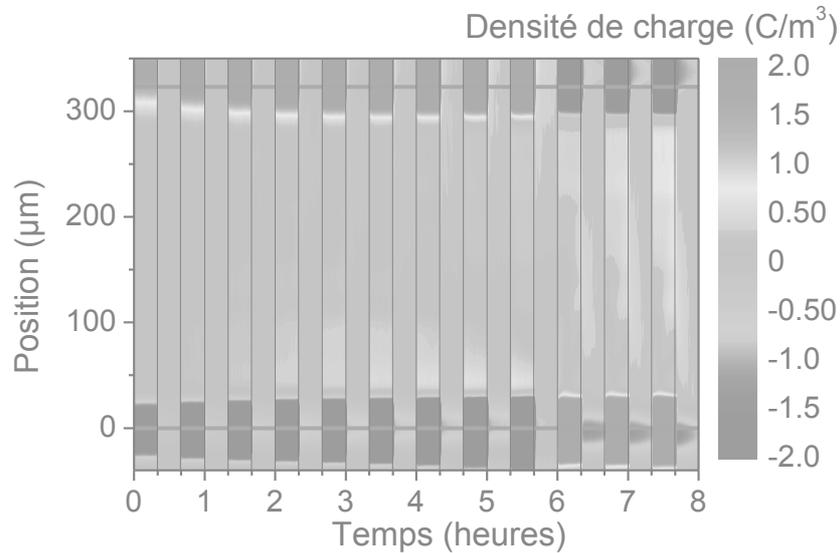


Figure 80 : Cartographie de la distribution spatio-temporelle de la charge d'espace de l'échantillon S1 avec des nanoparticules d'argent recouvertes d'une matrice organosiliciée de 95 nm d'épaisseur.

IV.4.2 Etude d'une couche mince superposée

Dans cette étude, j'ai voulu vérifier si une couche mince contenant deux plans de nanoparticules pouvait toujours contrôler parfaitement l'injection de charges. Deux types de nanocomposites ont été déposés sur une face d'un film LDPE :

- LDPE – NPs Ag S1/SiO_xC_y:H (95 nm)/NPs Ag S1/SiO_xC_y:H (35 nm), Figure 81 gauche.
- LDPE – NPs Ag S1/SiO_xC_y:H (10 nm)/NPs Ag S1/SiO_xC_y:H (35 nm), Figure 81 droite.

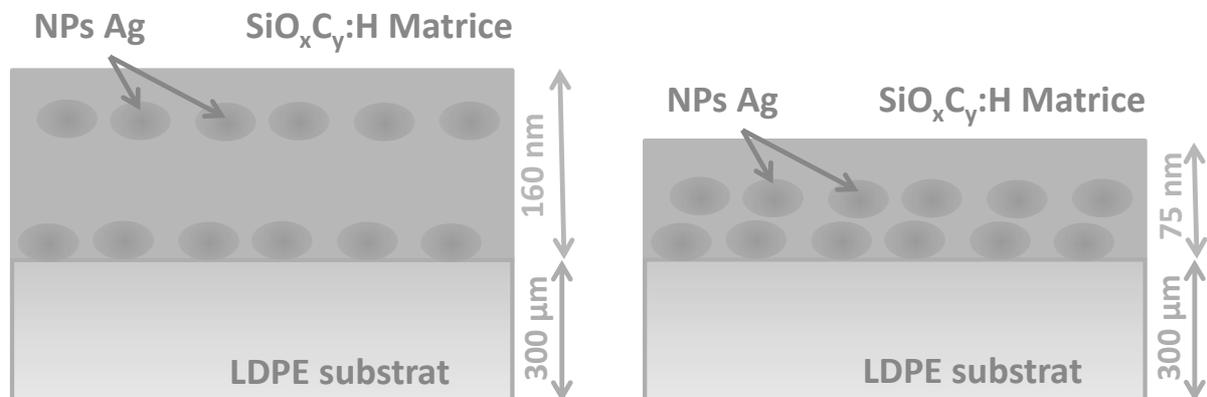


Figure 81 : Schéma de deux films de LDPE modifiés à leur surface par un dépôt nanocomposite biplan.

Dans les deux cas et toujours selon le protocole (1) des caractérisations par la méthode PEA, une injection de charges a été décelée (Figure 82). En effet, lorsque la distance entre le plan des nanoparticules est grande (95nm), on observe la formation d'une faible densité d'hétérocharges (a) similaire au cas des échantillons S0, S2, S7 et S1_{matrice 95nm}. Les charges ne semblent pas être profondément piégées au niveau des particules, leur injection dans l'isolant est toujours permise. Ensuite pour le second échantillon avec une faible distance inter-plans (10 nm), le profil de la distribution de la charge d'espace montre une même formation d'hétérocharges mais avec une densité un peu plus élevée. Elle s'explique par les pièges naturellement présents dans la matrice organosilicée. Compte tenu du fait que son épaisseur est moindre entre l'échantillon (b) et le (a), la couche mince possède donc moins de pièges. Une plus grande quantité de charge peut traverser la couche mince et s'injecter dans le polymère. Ces deux configurations bi-plan n'ont pas permis de bloquer plus efficacement l'injection de charges que la couche S1 simple. Les nanoparticules métalliques doivent être positionnées sur le matériau isolant et à proximité de sa surface.

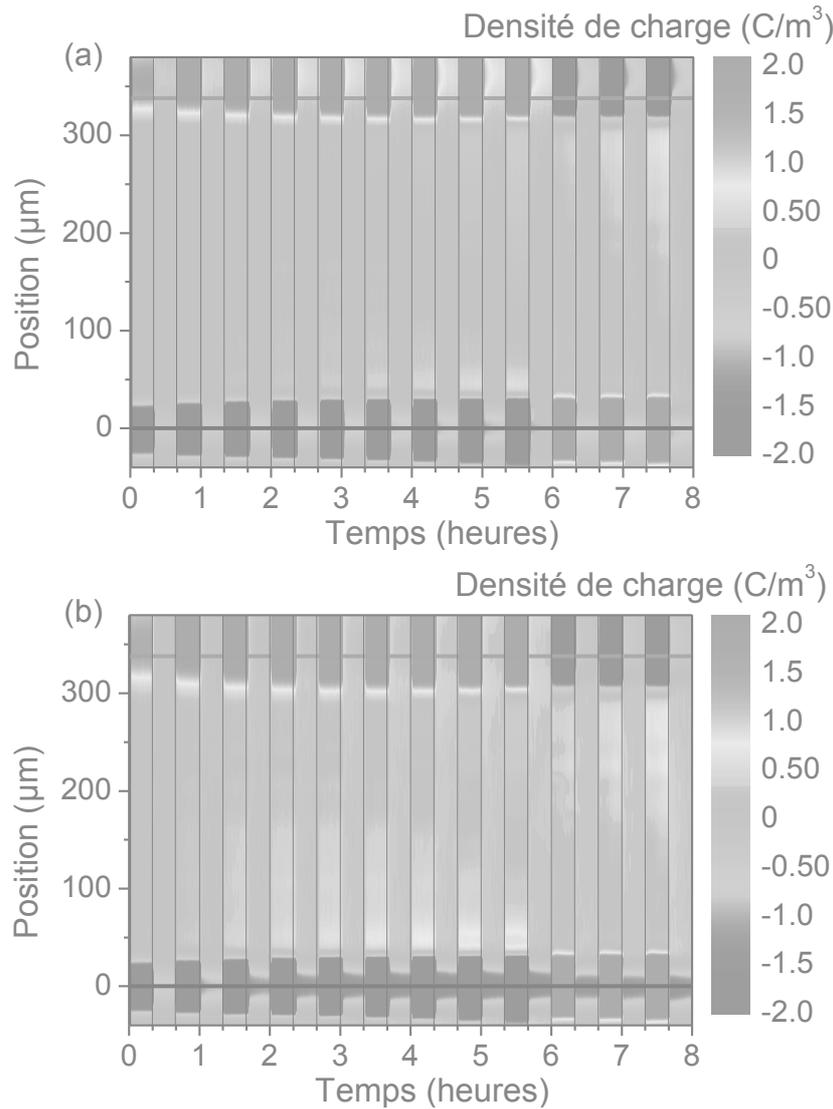


Figure 82 : Cartographie de la distribution spatio-temporelle de la charge d'espace de deux échantillons bi-couches : S1/Matrice 95nm/S1/Matrice 35nm (a) et S1/Matrice 10nm/S1/Matrice 35 nm (b)

IV.4.3 Réalisation d'un dépôt de la couche mince nanocomposite en une seule étape

L'idée ici est de vérifier l'efficacité de la couche mince nanocomposite par le procédé PECVD en effectuant la pulvérisation des NPs d'Ag et la polymérisation de la matrice organosiliciée de façon simultanée. Cette méthode permet d'obtenir des couches nanocomposites contenant des nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice diélectrique [75, 87, 109, 110, 118]. Le principe de cette méthode est d'introduire de façon pulsée le monomère d'HMDSO dans le réacteur plasma afin de recouvrir partiellement la

cible cathodique en argent [85]. Cela a pour résultat de réduire le rendement d'argent pulvérisé. De plus, les produits de la décomposition du HMDSO polymérisent en même temps à la surface du substrat LDPE. Quelques échantillons ont été préparés et analysés avec la méthode PEA. L'exemple ci-dessous montre un dépôt préparé sous une pression partielle en argon de 8.0Pa et une puissance de 40W. La durée du pulse de HMDSO est de 14s sur une période de 15s avec le contrôleur réglé à $0.5V_{pp}$. Une analyse de la formation de la charge d'espace a été effectuée selon le protocole décrit dans la Figure 83 a). Le champ électrique appliqué est de +20, +40 et -40 kV/mm pendant 20 minutes. La cartographie de la distribution de la charge d'espace montre le potentiel de ce type de dépôt simultané à contrôler l'injection des charges à son interface. Les charges visibles sur la cartographie Figure 83 b) sont injectées par l'électrode inférieure. Ces résultats préliminaires sont très prometteurs et ils montrent la viabilité de cette voie pour le contrôle des phénomènes d'injection de charges dans des matériaux polymères.

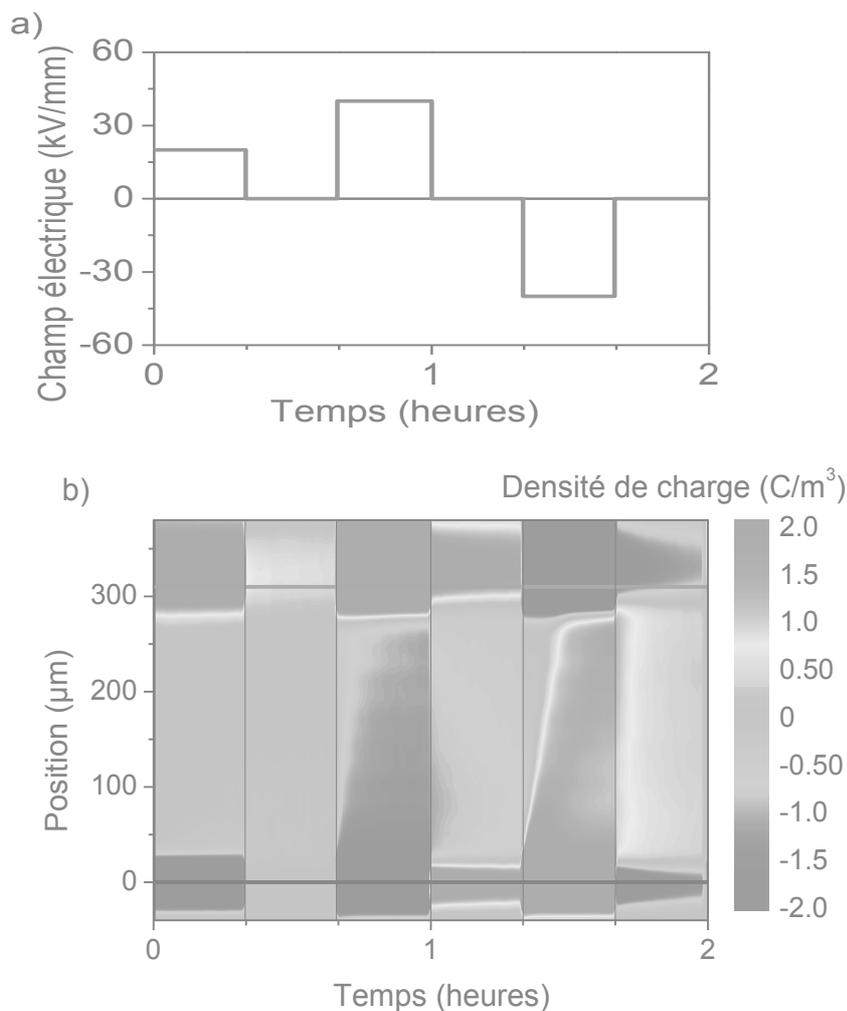


Figure 83 : Analyse d'une couche mince en une seule étape : a) protocole en champ électrique appliqué, b) cartographie de la distribution spatio-temporelle de la charge d'espace

Conclusion des analyses sur les phénomènes d'injection de charges

Les analyses des mesures effectuées avec la méthode PEA sur les divers échantillons ont permis de définir les caractéristiques de la couche mince nanocomposite nécessaires au contrôle des phénomènes d'injection de charges. Ainsi, les résultats ont prouvé que les nanoparticules d'argent doivent avoir une densité surfacique supérieure à 10^{11} NP/cm² tout en restant isolées, aucune forme d'agrégation ne doit intervenir. La taille moyenne des NPs doit être supérieure à 10 nm, avec un optimum mesuré à 15 ± 10 nm. Elles doivent être aussi positionnées à proximité de la surface (une dizaine de nanomètres). Ensuite, un film LDPE modifié à ses deux faces par un dépôt composé de NP Ag/SiO_xC_y:H selon les caractéristiques précédentes, a révélé une exceptionnelle capacité à contrôler l'injection des charges à son interface. Aucune formation de charges d'espace et aucune intensification du champ dans le volume n'ont été mesurées. Toutefois, on remarque que la modification de la surface du film LDPE par une couche mince organosiliciée avec ou sans NPs contribue à la diminution de la quantité de charges injectés. Cette méthode d'analyse ne permet pas de valider les phénomènes liés au stockage de la charge dans les NPs et sa résultante, la formation d'un contre champ à l'interface. Pour cela, des analyses I/V ont été réalisées uniquement sur les couches minces nanocomposites avec des dispositifs adaptés.

Chapitre V

Conductivité des couches minces organosiliciées et nanocomposites

Chapitre V : Conductivité des couches minces organosiliciées et nanocomposites

La mesure de la conductivité des échantillons en fonction du champ électrique informe sur la capacité des nanoparticules à limiter l'injection de charges. Les mesures sont effectuées dans un premier temps sur les couches organosiliciées sans ou avec nanoparticules d'argent, puis sur un film de LDPE dégazé et sur le film LDPE modifié sur ses deux faces. L'analyse de la couche mince est réalisée avec une structure MIM de type : conducteur/isolant SiO_2 /couche mince/électrode. La couche de SiO_2 , de résistivité très élevée, mesure 20 nm d'épaisseur et elle limite l'apport de charges au niveau de l'interface inférieure du dépôt. Le choix de la couche mince nanocomposite s'est porté sur l'échantillon S1 dont les performances comme couche barrière à l'injection des charges sont les meilleurs (Chapitre 3). Le dépôt NP Ag/ $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ a une épaisseur totale de 50 nm où les 35 nm supérieurs représentent la couche organosiliciée seule. Plusieurs protocoles de mesure ont été étudiés afin d'identifier le plus adapté. Cette méthode de caractérisation s'avère destructrice pour l'échantillon car elle se termine souvent par un claquage de la couche mince.

V.1 Conductivité des couches minces dans une structure MIM

V.1.1. Evaluation du caractère isolant de la couche mince SiO_2 thermique

Au préalable, nous avons vérifié que la couche de SiO_2 thermique de 20 nm d'épaisseur est parfaitement isolante dans la gamme de champ étudiée. Pour cela, des paliers de potentiels variant de 0.1 à 10kV, soit un champ de 5 à 500 kV/mm, a été appliqué sur un dispositif de type électrode Si/ SiO_2 /électrode argent pendant 16 minutes. Malgré le fort champ imposé, les intensités des courants mesurées au-delà de 2minutes restent inférieurs à 0.05 pA. De plus, le régime permanent est atteint très rapidement dès la première minute. Dans la structure MIM comportant le dépôt nanocomposite, les particules seront directement déposées sur cette couche isolante et les charges électriques injectées essentiellement par l'interface électrode d'argent/matrice organosiliciée.

V.1.2. Analyses I/V des couches minces dans un structure MIM

Dans cette première méthode de mesure, on a appliqué des paliers de potentiel de 0.1 à 10V ce qui correspond à augmentation du champ électrique de 1.4 à 142 kV/mm pour le MIM S1. Les courants de charge et de décharge en fonction du temps pour les échantillons MIM S0 (couche organosiliciée seule) et S1 (NPs d'Ag grandes et isolées recouvertes par une couche $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$) sont illustrés dans la Figure 88 avec des tensions appliquées de 0.5 V (a) et 1 V (b). Ces potentiels correspondent à des champs électriques pour la couche mince ($\text{SiO}_2 + \text{S0}$) de 10 et 20 kV/mm. Sur la figure, le régime permanent de conduction de l'échantillon S0 n'est toujours pas atteint à la 16^{ème} minute, la valeur du courant est toujours en déclin. De même en dépolarisation, la valeur du courant n'est toujours pas revenue à une valeur nulle. La silice thermique SiO_2 est un excellent isolant avec une conductivité très faible et pas de pièges. Aussi, on part de l'hypothèse que l'essentiel de la réponse est due à la couche organosiliciée, par exemple avec l'accumulation de charges aux interfaces avec le SiO_2 . Le courant de décharge peut être dû au dépiégeage des charges injectées dans la matrice organosiliciée. L'échantillon comportant la couche organosiliciée avec les NPs d'argent présente un transitoire nettement différent où le courant de conduction devient quasi permanent dès la 4^{ème} minute. De plus, la pente du courant transitoire initial passe de -2.5 pA/min avec le S0 à -3.8 pA/min (S1). Lorsque la couche mince possède les NPs, la stabilité et l'équilibre sont atteints en seulement quelques minutes. Le déclin du courant de dépolarisation avec l'échantillon S1 à 0.5 V est assez particulier car sa valeur devient positive à partir de la 5^{ème} minute. Or, le courant de décharge est normalement négatif, en particulier s'il est relié à des phénomènes de polarisation. Ce phénomène se retrouve aussi sous 1 V dès la 10^{ème} minute. On expliquera ultérieurement ce constat par un croisement avec d'autres mesures.

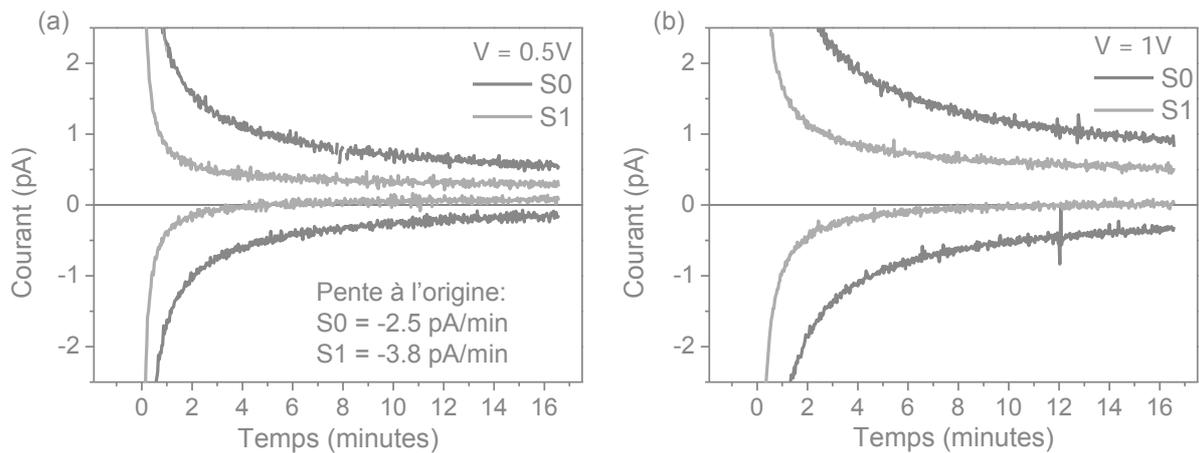


Figure 84 : Transitoire de courant sous une polarisation de 0.5 et 1V (courant positif) puis en dépolarisation (courant négatif) pour les couches minces S0 et S1 dans une structure MIM.

Parmi tous les échantillons analysés, la tension de claquage pour les dépôts ne contenant pas de nanoparticules est toujours inférieure à celle des couches nanocomposites. Par exemple (Tableau 10), le champ de rupture du MIM S0 est de 50kV/mm et de 142 kV/mm avec le MIM S1. Si on compare la valeur des courants de polarisation relevés à la 16^{ème} minute, il existe un rapport proche de 2 entre les valeurs pour le MIM S1 et le MIM S0 : à 10 kV/mm, $I_{S1} = 3.6 \times 10^{-13}$ A et $I_{S0} = 5.6 \times 10^{-13}$ A. Ensuite le courant de dépolarisation de S0 (au bout de 16min) est toujours de polarité négative (hormis sur le premier palier de potentiel). Quant à l'échantillon S1, les valeurs de ses courants de dépolarisation sont positives jusqu'à un champ de 21.4 kV/mm (à la 16^{ème} minute), au-delà elles restent avec une polarité négative. Lorsque les courants de dépolarisation sont de même polarité, il existe une décade de différence entre les deux types de dépôt. La présence des nanoparticules d'argent implique une forte réduction de la quantité de charge transportée en dépolarisation.

(a) S0 (couche organosiliciée seule)

Tension (V)	Champ électrique (kV/mm)	Courant de charge (A)	Densité de courant (A/m^2)	Courant en dépolarisation (A)	Densité de courant (A/m^2)	Résistivité 'apparente' ($\Omega.m$)
0.1	2.0	5.1×10^{-13}	4.1×10^{-8}	1.9×10^{-13}	1.5×10^{-8}	2.0×10^{-14}
0.15	3.0	3.6×10^{-13}	2.9×10^{-8}	-8.8×10^{-14}	-7.0×10^{-9}	9.7×10^{-15}
0.23	4.6	4.2×10^{-13}	3.3×10^{-8}	-2.0×10^{-14}	-1.6×10^{-9}	7.3×10^{-15}
0.35	7.0	4.6×10^{-13}	3.7×10^{-8}	-7.7×10^{-14}	-6.1×10^{-9}	5.2×10^{-15}
0.5	10.0	5.6×10^{-13}	4.4×10^{-8}	-1.7×10^{-13}	-1.3×10^{-8}	4.4×10^{-15}
0.7	14.0	6.8×10^{-13}	5.4×10^{-8}	-2.4×10^{-13}	-1.9×10^{-8}	3.9×10^{-15}
1	20.0	9.2×10^{-13}	7.3×10^{-8}	-3.5×10^{-13}	-2.7×10^{-8}	3.6×10^{-15}
1.5	30.0	2.4×10^{-12}	1.9×10^{-7}	-5.0×10^{-13}	-4.0×10^{-8}	6.4×10^{-15}
2.5	50.0	3.7×10^{-11}	3.0×10^{-6}	-8.6×10^{-13}	-6.9×10^{-8}	6.0×10^{-14}

(b) S1 (NPs d'Ag grandes et isolées recouvertes par une couche mince de $\text{SiO}_x\text{C}_y:\text{H}$)

Tension (V)	Champ électrique (kV/mm)	Courant de charge (A)	Densité de courant (A/m^2)	Courant en dépolarisation (A)	Densité de courant (A/m^2)	Résistivité 'apparente' ($\Omega\cdot\text{m}$)
0.1	1.4	3.5×10^{-13}	2.7×10^{-8}	2.4×10^{-13}	1.9×10^{-8}	1.9×10^{-14}
0.15	2.1	2.5×10^{-13}	2.0×10^{-8}	1.6×10^{-13}	1.3×10^{-8}	9.3×10^{-15}
0.23	3.3	2.4×10^{-13}	1.9×10^{-8}	1.3×10^{-13}	1.0×10^{-8}	5.9×10^{-15}
0.35	5.0	2.5×10^{-13}	2.0×10^{-8}	1.0×10^{-13}	8.2×10^{-9}	4.0×10^{-15}
0.5	7.1	2.9×10^{-13}	2.3×10^{-8}	8.1×10^{-14}	6.4×10^{-9}	3.2×10^{-15}
0.7	10.0	3.6×10^{-13}	2.8×10^{-8}	5.2×10^{-14}	4.1×10^{-9}	2.8×10^{-15}
1	14.3	5.1×10^{-13}	4.1×10^{-8}	2.4×10^{-14}	1.9×10^{-9}	2.8×10^{-15}
1.5	21.4	9.1×10^{-13}	7.2×10^{-8}	-3.2×10^{-14}	-2.5×10^{-9}	3.3×10^{-15}
2.5	35.7	2.2×10^{-12}	1.7×10^{-7}	-1.2×10^{-13}	-9.8×10^{-9}	4.9×10^{-15}
5	71.4	6.4×10^{-12}	5.1×10^{-7}	-5.6×10^{-13}	-4.5×10^{-8}	7.2×10^{-15}
7.5	107	9.5×10^{-12}	7.5×10^{-7}	-1.7×10^{-12}	-1.4×10^{-7}	7.0×10^{-15}
10	142	7.0×10^{-6}	0.5599	-6.6×10^{-12}	-5.2×10^{-7}	3.9×10^{-9}

Tableau 10 : Résultats des mesures I/V des échantillons MIM S0 (a) et MIM S1 (b). Les courants sont donnés après polarisation/dépolarisation au bout de 16min. Valeurs de la tension de claquage en rouge.

L'analyse des courants obtenus n'est pas aisée, d'une part parce qu'un système bicouche est étudié avec une conductivité de la couche de SiO_2 beaucoup plus faible que celle de la couche organosiliciée, et d'autre part une dissymétrie de la géométrie, avec une taille d'électrode déposée sur la couche plus faible (diamètre 2mm) que la contre électrode (figure 55 reproduite ci-dessous).

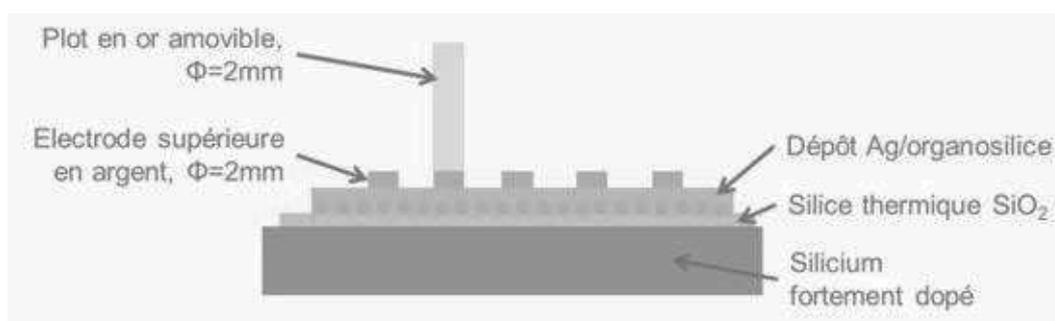


Figure 85 : Vue transversale de la structure sandwich pour des mesures I/V sur la couche nanocomposite

La Figure 86 représente l'évolution des densités de courant de polarisation à la 16^{ème} minute en fonction du potentiel appliqué.

Deux régimes peuvent être définis:

-à faible champ, le courant reste apparemment constant. Bien que les valeurs soient en dessous du pico ampère, elles restent au-dessus du bruit de l'ampèremètre de mesure. L'origine de ce courant 'quasi-constant' peut correspondre à un domaine où des phénomènes de chargement se produisent (situation hors équilibre). On peut supposer que les charges se retrouvent piéger au niveau de la matrice organosiliciée et dans les nanoparticules d'argent.

-Au-dessus d'un champ seuil d'environ 7kV/mm un régime de conduction quasi-ohmique (pente de 1.3) semble s'établir dans le cas de S1. La rupture est intervenue au-delà du dernier point représenté. La transition est plus diffuse dans le cas de S0 et la rupture est intervenue plus tôt.

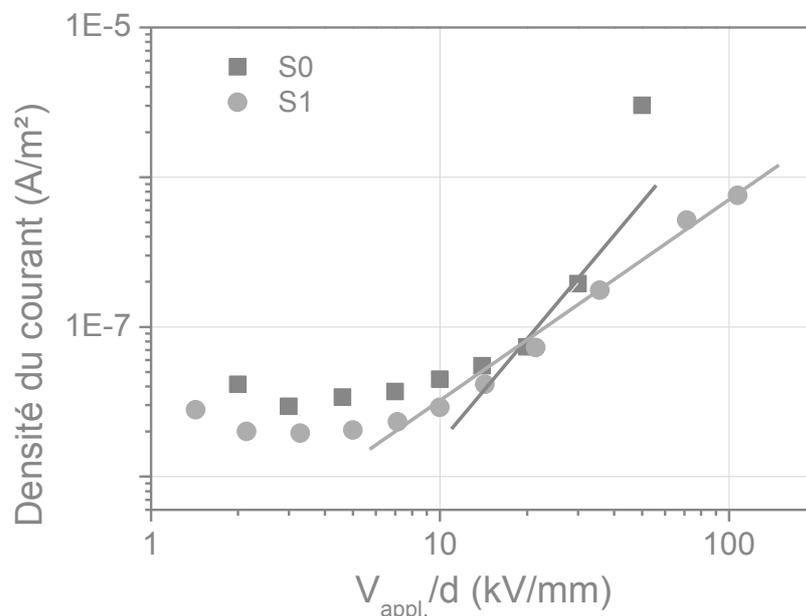


Figure 86 : Représentation graphique de I/V pour les couches minces S0 et S1 dans une structure MIM, définition du régime de conduction.

Le courant de dépolarisation mesuré sur la couche mince nanocomposite S1 montre la particularité d'être positif lorsque le champ est compris entre 1.4 et 14.3 kV/mm. Nous avons évalué si ce phénomène est dû aux propriétés de la couche mince ou au système de mesure. Pour cela, un nouveau protocole a été utilisé consistant à polariser la couche mince pendant 16 minutes sous une tension de 0.5 et 1 V (7.1 et 14.3 kV/mm) mais cette fois, le temps de dépolarisation est de 5 heures. Les résultats illustrés avec la Figure 87 montrent que le courant atteint une valeur maximale de +0.18 pA à la 12^{ème} minute après polarisation sous 0.5 V. Le déclin du courant revient progressivement vers une valeur nulle, ce qui signifie que nous n'avons pas une erreur de mesure, mais que ce phénomène est lié à la présence des

nanoparticules d'argent dans la couche mince puisqu'il n'existe pas avec la couche organosiliciée seule S0. Avec une augmentation de polarisation à 1 V, ce phénomène est moins marqué avec un courant maximum de 0.07 pA.

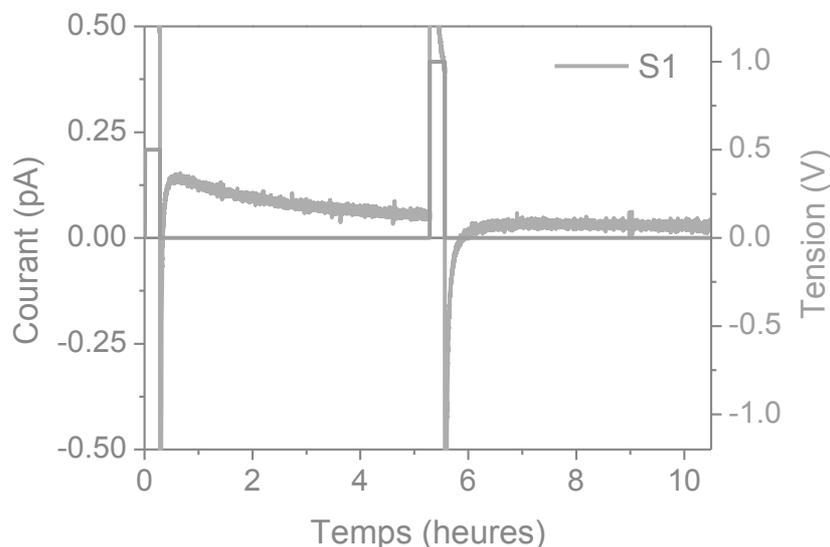


Figure 87 : Courant transitoire de la couche S1 mesuré pendant 5 heures en dépolarisation après une polarisation sous 0.5 et 1 V.

Les mesures ci-dessus en fonction du champ ont soulevé des difficultés pour comparer les matériaux et analyser les différences, notamment en raison de ruptures prématurées. Une autre manière de sonder l'aptitude au piégeage à consister à appliquer des cycles de polarisation / dépolarisation consécutifs. Ainsi un cycle de polarisation puis dépolarisation sous 0.5V est réalisé 16 fois de suite. Sur la Figure 88, l'évolution du transitoire de courant entre les cycles est beaucoup plus grande avec l'échantillon S0 qu'avec S1. De plus, le régime de conduction permanent n'est pas atteint au premier cycle (16 minutes) alors qu'il s'établit vers la 7^{ème} minute au dernier. Puis, si on représente l'évolution de la densité de courant mesurée en fin de cycle de polarisation (Figure 88 (b)), elle est divisée par 5 entre le premier et le dernier cycle sur S0, alors qu'elle est seulement divisée par 1.5 avec la couche S1. La répétition des cycles du S1 amène rapidement à un courant qui n'évolue pas d'un cycle à l'autre alors qu'il continue à rester décroissant dans le cas du S0. Ensuite, seule la couche nanocomposite S1 possède un courant de dépolarisation de valeur positive sur son premier cycle. Pour les autres cycles, le courant de dépolarisation du S1 est d'une décade plus faible que pour S0. Enfin, si on fait la somme du courant de polarisation et dépolarisation, on retrouve une valeur éloignée d'un régime équilibre (valeur nulle) pour les cycles de la matrice

organosiliciée S0. Ce résultat indique que le système est encore en régime transitoire. D'un autre côté, la somme des courants avec la couche nanocomposite S1 a une valeur pratiquement nulle et stable, signifiant un état de charge stationnaire.

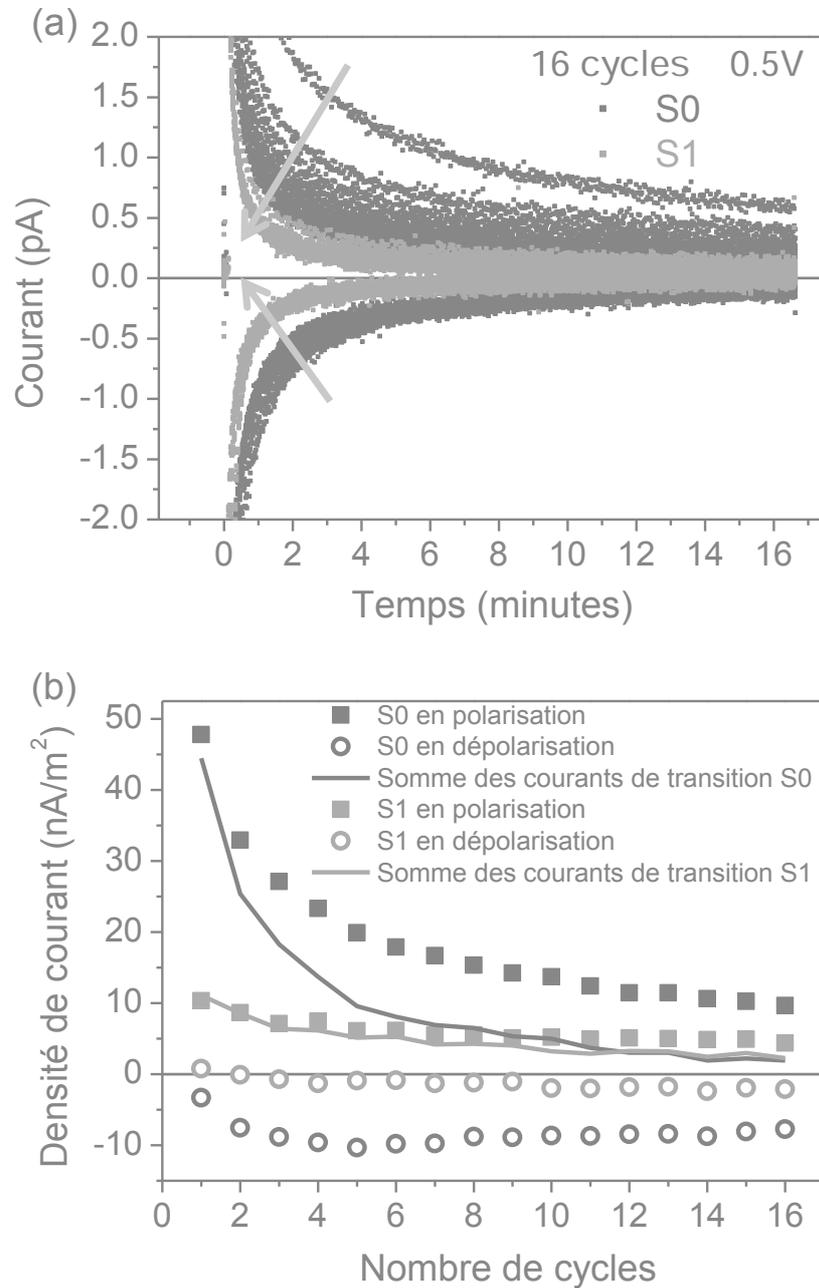


Figure 88 : Courants transitoires en régime cyclique de 0.5 V (a), évolution des densités de courant à $t = 16$ minutes en fonction du nombre de cycle (b).

V.1.3. Etude de l'effet de la géométrie de la structure MIM

Un phénomène à prendre en considération est la canalisation possible du courant par la couche de NPs Ag, ce qui amènerait à un courant dans la couche SiO₂ distribué sur une plus grande surface qu'en l'absence de nanoparticules. Les calculs ont été réalisés sous Comsol® (par Christina Villeneuve-Faure du LAPLACE) en utilisant la géométrie des éléments finis. Seules les tendances sur les valeurs de conductivité, en l'absence de valeurs fiables, et sur les tailles d'électrodes sont reprises. Le modèle a une structure similaire au dispositif MIM : électrode/couche d'isolant très résistive / Couche moyennement conductrice / Couche isolante / électrode. La couche de NP-Ag est représentée par une couche homogène, de conductivité relativement élevée (arbitrairement fixée à 3.10⁻⁵ S/m) par rapport à celles des couches isolantes (3.10⁻¹⁵ et 3.10⁻¹⁴ S/m pour les couches inférieure et supérieure, respectivement). Les données de la modélisation sont répertoriées dans le Tableau 11.



Figure 89 : Schéma du modèle des éléments finis de la structure MIM avec une couche semi-conductrice homogène et équations utilisées correspondant à l'expression du courant total et à la loi de conservation de la charge.

Couche	Epaisseur (nm)	Largeur (µm)	Conductivité (S/m)	Permittivité relative
électrode	20	1	N/A	N/A
Isolant 2	20	10	3.10 ⁻¹⁴	3.5
Couche SC	10	8	3.10 ⁻⁵	2.8
Isolant 1	20	10	3.10 ⁻¹⁵	4.2

Tableau 11 : Paramètres en modélisation de la structure MIM avec une couche intermédiaire semi-conductrice.

Les résultats illustrés dans la Figure 90 comparent les transitoires de courant prévus en présence et en absence de la couche semi-conductrice. Ils montrent que le courant transitoire calculé en présence de la couche semi-conductrice intermédiaire est supérieur à celui prédit en son absence. Cela montre que la géométrie et l'introduction d'une couche intermédiaire conférant une conductivité latérale ne peuvent absolument pas expliquer la diminution du courant dans la couche S1. De plus, les équations du modèle basées sur la répartition de courant \vec{J} (V.1) et sur la continuité de la densité de charges (V.2), ne prennent pas en compte les phénomènes de piégeage de charges. Par conséquent, les nanoparticules d'argent ont un rôle plus complexe face aux phénomènes d'injection de charge.

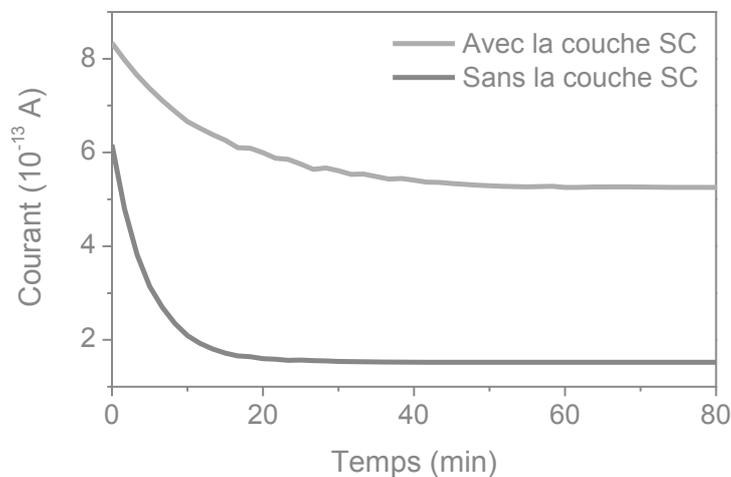


Figure 90 : Evolution du courant collecté en face arrière en fonction du temps avec et sans la couche intermédiaire semi-conductrice

V.1.4. Discussion sur l'étude de la conductivité des couches mince en structure MIM

L'étude des transitoires de courant sur les couches minces S0 ($\text{SiO}_x\text{C}_y:\text{H}$) et S1 (NPs d'Ag/ $\text{SiO}_x\text{C}_y:\text{H}$) dans une structure MIM a permis de mettre en évidence l'impact de la présence des nanoparticules métalliques. Tout d'abord, les analyses ont montré que la présence des nanoparticules dans le dépôt donne un potentiel de claquage plus haut et l'atteinte d'un régime permanent plus rapide. Ensuite, le niveau du courant mesuré en dépolarisation avec la couche nanocomposite S1 est souvent inférieur d'une décade à celui de la couche organosiliciée seule S0. On peut supposer que le piégeage des charges dans les

nanoparticules se fait de façon rapide. Tel qu'on a pu l'observer dans la figure 76, le premier cycle « charge » les NPs puis dans les cycles suivants, on constate que très peu de transitoire de courant. Ainsi, ce composite semble se comporter comme si les charges étaient piégées par les nanoparticules métalliques. Par conséquent, le champ à l'interface avec l'électrode supérieure serait réduit. Pour la couche mince organosiliciée S0, on peut supposer que les sites sont localisés dans la matrice organosiliciée et/ou que les charges s'accumulent à l'interface de la couche isolante SiO_2 et du dépôt $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$.

Pour compléter cette étude des couches minces, nous avons initié une analyse par courants thermo-stimulés avec pour objectif d'observer les phénomènes de relaxation et de recombinaison de la charge dans l'épaisseur du matériau. Les résultats rapportés ci-dessous sont préliminaires et mériteraient d'être consolidés, d'autant que cette méthode est peu pratiquée pour l'étude des couches minces. Néanmoins, ils représentent une ouverture dans cette direction. L'évolution du courant en fonction de la température dans une phase de post-chargement (dépolariation) est représentée avec la Figure 91. Ici la couche mince est préalablement chargée par l'application d'un potentiel positif de +1 V à température ambiante. Le système est ensuite refroidi à -100°C afin de piéger et de rendre immobiles les charges dans le matériau. Une stimulation thermique avec une rampe contrôlée apporte l'énergie nécessaire au dépiégeage et au transport des charges. Un courant électrique est alors mesurable (chapitre II.5.3). Avec l'activation thermique le courant de l'échantillon S0 (couche organosiliciée seule) débute par une polarité de signe négatif. Elle correspond à la réorientation des moments dipolaires vers leur état stable et/ou au dépiégeage des charges contenues dans la matrice organosiliciée. A partir de 78°C , on observe une augmentation du courant et il devient de polarité positive. Dans le cas de la couche mince nanocomposite S1 (NPs d'Ag grandes et isolées recouvertes par une couche $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$), le courant reste nul jusqu'à 120°C ; aucune manifestation d'un réarrangement des moments ou aucune charge n'est libérée et délivrée. A partir de 120°C , on retrouve une augmentation du courant. On peut supposer que cette évolution du courant est liée à la formation d'une différence de potentiel à cause de la dilatation asymétrique des divers matériaux. Puis au-delà d'une certaine température, 110°C et 145°C pour les échantillons S0 et S1 respectivement, le courant diminue fortement et il redevient négatif. On peut émettre l'hypothèse que ce courant négatif est lié à la dégradation thermique de la matrice organosiliciée.

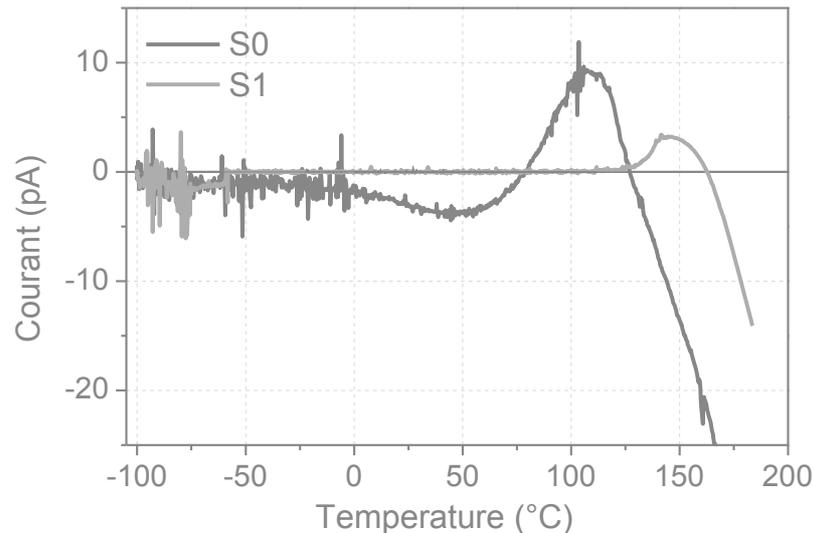


Figure 91 : Evolution du courant de conduction au cours d'une stimulation thermique pour les couches minces S0 et S1.

V.2 Conductivité des films de LDPE modifiés

V.2.1. Analyse des mesures I/V sur les films de LDPE modifié

Cette dernière analyse a pour objectif de mesurer l'intensité du courant en fonction du champ sur des films polymères de 300 μm d'épaisseur. Les deux échantillons analysés sont un film de LDPE nu et dégazé et un film de LDPE modifié à ses deux interfaces par un dépôt nanocomposite de type NPs Ag S1/SiO_xC_y:H. Le système de mesure est constitué d'un générateur DC haute tension limité à 12.5 kV et d'un électromètre Keithley 617. Les électrodes en contact avec les deux faces des échantillons sont des films de polymère SC (polymère chargé en noir de carbone identique à celui utilisé pour les mesures PEA). Leur diamètre est de 3 centimètres. Dans cette mesure, le champ, avec des valeurs de 10, 15, 20, 26, 31 et 36 kV/mm a été appliqué pendant 16 minutes. Chaque palier de potentiel est suivi d'une phase de dépolarisation de 16 minutes. Pour chaque champ, la figure 78 illustre l'évolution du courant en fonction du temps. Dans les deux cas, on remarque qu'en polarisation (a et b), le régime quasi-stationnaire est atteint assez rapidement : sous 36 kV/mm au bout de 2 min pour le LDPE et de 8 min pour le LDPE modifié à ses deux faces. Cependant, il existe une différence significative entre les niveaux de courant obtenus, d'autant plus qu'on est à champ élevé: la variation est de plus d'une décade.

Les transitoires de courant en phase de dépolariation sont quant à eux assez différents entre les deux échantillons. En effet, les courants mesurés avec le LDPE dégazé (b) restent classiques avec un courant de signe négatif qui semble tendre vers un courant nul au cours du temps. La valeur du courant de polarisation est toutefois très faible (de l'ordre du pico ampère) par rapport au courant de polarisation. Différemment, avec l'échantillon LDPE avec les interfaces modifiées (d), lorsque le champ appliqué est supérieur à 15 kV/mm (deuxième palier), le courant de dépolariation présente une inversion de signe au-delà de la 5^{ème} minute. Le courant de décharge devient ainsi du même signe que le courant de charge. Sa valeur est également de l'ordre du pico ampère. Par ailleurs, les composantes transitoires du courant de dépolariation à temps court sont assez similaires entre les deux échantillons.

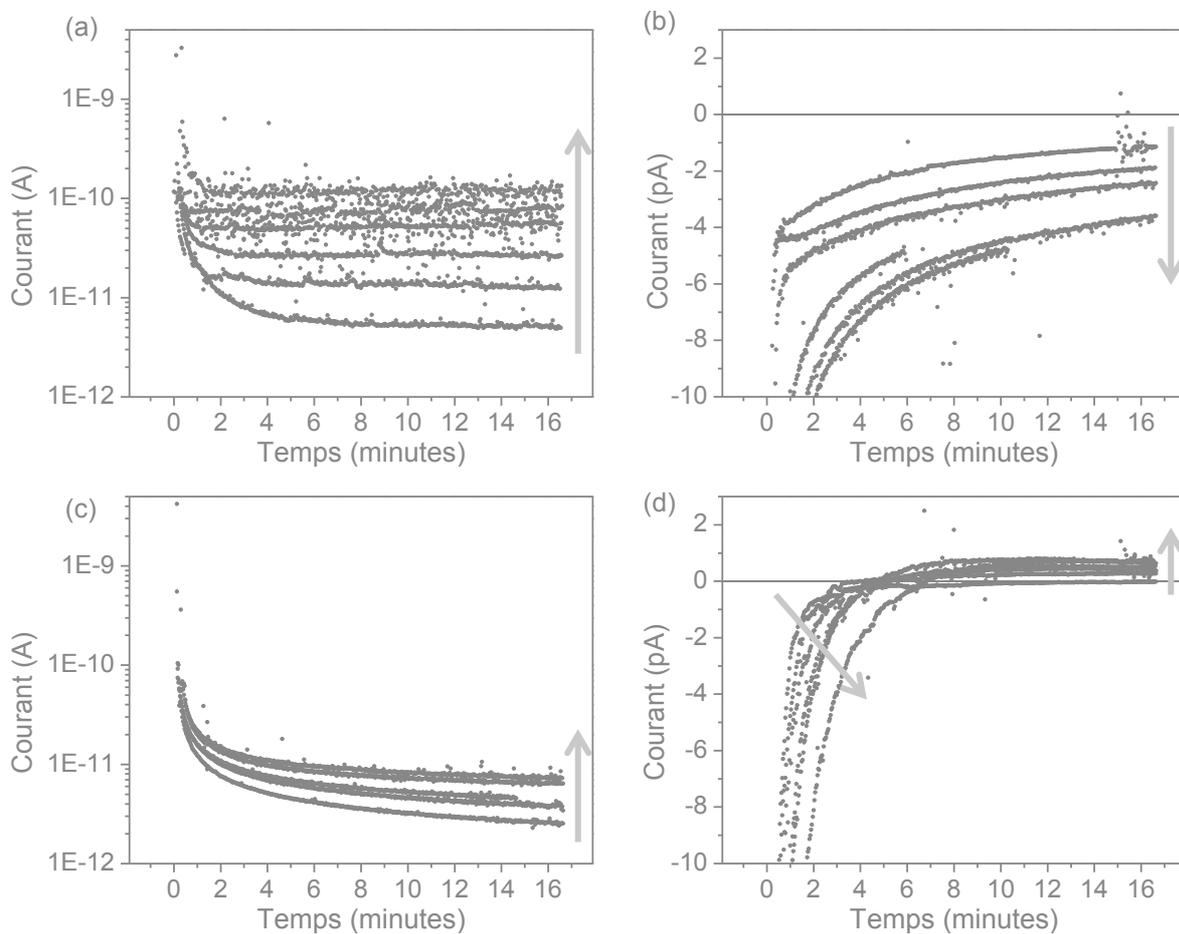


Figure 92 : Transitoires de courant en fonction du temps sous un champ de 10, 15, 20, 26, 31 et 36 kV/mm pour les échantillons LDPE de référence (a et b) et LDPE avec deux interfaces traitées S1 (c et d) en polarisation (gauche) et en dépolariation (droite).

La Figure 93 montre l'évolution de la densité de courant en régime quasi-stationnaire en fonction du champ appliqué. Lors des analyses, le protocole n'a pas permis d'atteindre la tension de claquage. Ensuite, on constate que dans les deux mesures, les caractéristiques I-V en échelle log-log sont linéaires. On n'observe pas de changement dans le régime de conduction dans l'un ou l'autre cas, mais il est vrai que la plage de variation du champ appliqué reste modérée. La pente de la courbe pour le LDPE dégazé a été calculée à 2,1 alors que celle du LDPE modifié avec des couches nanocomposites de type S1 est de 0,9. Dans le premier cas, la pente obtenue va dans le sens d'une conduction limitée par la charge d'espace. De plus, la tendance est conforme à ce qui est rapporté dans la littérature dans cette gamme de champ [144]. Dans le second cas, la conduction d'un LDPE modifié est de type ohmique. Cette mesure confirme la limitation de l'injection de charges à l'interface par la capacité de la couche nanocomposite à contrôler ce phénomène.

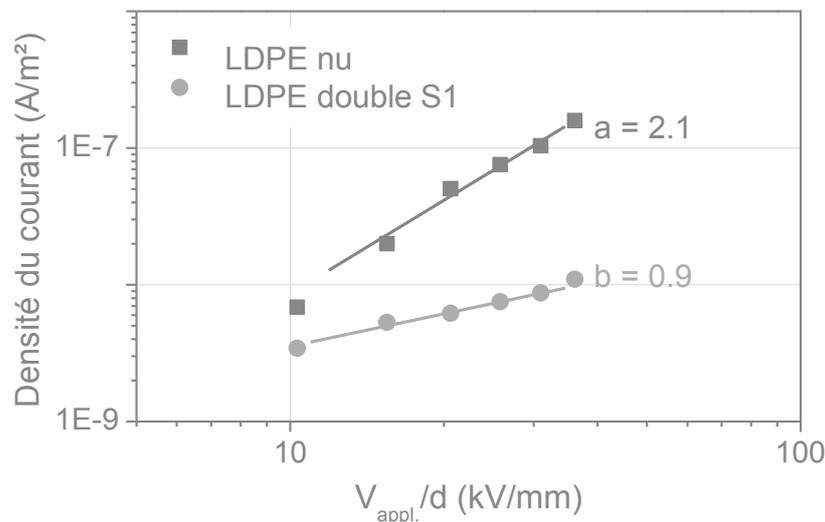


Figure 93 : Représentation graphique de I/V pour échantillons LDPE de référence et LDPE avec deux interfaces traitées; définition du régime de conduction.

V.2.2. Discussion sur de la conductivité des films de LDPE

La mesure de conductivité sur les films de LPDE a permis de confirmer plusieurs phénomènes électriques. Dans le cas du film de LDPE nu et dégazé, on a mesuré une intensification du courant avec l'augmentation du potentiel électrique appliqué. De plus, le courant de dépolarisation de signe négatif est justifié par une injection d'homocharges qui restent localisées dans les pièges naturels du polymère. Le dispositif va ainsi chercher à équilibrer cette différence de potentiel soit par une extraction des charges vers les électrodes, soit avec une compensation par des charges de signe opposé. Ceci a pour conséquence, la

formation d'un courant de signe négatif. Enfin, la pente dans les caractéristiques I/V est de 2.1, ce qui confirme ces phénomènes observés, d'injection de charge dans le film LDPE et de courant limité par charge d'espace. Si on relie ces résultats à la distribution spatio-temporelle de la charge d'espace (méthode PEA), on aboutit donc à la même conclusion : injection de charges et formation d'homocharges dans l'épaisseur d'un film LDPE.

Dans le cas d'un film LDPE modifié à ces deux faces par une couche mince nanocomposite de type NPs Ag Si/SiO_xC_y:H, les valeurs des courants de conduction sont environ dix fois plus faibles que dans le cas du film de LDPE nu. De plus, le régime de conduction correspond pratiquement à un régime ohmique avec une pente de 0.9. Une quantité très faible de charges est ainsi transportée dans le système. Cependant l'évolution du courant en dépolarisation présente une particularité par une inversion du signe de la polarité au-delà de la 5^{ème} minute. Dans une configuration classique, on pourrait supposer que les charges positives injectées en phase de polarisation viennent se dépiéger tout en induisant un courant positif. Mais avec les précédentes analyses sur le comportement électrique de la couche mince à la surface d'un polymère isolant, la formation d'un courant positif en dépolarisation est provoquée par le piégeage de la charge au niveau des nanoparticules d'argent suivi de la formation d'un contre champ à l'interface. Ainsi, on peut supposer que si des charges positives sont piégées au niveau des nanoparticules, un contre champ de polarité négative se forme à l'interface. Lorsque le potentiel appliqué redevient nul, on peut supposer que le contre champ persiste et attire des charges de polarité opposée à son interface. De plus, la faible valeur du courant de polarisation est appuyée par la réduction du champ à l'interface par l'établissement de ce contre champ. Par cette mesure de courant, on démontre que la couche nanocomposite NPs Ag/SiO_xC_y:H est capable de piéger des charges électriques, de créer un contre champ au champ appliqué et ainsi d'éviter l'injection de charges à l'interface d'un isolant.

Conclusion générale et perspectives

Ce mémoire s'est intéressé à la production et à l'étude des propriétés structurales, chimiques et électriques d'une couche mince nanocomposite constituée de nanoparticules d'argent recouvertes d'une matrice organosiliciée $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}$. L'objectif de ce travail a été de créer des pièges profonds artificiels à la surface d'un matériau polymère. Le rôle de ce nouveau concept est de piéger des charges électriques dans les nanoparticules et de former par résultante, un effet d'écrantage du champ électrique induit par la mise en place d'un contre champ à l'interface. Le but final est ainsi de contrôler l'injection de charges à l'interface d'un polymère et d'une électrode. La couche mince nanocomposite a été réalisée par un procédé de dépôt plasma basse pression entretenu dans une décharge RF capacitive à 13.56 MHz. Dans le travail réalisé, j'ai dans un premier temps validé la faisabilité de ce type de dépôt nanocomposite sur des matériaux thermosensibles. Après des résultats encourageants sur la capacité de la couche mince contenant des nanoparticules d'argent à contrôler l'injection de charges, j'ai mis en place une vaste étude qui a permis d'un côté de caractériser les nanoparticules d'argent en fonction des conditions expérimentales, puis d'un autre côté, d'évaluer l'efficacité de ces pièges profonds artificiels. Les analyses des phénomènes d'injection, réalisées indirectement à partir de la mesure de la distribution de charges en volume de l'isolant avec la méthode PEA, ont permis de sélectionner le dépôt ayant les meilleurs caractéristiques pour contrôler les charges à l'interface. Enfin, une étude sur les transitoires de courant de cette couche mince avec ou sans nanoparticules a prouvé l'importance de cette structure. Elle a également apporté quelques réponses aux phénomènes physiques mis en jeu lors du stress électrique. Les principaux résultats de ce travail de thèse et les analyses qui en découlent sont synthétisés dans ce qui suit.

L'étude bibliographique préliminaire a montré les principes de la défaillance des câbles électriques dans le transport de l'énergie haute tension sous sa forme DC. Les phénomènes d'injection de charge et la formation de la charge d'espace dans le volume du matériau isolant en sont à l'origine. La communauté scientifique recherche des solutions pour pallier ces phénomènes selon plusieurs stratégies : l'élimination des produits issus du procédé de fabrication du polymère (polyéthylène réticulé), la dispersion d'additifs dans le volume du polymère et la modification de la surface. La revue des analyses électriques rapportées dans la

littérature a généralement montré des résultats mitigés malgré une diminution de la quantité de charges d'espace formées. En outre, l'originalité de notre stratégie a été de déposer à la surface d'un film en LDPE une forte densité de pièges profonds artificiels. La technique utilisée est une pulvérisation cathodique pour former les nanoparticules d'argent puis un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma pour les recouvrir d'une matrice semi isolante organosiliciée. Le procédé plasma se distingue par une décharge asymétrique RF à couplage capacitif entretenue à 13.56 MHz et à basse pression. Des estimations ont montré que pour que le blocage de Coulomb soit efficace, les nanoparticules d'argent doivent avoir un diamètre moyen inférieur à une cinquantaine de nanomètres, leur densité surfacique doit être élevée avec au moins 10^{11} NPs/cm² et elles doivent être placées à proximité de la surface. La matrice organosiliciée ne doit pas excéder quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. En effet, la couche mince doit être capable de « filtrer » les charges pour qu'elles soient stockées au niveau des nanoparticules après leur transport. En réponse, un champ électrique s'établit et il s'oppose au champ électrique appliqué. Le champ à l'interface du polymère et de l'électrode est alors réduit.

Le chapitre deux présente une description des méthodes de caractérisation physico-chimiques et électriques appliquées pour l'étude expérimentale réalisée dans cette thèse. D'abord les procédés de fabrication des substrats en film LDPE et des couches minces ont été détaillés. Pendant la réalisation du dépôt par procédé plasma, le comportement du plasma est suivi par une méthode de spectroscopie d'émission optique. Ensuite a été mise en place la caractérisation physico-chimique des nanoparticules et de la matrice organosiliciée. On s'appuie principalement sur des analyses en imagerie avec de la microscopie électronique à balayage et sur une analyse chimique des couches minces avec de la spectroscopie FTIR en ATR. Enfin, un descriptif des techniques d'analyses électriques des structures et de la couche mince a été développé. Les protocoles expérimentaux permettent d'observer les phénomènes d'injection de charge aux temps courts suivant un champ de polarité positive puis négative. La contrainte appliquée varie par palier de +10 à +50 kV/mm. Les propriétés du plan des nanoparticules d'argent ont été évaluées avec des mesures de potentiel de surface et celles de la couche mince nanocomposite par des mesures de courant. Pour finir, une technique de courant thermo-stimulé a permis de mettre en évidence les phénomènes de relaxation et de recombinaison de la charge dans le volume du matériau.

Le chapitre 3 a été consacré à la caractérisation physico-chimique des dépôts en fonction des conditions expérimentales lors de la pulvérisation cathodique. Suivant la pression partielle de l'argon et la puissance de la décharge RF, diverses nanoparticules d'argent ont été

formées. Leur état peut être isolé, ou coalescé sans pour autant former un matériau continu. La densité surfacique des nanoparticules est très élevée avec une valeur supérieure à 10^{11} NPs/cm². La taille moyenne des nanoparticules a été mesurée entre 5 et 40 nm. Par rapport aux paramètres du dépôt, on favorise la formation de petites ou de grandes nanoparticules. En résumé, si on relie les caractéristiques des nanoparticules avec l'intensité des raies d'émission de l'argent et de l'argon, il est possible de classer les dépôts d'argent selon trois zones : (1) NPs grandes et coalescées, (2) NPs grandes et isolées avec une taille moyenne de 15 à 20 nm, (3) NPs petites et isolées avec une taille moyenne inférieure à 10 nm. Quant à la matrice qui les recouvre, une analyse FTIR en ATR a montré que sa composition chimique est de type SiO_xC_y:H.

Les chapitres 4 et 5 sont consacrés aux caractérisations électriques des échantillons. Dans un premier temps, les analyses ont porté sur une grande variété d'échantillons afin de valider sous quelles conditions les nanoparticules comportent les propriétés de pièges profonds artificiels. De manière générale, les résultats de la distribution spatio-temporelle de la charge d'espace montrent une diminution de la quantité de charges injectées lors de la modification de la surface d'un film LDPE. Mais, en détaillant d'avantage les données, on peut classer les dépôts de couches minces pour la modification des propriétés de la surface du film LDPE selon plusieurs niveaux du contrôle de l'injection :

- Absence de nanoparticules d'argent : par dépôt simple de la couche organosiliciée, on observe une diminution de la quantité de charge injectée par rapport au film LDPE non traité. Des faibles quantités d'hétérocharges apparaissent dans le volume du film LDPE.
- Couche nanocomposite contenant de petites nanoparticules isolées, taille moyenne inférieure à 10 nm : les cartographies de la distribution de la charge ne révèlent qu'une très faible différence avec un film modifié par une couche SiO_xC_y:H seule. Dans ce cas, les nanoparticules ne semblent pas capables de piéger une charge ni de diminuer le champ à l'interface.
- Couche nanocomposite contenant de grandes nanoparticules isolées, taille moyenne de 15 à 20 nm : les résultats obtenus en PEA prouvent le parfait contrôle de l'injection au niveau de son interface, aussi bien pour les charges positives que négatives. De plus, le blocage des charges est effectif au moins sur une durée de 12 heures et sous un champ de 40 kV/mm.

- Couche nanocomposite contenant de grandes nanoparticules coalescées : les premières minutes, on observe un déplacement latéral des charges sur l'ensemble de la surface du dépôt. De ce fait, les charges ne sont pas injectées dans le volume du film. Sous contrainte prolongée, on détecte la formation de charges d'espace et donc une inefficacité du traitement.

De plus, des analyses complémentaires ont permis de valider que les nanoparticules doivent être déposées directement sur le film LDPE et il est nécessaire qu'elles soient recouvertes d'une matrice organosiliciée avec une épaisseur idéale de 35 nm. Les mesures de courant ont aussi prouvé l'importance des nanoparticules d'argent au niveau de la couche mince. En effet, le composite répondant au problème posé permet aux charges d'occuper rapidement les pièges des nanoparticules métalliques créant ainsi un contre-champ au champ imposé. Par conséquent, le champ à l'interface est réduit. Pour terminer, on a également mesuré que la modification des deux faces du LDPE donne un régime de conduction de type ohmique confirmant l'absence d'injection de charges dans le diélectrique.

L'étude expérimentale réalisée dans cette thèse montre clairement qu'il est possible de créer à la surface d'un polymère une forte densité de pièges profonds artificiels par l'intermédiaire de nanoparticules métalliques recouvertes d'une matrice semi-isolante organosiliciée. Le blocage des charges et l'écrantage du champ induit ont été validés par l'expérience, de même que la limitation de l'injection des charges à l'interface. De nombreuses perspectives à ce travail restent ouvertes. Tout d'abord, une validation plus directe des hypothèses restées en suspens serait nécessaire. En effet, il est difficile de caractériser le transport de charges à l'échelle nanométrique sur un matériau « rugueux » qu'est le LDPE. Par exemple, lors de la mesure du courant dans les structures MIMs, il serait intéressant de vérifier s'il existe un transport latéral des charges selon le plan des nanoparticules par l'établissement d'une jonction tunnel latérale.

Par ailleurs, les mesures de charges d'espace ont été effectuées à 25°C, or, on se situe loin des conditions retrouvées lors de l'exploitation des câbles HVDC (≈ 70 voire 90°C). Il faudrait vérifier que le contrôle de l'injection est toujours efficace dans cette gamme de température. Une étude expérimentale menée en fonction de la température permettrait également d'adresser les modifications structurales dans la couche mince organosiliciée liées à une éventuelle diffusion des nanoparticules d'argent et/ou à une restructuration de la matrice organosiliciée par densification ou déshydrogénation. Ceci conduit aussi à réaliser une étude sur le vieillissement de la couche mince à la température d'exploitation des câbles afin de

vérifier si l'énergie thermique ne favorise pas le déplacement des nanoparticules et leur agrégation.

Ensuite, nous avons travaillé sur un film LDPE qui ne comporte ni contaminant, ni additif. Cependant, le polymère utilisé en câblerie est souvent du polyéthylène réticulé - XLPE. Il possède des résidus qui peuvent s'ioniser sous un fort champ électrique et former des hétérocharges, ou bien qui assistent le transport. Ainsi, il serait intéressant de travailler à terme, avec un substrat en XLPE. Les analyses en PEA permettraient de démontrer si l'écrantage du champ induit à ces deux interfaces par la couche mince nanocomposite modifie également le comportement d'un matériau réticulé.

Enfin, des travaux préliminaires sur la réalisation d'une couche mince nanocomposite avec un procédé de dépôt simultané (pulvérisation et polymérisation plasma) ont été abordés. Les premiers résultats sur la distribution de la charge d'espace se sont montrés d'une excellente envergure et ils ouvrent la voix à cette méthode pour le traitement de la surface des polymères.

-

Références

- [1] A. Terras, “*Précis de physique et électricité appliquées*”, Editions Bréal, 2003.
- [2] S. Meier, “*Novel Voltage Source Converter based HVDC Transmission System for Offshore Wind Farms*”, Thesis of the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2005.
- [3] T. Ackermann, ed, “*Wind power in power systems*”, John Wiley and sons Ltd, 2005.
- [4] M. P. Bahrman, “*HVDC Transmission Overview*”, Proc. 2008 IEEE Transmission and Distribution Conference and Exposition, p 1-7, 2008.
- [5] T. Drobik, “*High-voltage direct current transmission lines*”, Proc. IEEE Conference, p 260-262, 2009.
- [6] S. Meier, “*Novel Voltage Source Converter based HVDC Transmission System for Offshore Wind Farms*”, thesis of the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2005.
- [7] R. Auber, “*Jeux de barres à basse tension*”, Techniques de l’ingénieur, D 5 165, 1998.
- [8] Programme Desertec : <http://www.desertec.org/>
- [9] “*A roadmap to 2050 for Europe and North Africa*” rapport : <http://www.pwc.co.uk/assets/pdf/100-percent-renewable-electricity.pdf>
- [10] R. M. Black, “*The History of Electric Wires and Cables*”, Institution of engineering and technology, 1983.
- [11] “*L’interconnexion électrique France-Angleterre (IFA 2000), un maillon stratégique au cœur de l’Europe de l’électricité*” rapport du site RTE: http://www.rte-france.com/uploads/media/pdf_zip/presse/dp-2006/dp_ifa_30_11_2006.pdf

-
- [12] Encyclopédie libre : “*Liste des installations à courant continu haute tension*”,
http://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_des_installations_%C3%A0_courant_continu_haute_tension
- [13] “*ABB develops complete system solution for 1,100 kV HVDC power transmission*”,
rapport de l’entreprise ABB :
<http://www.abb.com/cawp/seitp202/d83ce03a99b85dd7c1257d400041aab5.aspx>
- [14] Encyclopédie libre : “*Câble sous-marin*”,
http://fr.wikipedia.org/wiki/C%C3%A2ble_sous-marin
- [15] Cable Engineering Committee, “*A Historical Review*”, 2008.
- [16] Encyclopédie libre : “*Ferranti*”, <http://en.wikipedia.org/wiki/Ferranti>
- [17] William A. Thue, “*Electrical Power Cable Engineering*”, second edition, CRC Press, 2003.
- [18] T. Worzyk, “*Submarine power cables*”, Dordrecht, Springer, 2009.
- [19] Tønnesen, “*Superconducting Cables. Impact on the network structure and control*”,
Electra, **59**, 2002.
- [20] H. Rafik et E. Bouchekara, “*Transmission and distribution of electrical power*”,
université de Umm Al-Qura, 2010.
- [21] C.G. Richardson, “*Compounding of Semiconductives for High Voltage Cables*”, Jicable,
p 1-6, 2007.
- [22] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, “*Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*”, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.
- [23] U.H. Nilsson, R. Dammert, A. Campus, A. Sneck, H. Jakosuo-Jansson, “*Morphologie of Polyethylene for Power Cable Insulation: Effects of Antioxidant and Crosslinking*”, Proc. IEEE International Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, p 365-367, 1998.

- [24] A. Boudet, “*A la découverte des polymères en microscopie*”, Electron et microscopie Hawkes Belen et CNRS Editions, Paris, p 95-113, 1995.
- [25] S.Nilsson, T Hjertberg, A. Smedberg, “*Structural Effect on Thermal Properties and Morphology in XLPE*”, Eur. Polym. J., vol. **46**, p 1759-1769, 2010.
- [26] N. Hussin, G. Chen, “*Analysis of space formation in LDPE in presence of crosslinking byproducts*”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. **19**, no. **1**, p 126-133, 2012.
- [27] M. Gerl, J-P Issi, “*Physique des matériaux*”, PPUR presses polytechniques, 1997.
- [28] S. LeRoy, “Modélisation physique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique”, Thèse à l’Université de Toulouse III, Laplace, 2004.
- [29] G. Teyssedre and C. Laurent, “*Charge Transport Modelling in Insulating Polymers: From Molecular to Macroscopic Scale*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. vol. **12**, p 857-875, 2005.
- [30] M.S. Khalil, “International Research and Development Trends and Problems of HVDC Cables with polymeric Insulation,” IEEE Electr. Insul. Mag., vol. **13**, no. **6**, p 35–47, 1997.
- [31] T. T. Nga Vu, B. Vissouvanadin, S. Le Roy, M. Mammeri, I. Denizet, G. Teyssedre and C. Laurent, “*Distribution de champ électrique dans des câbles modèles MV-HVDC sous gradient thermique : simulation et mesure de distribution de charges d'espace*”, PROC. Symposium de génie électrique (SGE’14), 2014
- [32] I.W. McAllister, G.C. Crichton, and A. Pedersen, “*Charge Accumulation in DC Cables: A Macroscopic Approach*,” Proc. IEEE Int. Symp. Electr. Insul. -ISEI-, p 212–216, 1994.
- [33] T. L. Hanley, R. P. Burford, R.J. Fleming, and K.W. Barber, “A General Review of polymeric insulation for use in HVDC Cables,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. **19**, no. **1**, p 13–24, 2003.
- [34] J.C. Fothergill, G.C. Montanari, G.C. Stevens, C. Laurent, G. Teyssedre, L.A. Dissado, U.H. Nilsson, and G. Platbrood, “*Electrical, Microstructural, Physical and Chemical*

Characterization of HV XLPE Cable Peelings for an Electrical Aging Diagnostic Data Base”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. **10**, no. **3**, p 514–527, 2003.

[35] G.C. Montanari and P.H.F. Morshuis, “*Space charge Phenomenology in Polymeric Insulating Materials*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. **12**, no. **4**, p 754–767, 2005.

[36] G. Chen, Y. Tanaka, T. Takada, and L. Zhong, “*Effect of Polyethylene Interface on Space Charge Formation*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. **11**, no. **1**, p 113–121, 2004.

[37] J. Orloff, “*Handbook of charged particles optics (second edition)*”, CRC press, livre, 2008.

[38] C. Laurent, “*Diélectriques solides et charge d’espace*”, technique de l’ingénieur, **D 2 305**, 1999.

[39] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, “*Electrical degradation and breakdown in polymers*”, Peter Peregrinus, livre, 1992.

[40] K.C. Kao, “*Dielectric Phenomena in Solids*”, Elsevier Academic Press, 2004.

[41] E. Nakane, K. Kaneko, T. Mori, T. Mizutanil, H. Takino and M. Ishioka, “*Effects of electrodes on space charge in polypropylene*”, IEEE Trans. Dielectr. and Electr. Insul., p 653-656, 2005.

[42] Peng Liu, Zhen Xiang, Xin Ning, Hua Feng, Zongren Peng, “*Effect of electrode material on space charge behavior in epoxy resin*”, 2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, p 230-233, 2013.

[43] L. A. Dissado, G. Mazzanti, G. C. Montanari, “*The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials*”, IEEE Trans. Dielectr. and Electr. Insul., vol. **4**, no. **5**, 1997.

[44] Supriyo Das et Nandini Gupta, “*Effect of thermal and humidity ageing on space charge accumulation in epoxy resin*”, IEEE Trans. Dielectr. and Electr. Insul., p 456-459, 2013.

[45] Thi Thu Nga Vu, “*Étude des phénomènes de charges d’espace dans des matériaux de câbles et câbles modèles destinés à des applications au transport d’énergie en Haute Tension Continue (HVDC)*”, thèse Université Paul Sabatier, Laplace, 2014.

- [46] F. Aida, S. Wang, M. Fujita, G. Tanimoto, and Y. Fujiwara, “*Study of the Mechanism of Space Charge Formation in Polyethylene*”, Journal of electrostatics, no. **42**, p3-15, 1997.
- [47] A. Aragonese, I. Tamayo, A. Lebrato, J.C. Cañadas, J.A. Diego, D. Arencón, J. Belana, “*Effect of humidity in charge formation and transport in LDPE*”, Journal of electrostatics, no. **71**, p 611-617, 2013.
- [48] Jiaming Yang, Xuan Wang, Hong Zhao, Wenlong Zhang, “*Influence of Moisture Absorption on the DC Conduction and Space Charge Property of MgO/LDPE Nanocomposite*”, IEEE Trans. Dielectr. and Electr. Insul. vol. **21**, no. **4**, p 1957-1964, 2014.
- [49] S. M. Sze, K. Ng Kwok, “*Physics of semiconductor devices*”, Wiley, Third edition, 2006.
- [50] J.T. Lewis, “*Polyethylene under Electrical Stress*”, IEEE Trans. Dielectr. and Electr. Insul. vol. **9**, p 717-729, 2002.
- [51] M.A. Lampert, “*Injection Current in Insulators*”, Proceeding of the Institute of Radio Engineers, p 1782-1796, 1961.
- [52] Yewen Zhang, Feihu Zheng, Zhenlian An, and Xiaoqing Zhang, “*Research on Space Charge in Insulating and Functional Dielectrics at Tongji University*”, IEEE Trans. Dielectr. and Electr. Insul. vol. **28**, no. 3, 2012.
- [53] S. Fabrégat, “*Nanomatériaux : un encadrement réglementaire européen est nécessaire, selon l'Anses*”, Environnement et Technique, n° **337**, Juin 2014.
- [54] Ruijin Liao, Ge Bai, Lijun Yang, Huanchao Cheng, Yuan Yuan, and Jianxin Guan, “*Improved Electric Strength and Space Charge Characterization in LDPE Composites with Montmorillonite Fillers*”, Journal of nanomaterials, vol. **2013**, 2013.
- [55] S. Akram, L. Ruijin, M. T. Nazir, L. Yang, Baige, “*Space Charge Characteristics of LDPE/MMT Nano-Composite Insulation Material under different Fields and Temperatures*”, Journal of Electrical & Computer Sciences, vol. **12**, no. **3**, p 50-56, 2012.
- [56] D. Noël, “*Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique*”, collection recherche et développement EDF, livre, 2014.

-
- [57] M.-A. Neouze, U. Schubert, “*Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands*”, *Monatsh Chem*, vol. **139**, p 183–195, 2008.
- [58] I. Mora-Barrantes, A. Rodríguez , L. Ibarra , L. González et J.L. Valentín, “*Overcoming the disadvantages of fumed silica as filler in elastomer composites*”, *Journal Material of chemistry*, vol. **21**, p 7381-7392, 2011.
- [59] Siting Ju, Hui Zhang, Mingji Chen, Chong Zhang, Xin Chen, Zhong Zhang, “*Improved electrical insulating properties of LDPE based nanocomposite: Effect of surface modification of magnesia nanoparticles*”, *Composite: Part A* **66**, p 183-192, 2014.
- [60] Zepeng Lv, Xia Wang, Kai Wu, Xi Chen, Yonghong Cheng, L. A. Dissado, “*Dependence of Charge Accumulation on Sample Thickness in Nano-SiO₂ Doped LDPE*”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. vol. **20**, no. 1, 2013.
- [61] Y. Hayase, H. Aoyama, Y. Tanaka, T. Takada et Y. Murata, “*Space Charge Formation in LDPE/Al₂O₃ Nano-composite Thin Film under Ultra-high DC Electric Stress*”, *IEEE Trans. Dielectr. and Electr. Insul*, vol. **6**, p 159-162, 2006.
- [62] Feihu Zheng, Shujuan Hao, Wenyan Wang, Chun Xiao, Zhenlian An, Yewen Zhang, “*Morphology-Related Packetlike Space-Charge Behavior in Linear Low-Density Polyethylene Doped with Al₂O₃ nanoparticles*”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **112**, p 3103–3109, 2009.
- [63] Ni Zhao, Shengtao Li, Xia Wang, Guochang Li, “*Effects of LDPE/Nanofilled LDPE Interface on space Charge Formation*”, Chinese Cooperation and Exchange Project.
- [64] A. Saccani, M. Toselli, F. Pilati, “*Improvement of the thermo-oxidative stability of low-density polyethylene films by organic-inorganic hybrid coatings*”, *Polymer Degradation and Stability*, vol **96**, p 212-219, 2011.
- [65] D. Fabiani, A. Cavallini, A. Saccani, M. Toselli, “*XLPE with hybrid nanocoating showing improved electrical properties*”, *IEEEJ Trans. on Fundamentals and Materials*, vol. **133**, p 116-120, 2012.
- [66] A. P. Kharitonov, “*Direct fluorination of polymers-From fundamental research to industrial applications*”, *Prog. Org. Coat.*, vol. **61**, no. **2–4**, p 192–204, 2008.

- [67] Z. An, Q. Yang, C. Xie, Y. Jiang, F. Zheng, and Y. Zhang, “*Suppression effect of surface fluorination on charge injection into linear low density polyethylene*,” J. Appl. Phys., vol. **105**, no. **6**, 2009.
- [68] Z. An, C. Liu, X. Chen, F. Zheng, and Y. Zhang, “*Influence of oxygen impurity in fluorinating mixtures on charge blocking properties of fluorinated surface layer of polyethylene*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. **20**, no. **1**, 2013.
- [69] Y. Jiang, Z. An, C. Liu, F. Zheng, and Y. Zhang, “*Influence of oxyfluorination time on space charge behavior in polyethylene*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. **17**, no. **6**, p 1814–1823, 2010.
- [70] Johann Sée, “*Théorie du blocage de Coulomb appliqué aux nanostructures semi-conductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium*”, thèse Université d’Orsay, 2003.
- [71] C. Frey, “*Mémoires à semi-conducteurs*”, techniques de l’ingénieur, E2490, 2006.
- [72] A. Herlerta, L. Schweikhard et M. Vogel “*Observation of multiply charged silver-cluster anions*”, Eur. Phys. J. **D16**, p 65-68, 2001.
- [73] I. Rabin, C. Jackschath et W. Schulze “*Shell effects in singly and multiply charged silver and gold clusters*”, Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters **19**, p 153-155, 1991.
- [74] C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, Sa. Zanna, A Seyeux, P. Marcus, J. N. Audinot, M. Mercier-Bonin, “*Plasma-Mediated Nanosilver-Organosilicon Composite Films Deposited on Stainless Steel: Synthesis, Surface Characterization, and Evaluation of Anti-Adhesive and Anti-Microbial Properties on the Model Yeast Saccharomyces cerevisiae*”, Plasma processes and polymers, vol. **9**, p 324-338, 2012.
- [75] A. Kuzminova, O. Kylián, J. Beranová, A. Shukurov, O. Polonskyi et H. Biederman “*Antibacterial silver containing nanocomposites prepared by gas aggregation source of nanoparticles combined with PE-CVD*”, 22nd international symposium on plasma chemistry, 2015.
- [76] K. Lukaszkwicz “*Review of nanocomposite thin films and coatings deposited by PVD and CVD technology*”, Nanomaterials, chap. **7**, p 145-162, 2011.

-
- [77] J.R. Vargas Garcia, T. Goto, “Thermal barrier coatings produced by chemical vapor deposition”, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. **4**, p 397–402, 2003.
- [78] A.M Pointu, J. Perrin, J. Jolly, “*Plasmas froids de décharge - Propriétés électriques*”, techniques de l’ingénieur, **d 2 830**, 1998.
- [79] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, “*Principles of plasma discharges and materials processing*”, John Wiley & sons, 2005.
- [80] Jean-Marcel Rax, “*Physique des plasma – cours et applications*”, Dunod, 2005.
- [81] A. Billard, “*pulvérisation cathodique magnétron*”, techniques de l’ingénieur, **m1654**, 2005.
- [82] M.R. Alexander, R.D. Short, F.R. Jones, W. Michaeli et C.J. Blomfield, “*A study of HMDSO/O₂ plasma deposits using a high-sensitivity and -energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si 2p core level*”, *Applied Surface Science*, vol. **137**, p 179-183, 1999.
- [83] A.M Pointu, J. Perrin, J. Jolly, “*Plasmas froids de décharge – applications et diagnostic*”, techniques de l’ingénieur, **d 2 835**, 1997.
- [84] E. Bergmann, “*dépôts sous vide par procédés plasma – principes*”, techniques de l’ingénieur, **M 1 663 v2**, 2014.
- [85] M. J. Vasile et G. Smolinsky, “*Organosilicon films formed by an RF plasma polymerization process*”, *J. Electrochem. Soc.*, vol **119**, issue 4, p 451-455, 1972.
- [86] J. Tyczkowski, G. Czeremuskin et M. Kryszewski “*On differentiation of electrical conduction processes in polymers*”, *phys. Stats. Sol.*, vol **72**, p751-762, 1982.
- [87] A. Nara et H. Itoh, “*Low Dielectric Constant Insulator Formed by Downstream Plasma CVD at Room Temperature Using TMS/O₂*”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **36**, Part 1, Number 3B, p 1477-1480, 1997.
- [88] A. Grill et V. Patel “*Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from tetramethylsilane*”, *J. Appl. Phys.*, vol. **85**, no. 6, p 3314-3318, 1999.

- [89] C. Rau, W. Kulish “*Mechanisme of plasma polymerization of various silico-organic monomers*”, Thin solid films, vol. **249**, p 28-37, 1994.
- [90] W. Volksen, R. D. Miller, G. Dubois “*Low dielectric constant materials*”, Chem. rev., vol. **110**, p 56-110, 2010.
- [91] A. Grill et A. Neumayer “*Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization*”, J. Appl. Phys, vol. **94**, no. **10**, p 6697-6707, 2003.
- [92] D. Burkey et K. Gleason “*Structure and mechanical properties of thin films deposited from 1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane and water*”, J. Appl. Phys, vol. **93**, no. **9**, p 5143-5150, 2003.
- [93] B. Despax, P. Raynaud, “*Deposition of “polysiloxane” thin films containing silver particles by an RF asymmetrical discharge*”, Plasma processes and polymers, vol. **4**, no. **2**, p 127-134, 2007.
- [94] S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, P. Esena, M. Tontini, M. Milani, V. Cassio “*Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate*”, Surface and coatings technology, vol. **200**, p 953-957, 2005.
- [95] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, “*Properties of thin films deposited from HMDSO/O₂ induced remote plasma: Effect of oxygen fraction*”, Vacuum, vol. **82**, p 742-747, 2008.
- [96] D. Hegemann, , U. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel, “*Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas*”, Surface coatings technology, vol. **116-119**, p 1033-1036, 1999.
- [97] V. Cech, J. Vanek, A. A. Goruppa, F. R. Jones, “*RF-power-controlled young's modulus of plasma-polymerized organosilicon films*”, Journal of Materials Science, vol. **40**, 2005
- [98] W. Graff, M. Matson, “*Rf and microwave plasma for resist and post-etch polymer removal*”, Solid State Technol., p 37-42, 2001.
- [99] M. Gaillard, P. Raynaud, A. Ricard, “*Steel surface cleaning in Ar-O₂ flowing microwave post-discharge*”, Plasmas Polym. vol **4**, 241-246, 1999.

-
- [100] Z. Ziari, I. Nouicer, S. Sahli, S. Rebiai, A. Bellel, Y. Segui, P. Raynaud “*Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide*”, Vacuum, vol **93**, p 31-36, 2013.
- [101] R. d’Agostino, “*Plasma deposition, Treatment and Etching of polymers*”, edition Broché, 1990.
- [102] G. Akovali et N. Dilsiz “*Studies on the effect of electrode type and substrate temperature on plasma polymerization of two model compounds: Acrylonitrile and hexamethyldisiloxane*”, Polymer engineering & science, vol. **30**, p 485-489, 1990.
- [103] T. Dufour, “*Chemical mechanisms inducing a dc current measured in the flowing post-discharge of an RF He-O₂ plasma torch*”, Plasma Sources Science and Technology, vol. **21**, no. **4**, 2012.
- [104] J. Bardon, K. Apaydina, A. Laachachi, M. Jimenez, T. Fouquet, F. Hilt, S. Bourbigot, D. Ruch “*Characterization of a plasma polymer coating from an organophosphorus silane deposited at atmospheric pressure for fire-retardant purposes*”, Progress in organic coating, vol. **88**, 2015.
- [105] E Korner, M. H. Aguirre, G. Fortunato, A. Ritter, J. Ruhe, D. Hegemann, “*Formation and Distribution of silver Nanoparticles in a Functional Plasma Polymer Matrix and Related Ag⁺ Release Properties*”, Plasma processes and polymers, vol. **7**, p 619-625, 2015.
- [106] E. Kay E et M. Hecq “*Metal clusters in plasma polymerized matrices: Gold*”, J. Appl. Phys., vol. **55**, p 370-374, 1984.
- [107] J. Perrin, B. Despax, E. Kay, “*Optical properties and microstructure of gold–fluorocarbon-polymer composite films*”, Physical Review B, vol. **32**, no. **2**, p 719, 1985.
- [108] B. Despax, J. L. Flouttard, “*Synthesis of gold carbon composites by simultaneous sputtering and plasma polymerization of propane in rf capacitively coupled diode system (13.56 MHz)*” Thin solid film, vol. **168**, 1989.
- [109] J. C. Lorets, B. Despax, P. Marti, A. Mazel, “*Hydrogenated aluminum nitride thin films prepared by RF reactive sputtering. Infrared and structural properties*” Thin solid film, vol. **265**, 1995.

- [110] L. Agres, Y. Segui, R. Delsol, and P. Raynaud “*Oxygen barrier efficiency of hexamethyldisiloxane/oxygen plasma-deposited coating*”, J. Appl. Polymer Sci., vol. **61**, p 2015-2022, 1996.
- [111] P. Raynaud, B. Despax, Y. Segui, H. Caquineau, “*FTIR Plasma Phase Analysis of Hexamethyldisiloxane Discharge in Microwave Multipolar Plasma at Different Electrical Powers*” Plasma Process. Polym., vol. **2**, p 45-52, 2005.
- [112] B. Despax, K. Makasheva, et H. Caquineau, “*Cyclic powder formation during pulsed injection of hexamethyldisiloxane in an axially asymmetric radiofrequency argon discharge*”, Journal of applied physics, vol. **112**, 2012.
- [113] K. Makasheva, C. Villeneuve-Faure, S. Le Roy, B. Despax, L. Boudou, C. Laurent et G. Teyssedre, “*Silver nanoparticles embedded in dielectric matrix: charge transport analysis with application to control of space charge formation*”, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2013.
- [114] Manufacturé Boréal, polymère : <http://www.borealisgroup.com/>
- [115] Société DuPont, film Kapton <http://www.dupont.com/content/dam/assets/products-and-services/membranes-films/assets/DEC-Kapton-HN-datasheet.pdf>
- [116] C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, P. Marcus, M. Mercier-Bonin, “*Plasma deposition of organosilicon polymer thin films with embedded nanosilver for prevention of microbial adhesion*”, Applied Surface Science, vol. **256**, p S35-S39, 2009.
- [117] T. Peter, S. Rehders, U. Schürmann, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel “*High rate deposition system for metal cluster/SiO_xC_yH_z-polymer nanocomposite thin film*”, J. Nanopart Res., vol. **15**, 2013.
- [118] J. Hanus, M. Drabik, P. Hlidek, H. Biederman, G. Radnoczi, D. Slavinska “*Some remarks on Ag/C:H nanocomposite films*”, Vacuum, vol. **83**, p 454-456, 2008.
- [119] V. M. Donnelly, “*Optical diagnostics techniques for low pressure plasma*”, Plasma Surface interactions and processing of materials, vol. 176, p. 57-95, 1990.
- [120] J. Frayet, J.M Mermet et H. Paucot, “*ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique*”, techniques de l’ingénieur, **P 2 719 V2**, 2012.

-
- [121] NIST Atomic Spectra Database Lines Data,
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [122] J. C. Pickering et V. Zilio, “*New Accurate Data for the Spectrum of Neutral Silver*”, Eur. Phys. J. D., vol. **13**, p 181-185, 2001.
- [123] G. Norlén, “*Wavelengths and Energy Levels of Ar I and Ar II Based on New Interferometric Measurements in the Region 3400–9800 Å*”, Phys. Scr., vol. **8**, p 249-268, 1973.
- [124] D. Hegemanna, U. Vohrera, C. Oehra et R. Riedelb, “*Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas*”, Surface and coatings technology, vol. **116-119**, p 1033-1036, 1999.
- [125] C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, Sa. Zanna, A Seyeux, P. Marcus, J. N. Audinot, M. Mercier-Bonin, “*Plasma-Mediated Nanosilver-Organosilicon Composite Films Deposited on Stainless Steel: Synthesis, Surface Characterization, and Evaluation of Anti-Adhesive and Anti-Microbial Properties on the Model Yeast *Saccharomyces cerevisiae**”, Plasma processes and polymers, vol. **9**, p 324-338, 2012.
- [126] R. De Gryse, D. Depla, “*Target poisoning during reactive magnetron sputtering*”, Belgium surface and coatings technology, p 184-189, 2004, vol. **256**, p S35-S39, 2009.
- [127] Document profilomètre KLA Tencor alpha step IQ :
<https://www.bioinformatics.purdue.edu/discoverypark/nanotechnology/facilities/manuals/ASIQUserManual0084995-000.pdf>
- [128] R. Goffaux, R. Coelho, “*Considérations sur l’effet Maxwell-Wagner*”, Revue générale de l’électricité, vol. **78**, p 619-624, 1969.
- [129] R. Coelho, L. Levy, D. Sarrail, “*On the natural decay of corona charged Teflon sheet*”, IEEE, 1984.
- [130] R. Toomer, T. J. Lewis, “*Charge trapping in corona charges polyethylene films*”, Journal of applied physics, vol. **13**, p 1343-1356, 1980.
- [131] A. Kumadaa, Y. Shimizub, M. Chilab, K. Hidakab, “*Surface potential probe and surface charge density measurement*” Journal of electrostatics, vol. **58**, p 45-58, 2003.

- [132] T. Takada and T. Sakai, “*Measurement of electric fields at a dielectric/electrode interface using an acoustic transducer technique*,” IEEE Trans. Electr. Insul., vol. EI-18, no. 6, p 619–628, 1983.
- [133] T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe, T. Takada, and C.M. Cooke, “*Measurement of Spatial Charge Distribution in Thick Dielectrics Using the Pulsed Electroacoustic Method*,” IEEE Trans. Electr. Insul., vol. 23, no. 3, p 433–439, 1988.
- [134] O. Gallot-Lavallee, V. Griseri, G. Teyssedre, C. Laurent, “*The pulsed electro-acoustic technique in research on dielectrics for electrical engineering: today's achievements and perspectives for the future*”, Revue Int. de Génie Electrique, vol. 8, p 749-772, 2005.
- [135] B. Vissouvanadin, T.T.N. Vu, L. Berquez, S. Le Roy, G. Teyssède, C. Laurent, “*Pulsed Electroacoustic Deconvolution Techniques for Space Charge Recovery in Coaxial Geometry Taking into Account Electrostrictive Effect, Loss and Dispersion of Acoustic Waves*”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 21, p. 821, 2014.
- [136] M.K. Russel, P.R. Selvaganapathy, C.Y. Ching, “*Effect of electrode surface topology on charge injection characteristics in dielectric liquids: An experimental study*”, Journal of electrostatics, vol. 72, p 487-492, 2014.
- [137] G. Chen, “*Interfaces and Space Charge in Polymeric Insulating Materials*”, School of electronics and computer science, univ. of Southampton, UK.
- [138] K. Kadowaki, S. Mitsunari, H. Yoshioka, S. Nishimoto et I. Kitani, “*Influence of Thickness on Field Distortion Due to Space Charge Migration in LDPE Sheet*”, Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating, Japon, 2008.
- [139] Thi Thu Nga Vu, “*Étude des phénomènes de charges d'espace dans des matériaux de câbles et câbles modèles destinés à des applications au transport d'énergie en Haute Tension continue (HVDC)*”, thèse université paul sabatier, Toulouse, 2014.
- [140] E. H. Nicollian, J. R. Brews, “*Metal Oxide Semiconductor Physics and Technology*”, edition J. Wiley & Sons, 1982.
- [141] V. H.vFrei et G. Grotzinger, “*Liberation of electrical energy during the fusion electrets*”, Phys.Z, vol. 37, p.720-724, 1936.

-
- [142] Bucci et Fieschi, “*The investigations of polarizations in insulators*”, Phys. Rev. Lett., vol. **12**, p.16, 1964.
- [143] G. Antczak, G. Ehrlich, “*Surface diffusion: Metals, metals atoms, and clusters*”, Cambridge University Presse, 2010.
- [144] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley and J. G. Grasselli, “*Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*”, Elsevier Inc, 1991.
- [145] S. Le Roy, G. Teysse, C. Laurent, G. C. Montanari et F. Palmieri, “*Description of charge transport in polyethylene using a fluid model with a constant mobility: fitting model and experiments*”, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. **39**, p 1427-1436, 2006.
- [146] C. Thomas, G. Teysse G et C. Laurent, “*Space-charge dynamic in polyethylene: from dc to AC stress*”, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. **44**, 2011.
- [147] S. Le Roy, G. Teysse, C. Laurent, L.A. Dissado et G.C. Montanari, “*Relative Importance of Trapping and Extraction in the Simulation of Space Charge Distribution in Polymeric Insulators under DC Potentials*”, International Conference on Solid Dielectric (Winchester, UK), p 494-497, 2007.
- [148] H. Masuda, K. Higashitani et H. Yoshida, “*Powder technology handbook, third edition*”, CRC Press, 2006.
- [149] B. Abeles, P. Sheng, MD. Coutts MD et Y. Arie, “*Structural and electrical properties of granular metal films*”, Adv. Phys., vol. **24**, p 407–461, 1975.
- [150] S. Ping, “*Electronic transport in granular metal films*”, Phil. Mag. part B, vol. **65**, p 357-384, 1992.

LISTE DES PUBLICATIONS

ARTICLES

1. L. Milliere, K. Makasheva, C. Laurent, B. Despax, L. Boudou, and G. Teyssedre “*Silver nano-particles as a key feature in charge injection mitigation by a nanocomposite layer in insulating polymers*” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 015304(13pp), 2016.
2. L. Milliere, K. Makasheva, C. Laurent, B. Despax, and G. Teyssedre “*Efficient barrier for charge injection in polyethylene by silver nanoparticles/plasma polymer stack*” *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 122908(5pp), 2014.

CONFERENCES INTERNATIONALES

1. K. Makasheva, B. Despax, C. Laurent, C. Villeneuve-Faure, C. Bonafos, L. Milliere, A. Pugliara, L. Boudou, and G. Teyssedre “Plasma based processes for dielectric engineering of nanostructured layers” *Nanoworkshop 2015, 7th International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites*, November 2–5, 2015, Jaipur, India.
2. Laurent Milliere, Gilbert Teyssedre, Christian Laurent, Bernard Despax, Laurent Boudou, and Kremena Makasheva “Mitigation of charge injection in polyethylene by silver nanoparticles/SiO_xC_y:H barrier layer: dependence on the particles size and surface density” *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (IEEE CEIDP 2015)*, October 18–21, 2015, Ann Arbor, Michigan, USA.
3. Laurent Milliere, Kremena Makasheva, Christian Laurent, Bernard Despax, Laurent Boudou, and Gilbert Teyssedre “Effects of a modified interface by silver nanoparticles/SiOC:H barrier layer against space charge injection under HVDC” *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, October 19–22, 2014, Des Moines, Iowa, USA, Book Series: IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Annual Report, Pages: 883-886, Published: 2014, DOI: [10.1109/CEIDP.2014.6995810](https://doi.org/10.1109/CEIDP.2014.6995810).
4. L. Milliere, K. Makasheva, B. Despax, L. Boudou, C. Laurent, and G. Teyssedre “Tuning the plasma parameters for deposition of thin nanocomposite layer containing a monolayer of silver nanoparticles on polymer film” *High-Tech Plasma Processes 13 (HTPP13)*, June 22–27, 2014, Toulouse, France.

-
5. L. Milliere, K. Makasheva, G. Teyssevre B. Despax, L. Boudou, and C. Laurent “Interface tailoring for charge injection control in electrically insulating polyethylene by a nano Ag/SiCOH barrier” *Jicable-HVDC'13*, November 18–20, 2013, Perpignan, France.
 6. L. Milliere, K. Makasheva, B. Despax, L. Boudou, C. Laurent, and G. Teyssevre “Limitation of charge injection in polyethylene by a nano Ag/SiCOH barrier” *Nanoworkshop 2013, 6th International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites*, September 16–18, 2013, Toulouse, France.

CONFERENCE NATIONALE

1. L. Milliere, K. Makasheva, C. Laurent, B. Despax, L. Boudou, and G. Teyssevre “Silver nanoparticles/plasma polymer barrier to prevent space charge injection in polyethylene” *Ecole thématique NACRE*, 22-26 septembre 2014, St. Aygulf, France.

AUTEUR : Laurent MILLIERE

TITRE : Maîtrise des interfaces pour le contrôle de l'injection de charges dans des isolants polymères

DIRECTEUR DE THESE : Gilbert TEYSSÉDRE et Kremena MAKASHEVA

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, Novembre 2015

Le phénomène d'injection de charges dans des isolants synthétiques et la distorsion du champ électrique qui en découlent représentent un frein au développement des câbles pour le transport d'énergie électrique sous haute tension continue (HVDC). Les solutions au problème sont le plus souvent recherchées en influant sur la formulation des matériaux, en l'occurrence le polyéthylène. La voie explorée dans cette thèse est une alternative consistant à créer une barrière permettant le contrôle de l'injection de charges dans un film de polyéthylène basse densité (LDPE) sous contrainte électrique. La solution proposée et étudiée consiste à modifier la surface du film polymère en y insérant des nanoparticules métalliques, susceptibles de jouer le rôle de pièges profonds et d'écranter le champ électrique, contrôlant ainsi l'injection. Pour cela, des nanoparticules d'argent (NPs d'Ag) sont déposées et recouvertes d'une matrice semi-isolante organosiliciée de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}$. La couche mince nanocomposite est élaborée par procédé plasma. Son épaisseur totale est d'environ 50 nm. Les nanoparticules sont obtenues par pulvérisation cathodique et la matrice environnante est réalisée avec un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le procédé d'élaboration est mis en œuvre dans le même réacteur en utilisant une décharge asymétrique RF à couplage capacitif entretenue à 13.56 MHz à basse pression du gaz. Une étude de l'influence des conditions opératoires du plasma sur les caractéristiques des NPs d'Ag et sur la matrice environnante a été réalisée. Les caractéristiques définies des NPs d'Ag sont la densité, la taille moyenne et la dispersion des nanoparticules. Les analyses physico-chimiques et structurales de la couche nanocomposite ont permis de valider la maîtrise de la formation des nanoparticules et de ses propriétés. L'évaluation de l'efficacité du dépôt a permis de définir les caractéristiques essentielles pour un contrôle des phénomènes d'injection de charges. Les analyses du comportement de l'ensemble étudié sous contrainte électrique ont été obtenues par des mesures de distribution de charges d'espace par méthode électroacoustique, de courant et de potentiel de surface. Les résultats montrent que la modification de la surface d'un film polymère par une couche mince nanocomposite contenant des NPs d'Ag enterrées à une profondeur contrôlée de la surface de la matrice organosiliciée permet le contrôle parfait de l'injection de charge dans un film de LPDE sous des niveaux de champ électrique usuels pour les applications HVDC. L'impact des caractéristiques de la couche nanocomposite sur l'efficacité du procédé a été évalué. Cette étude prouve le concept et ouvre la voie de la maîtrise des interfaces pour le contrôle de l'injection de charges dans des isolants polymères.

MOTS-CLES : Matériaux polymères, traitement de surface, nanocomposite, procédé PECVD, charge d'espace

DISCIPLINE : Matériaux et génie électrique

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie
Université Toulouse III – CNRS UMR 5213
118, route de Narbonne – Bât. 3R3
31062 Toulouse CEDEX 9

AUTHOR : Laurent MILLIERE

TITLE : Interface tailoring for charge injection control in electrically insulating polymers

Charge injection phenomenon in electrically insulating polymers and the resultant electric field distortion remain obstacles to the development of cables for electrical energy transport under high voltage direct current (HVDC). Routes to solve the problem are most often looked for by acting on the material formulation, polyethylene in the present case. As alternative route, we explore in this thesis the possibility to develop a barrier layer allowing fine control of the charge injection in low density polyethylene (LDPE) films. The proposed and further studied solution is to tailor the surface of the polymer film by introducing metallic nanoparticles that would act as deep traps and would produce field screening, thus controlling charge injection. To achieve this, silver nanoparticles (AgNPs) are deposited on the LDPE and covered by a thin organosilicon layers of the type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}$. The nanocomposite layer with total thickness of about 50 nm is elaborated in a plasma process. The AgNPs are obtained by sputtering of a silver target and the organosilicon matrix is then deposited in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The deposition process is realized in the same reactor in the plasma of an asymmetric RF capacitively coupled discharge maintained at 13.56 MHz at low gas pressure. The obtained characteristics for the AgNPs are for their mean size, density and dispersion. The physico-chemical and structural analyses of the nanocomposite layer allowed identifying the plasma operating conditions to control the AgNPs properties. From the evaluation of the efficiency of the AgNPs/organosilicon stack against charge injection, a detailed description of the required properties of the nanocomposite layer for the control of the charge injection phenomenon was derived. The behaviour of the studied structure, nanocomposite layer deposited on the surface of LDPE film, under electrical stress was studied by space charge measurement through the Pulsed Electro-Acoustic (PEA) method, current and surface potential decay measurements. The obtained results show that tailoring the surface of polyethylene film by very thin nanocomposite layer containing AgNPs embedded at a controlled distance from the free surface of the organosilicon matrix permits suppression of charges injection in LDPE films. The impact of nanocomposite layer structure on the efficiency of the barrier effect was evaluated. The mitigation effect is observed up to the typical service electric field for HVDC applications. This study presents a proof-of-concept and opens the way for interface tailoring to control the charge injection in electrically insulating polymers.

KEYWORDS : Polymeric materials, surface treatment, nanocomposite, PECVD process, space charge

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie
Université Toulouse III – CNRS UMR 5213
118, route de Narbonne – Bât. 3R3
31062 Toulouse CEDEX 9

Résumé : Le phénomène d'injection de charges dans des isolants synthétiques et la distorsion du champ électrique qui en découlent représentent un frein au développement des câbles pour le transport d'énergie électrique sous haute tension continue (HVDC). Les solutions au problème sont le plus souvent recherchées en influant sur la formulation des matériaux, en l'occurrence le polyéthylène. La voie explorée dans cette thèse est une alternative consistant à créer une barrière permettant le contrôle de l'injection de charges dans un film de polyéthylène basse densité (LDPE) sous contrainte électrique. La solution proposée et étudiée consiste à modifier la surface du film polymère en y insérant des nanoparticules métalliques, susceptibles de jouer le rôle de pièges profonds et d'écranter le champ électrique, contrôlant ainsi l'injection. Pour cela, des nanoparticules d'argent (NPs d'Ag) sont déposées et recouvertes d'une matrice semi-isolante organosiliciée de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$. La couche mince nanocomposite est élaborée par procédé plasma. Son épaisseur totale est d'environ 50 nm. Les nanoparticules sont obtenues par pulvérisation cathodique et la matrice environnante est réalisée avec un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le procédé d'élaboration est mis en œuvre dans le même réacteur en utilisant une décharge asymétrique RF à couplage capacitif entretenue à 13.56 MHz à basse pression du gaz. Une étude de l'influence des conditions opératoires du plasma sur les caractéristiques des NPs d'Ag et sur la matrice environnante a été réalisée. Les caractéristiques définies des NPs d'Ag sont la densité, la taille moyenne et la dispersion des nanoparticules. Les analyses physico-chimiques et structurales de la couche nanocomposite ont permis de valider la maîtrise de la formation des nanoparticules et de ses propriétés. L'évaluation de l'efficacité du dépôt a permis de définir les caractéristiques essentielles pour un contrôle des phénomènes d'injection de charges. Les analyses du comportement de l'ensemble étudié sous contrainte électrique ont été obtenues par des mesures de distribution de charges d'espace par méthode électroacoustique, de courant et de potentiel de surface. Les résultats montrent que la modification de la surface d'un film polymère par une couche mince nanocomposite contenant des NPs d'Ag enterrées à une profondeur contrôlée de la surface de la matrice organosiliciée permet le contrôle parfait de l'injection de charge dans un film de LDPE sous des niveaux de champ électrique usuels pour les applications HVDC. L'impact des caractéristiques de la couche nanocomposite sur l'efficacité du procédé a été évalué. Cette étude prouve le concept et ouvre la voie de la maîtrise des interfaces pour le contrôle de l'injection de charges dans des isolants polymères.

Abstract: Charge injection phenomenon in electrically insulating polymers and the resultant electric field distortion remain obstacles to the development of cables for electrical energy transport under high voltage direct current (HVDC). Routes to solve the problem are most often looked for by acting on the material formulation, polyethylene in the present case. As alternative route, we explore in this thesis the possibility to develop a barrier layer allowing fine control of the charge injection in low density polyethylene (LDPE) films. The proposed and further studied solution is to tailor the surface of the polymer film by introducing metallic nanoparticles that would act as deep traps and would produce field screening, thus controlling charge injection. To achieve this, silver nanoparticles (AgNPs) are deposited on the LDPE and covered by a thin organosilicon layers of the type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$. The nanocomposite layer with total thickness of about 50 nm is elaborated in a plasma process. The AgNPs are obtained by sputtering of a silver target and the organosilicon matrix is then deposited in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The deposition process is realized in the same reactor in the plasma of an asymmetric RF capacitively coupled discharge maintained at 13.56 MHz at low gas pressure. The obtained characteristics for the AgNPs are for their mean size, density and dispersion. The physico-chemical and structural analyses of the nanocomposite layer allowed identifying the plasma operating conditions to control the AgNPs properties. From the evaluation of the efficiency of the AgNPs/organosilicon stack against charge injection, a detailed description of the required properties of the nanocomposite layer for the control of the charge injection phenomenon was derived. The behaviour of the studied structure, nanocomposite layer deposited on the surface of LDPE film, under electrical stress was studied by space charge measurement through the Pulsed Electro-Acoustic (PEA) method, current and surface potential decay measurements. The obtained results show that tailoring the surface of polyethylene film by very thin nanocomposite layer containing AgNPs embedded at a controlled distance from the free surface of the organosilicon matrix permits suppression of charges injection in LDPE films. The impact of nanocomposite layer structure on the efficiency of the barrier effect was evaluated. The mitigation effect is observed up to the typical service electric field for HVDC applications. This study presents a proof-of-concept and opens the way for interface tailoring to control the charge injection in electrically insulating polymers.