



HAL
open science

Nouveaux matériaux composites à gradient de permittivité structurés par un champ électrique et leur application pour la gradation de potentiel

Louis Lévêque

► **To cite this version:**

Louis Lévêque. Nouveaux matériaux composites à gradient de permittivité structurés par un champ électrique et leur application pour la gradation de potentiel. Energie électrique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30004 . tel-01705744

HAL Id: tel-01705744

<https://theses.hal.science/tel-01705744>

Submitted on 9 Feb 2018

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 Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Louis LÉVÊQUE

Le 9 janvier 2017

Titre :

Nouveaux matériaux composites à gradient de permittivité structurés par un champ électrique et leur application pour la gradation de potentiel

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Génie Electrique

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (UMR 5213)

Directeur(s) de Thèse :

M. Thierry LEBEY - Directeur de recherche au CNRS, Directeur

M. Sombel DIAHAM - Maître de conférences à l'Université Paul Sabatier, Co-Directeur

M. Zarel VALDEZ NAVA - Chargé de recherche au CNRS, Co-Directeur

Rapporteurs :

M. Lionel FLANDIN - Professeur à l'Université de Savoie, LMOPS, Le Bourget-du-Lac

M. Olivier LESAIN - Directeur de recherche au CNRS, G2ELAB, Grenoble

Autre(s) membre(s) du jury :

M. Lionel LAUDEBAT - Maître de conférences à l'INU Champollion, Encadrant

Mme. Rachele HANNA - Maître de conférences à Grenoble INP, Examinatrice

Remerciements

Mes remerciements s'adressent à mes directeurs et à mes encadrants de thèse, Thierry Lebey, Directeur de Recherche au CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), et Directeur du Laplace (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie), Sombel Diaham, maître de conférences à l'Université Paul Sabatier, Zarel Valdez Nava, chargé de recherche au CNRS, et Lionel Laudebat, maître de conférences à l'Institut National Universitaire Champollion. Je les remercie de m'avoir accepté en thèse et de m'avoir conseillé pendant ces trois années de thèse.

Je remercie le précédent Directeur du Laplace, Monsieur Christian Laurent pour m'avoir accueilli au laboratoire Laplace.

J'aimerais adresser mes remerciements aux membres du jury : à Monsieur Lionel Flandin, professeur à l'Université de Savoie au Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS), Le Bourget-du-Lac, à Monsieur Olivier Lesaint, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire de Génie Électrique de Grenoble (G2Elab), pour avoir accepté de juger mon travail et de participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs. Mes remerciements s'adressent également à Madame Rachelle Hanna, maître de conférences à Grenoble INP, pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet ANR ELECTRON (Agence Nationale de la Recherche) du programme JCJC - SIMI (Jeune Chercheuses et Jeunes Chercheurs - Sciences de l'Ingénierie, Matériaux, Procédés et Énergie). Je remercie l'ANR pour le financement de ce projet.

Je tiens également à remercier les différents collègues du laboratoire : les informaticiens (Philippe De Vivo, Patrick Bajon, Patrice Ferre), les services communs et mécanique (Gilles Brillat, Benoît Lantin, Florent Lemarié, Benoît Schlegel, Cédric Trupin), les secrétaires (Evelyne Cassagne, Christine Jarraud, Christine Monnereau, Cédric Rastelli, Gisèle Roques), le service électronique (Nordine Ouahhabi, Jacques Salon).

Je tiens également à remercier les membres permanents de l'équipe de recherche MDCE (Matériaux Diélectriques dans la Conversion de l'Énergie) : Pierre Bidan, Vincent Bley, Jean-Pascal Cambronne, Philippe Castelan, Céline Combette, Nadine Lahoud-Dignat, Marie-Laure Locatelli, David Malec, Sorin Dinculescu. J'ai apprécié l'aide de François Saysouk pour préparer les composites et ses conseils.

Pendant ma thèse, j'ai travaillé dans plusieurs laboratoires de Toulouse : le CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux), le LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), le LGC (Laboratoire de Génie Chimique) et le Centre de microcaratérisation de l'Espace Clément Ader. Je remercie les différents formateurs pour les conseils et la caractérisation des matériaux.

Je voudrais remercier les doctorants (Laurent Roske, Trong Trung Le, Cédric Abadie, Guillaume Belijar, Simon Dario, Zenjebil Jouini, Cyril Pelvillain, Hélène Hourdequin, Thomas Perel, Thibaut Billard, Ana María Hernández López), et les stagiaires (Enrico, Yassine, Mitsudome, Garance, Andreea, Elena, Amira).

J'ai démarré une thèse sur un domaine de Génie Électrique, je me suis risqué à un autre domaine que la science des matériaux. J'ai mélangé une très grande quantité de poudre dans des résines. Cela est colossal puisque le nombre d'échantillons est important.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et mes proches pour le soutien et les encouragements pendant ce projet.

Table des matières

Introduction générale.....	6
Chapitre I - Systèmes électriques sous fort champ : comment gérer les renforcements de champ ?	10
I.1 Introduction et contexte de l'étude	10
I.2 Renforcement de champ électrique au point triple	14
I.3 Stratégies de gestion des renforcements de champ.....	17
I.3.1 1 ^{ère} stratégie : géométrie, arrondissement des électrodes ou lignes à potentiel flottant	18
I.3.2 2 ^{ème} stratégie : amélioration des propriétés diélectriques de l'isolant.....	20
I.3.3 3 ^{ème} stratégie : matériaux gradateurs de potentiel	22
I.3.3.1 Matériaux résistifs.....	23
I.3.3.2 Matériaux à forte permittivité	26
I.3.3.3 Matériaux à gradient de propriétés : FGM (Functionally Graded Materials).....	27
I.4 Déplacement de particules sous champ électrique : application à la fabrication de FGM	29
I.5 Exemple de simulation de la diminution du pic de champ d'un FGM dans le cas d'un DBC.....	31
I.6 Conclusion	34
I.7 Références.....	36
Chapitre II - Procédé de mise en œuvre des matériaux composites à gradient de permittivité par électrophorèse	46
II.1 Introduction	46
II.2 Phénomènes d'électrocinétiques induits par un champ électrique	46
II.2.1 Electrophorèse	46
II.2.2 Electrohydrodynamique.....	50
II.3 Présentation et caractérisation des matériaux	54
II.3.1 Matrice : résine époxy	54
II.3.2 Présentation des particules inorganiques : titanate de strontium (SrTiO_3) et titanate de baryum (BaTiO_3)	56
II.3.3 Caractérisation granulométrique et morphologique des particules inorganiques... ..	56
II.3.3.1 Surface spécifique (BET)	57
II.3.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
II.3.3.3 Comparaison des tailles de particules mesurées par BET et MEB.....	60
II.3.4 Masse volumique	60
II.4 Procédé d'élaboration des composites à distribution homogène de particules	61
II.5 Etat de dispersion des particules dans les composites à distribution homogène	64
II.6 Détermination du taux de chargement des composites homogènes par analyses thermogravimétriques (ATG).....	66

II.7 Procédé d'élaboration des composites fonctionnalisés par champ électrique.....	67
II.7.1 Suivi online des déplacements de particules	67
II.7.2 Procédé d'élaboration dans des cellules de tests	69
II.7.3 Détermination théorique de l'épaisseur d'une couche de particules	72
II.7.4 Mise en œuvre d'échantillons composites fonctionnalisées par champ électrique	73
II.8 Procédé de polissage des plaques composites fonctionnalisées par champ électrique..	74
II.9 Conclusion	75
II.10 Références	77
Chapitre III - Structuration et propriétés électriques des matériaux fonctionnalisés sous champ électrique	82
III.1 Introduction	82
III.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la structuration des matériaux à gradient de permittivité	82
III.2.1 Effet du champ électrique et du temps d'application	83
III.2.2 Influence de la taille des particules de SrTiO ₃	88
III.2.3 Influence de la viscosité	89
III.2.4 Influence de la nature des particules : comparaison entre SrTiO ₃ et BaTiO ₃	90
III.3 Caractérisations structurales des matériaux à gradient de permittivité	91
III.3.1 Analyses EDX du profil de concentration en particules	91
III.3.2 Détermination du taux de chargement des composites FGM par analyses thermogravimétriques (ATG).....	92
III.4 Propriétés électriques des matériaux à gradient de permittivité.....	94
III.4.1 Propriétés diélectriques des différentes régions du matériau à gradient de permittivité	94
III.4.2 Propriétés diélectriques en température	96
III.4.3 Effets de la nature des particules sur les propriétés diélectriques	101
III.4.4 Conductivité électrique en régime DC	102
III.4.5 Rigidité diélectrique	105
III.5 Conclusion.....	110
III.6 Références	112
Chapitre IV : Application des isolants à gradient de permittivité pour la gradation de potentiel sur substrats métallisés	116
IV.1 Introduction.....	116
IV.2 Transfert du procédé d'électrophorèse sur la géométrie d'un substrat DBC	117
IV.2.1 Conditions expérimentales	117
IV.2.2 Effet du taux de chargement initial	118
IV.2.3 Effet du champ électrique	119
IV.2.4 Effet de la polarité de la tension.....	120

IV.2.5 Discussion sur les épaisseurs obtenues entre la structure d'électrodes en configuration plan-plan et la structure DBC	121
IV.3 Simulation de la répartition du champ sur un substrat DBC encapsulé par un FGM à gradient de permittivité	123
IV.3.1 Détermination de la permittivité optimale	123
IV.3.2 Dimensionnement de l'épaisseur optimale	127
IV.4 Tenue en tension des substrats DBC encapsulés par un FGM à gradient de permittivité	132
IV.5 Conclusion	136
IV.6 Référence	138
Conclusion générale et perspectives	140
ANNEXE A.....	144
ANNEXE B.....	146
ANNEXE C.....	149
ANNEXE D.....	150
ANNEXE E.....	152
ANNEXE F.....	156

Introduction générale

Introduction générale

L'émergence de nouveaux composants semi-conducteurs (SiC, GaN) ou la montée en tension des composants classiques (Si) en électronique de puissance imposent des tensions et des températures de fonctionnement des modules de puissance plus élevées. Les développements des matériaux semiconducteurs à large bande interdite (grand gap) permettent aux modules de puissance de fonctionner à des tensions plus élevées ($\gg 1$ kV) et des températures supérieures à 200 °C. Aujourd'hui, les améliorations dans la conversion de l'énergie électrique répondent également au besoin de l'intégration en électronique de puissance, c'est-à-dire des systèmes avec un volume et des masses plus faibles. Ces nouveaux développements de l'électronique de puissance contraignent électriquement de plus en plus les matériaux d'isolation pouvant entraîner un vieillissement électrique prématuré. Les conséquences d'une augmentation des contraintes électriques dans les zones de renforcement de champ électrique (comme au niveau des points triples) peuvent entraîner une apparition des décharges partielles, des arborescences électriques voire même la rupture de l'isolant. Dans ce contexte, et en raison des limitations des matériaux existants, le développement de nouveaux matériaux isolants mieux adaptés à ces nouvelles contraintes apparaît comme indispensable. Depuis quelques années, des efforts de recherche sont effectués pour réduire les renforcements locaux de champ électrique autour des points triples dans les modules de puissance. L'utilisation de matériaux souvent appelés « gradateurs de potentiel ou de champ » permet la réduction des contraintes électriques en écartant les équipotentielles autour des zones de renforcements du champ électrique. Cependant, la plupart des solutions apportées visent à fonctionnaliser (i.e. augmenter la permittivité ou la conductivité) dans tout le volume du matériaux là où une fonctionnalisation localisée pourrait apparaître comme plus adaptée et efficace.

L'objectif de cette thèse a donc été de développer une nouvelle approche de fonctionnalisation de matériaux composites à forte permittivité en les structurant sous la forme de *matériaux gradateurs de champ (FGM) à gradient de permittivité* et de l'adapter au mieux à la réduction des contraintes électriques autour des zones de renforcement du champ électrique. Dans cette approche novatrice, l'utilisation d'une force électrique (champ électrique DC) appliquée sur un mélange à l'état liquide résine polymère / particules de céramique à forte permittivité permet de déplacer et d'accumuler les particules au voisinage de l'électrode portée à la haute tension. Dès lors, la polymérisation permet de figer les

particules à l'endroit où elles se sont agglomérées. Ce nouveau procédé permet alors d'obtenir un FGM à gradient de permittivité auto-adapté aux zones de renforcement de champ qu'il faut minimiser.

Des composites époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃ à gradient de permittivité ont donc été développés dans cette thèse et les paramètres permettant leur élaboration ont été identifiés. Les matériaux composites fonctionnalisés sous champ électrique ont ensuite été caractérisés structuralement et électriquement. Finalement, l'impact de ces nouveaux FGM à gradient de permittivité sur la tenue en tension de structures de type substrats DBC (Direct Bonding Copper) a été évalué afin de valider l'effet gradateur de champ apporté par ces matériaux.

Ce manuscrit s'organise ainsi en quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous décrivons le contexte de l'étude, ainsi que les besoins en haute tension et haute température des systèmes de conversion de l'énergie électrique. Nous présenterons la structure d'un module de puissance, les renforcements de champ électrique et les stratégies pour la gestion des renforcements de champ. Ensuite, les matériaux isolants utilisés pour la gradation de potentiel ainsi qu'un exemple de simulation d'un pic de champ sur une structure DBC seront exposés. Nous détaillerons enfin les techniques de déplacement de particules sous champ électrique pour fabriquer des matériaux à gradient de permittivité (en anglais FGM : Functionally Graded Materials).

- Le second chapitre est consacré aux phénomènes électrocinétiques induits par un champ électrique. Il décrira les phénomènes d'électrophorèse et d'électrohydrodynamique. Nous présenterons les matériaux utilisés dans cette étude (matrice et particules inorganiques) pour élaborer les FGM à gradient de permittivité.

- Le troisième chapitre présentera les caractérisations structurales et électriques des matériaux à gradient de permittivité. L'influence des différents paramètres du procédé sera analysée pour concevoir de façon optimale ces matériaux composites fonctionnalisés par champ électrique.

- Dans le quatrième chapitre, les matériaux FGM à gradient de permittivité seront appliqués sur des structures DBC à l'aide des pistes métalliques de ces derniers pour étudier

la gradation de potentiel. Nous présenterons des simulations par éléments finis de l'évolution de la distribution du champ électrique au niveau du point triple de la structure DBC en fonction des caractéristiques (permittivité et épaisseur) de la couche de particules accumulées sur l'électrode. Enfin, les résultats des essais de tension de claquage réalisés sur les substrats DBC encapsulés seront également présentés et comparés à ceux obtenus pour des encapsulations de type époxy non chargée et époxy/SrTiO₃ homogène.

Enfin, nous présenterons nos conclusions générales et les perspectives que nous voyons à ces travaux.

Chapitre I - Systèmes
électriques sous fort champ :
comment gérer les
renforcements de champ ?

Chapitre I - Systèmes électriques sous fort champ : comment gérer les renforcements de champ ?

I.1 Introduction et contexte de l'étude

L'énergie électrique apparaît comme une solution d'avenir afin de lutter contre la pollution [Bazilian 2013] (rejet de CO₂, particules fines) avec la tendance actuelle à l'électrification et au développement des énergies renouvelables comme l'éolien et le photovoltaïque [McCrone 2016]. Aujourd'hui, les technologies des systèmes embarqués pour les transports se développent avec le véhicule électrique (BMW, Nissan, Renault, Tesla), l'avion plus électrique (Airbus, Boeing, Bombardier) et la traction ferroviaire à motorisation électrique (Alstom, Siemens). Les secteurs de l'automobile et de l'aéronautique remplacent des organes mécaniques ou hydrauliques par de l'électronique de puissance embarquée [Chasserio 2009] et les évolutions en électrotechnique tendent vers une augmentation des densités de puissance embarquées [Waltrich 2016, Christmann 2016]. De même, la montée en tension et en courant [Fabre 2016], la réduction de la taille des composants [Lebey 2006] sont une des tendances des nouveaux systèmes de conversion de l'énergie. Les nouveaux câbles commercialisés permettent de travailler à des tensions plus élevées, par exemple ABB et Nexans ont procédé récemment à la fabrication de nouveaux câbles HVDC (High Voltage Direct Current) ou HVAC (High Voltage Alternative Current) destinés au transport sous-marin de l'électricité à des tensions de 525 kV pour Nexans (Câble CCHT (courant continu haute tension)).

L'électronique de puissance (EP) est une technologie clé dans la modulation de l'énergie électrique de l'alimentation vers la charge électrique [ECPE 2007] en transformant par exemple le courant alternatif en courant continu et inversement. Pour les systèmes de forte puissance, les interrupteurs utilisés sont actuellement des IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) [Mitic 2002] mais les développements récents en EP permettent d'augmenter la densité de puissance totale dans les systèmes de conversion d'énergie à travers les avancées suivantes :

- les technologies des semi-conducteurs (grands gaps : SiC ou GaN [Augé 2013, Chasserio 2009],
- les matériaux du packaging (nanocomposites [Zhe 2011], gel silicone chargé de BaTiO₃ [Wang 2010]),

- l'intégration des systèmes [Chasserio 2009, Lebey 2004, Lebey 2006] (systèmes avec un volume et des masses plus faibles) et l'augmentation de leur fiabilité.

L'électronique de puissance est responsable de la fiabilité des infrastructures d'alimentations électriques de la source, à la distribution en passant par la transmission via les lignes électriques. Cela illustre le besoin de fiabilité et de robustesse des nouveaux systèmes, notamment grâce au choix du ou des matériaux et des technologies de packaging.

Ces améliorations dans la conversion de l'énergie électrique répondent au besoin de l'intégration en électronique de puissance, c'est-à-dire des systèmes avec un volume et des masses plus faibles. Les matériaux isolants sont largement influencés par la tendance à des densités de puissance plus élevées, qui vient à la fois de l'intégration en électronique de puissance et des nouveaux composants à semi-conducteurs. En effet, la prochaine génération de matériaux semi-conducteurs en carbure de silicium (SiC), ou en diamant est capable de travailler à des tensions plus élevées [Augé 2013, Fabre 2016].

Aujourd'hui, la tension de fonctionnement des modules de puissance (Figure I.1) peut atteindre des tensions jusqu'à 6,5 kV [Augé 2013]. Cette évolution des systèmes de l'électronique de puissance (montée en tension et/ou intégration) augmente également le champ électrique localement, contraignant ainsi électriquement de plus en plus les matériaux isolants.

Si les renforcements de champ au sein des polymères isolants atteignent des valeurs critiques [Duchesne 2007, Teysedre 2010], cela peut entraîner la formation de charge d'espace, l'apparition d'une activité de décharges partielles, d'arborescences et éventuellement d'une rupture diélectrique du matériau. Les arborescences électriques, qui se développent dans les polymères à l'état sec, sont généralement générées dans les zones de renforcement de champ électrique des matériaux (> 100 kV/mm) [Teysedre 2010] pouvant être initiées à partir d'une cavité. Un tel vieillissement des isolants (encapsulant ou substrat céramique) a pour conséquence la diminution de la durée de vie des convertisseurs de puissance [Duchesne 2007]. Afin d'augmenter cette durée de vie des matériaux isolants dans ces environnements plus sévères [Jiang 2016, Mitic 2002], le développement de nouveaux matériaux d'encapsulation capables de mieux gérer les contraintes est indispensable.



Figure I.1 - Architecture du module de puissance 6,5 kV EUPEC [Duchesne 2009]

La Figure I.2 représente une structure schématique d'un module de puissance. Les transistors de puissance de type IGBT et les diodes sont brasés sur les métallisations en cuivre de substrats DBC dont la céramique est souvent en nitrure d'aluminium (AlN), en alumine (Al₂O₃) ou en nitrure de silicium (Si₃N₄). Le gel silicone joue le rôle d'encapsulation pour permettre l'isolation électrique. Les connexions électriques sur les faces avant des composants sont réalisées par des fils de bonding. Un boîtier referme l'ensemble : DBC, IGBT, encapsulant, fils de bonding...

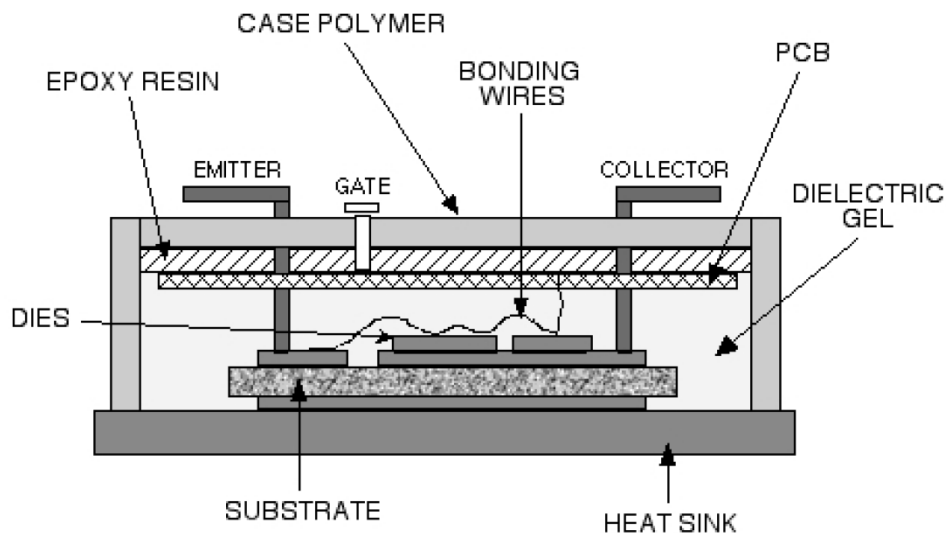


Figure I.2 - Structure interne d'un module de puissance [Lebey 2006]

Les Figures I.3 et I.4 présentent le détail d'un profil de gravure d'un substrat DBC (Direct Bonded Copper) et une vue en coupe d'un substrat AMB (Active Metal Brazing), respectivement. On peut observer qu'en pied de métallisation une protubérance

métallique apparaît, liée à leur procédé de fabrication respectif. Lors du fonctionnement électrique du module de puissance, un tel effet de pointe est le siège d'une zone de renforcement du champ électrique à l'interface des trois milieux environnants métal/céramique/polymère appelé « point triple » (cf. zones entourées sur les deux Figures).

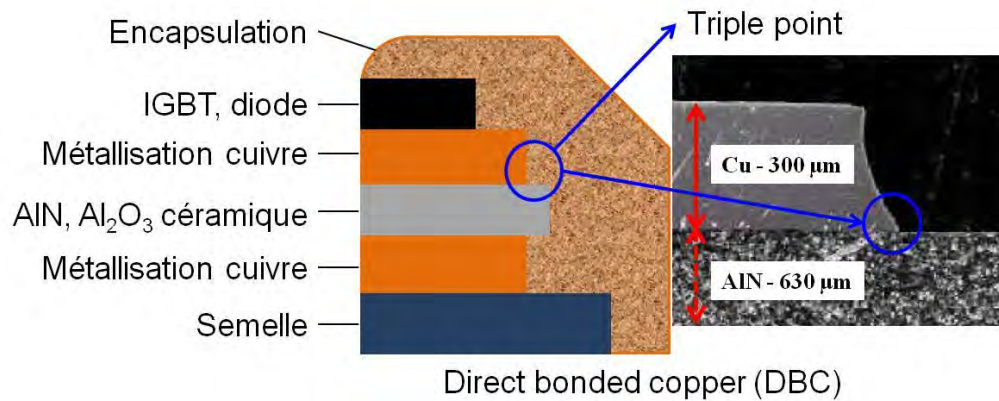


Figure I.3 - Renforcement de champ au point triple dans une structure de module de puissance - Image d'une coupe transversale d'un profil de gravure d'un DBC (Direct Bonded Copper) - [Donzel 2012]

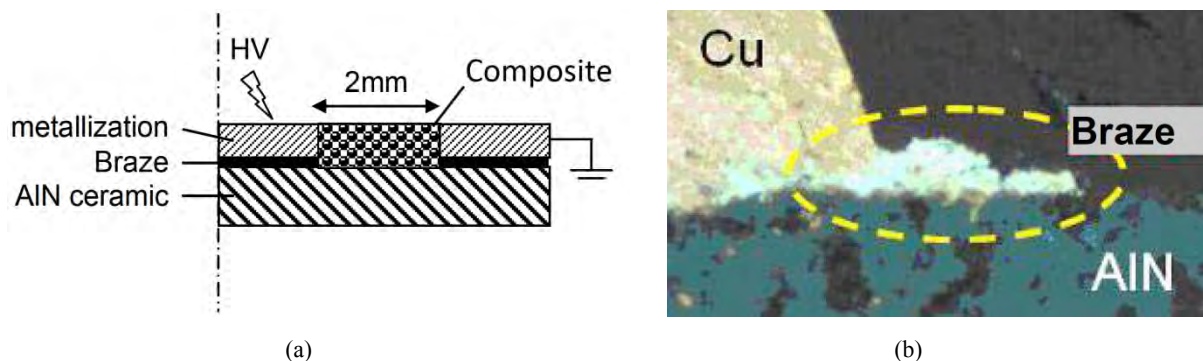


Figure I.4 - Image d'une vue transversale d'un substrat AMB [Donzel 2012]

Le renforcement de champ électrique intervient préférentiellement dans le matériau diélectrique de plus faible permittivité, c'est-à-dire le matériau polymère (encapsulation) possédant des valeurs de l'ordre de 3 à 4 par rapport à des valeurs de l'ordre de 6 à 10 pour les céramiques isolantes usuelles. Une telle répartition non uniforme de la contrainte électrique a pour conséquence un vieillissement électrique prématuré des isolants polymères induit par les différents phénomènes cités précédemment.

La partie suivante présentera une étude bibliographique sur les conséquences électriques d'un renforcement de champ important au point triple dans les modules de

puissance. Une analyse préliminaire visant à quantifier l'intensité de ce renforcement en s'appuyant sur des simulations par éléments finis sera tout d'abord présentée.

I.2 Renforcement de champ électrique au point triple

Le but de cette partie est de présenter les conséquences d'un renforcement de champ électrique au point triple d'un substrat DBC encapsulé par un gel silicone. Nous nous sommes donc appuyés sur des simulations par éléments finis réalisées à l'aide d'un logiciel commercial (Comsol Multiphysics [Comsol]) dans lequel nous avons défini une géométrie simplifiée (dans une première approche) d'un substrat DBC à bords droits (Figure I.5.a). La distance entre les métallisations (haute tension et masse) est de 2 mm et les permittivités de la céramique (AlN) et de l'encapsulant (gel silicone) ont été fixées respectivement à 8,8 et 3. Le maillage a été raffiné entre les métallisations avec une densification plus importante sur la moitié gauche de l'espace inter-électrodes (Figure I.5.b). La taille des mailles est de $0,9 \mu\text{m}$ dans cette zone. La tension d'alimentation sur la métallisation en cuivre de gauche a été fixée à 6,5 kV.

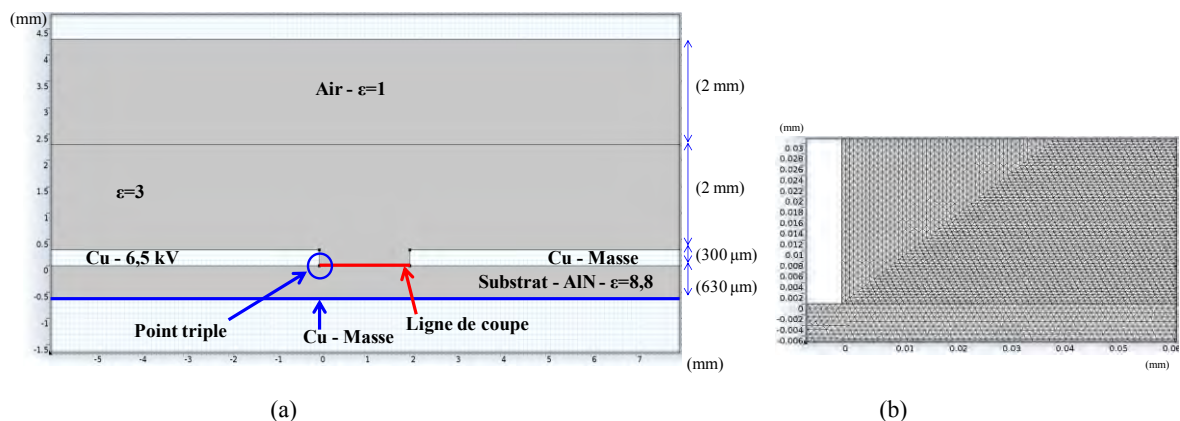


Figure I.5 - (a) Géométrie pour la simulation, ligne de coupe à l'interface entre la céramique et le gel d'encapsulation, (b) Maillage de la géométrie autour du point triple

La répartition 2D du champ électrique autour du point triple est représentée sur la Figure I.6.a. Pour mieux visualiser le renforcement de champ, l'échelle est ajustée sur cette représentation et on observe alors bien l'effet de pointe (couleur rouge) qui se concentre au bord de la métallisation et diminue en s'éloignant du point triple. Un tel renforcement pouvant atteindre plusieurs dizaines de kV/mm s'explique par un resserrement des équipotentielles au

niveau du point triple induit par la variation brutale de permittivité au passage d'un milieu à un autre (Figure I.6.b).

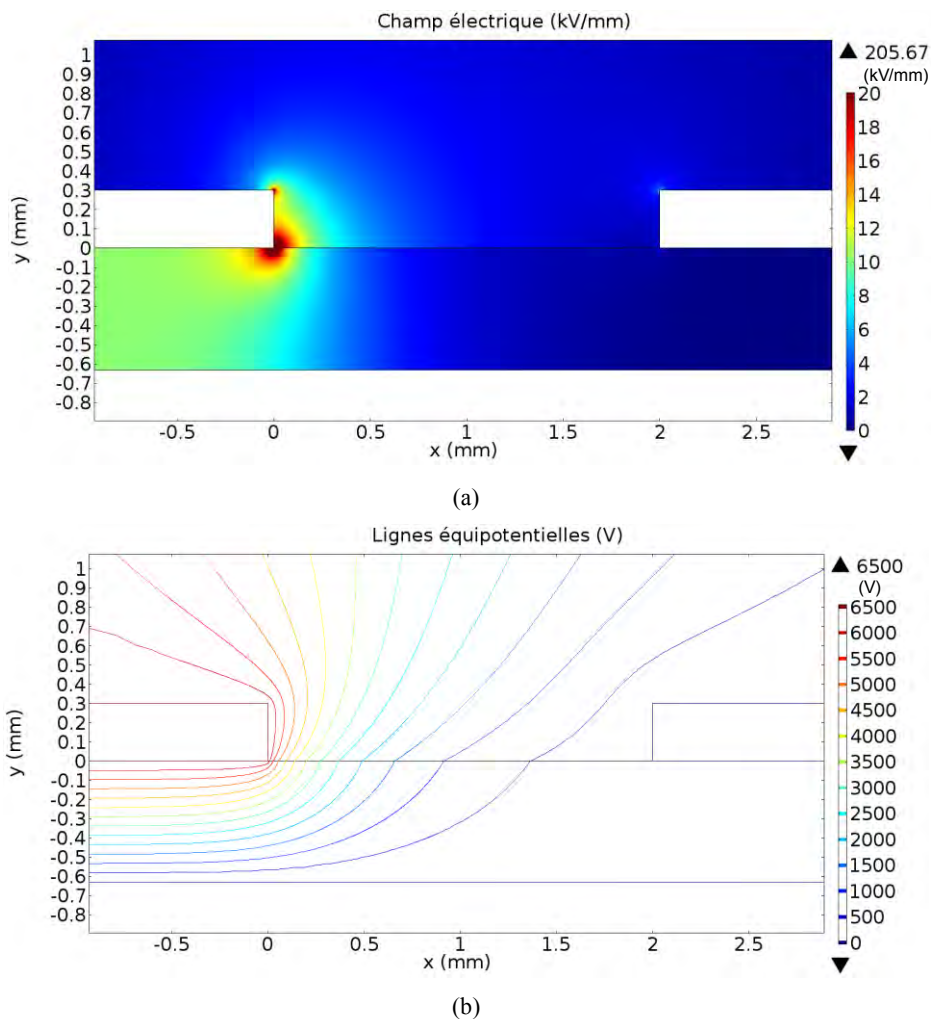


Figure I.6 - (a) Répartition du champ électrique (kV/mm) dans une structure substrat DBC encapsulée par un gel de faible permittivité obtenue par simulation, (b) répartition des équipotentielles (de 0 V à 6500 V)

La simulation montre donc que ce pic du champ est probablement proche voire supérieur au champ de rupture du gel d'encapsulation. Une telle contrainte (si le dimensionnement du module n'est pas correctement réalisé) peut conduire généralement à une activité de décharges partielles au sein de l'encapsulation [Mitic 2002], à des arborescences électriques (Figure I.7) et éventuellement à une rupture diélectrique du matériau à long terme.



Figure I.7 - Photographie d'une arborescence autour d'une pointe sous tension impulsionnelle ($V=17$ kV) dans un gel silicone
[Do 2008]

Fabian *et al.* [Fabian 2005] ont réalisé deux expériences pour comprendre la défaillance des isolants des modules de puissance à IGBT. Ils ont montré par électroluminescence (technique électro-optique pour détecter la lumière émise par un matériau sous champ) la présence de décharges partielles dans le gel silicone tout autour des pistes métalliques du substrat DBC. Cela a permis de localiser précisément les zones de concentration du champ électrique. Par exemple, lors de mesures d'électroluminescence, l'application d'une tension de 4 kV_{rms} entre les pistes métalliques d'un substrat céramique encapsulé par un gel silicone n'induit pas de décharges partielles. A plus forte tension sous $9,5$ kV_{rms}, des spots lumineux apparaissent au bord des métallisations (Figure I.8), caractéristiques d'une activité de décharges partielles. La deuxième expérience utilise la comparaison du seuil de tension d'apparition des décharges partielles sur des substrats céramiques dans un liquide isolant (fluorinert), ou recouverts de gel silicone. Le substrat avec le gel présente un plus faible seuil d'apparition des décharges partielles comme nous pouvons l'observer sur la Figure I.9. Le liquide assure l'absence de vacuoles à l'interface entre les pistes métalliques et la céramique du substrat DBC grâce à une mouillabilité optimale, contrairement au gel silicone pour lequel le dégazage reste à ce jour une étape critique du procédé d'élaboration. Il est donc nécessaire d'obtenir une interface entre la métallisation et son encapsulant sans vacuole pour empêcher ou minimiser les décharges partielles.

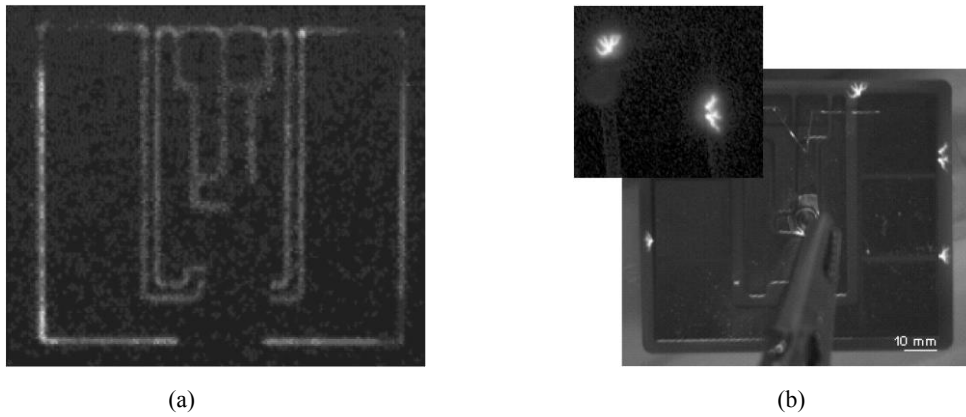


Figure I.8 - (a) Zones d'électroluminescence d'un substrat encapsulé par un gel de silicone sous un potentiel de 4 kV - (b) Localisation optique des décharges partielles d'un substrat d'AlN encapsulé par un gel silicone. Les décharges sont localisées au niveau des bords extérieurs de la métallisation en cuivre (tension de 9,5 kVrms et niveau des décharges partielles \approx 500 pC) [Fabian 2005]

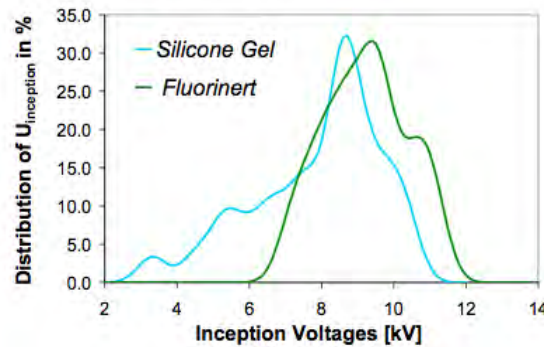


Figure I.9 - Distribution du seuil d'apparition des décharges partielles pour un substrat céramique recouvert de liquide isolant (fluorinert) ou encapsulé par un gel silicone [Fabian 2005]

En conclusion, l'augmentation des tensions induit de nouvelles contraintes électriques et le besoin d'utiliser de nouveaux matériaux d'encapsulation. L'érosion due aux décharges partielles peut conduire à la rupture diélectrique et à la défaillance du système de conversion d'énergie. L'objectif de la suite de ce chapitre est de présenter les différentes stratégies de gestion des renforcements de champ au sein de systèmes du Génie Electrique qui ont été développées au cours des dernières années.

I.3 Stratégies de gestion des renforcements de champ

Nous abordons dans cette partie, les trois principales stratégies de gestion des renforcements de champ électrique qui ont été développées dans les domaines du Génie Electrique.

I.3.1 1^{ère} stratégie : géométrie, arrondissement des électrodes ou lignes à potentiel flottant

Pour réduire les contraintes électriques, une première stratégie consiste à changer la géométrie des bords de métallisation, par exemple en arrondissant les bordures [Do 2008, Frey 2003] et donc en limitant les effets de pointe qui conduisent à une augmentation du champ électrique. Dans les modules de puissance, les bords de métallisation dans le cas des DBC, ou les protrusions dans le cas des AMB, produisent des renforcements de champ électrique principalement liés au faible rayon de courbure de la métallisation rendant le champ non uniforme. Une étude de Minh Tuan Do [Do 2008] décrit la diminution du champ électrique en variant le rayon de courbure de la métallisation au point triple de $1\ \mu\text{m}$ à $150\ \mu\text{m}$ (Figure I.10). Avec une forme d'électrode arrondie, le champ électrique est réduit d'un facteur 4 par rapport à un substrat de forme standard (rayon de courbure de $1\ \mu\text{m}$). Cependant, ce type de métallisation est difficile de réaliser par les procédés de gravure chimique actuels. De plus, il est probable qu'au point triple le polymère ne parvienne pas à remplir complètement cette zone et des vacuoles (contenant du gaz de permittivité voisine de 1) y resteront ainsi piégées.

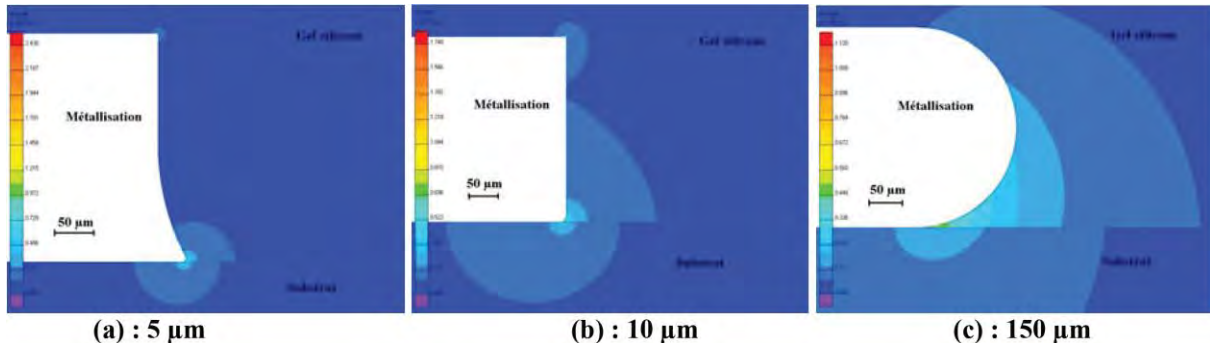


Figure I.10 - Distribution du champ électrique pour une tension de 5 kV sur la métallisation d'un substrat DBC. Champ maximal (kV/mm) : (a) 243 ; (b) 174 ; (c) 112 [Do 2008]

Pour contourner ce problème, Frey *et al.* [Frey 2003] ont proposé d'enterrer la métallisation dans le substrat pouvant ainsi permettre en gravant la céramique d'obtenir une métallisation au profil arrondi (Figure I.11). Dans la première simulation avec la géométrie rectangulaire, le point de renforcement de champ se localise au bord de la métallisation. Dans le second cas, la métallisation arrondie incorporée dans la céramique permet de reporter le renforcement de champ à l'intérieur de la céramique et ainsi de réduire celui présent dans le gel d'encapsulation. Le pic de champ situé dans la céramique est diminué de plus de la moitié entre la géométrie de départ (pic de champ dans le gel à 20 kV/mm) et celle modifiée (9,2

kV/mm). Une telle étude n'est restée au stade que de simulations sans faire preuve de sa faisabilité technologique.

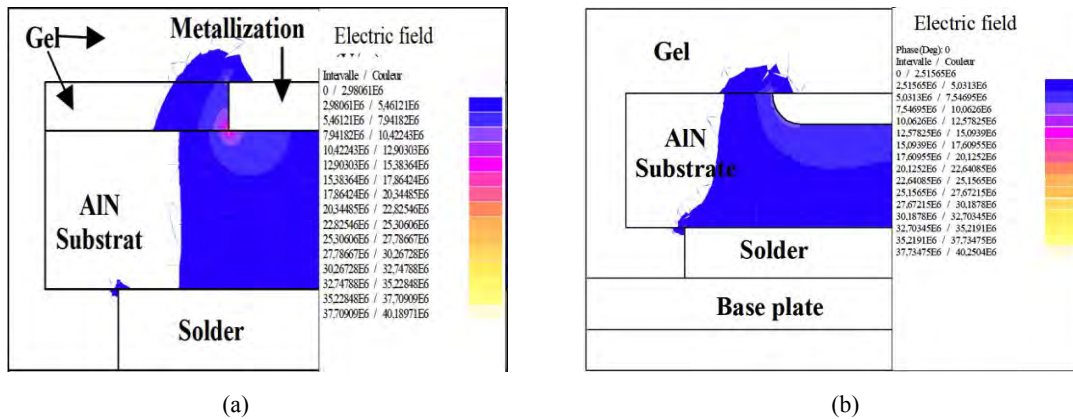


Figure I.11 - (a) Distribution du champ électrique pour une tension de 5 kV sur la métallisation, (b) modification de la géométrie au bord de la métallisation.

Champ maximal (kV/mm): (a) 20 ; (b) 9,2 [Frey 2003]

Dans une étude précédente conduite au laboratoire, Duchesne [Duchesne 2009] a simulé la répartition du potentiel à l'interface entre la céramique et l'encapsulant dans la géométrie présentée Figure I.12 (pointe triple : conducteur, isolation (céramique) et encapsulant (air dans ce qui suit)). La technique de gradation de potentiel décrite est d'utiliser des lignes à des potentiels flottants dans l'espace inter-électrodes (entre les conducteurs 1 et 2 sur la Figure I.13). L'étude a montré que la meilleure linéarisation du potentiel est obtenue par la présence d'un maximum de lignes (18 lignes) entre les conducteurs 1 et 2. La répartition du potentiel (Figure I.13) ainsi linéarisée suit une décroissance par paliers, ce qui se traduit par une diminution du pic de champ. Là encore, il est apparu difficile de pouvoir réaliser technologiquement l'incorporation d'un grand nombre de pistes métalliques dans l'espace inter-électrodes avec les procédés de gravure actuels.

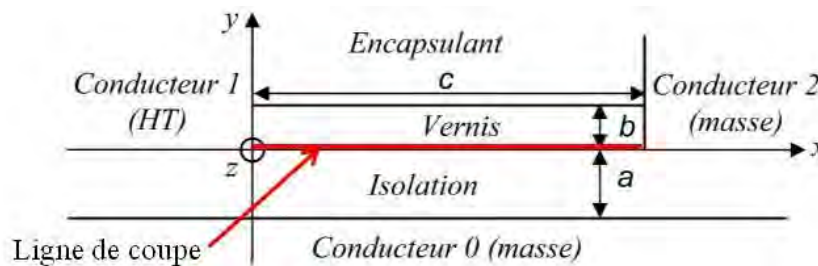


Figure I.12 - Géométrie d'un DBC, tension d'alimentation sur le conducteur 1 = 6,5 kV [Duchesne 2009]

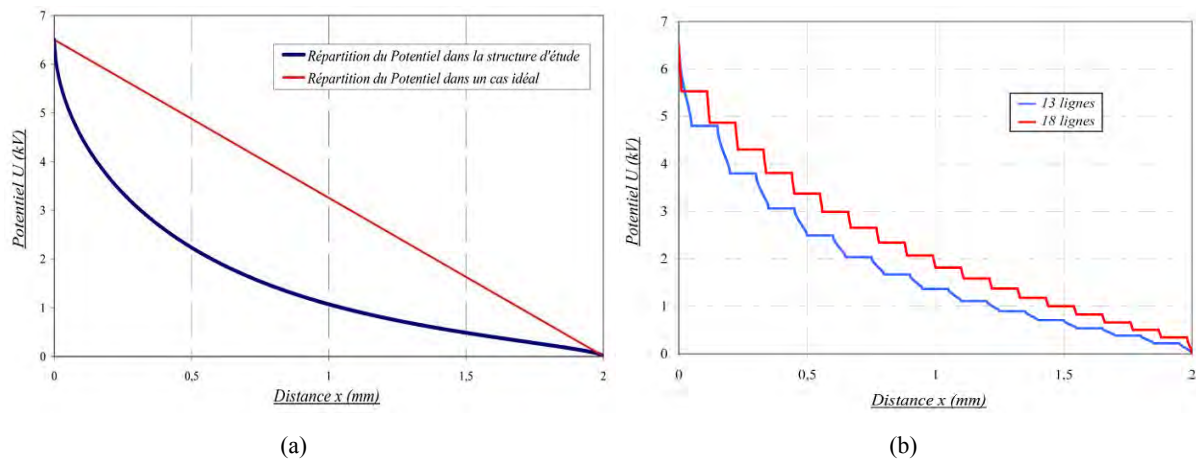


Figure I.13 - (a) Répartition du potentiel $U(x)$ calculée dans la structure d'étude et dans un cas idéal par logiciel CEF Maxwell 3D sur l'interface c, (b) répartition du potentiel entre les conducteurs 1 et 2 en AC 50 Hz calculée par simulation pour 13 et 18 lignes flottantes de 100 μm de largeurs et positionnées entre elles à 25 μm [Duchesne 2009]

Par ailleurs, l'augmentation des distances entre les métallisations est une solution pour réduire le renforcement de champ au point triple. Cependant, cette approche n'est pas envisageable puisqu'elle ne répond pas à l'intégration en électronique de puissance. De façon générale, cette thèse ne s'intéresse pas à réduire l'effet de pointe en modifiant la géométrie des métallisations, mais seulement aux matériaux de packaging, à l'inverse des travaux de Hourdequin *et al.* qui proposent de changer la géométrie du substrat [Hourdequin 2016].

En résumé, malgré l'arrondissement des bords des métallisations des substrats DBC, les gravures peuvent présenter des imperfections. Elles sont un facteur limitant pour réduire les pics de champ électrique vu par le matériau d'encapsulation. Ainsi, d'autres travaux ont été menés au niveau de la modification des propriétés électriques des matériaux isolants afin qu'ils supportent mieux les pics de champ ou qu'ils aident à la répartition du potentiel. Ces deux autres voies de recherche sont présentées ci-après.

I.3.2 2^{ème} stratégie : amélioration des propriétés diélectriques de l'isolant

De nombreuses publications [Diaham 2015, Tanaka 2005a, Tanaka 2005b, Zhe 2011] montrent que l'ajout de nanoparticules dans des polymères peut améliorer en partie leurs propriétés diélectriques. Les nanoparticules conduisent à une augmentation de la zone d'interaction entre elles et le polymère par rapport aux particules de taille micronique [Roy 2005]. Depuis 2005 [Tanaka 2005a, Tanaka 2005b], de nombreux travaux ont montré l'effet de charger une matrice polymère isolante avec des nanocharges inorganiques (principalement

des nanoparticules de SiO_2 [Nguyen 2009] ou des argiles [Fuse 2009]) pour augmenter la résistance aux décharges partielles [Kozako 2004, Nguyen 2009], ralentir la formation d'arborescence [Danikas 2009, Tanaka 2005b], et augmenter la rigidité diélectrique [Tanaka 2005b, Danikas 2009]. Par exemple, l'ajout de 5 % en masse de nanoparticules d'alumine dans de l'époxy chargée limite énormément l'activité de décharges partielles et ainsi l'érosion du matériau (Figure I.14) [Zhe 2011]. Les nanoparticules agissent comme des barrières contre l'érosion du volume, ralentissant le vieillissement et évitant la dégradation du matériau isolant.



Figure I.14 - (a) Erosion causée par les décharges partielles suivies par la rupture pour l'époxy de référence sous $4,8 \text{ kV}_{\text{rms}}$ pendant 1,5 h. (b) Epoxy composite chargée à 5 wt.% en nanoparticules sous $4,8 \text{ kV}_{\text{rms}}$ pendant 2 h [Zhe 2011]

Un autre exemple est celui de Imai *et al.* [Imai 2006] qui ont étudié l'effet d'un ajout de nanoparticules de silice lamellaires (OMLS) sur une époxy microcomposite (NMMC : nano- and micro-filler mixture composite). Les travaux présentent une amélioration de 7 % du champ de rupture pour le composite NMMC par rapport au matériau de référence. De plus, sous tension constante ($10 \text{ kV}_{\text{rms}}$, 1 kHz), le NMMC présente une durée de vie de plus de 20 000 minutes, alors que le microcomposite a claqué après 830 minutes (Figure I.15).

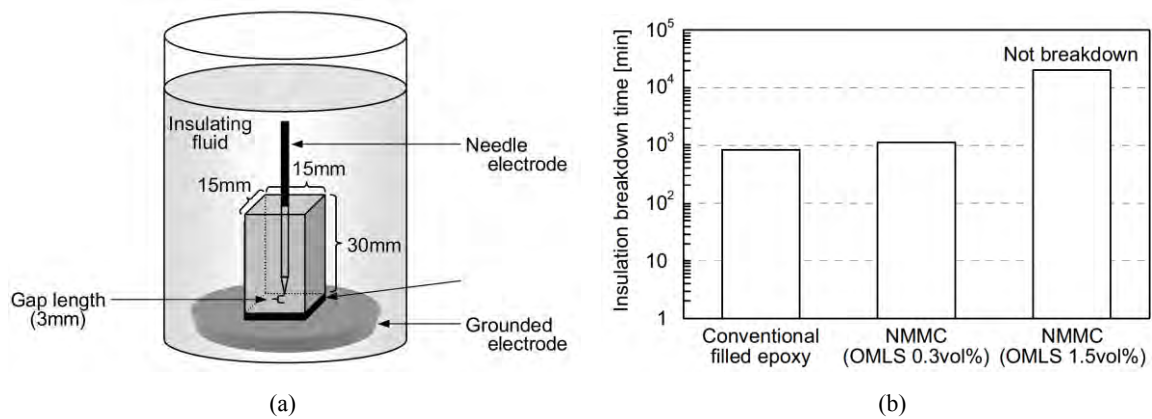


Figure I.15 - (a) Configuration pointe-plan pour les mesures de durée de vie sous champ AC (10 kV - 1 kHz) - (b) Comparaison des mesures de durée de vie pour un microcomposite (conventional filled epoxy) et deux micro/nano composites (NMMC) à 0,3 vol.% et 1,5 vol.% [Imai 2006]

Cependant, et malgré ce type d'améliorations, le risque de dégrader les propriétés des matériaux isolants en ajoutant des nanocharges existe réellement. Il réside dans la mise au point du procédé de dispersion des particules durant la fabrication du nanocomposite. Ainsi, la dispersion des nanoparticules dans un polymère reste une étape complexe et peut engendrer la formation d'agrégats qui pénalisera les propriétés diélectriques du matériau final [Bikiaris 2010, Hanemann 2010, Xie 2005, Zare 2016]. De plus, malgré les excellents résultats observés sur des échantillons de laboratoire, la maturation à plus grande échelle du procédé reste difficile. Citons également les risques sanitaires de l'utilisation de nanoparticules [Hervé-Bazin 2007] qui peuvent être un frein au développement de cette technologie d'isolation.

I.3.3 3^{ème} stratégie : matériaux gradateurs de potentiel

Plusieurs approches ont été étudiées pour réduire les contraintes électriques par des matériaux gradateurs comme les matériaux résistifs, les matériaux à forte permittivité et les FGM. Le principe de fonctionnement de ces matériaux est de permettre d'étaler les équipotentielles en augmentant la conductivité électrique ou la permittivité du milieu diélectrique. La conséquence est une réduction du pic de champ au voisinage de la métallisation.

I.3.3.1 Matériaux résistifs

La première approche consiste à utiliser des matériaux résistifs. Dans ce cas, deux solutions différentes ont été proposées : l'utilisation d'une couche résistive déposée par plasma [Mitic 2001] ou d'une couche composite polymère/céramique à résistivité non-linéaire [Donzel 2012].

La première approche, rapportée par Mitic *et al.* [Mitic 2001], consiste à déposer par plasma une couche mince de vernis semi-résistif à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) entre les électrodes haute tension et de masse (Figure I.16). Cette couche semi-résistive est ensuite recouverte d'un gel silicone pour compléter l'isolation du module de puissance. Par simulation, les auteurs montrent la réduction du pic de champ au bord de la métallisation d'un substrat d'AlN en présence de la couche a-Si:H (ayant une résistivité de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) par rapport à un substrat isolé avec le gel silicone uniquement (Figure I.17.a et I.17.b). La couche a-Si:H permet d'augmenter la tension d'apparition des décharges partielles par rapport aux modules standards (Figure I.17.c) montrant ainsi une répartition efficace du potentiel électrique. Cependant, ce type de dépôt par procédé plasma reste difficile à industrialiser.

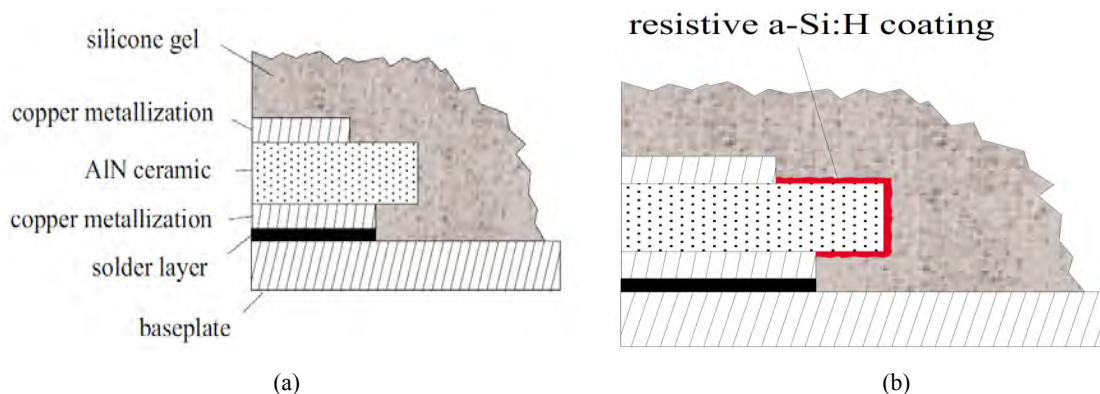


Figure I.16 - (a) Substrat DBC encapsulé par un gel silicone et (b) incorporation d'un dépôt résistif a-Si:H sous le gel silicone pour répartir le potentiel électrique [Mitic 2001]

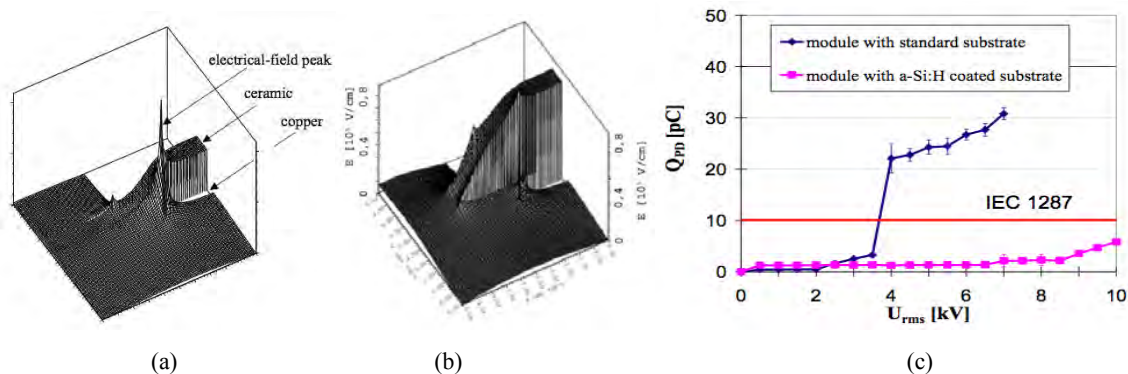


Figure I.17 - Distribution du champ électrique par simulation pour une tension de 5 kV sur la métallisation dans le cas (a) du gel silicone seul et (b) en présence du dépôt résistif a-Si:H. (c) Augmentation de la tension d'apparition des décharges partielles en présence de la couche a-Si:H par rapport aux substrats standards [Mitic 2001]

La seconde approche, proposée par Donzel *et al.* [Donzel 2012], consiste à déposer dans l'espace inter-électrodes un vernis semi-résistif polyimide/ZnO. Ce matériau à résistivité non-linéaire est utilisé pour diminuer le renforcement de champ électrique en bords de métallisation de substrats AMB. La Figure I.18 montre par simulation la réduction du pic de champ électrique avec le dépôt de polyimide/ZnO par rapport à un gel silicone classique. Le champ électrique au niveau de la protrusion est réduit, passant de $2,6 \times 10^8$ V/m pour une encapsulation par gel à 7×10^6 V/m pour le dépôt résistif non-linéaire. Frey *et al.* [Frey 2003] ont également utilisé une couche résistive sur le substrat pour la réduction du renforcement de champ à une valeur de 9 kV/mm par rapport au 20 kV/mm sur la structure encapsulée de gel. Donzel *et al.* [Donzel 2004, Greuter 2004] avaient par ailleurs montré en 2004 l'application des microvaristances de ZnO dans une matrice silicone pour la gradation de potentiel dans les terminaisons de câble de 84 kV (Figures I.19.a et I.19.b). Ces matériaux présentent une relation courant-champ électrique non linéaire.

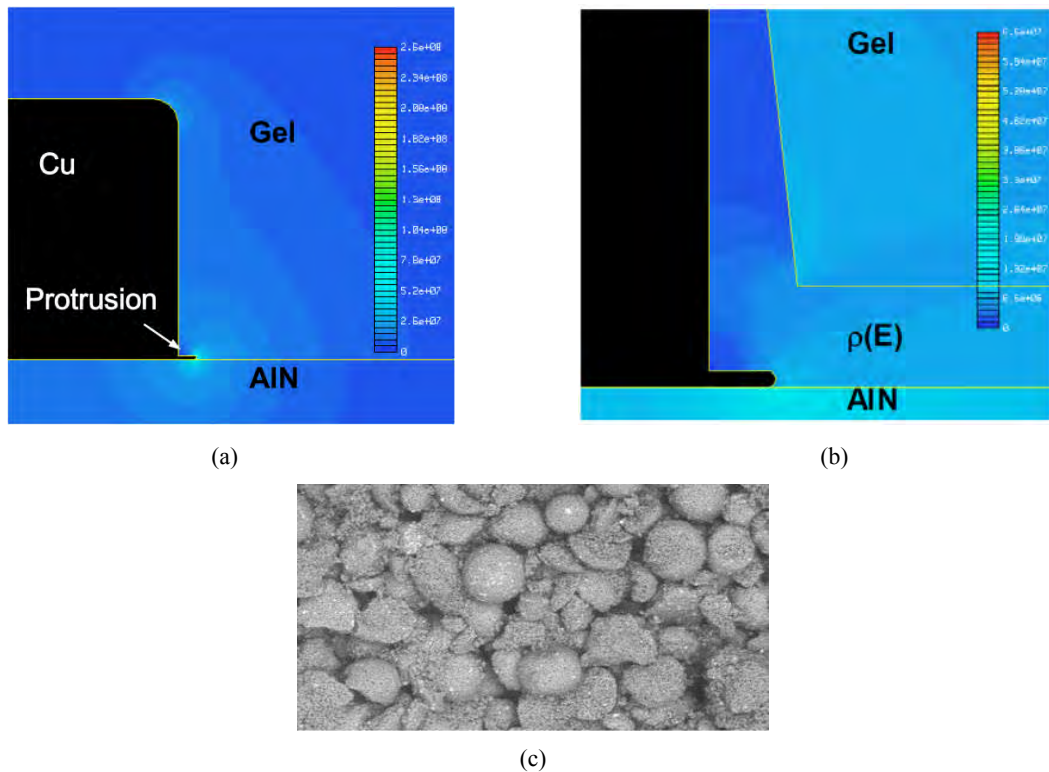


Figure I.18 - (a) Champ électrique déterminé par simulation, (b) dépôt d'un matériau résistif de polyimide chargé de ZnO sur la métallisation pour la réduction des contraintes électriques, (c) image MEB de la couche de polyimide chargée de ZnO [Donzel 2012]



Figure I.19 - Prototype d'un nouveau câble de terminaison haute tension pour des tensions ≥ 84 kV (b). La couche la plus interne (a) joue le rôle de la gradation de potentiel et se compose d'un composite chargé de microvaristances avec du silicone comme matrice [Greuter 2004]

Matsuoka *et al.* [Matsuoka 2015] ont modélisé (Figure I.20) la gradation de potentiel au point triple d'un poste électrique à isolation gazeuse avec un matériau à résistivité non linéaire, formé d'une matrice époxy chargé de microvaristances. Le renforcement de champ électrique au point triple (E_{TJ} : triple junction) est diminué de 45% par rapport au cas normal. La gradation de potentiel est améliorée avec le matériau à résistivité non linéaire.

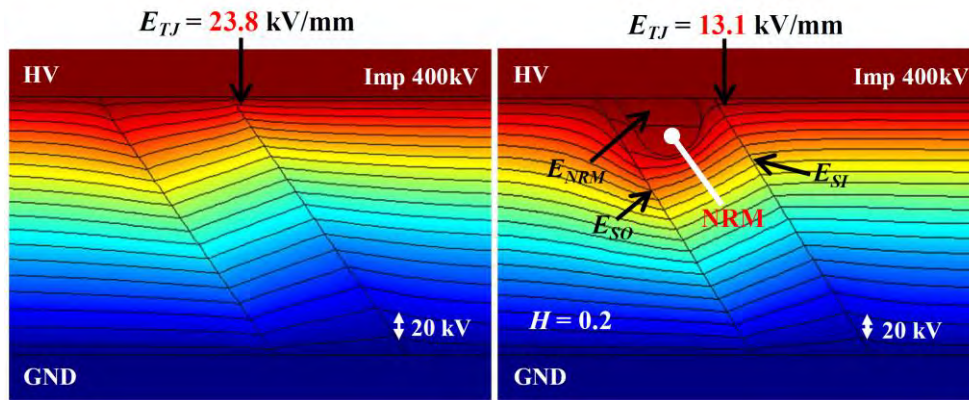


Figure I.20 - Changement des lignes équipotentielles sans et avec le matériau à résistivité non linéaire pour un champ de varistance de 1000 V/mm [Matsuoka 2015]

I.3.3.2 Matériaux à forte permittivité

La deuxième approche de gradation de potentiel consiste en l'utilisation de matériaux à forte permittivité pour répartir le potentiel. Pour ce faire, il est possible de charger le gel silicone avec des particules céramiques à forte permittivité afin d'augmenter sa permittivité [Lee 2007, Paik 2006, Choi 1999].

Une étude menée par Wang *et al.* [Wang 2010] a consisté à charger en particules de titanate de baryum (BaTiO_3) l'encapsulation de gel silicone dans des modules à IGBT (Figure I.21.a). Une augmentation de la permittivité du composite gel silicone/ BaTiO_3 dans la gamme 5 à 30 selon le champ électrique appliqué est observée (Figure I.21.b). De plus, une amélioration de 60 % de la tension d'apparition des décharges partielles dans des modules de puissance IGBT encapsulées avec du gel silicone/ BaTiO_3 (15 vol.%) par rapport au gel non chargé (Figure I.22) est obtenue.

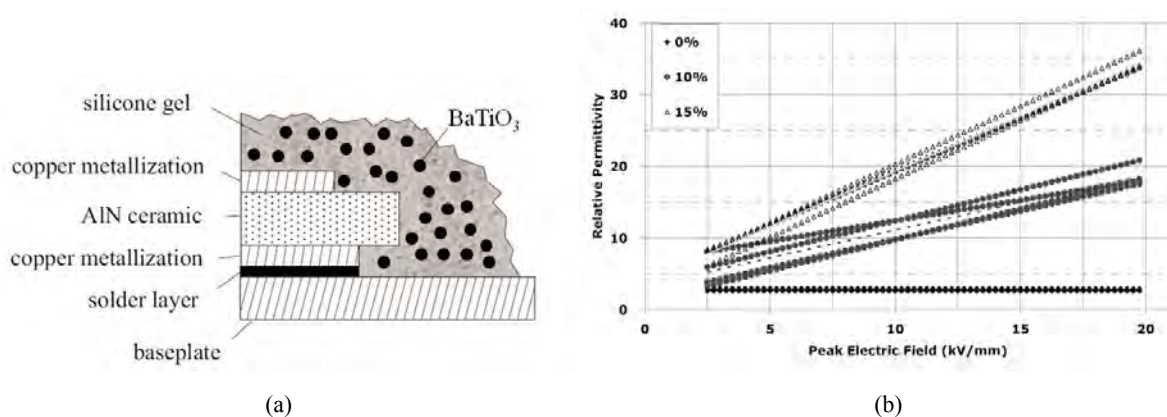
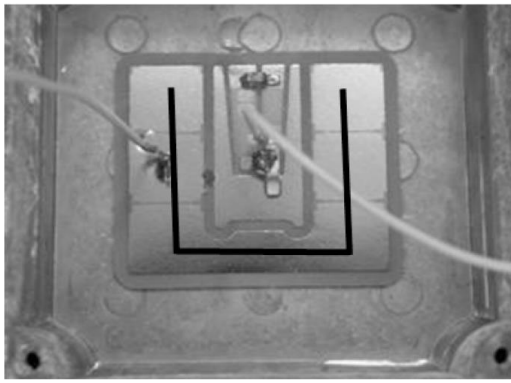
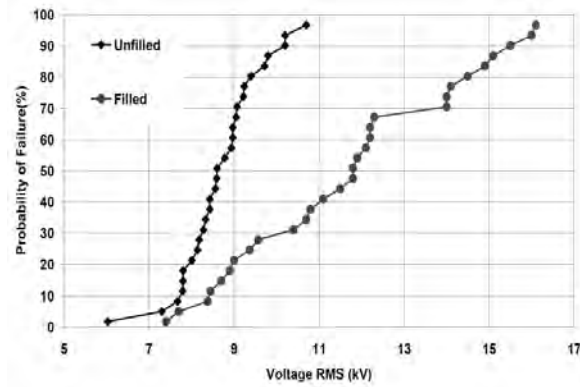


Figure I.21 - (a) Gel silicone chargé de 15 % vol de BaTiO_3 , (b) permittivité dépendant du champ électrique du gel à plusieurs concentrations, à 50 Hz [Wang 2010]



(a)



(b)

Figure 1.22 - (a) Substrat encapsulé dans le gel pour les tests de PDIV, (b) probabilité cumulée de la détection du seuil d'apparition des décharges partielles dans le gel non chargé et le gel chargé à 15 % vol en BaTiO₃ [Wang 2010]

Pour les stratégies de gradation présentées jusqu'ici, toutes utilisent des matériaux homogènes et donc à propriétés isotropes. Cependant, comme nous avons pu le voir précédemment, les renforcements de champ électrique peuvent être très localisés et une action de gradation beaucoup plus ciblée à travers une modification locale des propriétés électriques ou diélectriques des matériaux isolants serait sûrement plus pertinente.

I.3.3.3 Matériaux à gradient de propriétés : FGM (Functionally Graded Materials)

Très peu de gens ont imaginé gérer les renforcements de champ électrique en utilisant des matériaux diélectriques anisotropes. Le développement de matériaux à gradient de propriétés (FGM : Functionally Graded Materials) a récemment émergé comme pouvant être la prochaine génération de matériaux diélectriques. Un FGM est un composite caractérisé par une évolution d'une de ces propriétés dans une direction donnée.

Parmi les quelques travaux de recherche référencés, ceux de Hayakawa *et al.* [Hayakawa 2012] ont utilisé cette approche pour élaborer un matériau à gradient de permittivité pour des supports isolants dans les postes de coupure. Leur fabrication repose sur l'application d'une force centrifuge à un mélange résine époxy liquide contenant des particules céramiques de taille et permittivité différentes. La centrifugation permet de déplacer les différents types de particules qui, en fonction de leur densité volumique, vont migrer à des profondeurs différentes d'un échantillon cylindrique. La Figure I.23 montre le principe de réalisation d'un FGM à gradient de permittivité avant et après centrifugation. Les courbes de la permittivité en fonction du rayon du disque dépendent de la position des particules et de leur permittivité.

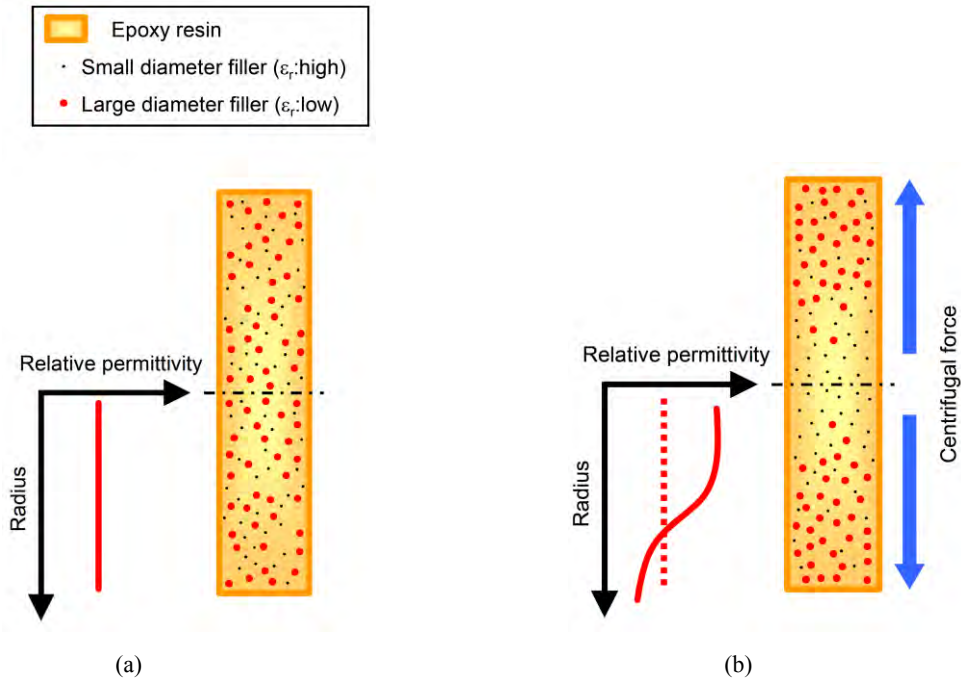


Figure I.23 - Fabrication d'un FGM à gradient de permittivité par centrifugation : (a) avant centrifugation et (b) après centrifugation [Hayakawa 2012]

Les matériaux à gradient de permittivité développés par l'équipe du Pr. Okubo [Okubo 2003] permettent ainsi une diminution conséquente du renforcement de champ électrique entre les électrodes haute tension et de masse d'un poste blindé par rapport aux matériaux polymères standards (Figure I.24).

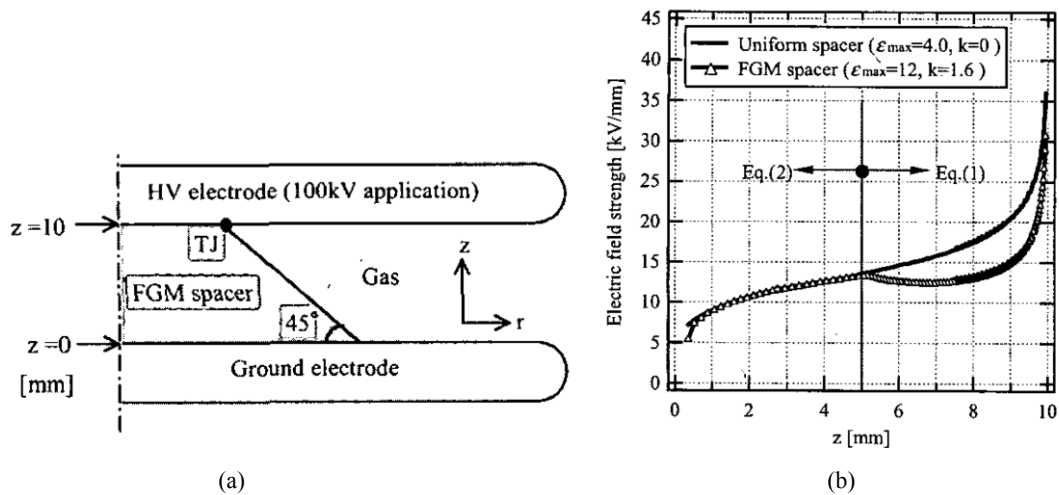


Figure I.24 - (a) Schéma d'un espaceur conique dans un poste blindé et (b) simulation de la distribution du champ électrique le long de l'espaceur pour une tension de 100 kV pour un matériau standard et un FGM à gradient de permittivité [Okubo 2003]

Les inconvénients de la centrifugation sont qu'une seule géométrie (simple) peut être utilisée pour créer un composite à gradient de permittivité et qu'une distribution spécifique de taille de particules est préalablement nécessaire. Il semble ainsi difficile de pouvoir transférer une telle approche à l'isolation d'un module de puissance car la création d'un profil de concentration en particules contrôlé sur les géométries complexes des modules sera difficilement maîtrisable. La centrifugation ne permet également pas de pouvoir contrôler les propriétés diélectriques exactement là où se trouveraient les renforcements de champ électrique.

I.4 Déplacement de particules sous champ électrique : application à la fabrication de FGM

Depuis le début des travaux sur le déplacement de particules dans des liquides par l'équipe MDCE du Laplace en 2012 [Kozako 2012a, Kozako 2012b], les résultats préliminaires ont ouvert la voie à une réflexion générale sur la façon de concevoir des matériaux isolants à propriétés anisotropes et à gradient de propriétés dans le domaine du Génie Electrique. La nano ou micro-structuration des composites polymères seulement dans les régions concernées par les renforcements de champ électrique est apparue comme une solution très innovante pour concevoir la prochaine génération de matériaux diélectriques.

Une approche très intéressante consiste au développement de composites polymères anisotropes composés d'un alignement de particules [Belijar 2015, Ishibe 2014, Komesu 2016, Martin 2005] en utilisant les phénomènes électrocinétiques [Castellanos 2003]. Dans cette approche, des particules peuvent être alignées, mises en rotation, triées ou translattées dans une matrice polymère liquide (par exemple avant ou pendant le processus de durcissement) en appliquant un champ électrique sur le mélange [Kozako 2012a, Kozako 2012b, Huang 1991, Liu 2009]. Cependant, de tels procédés n'ont jamais été employés pour la conception de matériaux isolants à gradient de permittivité ou conductivité.

La capacité à manipuler des particules en suspension à distance (sans contact direct) présente un potentiel applicatif important pour les technologies d'intégration en électronique de puissance. Afin de manipuler ces particules, des champs non-uniformes sont exercés par des microélectrodes déposés sur un substrat en employant les techniques de fabrication habituellement utilisées dans les technologies des MEMS (microsystèmes électromécaniques). T.B Jones [Jones 2003] a montré que l'utilisation de la technique « 3-phase travelling wave » permettait de déplacer de façon unidirectionnelle des particules dans

un liquide. Une structure d'électrodes alimentée en triphasé crée le mouvement des particules dans le liquide le long du substrat (Figure I.25) et peut permettre de transporter les particules afin de fabriquer un matériau à gradient de propriétés. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est que le jeu d'électrodes utilisé pour appliquer la tension n'est pas amovible après la fabrication dans le cas d'un système électrique fermé.

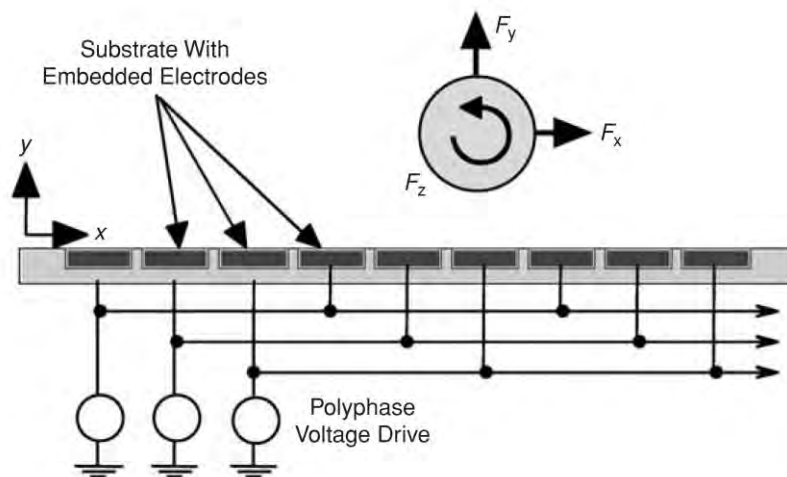


Figure I.25 - Exemple d'une structure d'électrodes pour manipuler des particules avec un champ électrique triphasé (traveling wave electrode) à 3 phases pour créer un mouvement de translation des particules le long du substrat [Jones 2003]

Contrairement au cas précédent, l'électrophorèse est un procédé beaucoup plus simple qui permet de déplacer des particules sous champ DC entre deux électrodes. La technique de dépôt électrophorétique (EPD) consiste à déposer des particules (céramiques, verres, métaux, polymères) sur une surface à recouvrir. Elle offre une grande variété d'applications : films fins ou épais, revêtements sous différentes formes et épaisseurs, FGM [Sarkar 1993]. Ce procédé est très intéressant car il est intégrable dans n'importe quel système (même complexe), peu coûteux et requiert généralement des équipements expérimentaux simples. La méthode électrochimique du dépôt EPD repose sur la migration de particules chargées dispersées ou en suspension vers une électrode sous l'application d'un champ électrique (dans un milieu aqueux ou dans un solvant). Le procédé de dépôt EPD est très largement utilisé comme le montre plusieurs articles de revue dans des applications métallurgiques [Boccaccini 2002, Boccaccini 2006, Corni 2008]. Ainsi, dans la majorité des études, les paramètres sont optimisés par une approche d'essai-erreur. Les différentes conditions du procédé à optimiser sont par exemple la tension appliquée, la durée du dépôt, la concentration initiale en particules, la densité de courant, la conductivité du milieu, le potentiel zêta et la viscosité [Ferrari 1997, Sarkar 1992]. La Figure I.26 donne un exemple d'un matériau stratifié

d'alumine et de zircone tétraogonal stabilisé à l'oxyde d'yttrium (Y-TZP), obtenu par dépôt EPD.

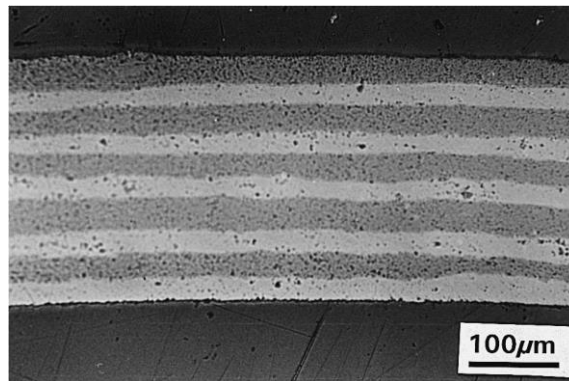


Figure I.26 - Microstructure d'un matériau stratifié consistant en 10 couches alternées de Al₂O₃ et de Y-TZP, préparé par dépôt électrolytique de suspensions de chaque matériau [Ferrari 1998]

D'autre part, en fonction du niveau de champ électrique appliqué, les particules se déplacent plus ou moins vite. L'augmentation de la tension appliquée engendre une augmentation de l'épaisseur du dépôt des particules [Wang 2004, Sarkar 1992].

Ainsi, il nous apparaît tout à fait novateur d'utiliser les techniques de dépôt électrophorétique afin de déplacer des particules de forte permittivité (ou conductivité) dans une résine polymère liquide pour réaliser des matériaux à gradient de propriétés. Une fois les particules accumulées, là où une fonction diélectrique locale serait nécessaire, leur immobilisation au sein de la matrice polymère pourra être réalisée par la réticulation de la résine. Afin d'évaluer le potentiel applicatif d'une telle solution, quelques simulations par éléments finis de la répartition du champ électrique ont été réalisées sur un substrat DBC recouvert soit d'un matériau à permittivité constante soit d'un matériau à gradient de permittivité.

I.5 Exemple de simulation de la diminution du pic de champ d'un FGM dans le cas d'un DBC

L'objectif de ce paragraphe est de montrer par simulation la diminution du renforcement de champ en présence d'un FGM à gradient de permittivité placé entre deux pistes métalliques. Nous avons donc étudié deux cas :

- celui d'un matériau d'encapsulation de permittivité plus élevée mais constante. Nous avons pris pour ce matériau homogène une permittivité $\epsilon'=6$ dans tout l'encapsulant,
- celui d'un matériau FGM à gradient de permittivité dont la permittivité la plus grande ($\epsilon'=30$ par exemple) serait du côté de la métallisation haute tension et la plus faible côté masse ($\epsilon'=6$). Ces valeurs pourraient refléter une augmentation locale de la concentration en particules céramique du côté de la haute tension.

Les profils de permittivité dans l'espace inter-électrodes choisis pour la simulation sont présentés sur la Figure I.27.

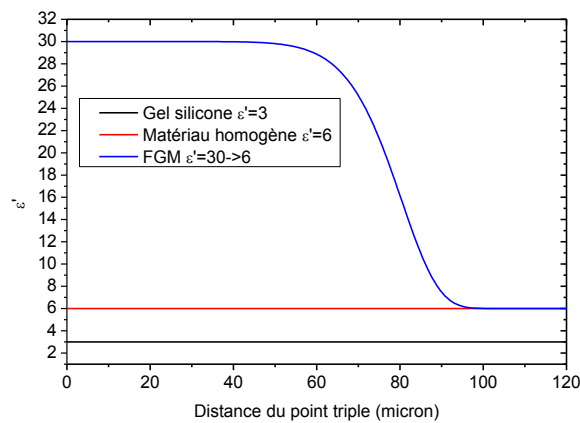
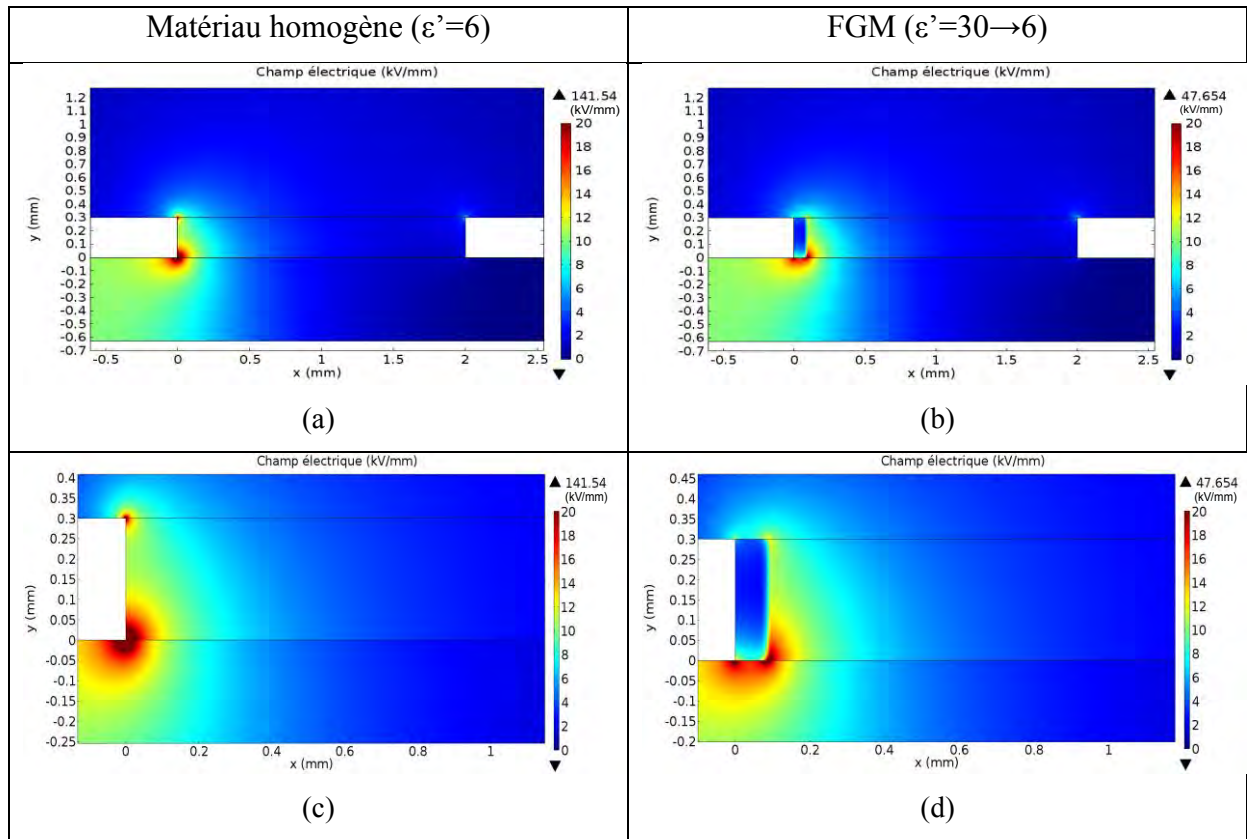


Figure I.27 - Profils de permittivité en fonction de la distance du point triple sur les premiers 120 μm pour un matériau à permittivité constante et un FGM à gradient de permittivité

Nous pouvons remarquer la diminution du renforcement de champ électrique au point triple dans le cas du FGM à gradient de permittivité par rapport au matériau à permittivité constante (Tableau I.1). Cela provient vraisemblablement d'une meilleure répartition localisée des équipotentielles au niveau de la couche de plus forte permittivité.

Tableau I.1 - Répartition du champ électrique (en kV/mm) entre les métallisations pour (a) un matériau à permittivité constante ($\epsilon'=6$) et (b) un FGM à gradient de permittivité. Zooms dans la région à 120 μm à partir du point triple (c et d)



Pour quantifier le profil de renforcement de champ électrique dans l'espace inter-électrodes, nous avons extrait les valeurs de champ situées sur la ligne de coupe à l'interface entre la céramique et le matériau d'encapsulation dans l'espace inter-électrode (Figure I.28). Nous pouvons remarquer la plus forte diminution du champ électrique pour le FGM à travers l'apparition de deux pics de champ d'intensité moins élevée.

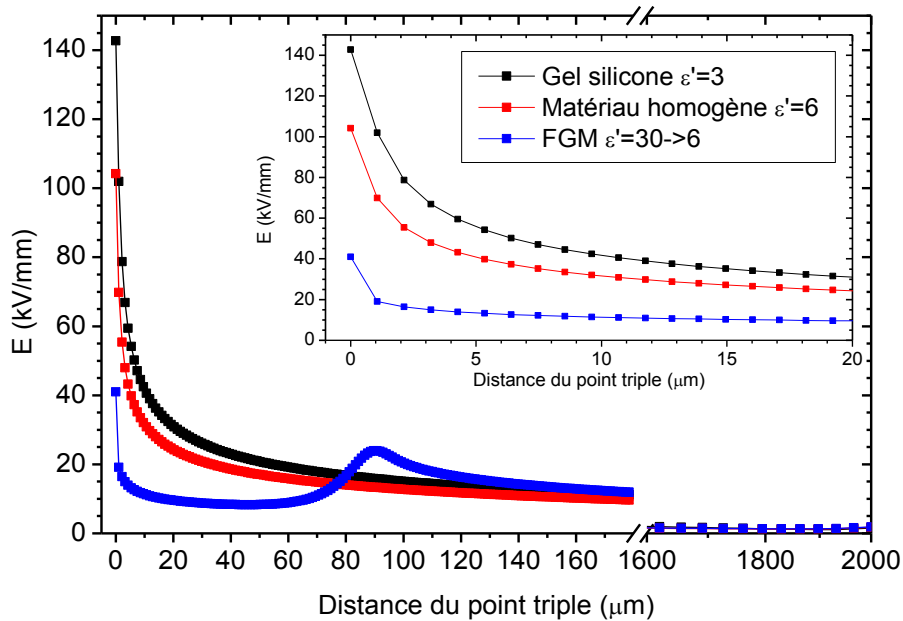


Figure 1.28 - Champ électrique simulé en fonction de la distance au point triple et du profil de permittivité du matériau d'encapsulation

La simulation montre donc tout l'intérêt d'une structuration des matériaux d'encapsulation sous la forme de FGM à gradient de permittivité dans la zone du point triple. Nous avons montré que les FGM appliqués entre deux pistes apportaient une diminution du pic de champ électrique par rapport à des matériaux isolants à permittivité constante légèrement plus élevée. Nous allons présenter dans les chapitres suivants comment il est possible de mettre en œuvre de tels matériaux et nous illustrerons leur potentiel applicatif dans un exemple simple : l'isolation de substrats DBC utilisés dans les modules de puissance.

1.6 Conclusion

Pour résumer, la tendance actuelle d'une plus grande intégration des équipements d'électronique de puissance conduit à une augmentation des contraintes électriques et thermiques sur les matériaux isolants. La rupture diélectrique de l'encapsulation est une des principales causes de défaillance des systèmes de conversion d'énergie. Habituellement, les solutions pour isoler les modules de puissance sont d'utiliser des gels silicones. Cependant ces derniers, soumis à des contraintes de champ électrique de plus en plus élevées, sont exposés à un vieillissement électrique prématuré. Des solutions de renforcement des matériaux ou de gradation de potentiel ont été développées ces dernières années afin de permettre de gérer ces contraintes. Parmi ces solutions, le développement de matériaux FGM à gradient de

permittivité semble la voie la plus efficace bien qu'elle semble difficile à transférer aux modules de puissance avec les procédés actuels.

Un nouveau procédé d'élaboration de FGM à gradient de permittivité, compatible avec l'isolation des modules de puissance, a été imaginé durant cette thèse. Il repose sur l'utilisation d'une force électrophorétique (application d'un champ DC) afin de déplacer des particules à forte permittivité dans une résine polymère avant (ou durant) sa réticulation. Des premières simulations par éléments finis ont montré qu'une telle structuration de l'encapsulation devrait permettre une meilleure répartition des contraintes de champ électrique dans les modules de puissance afin de garantir une plus grande fiabilité et une plus grande robustesse du système.

Dans la suite du manuscrit, nous proposons d'étudier comment structurer localement une matrice polymère (époxy) chargées en particules céramiques de forte permittivité (SrTiO_3 et BaTiO_3) par électrophorèse. Le but est de structurer le matériau afin de diminuer le pic de champ électrique dans la zone de renforcement de champ par une concentration locale de particules ou un gradient de concentration (Figure I.29). Cette nouvelle approche devrait avoir le double avantage d'atténuer l'intensification de champ uniquement à l'endroit où cela est nécessaire et de garder les autres régions de matériau non affectée où les propriétés de volume de l'isolant doivent rester intactes.



Figure I.29 - Matériaux fonctionnalisés par champ électrique composé d'une résine et de particules : (a) accumulation totale ou (b) gradient de concentration

Finalement, cette nouvelle technique ne se limite pas seulement au domaine de l'électronique de puissance mais présente un intérêt général pour toute technique de protection électrique devant faire face à une problématique proche ou similaire.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les phénomènes électrocinétiques induits par un champ électrique dans un liquide chargé en particules, en particulier l'électrophorèse, et les techniques de mise en œuvre des matériaux composites FGM.

I.7 Références

[Augé 2013] AUGÉ, Jean-Louis, LESAIN, Olivier, et THI, AT Vu. Optical measurement of partial discharges under impulse voltage on ceramic substrates embedded in silicone oil. In : *2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. IEEE, 2013. p. 1294-1297.

[Bazilian 2013] BAZILIAN, Morgan, MILLER, Mackay, DETCHON, Reid, *et al.* Accelerating the global transformation to 21st century power systems. *The Electricity Journal*, 2013, vol. 26, no 6, p. 39-51.

[Belijar 2015] BELIJAR, Guillaume, DIAHAM, Sombel, VALDEZ-NAVA, Zarel, *et al.* Online optical and dielectric monitoring of anisotropic epoxy/BaTiO₃ composite formation tailored by dielectrophoresis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, vol. 49, no 4, p. 045501.

[Bikiaris 2010] BIKIARIS, Dimitrios. Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Materials*, 2010, vol. 3, no 4, p. 2884-2946.

[Boccaccini 2002] BOCCACCINI, Aldo R. et ZHITOMIRSKY, Igor. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, vol. 6, no 3, p. 251-260.

[Boccaccini 2006] BOCCACCINI, Aldo R., CHO, Johann, ROETHER, Judith A., *et al.* Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon*, 2006, vol. 44, no 15, p. 3149-3160.

[Castellanos 2003] CASTELLANOS, Antonio, RAMOS, Antonio, GONZALEZ, Antonio, *et al.* Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystems: scaling laws. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, vol. 36, no 20, p. 2584.

[Chasserio 2009] CHASSERIO, Nadège, GUILLEMET-FRITSCH, Sophie, LEBEY, Thierry, *et al.* Ceramic substrates for high-temperature electronic integration. *Journal of Electronic Materials*, 2009, vol. 38, no 1, p. 164-174.

[Choi 1999] CHOI, Hyung Do, SHIM, Hwan Woo, CHO, Kwang Yun, *et al.* Electromagnetic and electromagnetic wave-absorbing properties of the SrTiO₃-Epoxy composite. *Journal of applied polymer science*, 1999, vol. 72, no 1, p. 75-83.

[Christmann 2016] CHRISTMANN, Andre et LEVETT, David. Design considerations for next generation traction drive IGBT based power modules. In : *2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*. IEEE, 2016. p. 1-5.

[Comsol] www.comsol.fr - Logiciel COMSOL MULTIPHYSICS

[Corni 2008] CORNI, Ilaria, RYAN, Mary P., et BOCCACCINI, Aldo R. Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, no 7, p. 1353-1367.

[Danikas 2009] DANIKAS, Michael G. et TANAKA, Toshikatsu. Nanocomposites-a review of electrical treeing and breakdown. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2009, vol. 25, no 4, p. 19-25.

[Diaham 2015] DIAHAM, S., SAYSOUK, F., LOCATELLI, M. L., *et al.* Huge nanodielectric effects in polyimide/boron nitride nanocomposites revealed by the nanofiller size. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, vol. 48, no 38, p. 385301.

[Do 2008] DO, Minh Tuan. *Propriétés diélectriques des gels isolants: application aux composants d'électronique de puissance*. 2008. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

[Donzel 2004] DONZEL, L., CHRISTEN, T., KESSLER, R., *et al.* Silicone composites for HV applications based on microvaristors. In : *Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on*. IEEE, 2004. p. 403-406.

[Donzel 2012] DONZEL, L. et SCHUDERER, J. Nonlinear resistive electric field control for power electronic modules. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, vol. 19, no 3, p. 955-959.

[Duchesne 2007] DUCHESNE, Cyrille, LEBEY, Thierry, MERMET-GUYENNET, Michel, *et al.* Contribution to the stress grading in integrated power modules. In : *2007 European Conference on Power Electronics and Applications*. 2007.

[Duchesne 2009] DUCHESNE, Cyrille. *Contribution à l'étude de la gradation de potentiel dans les modules de puissance haute tension*. 2009. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

[ECPE 2007] European Center for Power Electronics (ECPE), Position paper on energy efficiency – the Role of power electronics. Nuremberg, Mars 2007.

[Fabian 2005] FABIAN, J.-H., HARTMANN, S., et HAMIDI, A. Analysis of insulation failure modes in high power IGBT modules. In : *Fourtieth IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2005 Industry Applications Conference, 2005*. IEEE, 2005. p. 799-805.

[Fabre 2016] FABRE, Joseph et LADOUX, Philippe. Design of a high-power Multilevel Chopper with 1700 V/300 a SiC MOSFET half-bridge modules. In : *2016 International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion (SPEEDAM)*. IEEE, 2016. p. 163-169.

[Ferrari 1997] FERRARI, B. et MORENO, R. Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, vol. 17, no 4, p. 549-556.

[Ferrari 1998] FERRARI, B., SANCHEZ-HERENCIA, A. J., et MORENO, R. Aqueous electrophoretic deposition of Al₂O₃/ZrO₂ layered ceramics. *Materials Letters*, 1998, vol. 35, no 5, p. 370-374.

[Frey 2003] FREY, D., SCHANEN, J. L., AUGÉ, J. L., *et al.* Electric field investigation in high voltage power modules using finite element simulations and partial discharge measurements. In : *Industry Applications Conference, 2003. 38th IAS Annual Meeting. Conference Record of the*. IEEE, 2003. p. 1000-1005.

[Fuse 2009] FUSE, N., TANAKA, T., et OHKI, Yoshimichi. Evaluation of dielectric properties in polypropylene/clay nanocomposites. In : *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2009. CEIDP'09. IEEE Conference on*. IEEE, 2009. p. 507-510.

[Greuter 2004] GREUTER, Felix, SIEGRIST, M., KLUGE-WEISS, P., *et al.* Microvaristors: Functional fillers for novel electroceramic composites. *Journal of electroceramics*, 2004, vol. 13, no 1-3, p. 739-744.

[Hanemann 2010] HANEMANN, Thomas et SZABÓ, Dorothée Vinga. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*, 2010, vol. 3, no 6, p. 3468-3517.

[Hayakawa 2012] HAYAKAWA, N., SHIMOMURA, J., NAKANO, T., *et al.* Fabrication technique of permittivity graded materials (FGM) for disk-type solid insulator. In : *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2012 Annual Report Conference on*. IEEE, 2012. p. 32-35.

[Hervé-Bazin 2007] HERVÉ-BAZIN, Benoît. *Les nanoparticules: Un enjeu majeur pour la santé au travail?*. L'Editeur: EDP Sciences, 2007.

[Hourdequin 2016] HOURDEQUION, Helene, LAUDEBAT, Lionel, LOCATELLI, Marie-Laure, *et al.* Contribution à la conception de structures de packaging pour les modules de puissance très haute tension : contraintes sur les isolants. In : *Symposium de Genie Electrique*, 2016.

[Huang 1991] HUANG, Y. et PETHIG, R. Electrode design for negative dielectrophoresis. *Measurement Science and Technology*, 1991, vol. 2, no 12, p. 1142.

[Imai 2006] IMAI, Takahiro, SAWA, Fumio, NAKANO, Toshiyuki, *et al.* Effects of nano- and micro-filler mixture on electrical insulation properties of epoxy based composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2006, vol. 13, no 2, p. 319-326.

[Ishibe 2014] ISHIBE, Shinji, MORI, Masafumi, KOZAKO, Masahiro, *et al.* A New concept varistor with epoxy/microvaristor composite. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 2014, vol. 29, no 2, p. 677-682.

[Jiang 2016] JIANG, Nan, CHEN, Minyou, XU, Shengyou, *et al.* Lifetime evaluation of solder layer in an IGBT module under different temperature levels. In : *2016 IEEE 8th International Power Electronics and Motion Control Conference (IPEMC-ECCE Asia)*. IEEE, 2016. p. 3137-3141.

[Jones 2003] JONES, Thomas B. Basic theory of dielectrophoresis and electrorotation. *IEEE Engineering in medicine and Biology Magazine*, 2003, vol. 22, no 6, p. 33-42.

[Komesu 2016] KOMESU, Daigo, MORI, Masafumi, ISHIBE, Shinji, *et al.* Simulation on the microvaristor chain formation in liquid epoxy under electric field. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, vol. 23, no 1, p. 216-221.

[Kozako 2004] KOZAKO, Masahiro, FUSE, Norikazu, OHKI, Yoshimichi, *et al.* Surface degradation of polyamide nanocomposites caused by partial discharges using IEC (b) electrodes. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2004, vol. 11, no 5, p. 833-839.

[Kozako 2012a] KOZAKO, Masahiro, VALDEZ-NAVA, Zarel, DIAHAM, Sombel, *et al.* Fundamental investigation of dielectric phenomena in epoxy composites during curing process under a uniform electric field. In : *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2012 Annual Report Conference on*. IEEE, 2012. p. 574-550.

[Kozako 2012b] KOZAKO, Masahiro, HIKITA, Masayuki, VALDEZ-NAVA, Zarel, *et al.* Behavior Observation of Alumina Particles in an Epoxy Resin during Cure Process under a Uniform Electric Field, IEJ conference, sept 2012

[Lebey 2004] LEBEY, Th, DINCULESCU, S., et MALEC, D. Partial discharges testing of power modules. In : *Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on*. IEEE, 2004. p. 896-899.

[Lebey 2005] LEBEY, Thierry. Les décharges partielles dans le diagnostic des systèmes électriques. *J3eA*, 2005, vol. 4, no HORS SÉRIE 4, p. 003.

[Lebey 2006] LEBEY, Th, MALEC, D., DINCULESCU, S., *et al.* Partial discharges phenomenon in high voltage power modules. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2006, vol. 4, no 13, p. 810-819.

[Lee 2007] LEE, Sangyong, HYUN, Jin-Gul, KIM, Hyungsoo, *et al.* A Study on Dielectric Constants of Epoxy/SrTiO₃ Composite for Embedded Capacitor Films (ECFs). *IEEE transactions on advanced packaging*, 2007, vol. 30, no 3, p. 428-433.

[Liu 2009] LIU, Dong et GARIMELLA, Suresh V. Microfluidic pumping based on traveling-wave dielectrophoresis. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2009, vol. 13, no 2, p. 109-133.

[Martin 2005] MARTIN, C. A., SANDLER, J. K. W., WINDLE, A. H., *et al.* Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer*, 2005, vol. 46, no 3, p. 877-886.

[Matsuoka 2015] MATSUOKA, Naoya, KOMESU, Daigo, MORI, Masafumi, *et al.* Electric field grading of gas insulated switchgears with microvaristor composites. In : *2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*. IEEE, 2015. p. 332-335.

[McCrone 2016] MCCRONE, Angus, MOSLENER, Ulf, D'ESTAIS, Françoise, *et al.* Global trends in renewable energy investment 2016. *Frankfurt School UNEP Collaborating Centre for Climate and Sustainable Energy Finance*, 2016.

[Mitic 2001] MITIC, G., LICHT, T., et LEFRANC, G. IGBT module technology with high partial discharge resistance. In : *Industry Applications Conference, 2001. Thirty-Sixth IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2001 IEEE*. IEEE, 2001. p. 1899-1904.

[Mitic 2002] MITIC, Gerhard et LEFRANC, Guy. Localization of electrical-insulation and partial-discharge failures of IGBT modules. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2002, vol. 38, no 1, p. 175-180.

[Nguyen 2009] NGUYEN, M. Q., MALEC, D., MARY, D., *et al.* Investigations on dielectric properties of enameled wires with nanofilled varnish for rotating machines fed by inverters. In : *2009 IEEE Electrical Insulation Conference*. 2009.

[Okubo 2003] OKUBO, H., KURIMOTO, M., SHUMIYA, H., *et al.* Permittivity gradient characteristics of GIS solid spacer. In : *Properties and Applications of Dielectric Materials, 2003. Proceedings of the 7th International Conference on*. IEEE, 2003. p. 23-26.

[Paik 2006] PAIK, Kyung-Wook, HYUN, Jin-Gul, LEE, Sangyong, *et al.* Epoxy/BaTiO₃ (SrTiO₃) composite films and pastes for high dielectric constant and low tolerance embedded capacitors in organic substrates. In : *2006 1st Electronic Systemintegration Technology Conference*. IEEE, 2006. p. 794-801.

[Roy 2005] ROY, M., NELSON, J. K., MACCRONE, R. K., *et al.* Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, vol. 12, no 4, p. 629-643.

[Sarkar 1992] SARKAR, Partho, HAUNG, Xuening, et NICHOLSON, Patrick S. Structural ceramic microlaminates by electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, no 10, p. 2907-2909.

[Sarkar 1993] SARKAR, Partho, HUANG, Xuening, et NICHOLSON, Patrick S. Zirconia/alumina functionally graded composites by electrophoretic deposition techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, no 4, p. 1055-1056.

[Tanaka 2005a] TANAKA, Toshikatsu, KOZAKO, Masahiro, FUSE, Norikazu, *et al.* Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, vol. 12, no 4, p. 669-681.

[Tanaka 2005b] TANAKA, Toshikatsu. Dielectric nanocomposites with insulating properties. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, vol. 12, no 5, p. 914-928.

[Teyssedre 2010] TEYSSEDRE, Gilbert. *Polymeres Et Composites Pour l'Electrotechnique*. Ed. Techniques Ingénieur, 2010.

[Waltrich 2016] WALTRICH, U., BAYER, C. F., REGER, M., *et al.* Enhancement of the partial discharge inception voltage of ceramic substrates for power modules by trench coating. In : *2016 International Conference on Electronics Packaging (ICEP)*. IEEE, 2016. p. 536-541.

[Wang 2004] WANG, Yuan-Chung, LEU, Ing-Chi, et HON, Min-Hsiung. Kinetics of electrophoretic deposition for nanocrystalline zinc oxide coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, vol. 87, no 1, p. 84-88.

[Wang 2010] WANG, Ningyan, COTTON, Ian, ROBERTSON, Jeff, *et al.* Partial discharge control in a power electronic module using high permittivity non-linear dielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, vol. 17, no 4, p. 1319-1326.

[Xie 2005] XIE, Xiao-Lin, MAI, Yiu-Wing, et ZHOU, Xing-Ping. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2005, vol. 49, no 4, p. 89-112.

[Zare 2016] ZARE, Yasser. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, vol. 84, p. 158-164.

[Zhe 2011] LI, Zhe, OKAMOTO, Kenji, OHKI, Yoshimichi, *et al.* The role of nano and micro particles on partial discharge and breakdown strength in epoxy composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2011, vol. 18, no 3, p. 675-681.

Chapitre II - Procédé de mise en œuvre des matériaux composites à gradient de permittivité par électrophorèse

Chapitre II - Procédé de mise en œuvre des matériaux composites à gradient de permittivité par électrophorèse

II.1 Introduction

La fiabilité des matériaux d'encapsulation des modules de puissance est essentielle. La solution proposée dans cette thèse est d'utiliser une matrice chargée de particules et de fonctionnaliser ce composite par électrophorèse. Nous avons choisi une matrice à base de résine époxy chargée de particules à forte permittivité. Nous consacrerons la première partie de ce chapitre à la technique d'électrophorèse qui nous permettra de fonctionnaliser ces composites par le champ électrique. Ce chapitre décrira les phénomènes d'électrocinétiques (électrophorèse, couplages électrohydrodynamiques) induits par un champ électrique. Nous exposerons les principales équations relatives à l'électrophorèse. Dans un second temps, nous présenterons les matériaux étudiés : la résine époxyde et les charges inorganiques ajoutées. Certaines méthodes de caractérisation des matériaux et leurs caractéristiques seront exposées. Finalement, les procédés d'élaboration des composites homogènes et à gradient de permittivité seront détaillés.

II.2 Phénomènes d'électrocinétiques induits par un champ électrique

Ce paragraphe est consacré aux phénomènes d'électrocinétique induits par un champ électrique. En effet, un champ AC (ou DC) peut mettre en mouvement des particules dans un fluide. Les principaux phénomènes d'électrocinétiques pouvant apparaître sont l'électrophorèse, la diélectrophorèse, l'électro-osmose et les phénomènes d'électrohydrodynamique (EHD) [Salomon 2011]. Dans ce qui suit, nous nous concentrons sur le principe de l'électrophorèse et de l'EHD.

II.2.1 Electrophorèse

L'utilisation de champs électriques permet la manipulation des particules dans un milieu liquide (résine époxy, électrolyte...). L'électrophorèse est un phénomène permettant de déplacer des particules chargées [Anné 2009, Neirinck 2009] dans un milieu liquide isolant sous l'action d'un champ électrique. Les particules sont translatées dans la direction de l'électrode de signe opposée à la charge autour des particules. Ce phénomène est bien connu

depuis sa découverte au début des années 1800 par le russe Reuss [Velev 2009]. L'électrophorèse est notamment utilisée en biologie, en biochimie, en sciences des matériaux, en sciences pharmaceutiques, en biotechnologie et en chimie [Boccaccini 2010]. Les particules (ou charges) se déplacent vers l'électrode de signe opposée en s'y accumulant ainsi. La vitesse de déplacement v dépend de la mobilité électrophorétique μ et du champ électrique appliqué \vec{E} (équations II.1 et II.2). On suppose (ci-dessous) que les particules sont sphériques, qu'elles n'interagissent pas entre elles et qu'elles sont considérées comme isolées. La Figure II.1 décrit le principe de l'électrophorèse sous l'application d'un champ électrique.

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (\text{II.1})$$

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (\text{II.2})$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r est la permittivité relative, ζ est le potentiel zêta, η est la viscosité

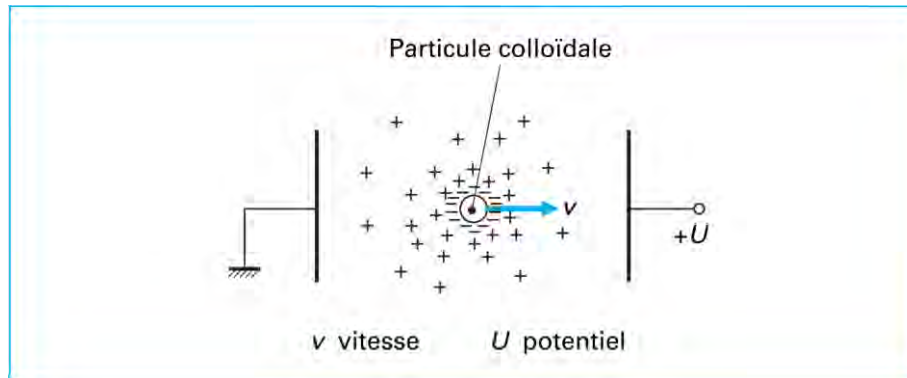


Figure II.1 - Principe de l'électrophorèse [Tobazéon 2006]

Les principales forces impliquées pendant les expériences d'électrophorèse sont listées ci-dessous. L'électrophorèse s'applique en champ DC ou AC à basse fréquence [Gardeshzadeh 2008] et sa force correspondant à la force de Coulomb \vec{F}_{EL} est donnée par l'équation II.3 :

$$\vec{F}_{EL} = q \vec{E} \quad (\text{II.3})$$

où q est la charge, et \vec{E} le champ électrique.

La résine liquide applique une force de trainée \vec{F}_η sur la particule de sens opposée à la force d'électrophorèse (équation II.4). Cette force agit donc dans le sens inverse à la vitesse de la particule.

$$\vec{F}_\eta = -f\vec{v} \quad (\text{II.4})$$

où f est le coefficient de frottement, $f = -6\pi\eta r$, η est la viscosité de la résine et r le rayon de la particule.

En première approximation, les particules dans le milieu sont soumises à l'action de trois forces : la force de Coulomb \vec{F}_{EL} (force d'électrophorèse), la force de trainée \vec{F}_η et la force de gravité \vec{P} . L'équation du mouvement d'une particule est donnée par la seconde loi de Newton par :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_{EL} + \vec{F}_\eta + \vec{P} \quad (\text{II.5})$$

où m est la masse d'une particule, et v la vitesse d'une particule.

Nous pouvons remarquer à partir de cette équation (II.5) que plusieurs tailles de poudres dans un milieu liquide conduisent à différentes vitesses de particules dans la résine. Cela peut être intéressant si l'on souhaite déplacer des particules dans une structure avec des cinétiques différentes pour élaborer un matériau à gradient de tailles de particules.

Deux situations sont observées pendant les expériences d'électrophorèse. Dans le premier cas, les particules se dirigent rapidement en direction de l'électrode haute tension. Les particules ne sédimentent pas, la force de gravité est donc négligeable. Dans le second cas, la durée du déplacement des particules est longue, la sédimentation n'est plus négligeable.

Nous avons négligé la force de gravité parce que l'objectif est d'obtenir un dépôt homogène, sans (ou très peu) l'effet de la sédimentation. L'équation (II.5) est résolue en négligeant la force de gravité :

$$m \frac{dv}{dt} = F_{EL} + F_\eta \quad (\text{II.6})$$

$$m \frac{dv}{dt} = qE - 6\pi\eta r v \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{6\pi\eta r}{m} v = \frac{qE}{m} \quad (\text{II.8})$$

La constante de temps est donnée par :

$$\tau = \frac{m}{6\pi\eta r} \quad (\text{II.9})$$

L'équation du mouvement est donnée par :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = \frac{qE}{m} \quad (\text{II.10})$$

Dans notre cas, la vitesse initiale des particules est nulle. L'évolution de la vitesse est donnée par l'équation classique d'une équation différentielle du premier ordre :

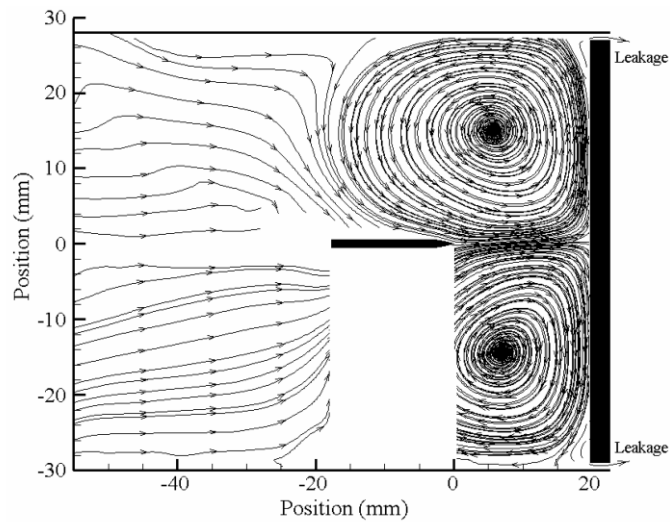
$$v(t) = \frac{qE}{6\pi\eta r} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \text{ ou } v(t) = \frac{F_{EL}}{6\pi\eta r} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{II.11})$$

Les particules chargées soumises au champ électrique sont attirées vers l'électrode haute tension. La force d'électrophorèse peut augmenter avec le temps d'application du champ électrique à travers l'injection de charges. Le champ électrique appliqué lors de l'électrophorèse est un paramètre important pour accroître la vitesse de formation d'un gradient ou d'un dépôt de particules. D'autres caractéristiques importantes sont à prendre en compte afin de prédire le profil d'un FGM, comme la quantité de charge présente au départ et/ou injectée, la mobilité électrophorétique, la variation de la conductivité électrique et la modification de la viscosité de la résine. Le modèle présenté est donc très simplifié pour décrire le comportement de particules dans un liquide.

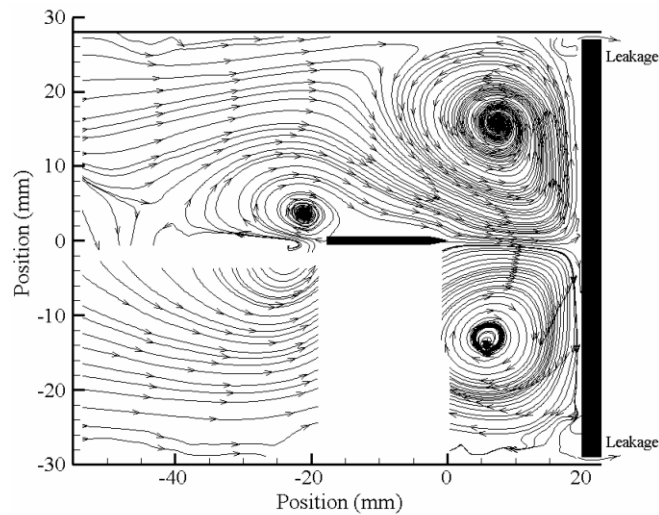
II.2.2 Electrohydrodynamique

Les premières observations du phénomène d'électrohydrodynamique (EHD) ont été accomplies par Benjamin Franklin [Franklin 1769] et Michael Faraday [Faraday 2016]. L'application d'un champ électrique sur un liquide diélectrique provoque des forces électrohydrodynamiques (EHD) [Daaboul 2009, Green 1998]. L'EHD est un phénomène qui implique un mouvement de fluide, sous l'action d'un champ électrique. Le fluide peut entraîner le mouvement des particules grâce à la force de traînée. L'EHD est utilisé dans plusieurs domaines applicatifs comme en médecine ou en biologie [Castellanos 2003]. Par ailleurs, en 1998 Green *et al.* [Green 1998] ont observé la séparation de deux types de particules sur des microélectrodes en forme de créneau, en utilisant la diélectrophorèse et les forces de l'EHD. Les couplages électrohydrodynamiques [Castellanos 2003] sont caractérisés par plusieurs phénomènes physiques qui interagissent sous l'application du champ électrique. Ce dernier engendre plusieurs forces comme la force d'électrophorèse et la force de diélectrophorèse. L'EHD implique également des interactions entre les particules chargées sous l'application du champ. Le champ électrique peut aussi induire de l'effet Joule et produire des mouvements de convection du fluide.

Pendant l'application d'un champ électrique, il est possible qu'un phénomène d'injection se produise spécialement dans une géométrie pointe-plan [Daaboul 2009]. Daaboul *et al.* [Daaboul 2009] ont montré que l'application d'un champ électrique à un milieu chargé en particules dans une configuration pointe-plan donne lieu à de l'injection de charges négatives ou positives au niveau de la pointe. En conséquence, les particules peuvent se charger par injection positive ou négative. Dans cette configuration pointe - plan, le fluide tourbillonne sous l'action de l'injection de charges négatives (Figure II.2.a.) ou de charges positives (Figure II.2.b).



(a)



(b)

Figure II.2 - Tourbillons dans le liquide isolant entre une pointe et un plan : (a) injection négative sous - 40 kV sur la pointe, (b) injection positive sous 40 kV sur la pointe [Daaboul 2009]

Dans notre étude, sous l'effet d'un champ électrique, la résine époxy chargée en particules implique un couplage électrohydrodynamique qui exerce des forces dans le milieu (résine et/ou particules). Au cours de l'application du champ DC sur la résine chargée, des tourbillons (ou vortex) sont observés au microscope optique (Figure II.3). Les images de la Figure II.4 montrent que le mouvement des particules est sous forme de vortex (ici dans le cas de pulses de tensions). Cela confirme la présence d'un phénomène EHD lors de nos essais.

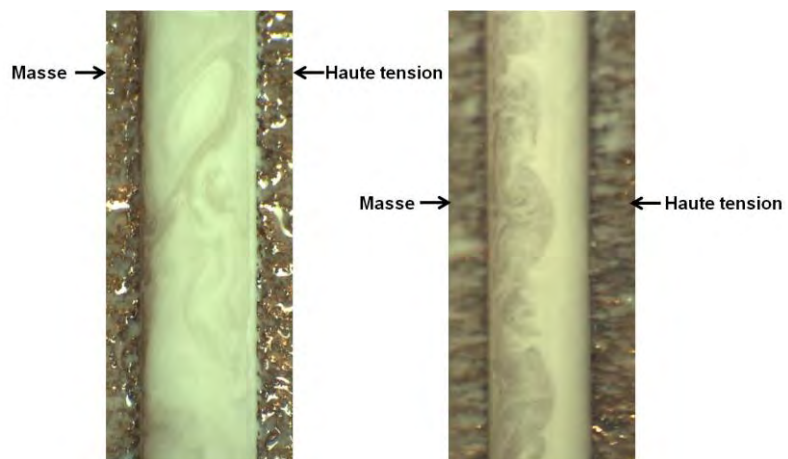


Figure II.3 - Création de tourbillons entre les électrodes lors des essais d'électrophorèse en configuration plan-plan

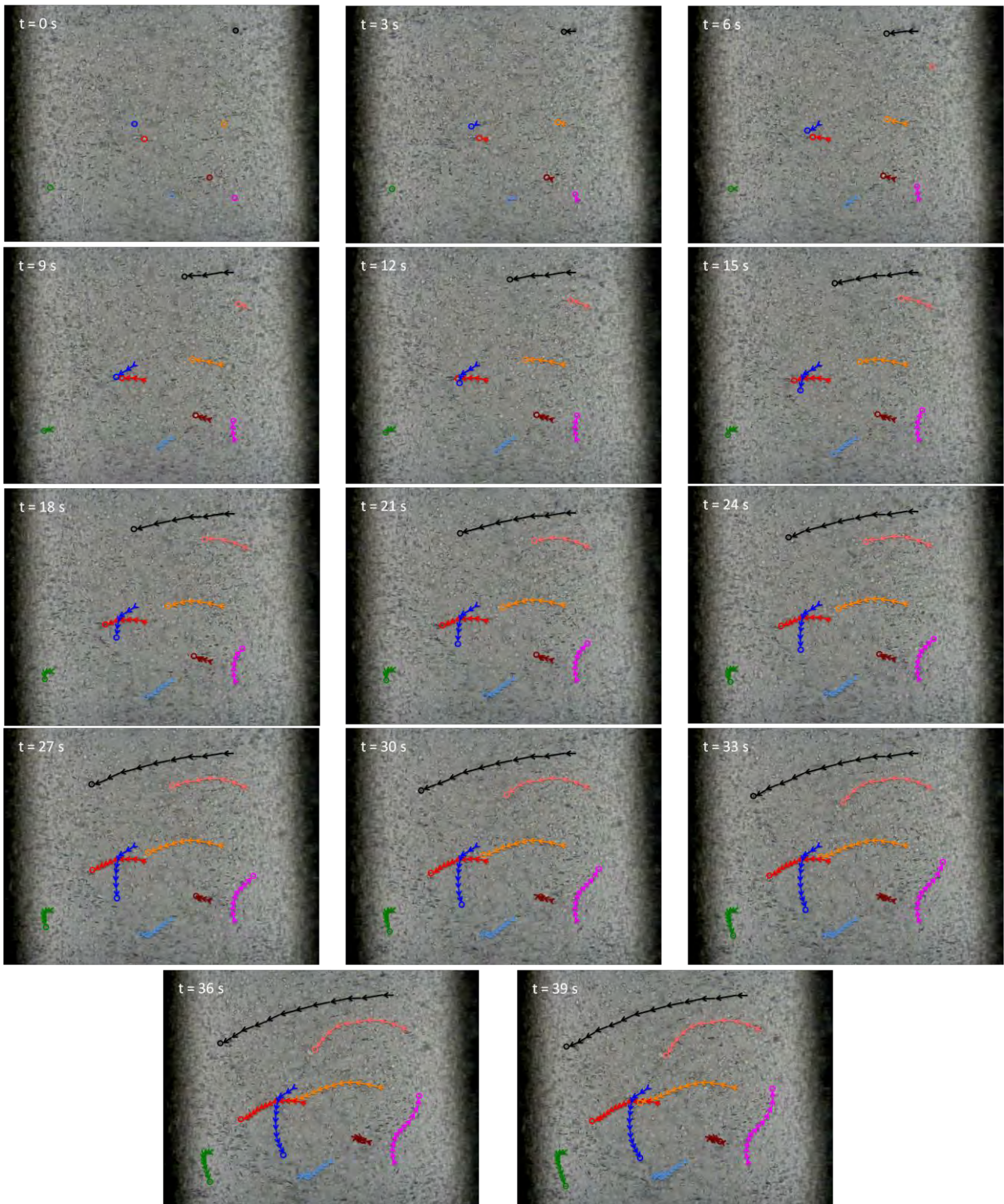


Figure II.4 - Images de l'évolution de particules dans une résine toutes les 3 secondes

Nous avons montré le principe de l'électrophorèse et de l'électrohydrodynamique. Un champ électrique AC ou DC induit des mouvements sur le fluide ou peut charger les particules dans le liquide isolant. Différentes forces peuvent agir sur le fluide chargé en particules pour mettre en mouvement le fluide et/ou les particules ou les deux.

II.3 Présentation et caractérisation des matériaux

Nous avons utilisé trois résines époxy et trois types de particules inorganiques dans cette thèse pour élaborer les différents matériaux composites. Nous présentons, dans cette partie, la matrice, puis les caractéristiques granulométriques et morphologiques des charges inorganiques. Nous indiquerons les mesures des masses volumiques des matériaux, réalisées par pycnométrie à hélium.

II.3.1 Matrice : résine époxy

La matrice est une résine époxyde thermodurcissable de type DGEBA commercialisée par Polytec [Polytec 2016]. Elle est formée par la réaction de deux monomères, l'épichlorhydrine et le bisphénol F. L'épichlorhydrine réagit avec les groupes hydroxyles (Figure II.5, cas de la résine DGEBA) pour produire le polymère (résine étudiée DGEBF sur la Figure II.6) avec deux groupes époxydiques situés aux extrémités de la chaîne [Caillol 2011].

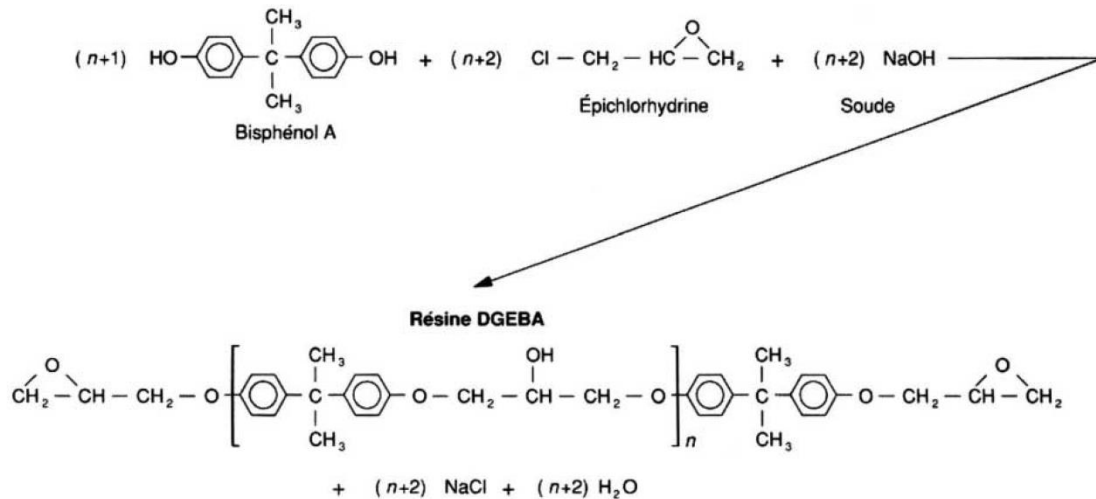


Figure II.5 - Synthèse des résines à base de bisphénol A [Bardonnnet 1992]

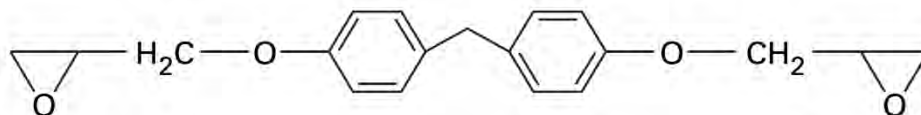


Figure II.6 - Structure chimique de la résine époxy (DGEBF) [Caillol 2011]

Le mécanisme de la réaction de réticulation en présence d'une amine (durcisseur) est donné sur la Figure II.7.

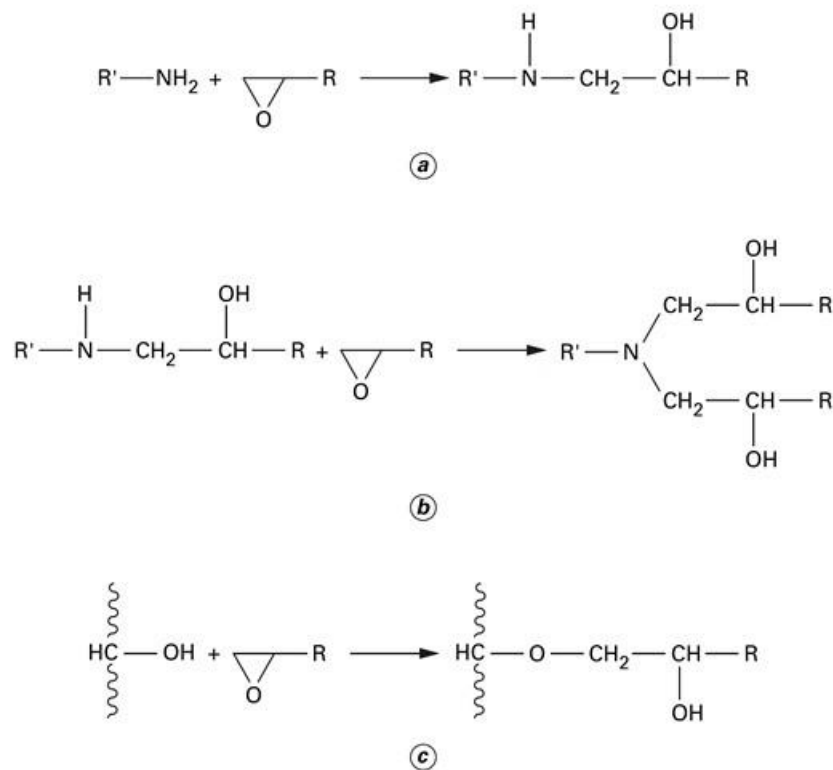


Figure II.7 - Mécanisme de réticulation de la résine époxy en présence d'une amine (durcisseur) [Caillol 2011]

La résine époxy utilisée pour l'élaboration des matériaux homogènes, possède une faible viscosité de 1000 mPa.s, afin de faciliter sa mise en œuvre mais les résines utilisées pour fabriquer des FGM sont plus visqueuses afin de diminuer la sédimentation. La formulation impose d'effectuer un mélange dans les proportions suivantes : 10 g d'époxy (Part A), 1 g de durcisseur (Part B). Le Tableau II.1 montre les viscosités des trois résines utilisées.

Tableau II.1 - Viscosité des résines époxy

Résine	Viscosité à 23°C (mPa.s)	Nom commercial	Matériaux fabriqués
Epoxy n°1	1000	Polytec EP 630-LV	Matériaux homogènes
Epoxy n°2	3000	Polytec EP 630	Matériaux à gradient
Epoxy n°3	6000	Polytec EP 653	Matériaux à gradient

II.3.2 Présentation des particules inorganiques : titanate de strontium (SrTiO₃) et titanate de baryum (BaTiO₃)

Différentes études sur les composites époxy/BaTiO₃ [Cho 2001, Ramajo 2005, Huang 2014, Saidina 2014, Yang 2015] et relativement peu sur les composites époxy/SrTiO₃ ont montré l'augmentation de la permittivité avec l'augmentation du taux de chargement (de 0 à 50 vol.%). La permittivité de la céramique SrTiO₃ (environ 200-300) est dix fois inférieure à celle du BaTiO₃. L'intérêt principal du SrTiO₃ à l'état de céramique massive est son champ de rupture sept fois plus grand (35 kV/mm) que celui du BaTiO₃.

Pour les applications en température, le BaTiO₃ présente une température de Curie T_c de 120 °C. L'ion titane n'est pas au centre de la maille en dessous de T_c . Au-dessus de T_c l'ion titane n'est plus décalé du centre de la maille. Pour une température supérieure à 120 °C, la variation des paramètres de mailles correspond à la transition structurale du système tétragonal (quadratique) vers le système cubique [Last 1957]. Le SrTiO₃ ne produit pas de transition de structure dans une plus large gamme de température. Sa température de Curie est proche des 30 K (-243 °C) [Neville 1972]. Il présente donc un plus grand intérêt par rapport au BaTiO₃ car cela lui confère une meilleure stabilité de propriétés diélectriques pour les applications en électronique de puissance (dans la gamme de -60 °C à 250 °C). Par conséquent, les charges de SrTiO₃ apparaissent intéressantes pour développer le nouveau matériau à gradient de propriétés. Cependant, une étude comparative des deux types de matériaux sera réalisée.

II.3.3 Caractérisation granulométrique et morphologique des particules inorganiques

Plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer la taille, la distribution de taille et la morphologie des particules : la mesure de la surface spécifique et la microscopie électronique à balayage. Le but est de vérifier la taille indiquée par le fournisseur pour travailler avec des particules de taille contrôlée. En effet, les mesures obtenues sont très différentes d'un fabricant à l'autre.

Les lots des particules de SrTiO₃ et BaTiO₃ commercialisés par Sigma-Aldrich [Sigma-Aldrich 2016] et de SrTiO₃ par Goodfellow [Goodfellow 2016] sont indiqués ci-dessous :

- SrTiO₃ Sigma-Aldrich : Lot # MKBF3351V (référence : 396141-100G)
- SrTiO₃ Sigma-Aldrich : Lot # MKBF3351V (référence : 396141-500G)
- BaTiO₃ Sigma-Aldrich : Lot # MKBF2611V (référence : 208108-500G)
- SrTiO₃ Goodfellow : référence de l'article SR506010/3

II.3.3.1 Surface spécifique (BET)

La surface spécifique des poudres et la présence de porosité ont été mesurées par la technique du BET : analyse 1 point (Brunauer Emmett Teller) de marque Micromeritics Flow Sorb II 2300. Le gaz est composé de 30 % d'azote et de 70 % d'hélium. Le modèle du B.E.T. repose sur l'adsorption du gaz sur la surface des particules pour former d'abord une monocouche, puis des multicouches [Micromeritics 2016]. L'aire couverte par une monocouche permet, à partir des mesures de volumes de gaz, de calculer la surface spécifique.

La préparation des échantillons consiste à effectuer un dégazage des grains (Tableau II.2). Le chauffage permet aux molécules d'eau de se détacher de la surface des poudres. La quantité de gaz adsorbée par les poudres suppose que l'adsorption d'une monocouche couvre la surface des poudres. La température de chauffe est importante en cas de changement de maille. En effet, on observe dans le BaTiO₃ une température de Curie T_c d'environ 120 °C. La maille quadratique est conservée pendant le dégazage à une température inférieure à 120 °C.

Tableau II.2 - Température et temps de dégazage des poudres

SrTiO ₃ micrométriques	BaTiO ₃ micrométriques
Dégazage : 90 °C (3 h) - 250 °C (1 h)	Dégazage : 110 °C (4 h)

Le Tableau II.3 indique les surfaces spécifiques des poudres. Les particules présentent de faibles surfaces spécifiques. On obtient pour un dégazage incomplet des poudres de SrTiO₃, c'est-à-dire à 110 °C pendant 4 h, une valeur de surface spécifique significativement supérieure aux poudres dégazées à 250 °C pendant 1 h.

Tableau II.3 - Surface spécifique des particules

	Surface BET (m ² /g)
SrTiO ₃ micrométriques dégazage complet	1,83
SrTiO ₃ micrométriques dégazage incomplet	2,17
BaTiO ₃ micrométriques	2,17
SrTiO ₃ nanométriques	2,63

II.3.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La taille des particules micrométriques et nanométriques et leur distribution ont été évaluées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les particules de SrTiO₃ et BaTiO₃, présentées sur les Figures II.8 et II.9, présentent une forme polyédrique. Les particules micrométriques présentent des tailles moyennes de 0,85 μm pour SrTiO₃ et de 0,66 μm pour BaTiO₃. La Figure II.10 présente les distributions de taille des particules micrométriques. On peut remarquer que celle-ci est plus large pour SrTiO₃ que pour BaTiO₃. Pour les poudres nanométriques de SrTiO₃, la distribution de taille (Figure II.11) présente un maximum entre 300 nm et 400 nm et la taille moyenne est de 390 nm.

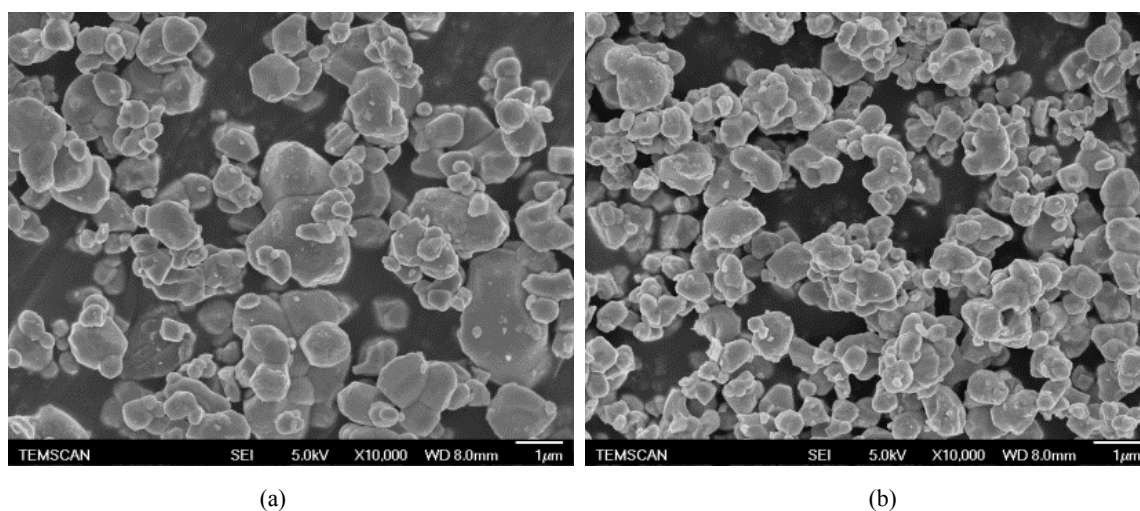


Figure II.8 - Images MEB des particules micrométriques de (a) SrTiO₃ et (b) de BaTiO₃

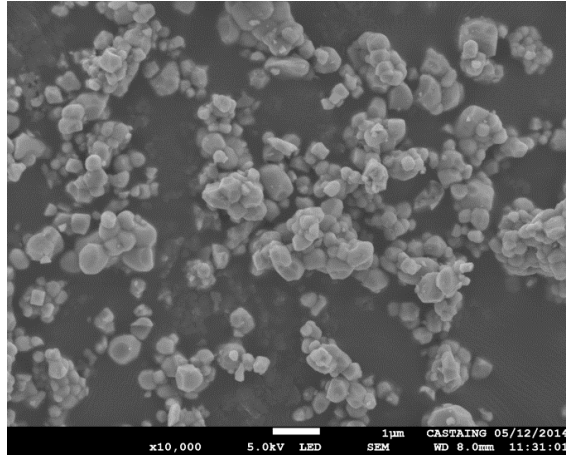


Figure II.9 - Images MEB des particules nanométriques de SrTiO₃

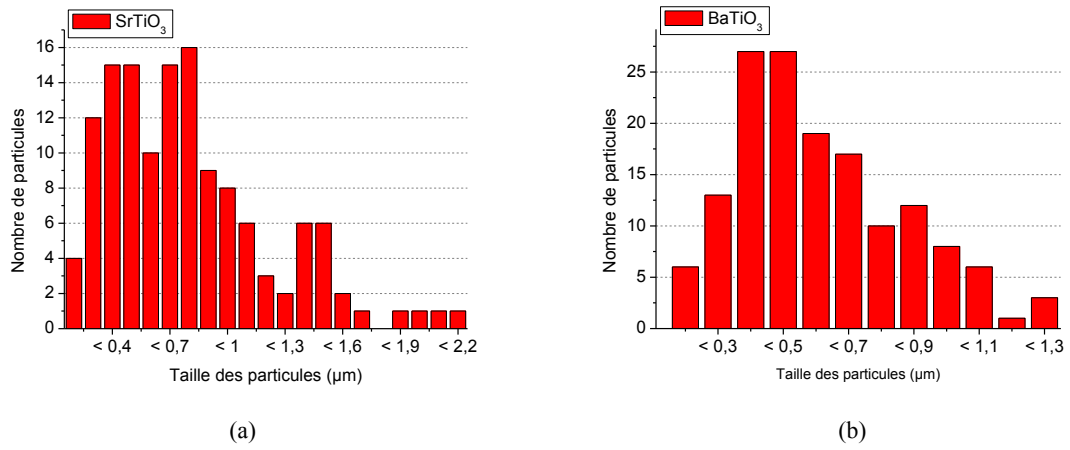


Figure II.10 - Distribution des tailles des particules micrométriques de (a) SrTiO₃ et (b) de BaTiO₃

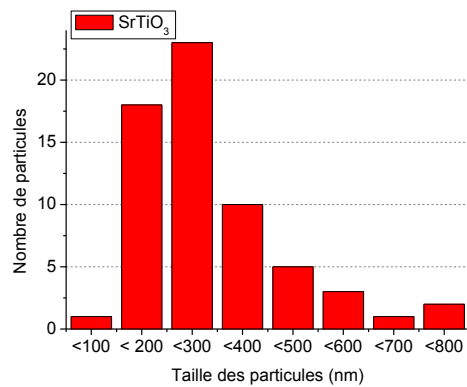


Figure II.11 - Distribution des tailles des particules nanométriques de SrTiO₃

II.3.3.3 Comparaison des tailles de particules mesurées par BET et MEB

Les deux résultats BET et MEB permettent d'avoir connaissance de la porosité des particules. Si le diamètre mesuré au MEB est supérieur au diamètre BET, alors la particule est poreuse. Pour cela, on utilise la surface spécifique afin de déterminer le diamètre BET des particules. On suppose que les poudres sont sphériques et sans porosité, le diamètre B.E.T. est calculé via la surface spécifique S_{BET} et la masse volumique ρ (g/m^3) des particules à partir de l'équation suivante :

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho S_{BET}} \quad (\text{II.12})$$

Les résultats des diamètres BET et MEB sont donnés dans le Tableau II.4. Le diamètre BET des poudres micrométriques est inférieur au diamètre MEB, les poudres possèdent donc une porosité ouverte.

Tableau II.4 - Diamètres BET et MEB des particules

	Diamètre BET (μm)	Diamètre MEB (μm)
SrTiO ₃ micrométriques	0,642	0,85
BaTiO ₃ micrométriques	0,462	0,66
SrTiO ₃ nanométriques	0,446	0,39

II.3.4 Masse volumique

Les masses volumiques des particules (SrTiO₃, BaTiO₃) et de l'époxy réticulée ont été mesurées au CIRIMAT avec un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de Micromeritics. Le pycnomètre à hélium (He) [Micromeritics 2015] permet de déterminer de façon précise le volume des échantillons et de déterminer leur masse volumique. Les particules ont été séchées dans un four pendant 20 min, puis stockées sous vide dans un dessiccateur avant la mesure. La masse de poudres à analyser est pesée à l'aide d'une balance. La chambre est calibrée à vide par une mesure préalable de son volume par le remplissage d'hélium. L'échantillon est placé dans la chambre de mesure pour réaliser 15 fois la mesure sur le même matériau. Le Tableau II.5 montre les valeurs des masses volumiques des deux types de particules (une seule mesure) et du polymère époxy (moyenne de 2 mesures). Ces valeurs mesurées ont été utilisées dans le calcul des masses de particules à mélanger avec la résine.

Tableau II.5 - Mesures des masses volumiques

	Masse volumique (g/cm ³)
SrTiO ₃ micrométriques	5,1133 ± 0,0096
BaTiO ₃ micrométriques	5,997 ± 0,0181
Epoxy + durcisseur	1,2268 ± 0,0029

II.4 Procédé d'élaboration des composites à distribution homogène de particules

L'influence de plusieurs paramètres de fabrication a d'abord été étudiée sur un composite époxy/SrTiO₃ :

- la façon de mélanger : procédé à la sonde à ultrasons ou au mélangeur planétaire (20 et 40 vol.% en SrTiO₃),
- la quantité d'agent de couplage (de 1 à 8 couches de silane sur les poudres) à un taux de chargement fixe de 20 vol.% en SrTiO₃. Le silane est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES),
- l'ajout ou non d'un surfactant (acide nitrique) à 20 vol.% en SrTiO₃.

Des mesures de spectroscopie diélectrique (permittivité et pertes diélectriques) ont permis d'apprécier l'impact de ces différentes étapes du procédé d'élaboration dans le cas d'un composite chargé à 20 vol.% en SrTiO₃. Les différents procédés n'ont pas montré d'influence significative pour cette caractérisation. Cependant, l'acide nitrique et l'APTES introduits dans les mélanges mènent à des courants de conduction plus élevés (pour un balayage en champ électrique entre 1 kV/mm et 10 kV/mm). Le raisonnement a été de sélectionner le composite de plus faible courant de conduction pour élaborer les composites à différents taux de chargement pour les deux particules (SrTiO₃ et BaTiO₃). L'incorporation des particules dans la matrice polymère a donc été réalisée par une voie solvant avec l'aide d'un mélangeur planétaire, mais sans l'utilisation de traitement de surface.

Par ailleurs, nous avons élaboré des matériaux composites homogènes à différents taux de chargement entre 5 et 50 vol.% pour époxy/SrTiO₃ et entre 5 et 45 vol.% pour époxy/BaTiO₃. L'objectif sera de comparer les propriétés diélectriques des matériaux homogènes aux propriétés des matériaux à gradient de concentration. Cela nous permettra de façon indirecte d'évaluer la permittivité des différentes zones du matériau structuré par

électrophorèse. Nous expliquerons plus en détail la technique de détermination de la permittivité du matériau à gradient dans le chapitre 3.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons sur le procédé d'élaboration des matériaux. Les équations permettant de calculer les masses de particules à mélanger avec la résine aux différents taux de chargement en volume sont présentées ci-dessous (équations II.13 et II.14). On calcule à partir de ces lois de mélange les masses de poudre à peser, en connaissant les fractions volumiques à obtenir, les masses volumiques de la résine et des particules mesurées par pycnométrie à hélium.

$$\%_{M-particules} = \frac{m_{particules}}{m_{Totale}} = \frac{\%_{Vol-particules} \times \rho_{particules}}{\%_{Vol-particules} \times \rho_{particules} + \%_{Vol-EP} \times \rho_{EP}} \quad (II.13)$$

$$\%_{Vol-particules} = \frac{Vol_{particules}}{Vol_{Total}} = \frac{\frac{\%_{M-particules}}{\rho_{particules}}}{\frac{\%_{M-particules}}{\rho_{particules}} + \frac{\%_{M-EP}}{\rho_{EP}}} \quad (II.14)$$

Les détails du procédé d'élaboration des composites homogènes réalisés par voie solvant (éthanol) sont présentés sur la Figure II.12. La résine époxy, l'éthanol et les particules ($SrTiO_3$ ou $BaTiO_3$) sont mélangés ensemble dans un mélangeur planétaire à 3 000 tours/min pendant 8 min. Ensuite, le mélange est placé dans un bain-marie à 80 °C pour évaporer le solvant avec l'aide d'une agitation au barreau magnétique. Après l'évaporation de l'éthanol, le durcisseur est ajouté puis le mélange est agité à 3 000 tr/min pendant 3 min. Après cette étape, il faut appliquer un agent de démoulage sur les moules et le joint d'étanchéité. Les moules sont chauffés à l'étuve à 80 °C avant la coulée. Ensuite, le mélange est versé dans un moule et dégazé dans un dessiccateur sous vide. La réticulation est réalisée dans une étuve (préchauffée à 80 °C) à 120 °C pendant 30 min sous air selon le cycle indiqué sur la Figure II.13. Après le démoulage des composites, elle est suivie d'une post-réticulation à 120 °C pendant 30 min sous air.

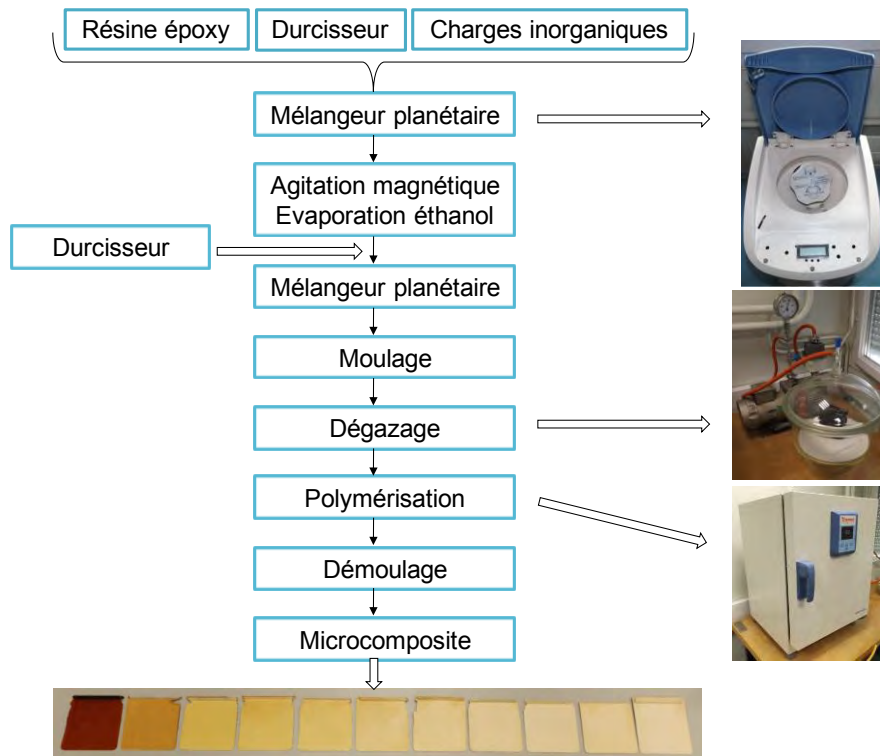


Figure II.12 - Procédé d'élaboration des composites homogènes réalisée par la voie solvant

La Figure II.14 présente les échantillons sous forme de plaques ($6,5 \times 7 \text{ cm}^2$), l'épaisseur est comprise entre $900 \mu\text{m}$ et 1 mm . La couleur des composites passe du marron (époxy) au blanc avec l'augmentation du taux de chargement, cela provient de la couleur blanche des poudres.

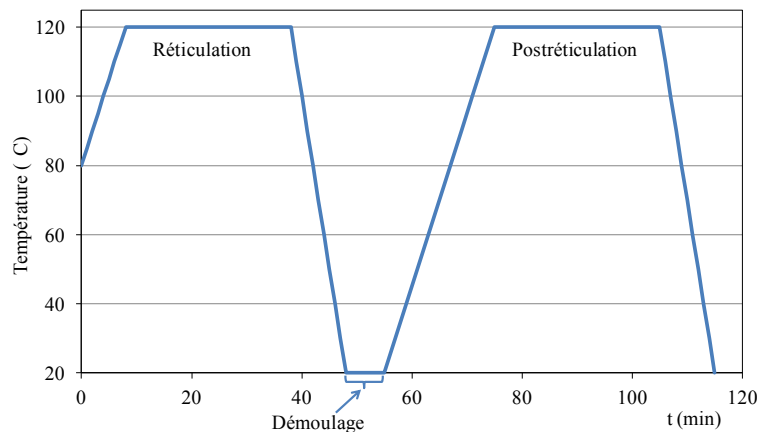


Figure II.13 - Cycle thermique de réticulation



(a)



(b)

Figure II.14 - Composites (a) époxy/SrTiO₃ et (b) époxy/BaTiO₃ : (a) de 0 à 50 vol.% et (b) 0 à 45 vol.% par pas de 5 vol.% vers la droite

II.5 Etat de dispersion des particules dans les composites à distribution homogène

Afin de connaître la qualité des dispersions des particules dans la matrice époxy réticulée, nous avons observé dans le volume des matériaux, la distribution des particules dans le polymère. Les principales observations au MEB renseignent sur l'état de dispersion, la taille des agrégats et la présence ou pas de vacuoles. La dispersion des composites est observée dans le volume des échantillons. Le Tableau II.6 montre les images MEB des états de dispersion des composites époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃, à plusieurs taux de chargement. La distribution des charges est homogène à tous les taux de chargement, mais de plus en plus d'agrégats de quelques particules se forment avec l'augmentation du taux de chargement. En conséquence, la distance entre chaque particule diminue et les particules sont compactées au plus fort taux de chargement (par exemple pour un chargement à 50 vol.% en SrTiO₃, et à 45 vol.% en BaTiO₃). Pour tous les taux de chargement, les images montrent l'absence de vacuoles (ou pores). Ce résultat sera confirmé par la suite lors des mesures de permittivité. Des exemples de la littérature, montrent que la permittivité diminue aux taux de chargement les plus élevés en présence de pores.

Tableau II.6 - Images MEB des échantillons époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃ homogènes pour différents taux de chargement

Taux de chargement	époxy/SrTiO ₃	époxy/BaTiO ₃
10 vol.%		
20 vol.%		
30 vol.%		
40 vol.%		
50 vol.% SrTiO ₃ (image à gauche) 45 vol.% BaTiO ₃ (image à droite)		

II.6 Détermination du taux de chargement des composites homogènes par analyses thermogravimétriques (ATG)

Après l'élaboration des composites homogènes, nous avons vérifié le taux de chargement volumique réel des particules dans les composites par ATG sous air. Le principe est de dégrader par oxydation la matrice polymère et ainsi d'avoir accès à la masse résiduelle des particules. Grâce à cette masse résiduelle, nous pouvons remonter au taux de chargement volumique réel. Les mesures de perte de masse de l'époxy et de deux matériaux homogènes époxy/SrTiO₃ ont été réalisées sous air avec un rampe de 10 °C/min, avec un analyseur PerkinElmer Instruments Diamond, au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC). La température de dégradation de l'époxy indiquée par le fabricant est de 400 °C. La Figure II.15 présente les mesures sur les trois échantillons. Nous remarquons sur la Figure II.15 que le processus de dégradation de l'époxy commence bien à 400 °C. D'autre part, nous pouvons, par calcul, déterminer le pourcentage volumique dans les deux composites (équations II.15 et II.16). Pour cela, la perte de masse est relevée sur la courbe à 700 °C par exemple, là où l'époxy a été complètement dégradée. Des perturbations dans les mesures ATG apparaissent à plus haute température (augmentation de la perte de masse anormale à 800 °C pouvant être reliée à une oxydation additionnelle des particules). Le pourcentage massique de particules résiduelles est donné par l'équation II.15. On calcule à partir d'une loi de mélange (équation II.16) les fractions volumiques.

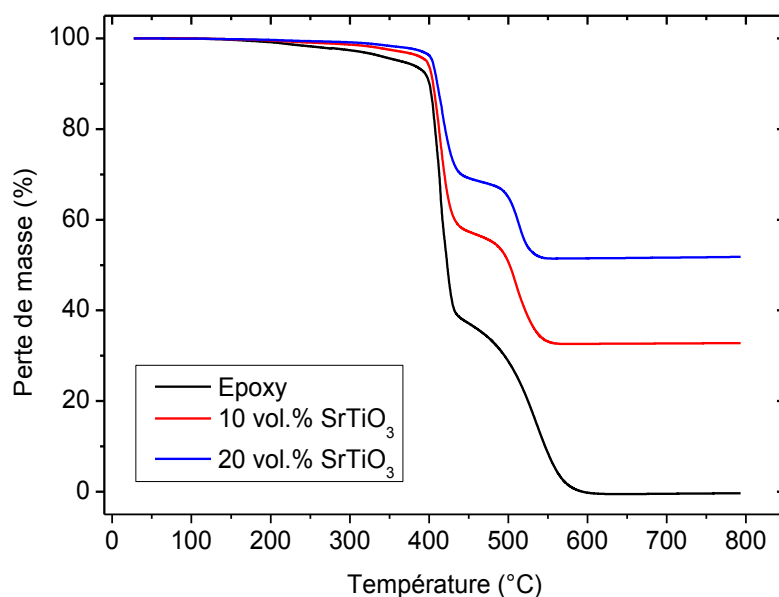


Figure II.15 - Courbes ATG de l'époxy et de matériaux homogènes époxy/SrTiO₃ sous air

$$\%_{M-particules} = \frac{m_{particules}}{m_{Totale}} \times 100 \quad (II.15)$$

$$\%_{Vol-particules} = \frac{\frac{\%_{M-particules}}{\rho_{particules}}}{\frac{\%_{M-particules}}{\rho_{particules}} + \frac{\%_{M-EP}}{\rho_{EP}}} \quad (II.16)$$

Les valeurs des pourcentages volumiques sont données dans le Tableau II.7. Les résultats montrent une différence de 0,5 vol.%, des composites chargés à 10 vol.% et 20 vol.% en SrTiO₃, entre la valeur mesurée par ATG et la valeur théoriquement introduite. Nous observons que les valeurs théoriques et expérimentales sont proches. Les résultats des analyses sont cohérents et montrent que la technique ATG fonctionne bien pour vérifier et déterminer le pourcentage volumique de particules dans le composite. Cette méthode sera ré-utilisée pour déterminer les taux de chargement dans les matériaux à gradient de concentration en particules.

Tableau II.7 - Valeurs des pourcentages volumiques des échantillons homogènes

	Pourcentage massique SrTiO ₃	Pourcentage volumique SrTiO ₃
Epoxy	0	0
10 vol.% théorique SrTiO ₃ Epoxy	32,8	10,5
20 vol.% théorique SrTiO ₃ Epoxy	51,8	20,5

II.7 Procédé d'élaboration des composites fonctionnalisés par champ électrique

II.7.1 Suivi online des déplacements de particules

Le but de cette partie consiste à optimiser les conditions opératoires d'élaboration des composites à gradient de permittivité. Pour réaliser ces matériaux, le déplacement des particules doit être effectué avant la polymérisation de la résine. Lors des essais, les conditions opératoires ont été les suivantes :

- La tension est appliquée sur une cellule à 2 électrodes, en configuration plan-plan en

cuivre, séparée d'un millimètre par deux espaceurs en verre. Les électrodes en cuivre sont préalablement polies pour obtenir de faibles valeurs de rugosité. Les électrodes de cuivre sont collées à l'aide d'une colle époxy sur une lamelle de verre. La lamelle de verre est posée sur une plaque chauffante. Un schéma de la configuration des essais d'électrophorèse et une photo de la cellule de test sont donnés sur la Figure II.16.

- L'application du champ électrique sur le mélange époxy/particules liquide a été effectuée à travers l'application d'une tension DC (sources Keithley 2410 ou FUG 3500) comprise dans la gamme 125 à 500 V et pour des temps allant de 5 min à 1 h.

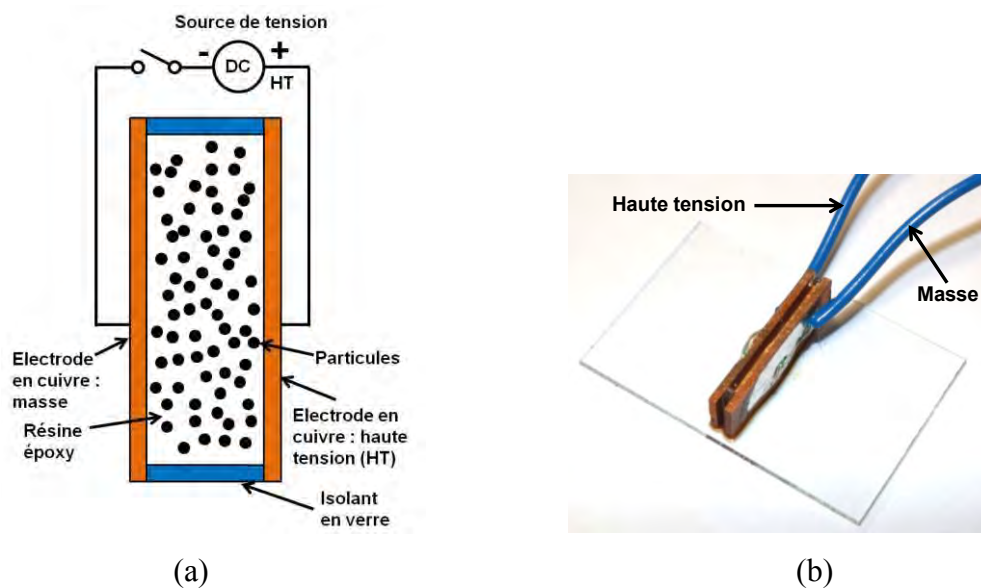


Figure II.16 - (a) Montage des essais en champ DC entre deux électrodes plan-plan (espace 1 mm) à $t=0$ s, vue du dessus du mélange époxy chargé de particules de SrTiO_3 , (b) cellule pour le suivi optique de l'électrophorèse

Pendant la manipulation des particules, un microscope binoculaire (Figure II.17) enregistre une vidéo ou des séquences d'images des mouvements du liquide chargé, puis du matériau solide (polymérisé).

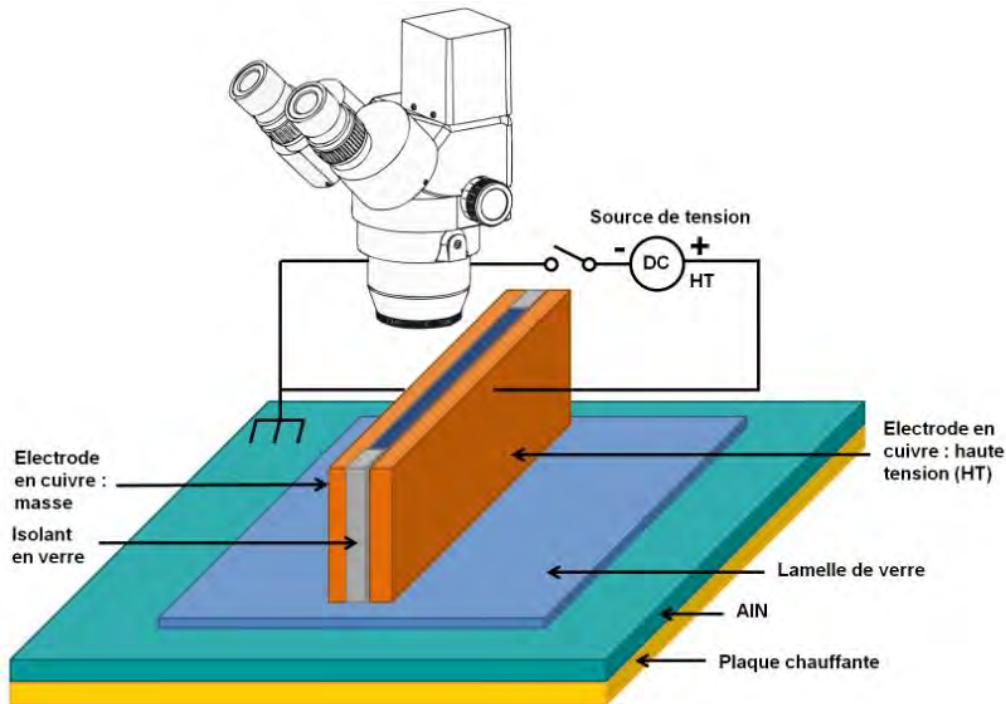


Figure II.17 - Banc d'électrophorèse pour le suivi online du déplacement des particules

II.7.2 Procédé d'élaboration dans des cellules de tests

Le procédé d'élaboration consiste à réaliser l'électrophorèse à température ambiante pour déplacer les particules sur l'électrode de cuivre portée à la haute tension (Figures II.18 et II.19.a), selon les cycles de tension et de température indiqués sur la Figure II.19.b. La fonctionnalisation des matériaux à gradient est réalisée à l'aide de l'application de forces électrophorétiques (champ DC), après la coulée de la solution. L'espace inter-électrodes contient la résine époxy chargée en particules inorganiques (SrTiO_3) et le durcisseur pour concevoir le composite fonctionnalisé (Figure II.19). La résine époxy est d'abord chargée en particules avec le durcisseur, puis le mélange est agité au mélangeur planétaire ou à la spatule pendant 3 minutes. Les mélanges sont dégazés pendant 15 minutes avant le coulage du mélange dans l'espace inter-électrode (1 mm).

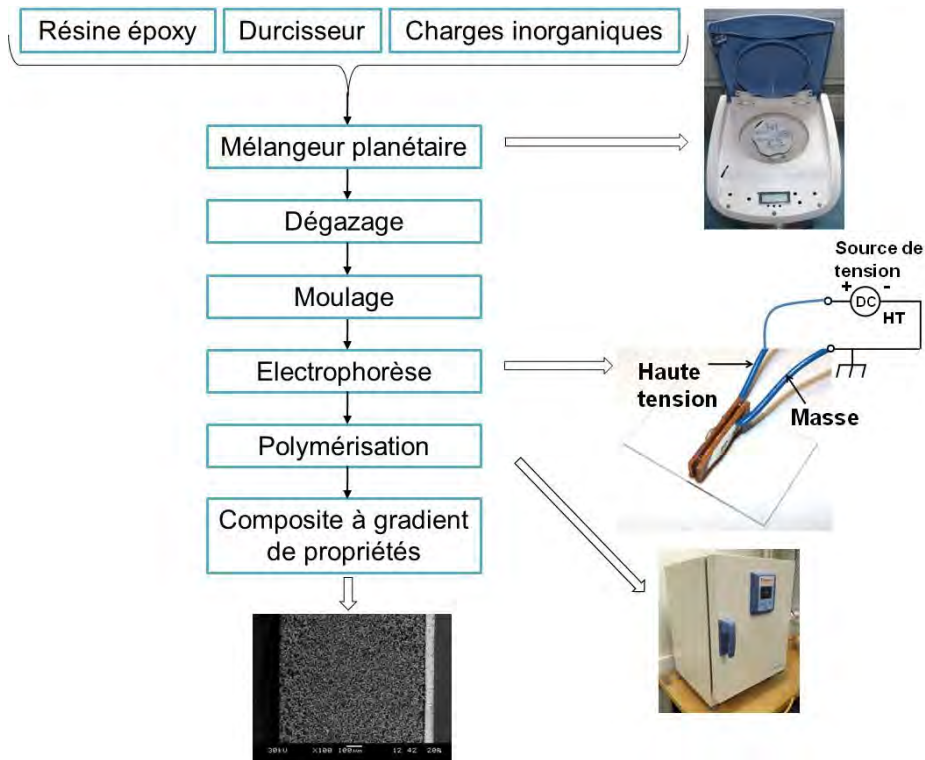


Figure II.18 - Procédé d'élaboration des échantillons tests pour réaliser un composite à gradient de propriétés sous un champ DC

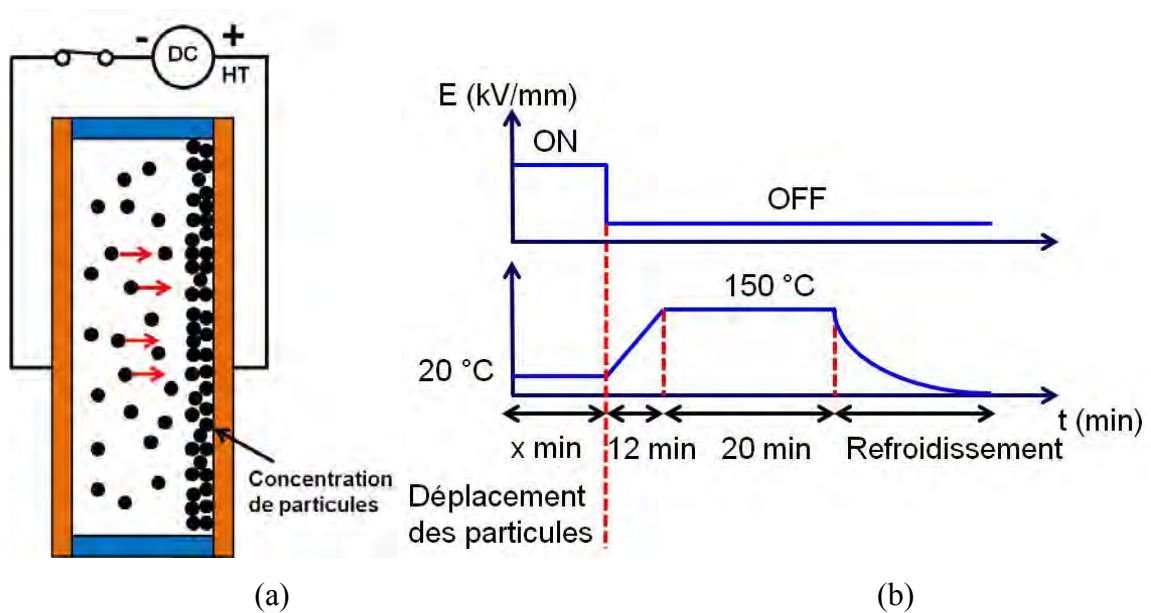


Figure II.19 - (a) Champ électrique appliqué : le champ électrique concentre les particules sur l'électrode haute tension, (b) conditions du procédé d'électrophorèse et de la réticulation

Dans nos premiers essais, nous avons observé des emballements thermiques pour des champs électriques supérieurs à 1 kV/mm. La puissance dissipée ($P=U.I$) dans le petit volume de la cellule d'essai doit rester faible. Si l'intensité dépasse environ 1 mA, la puissance

moyenne est de 1W, localement la valeur peut être plus importante. Sous l'effet de la chaleur la conductivité augmente, le courant devient plus grand, la puissance augmente etc., cela produit un emballement thermique. Afin d'éliminer l'emballement thermique lors de l'application du champ électrique, le mélange résine chargée de particules est à température ambiante et le champ électrique a également été diminué. Les paramètres de champ électrique (125 V/mm, 250 V/mm, 375 V/mm et 500 V/mm) et de sa durée d'application varient (entre 5 min et 1 h). Les conditions testées dans le chapitre 3 sur la résine époxy n°2 sont présentées dans le Tableau II.8. Nous avons également étudié dans le chapitre suivant, l'influence de la viscosité avec l'époxy n°3 pour deux champs électriques. Dès l'application du champ électrique, le mélange résine chargée de particules est mobile et des tourbillons apparaissent. Sous l'action du champ électrique, les particules migrent vers l'électrode haute tension. L'accumulation des particules est rapide et visible après 1 à 2 minutes (Figures II.20 et II.21). Par ailleurs, les forces de frottement dépendent de la viscosité. La variation de la viscosité de la résine sera également étudiée dans le chapitre suivant.

Le taux de chargement initial en particules avant fonctionnalisation est de 10 %.vol. Après le déplacement des particules sous un champ DC à température ambiante, les matériaux sont polymérisés à 150 °C pour les figer là où elles se sont accumulées. La température de l'électrode de cuivre est contrôlée par un thermocouple.

Tableau II.8 - Conditions testées dans le chapitre 3 sur la résine époxy n°2.

	5 min	15 min	30 min	45 min	60 min
125 V/mm	✓	✓	✓	✓	✓
250 V/mm	✓	✓	✓	✓	✓
375 V/mm	✓	✓	✓	✓	✓
500 V/mm	✓	✓	✓	✓	✓

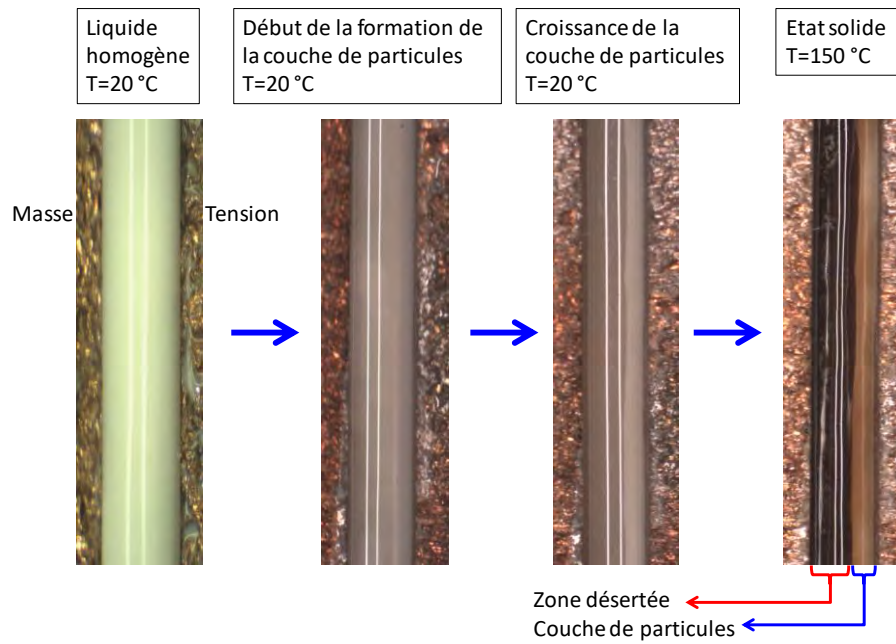


Figure II.20 - Images de la croissance de la couche de particules vers l'électrode haute tension

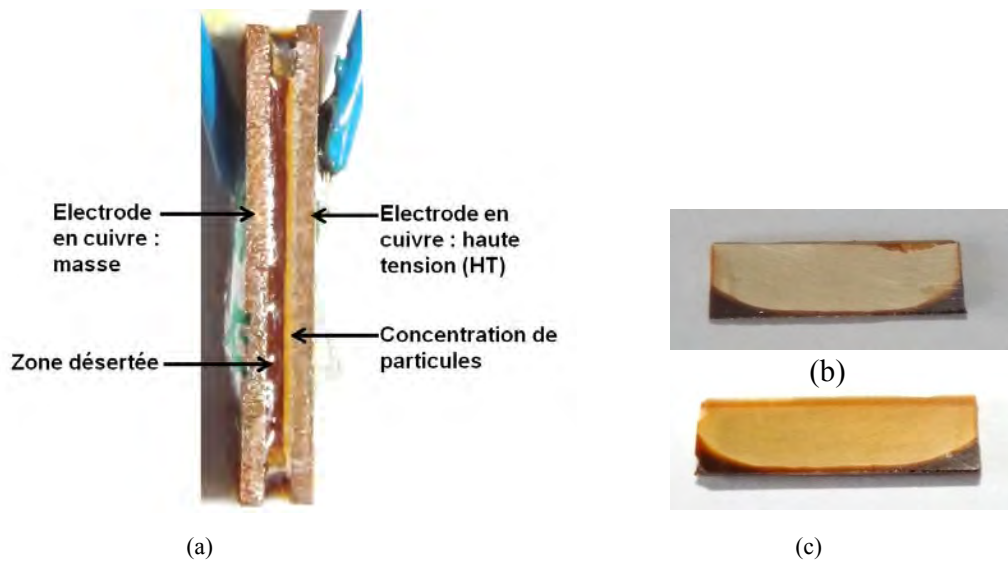


Figure II.21 - Echantillon polymérisé après électrophorèse, (b) échantillon démoulé côté haute tension, (c) échantillon démoulé côté masse

II.7.3 Détermination théorique de l'épaisseur d'une couche de particules

Les particules se déposent sur l'électrode haute tension pendant l'électrophorèse et se concentrent de manière aléatoire pour former une couche de particules. Nous avons voulu déterminer l'épaisseur théorique de la couche de particules avec un modèle aléatoire d'empilement de sphères décrit en chimie du solide [Rahaman 2003]. Dans le modèle aléatoire, la structure de la couche de particules correspond à la fois à un empilement compact

et non compact. Le calcul de l'encombrement maximal est donné dans la suite. On calcule le volume de particules dans la cellule des essais d'électrophorèse contenant la résine chargée de particules, de longueur l , de hauteur h et d'épaisseur e .

$$V_{couche\ de\ particules} = V_{cellule} \times V_{frac} = e l h \times V_{fraction\ initiale} \quad (II.17)$$

La fraction volumique limite d'un arrangement aléatoire de particules sphérique est de 0,64 [Rahaman 2003]. La fraction massique de particules est donnée par :

$$V_{fraction\ volumique\ limite} = 0,64 = \frac{V_{couche\ de\ particules}}{e_1 l h} = \frac{e V_{fraction\ initiale}}{e_1} \quad (II.18)$$

L'épaisseur e_1 de la couche concentrée en particules est donnée par :

$$e_1 = \frac{e \times V_{fraction\ initiale}}{0,64} \quad (II.19)$$

Pour 10 % vol initial de particules, l'épaisseur maximale théorique d'une couche de particules est donc de 156 μm .

II.7.4 Mise en œuvre d'échantillons composites fonctionnalisés par champ électrique

Les essais ont été réalisés dans des cellules de petite taille pour explorer les abaques des conditions d'élaboration, puis les paramètres de fabrication ont été transférés à une plus grande échelle dans des moules (Figure II.22), pour caractériser la permittivité du matériau à gradient et déterminer, par ATG, la concentration de particules dans les différentes zones du matériau.

L'isolation électrique entre les deux parties du moule est réalisée avec un scotch kapton (ruban en polyimide) de 50 μm d'épaisseur, collé sur les deux faces des espaceurs (conducteur électrique). La Figure II.23 résume les différentes étapes du procédé d'élaboration de plaques de composites à gradient de propriétés diélectriques, réalisé dans un moule par électrophorèse.

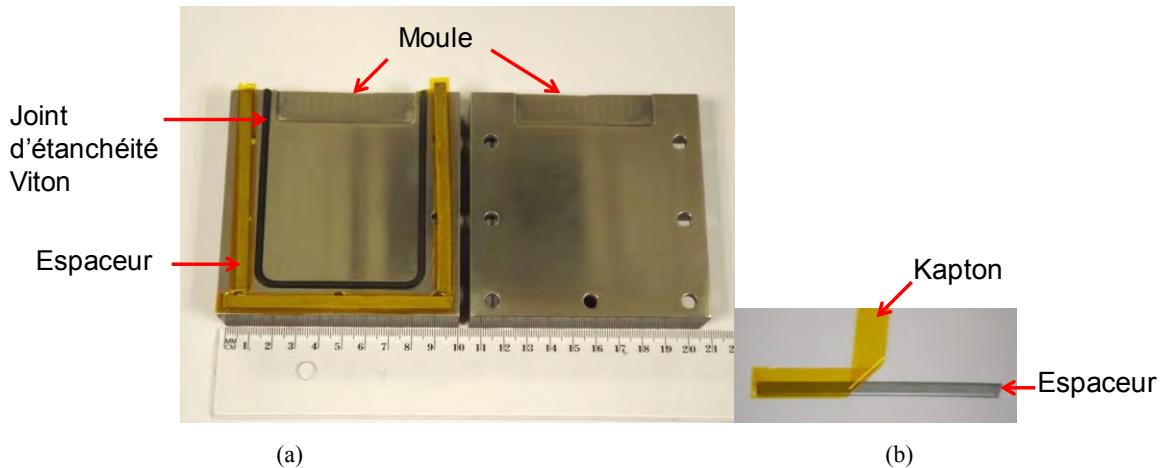


Figure II.22 - (a) Moules pour réaliser des plaques FGM par l'électrophorèse, (b) scotch kapton collé sur l'espaceur

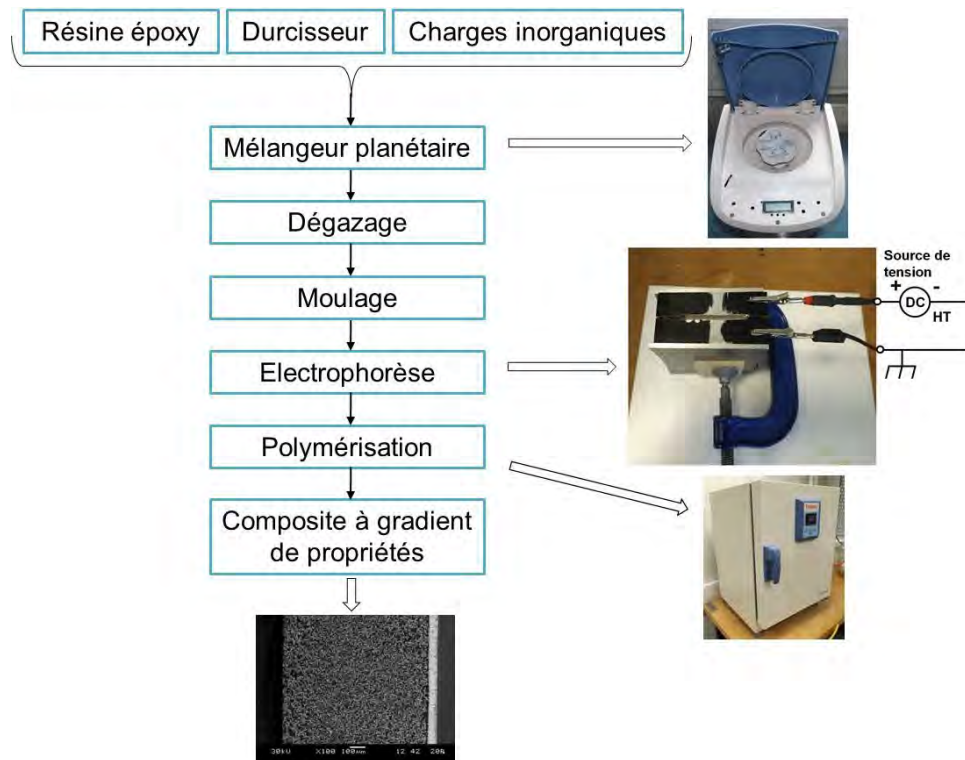


Figure II.23 - Procédé d'élaboration d'échantillons composites à gradient de propriétés réalisé par électrophorèse

II.8 Procédé de polissage des plaques composites fonctionnalisées par champ électrique

La structuration des composites à gradient de propriétés montre deux zones : une région mince fortement chargée en particules (côté haute tension) et une autre région épaisse proche du taux initial de particules (zone désertée). Afin de caractériser les propriétés diélectriques de ces deux régions individuellement, les échantillons ont été polis après réticulation d'un côté ou de l'autre. Le polissage est réalisé à l'aide d'un support cylindrique en acier (Figure II.24). La zone concentrée en particules est collée sur l'acier avec une cire

thermique pour enlever la zone à très faible chargement (et inversement pour caractériser la zone désertée). La structure finale ne présente que la zone concentrée en particules (ou faiblement chargée).

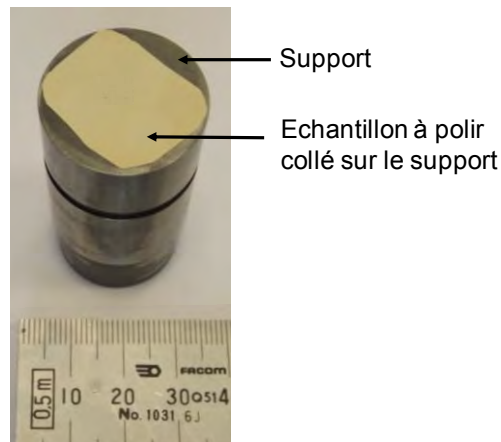


Figure II.24 - Photo d'un échantillon à polir pour ne garder que la partie fortement chargée ou faiblement chargée en particules

II.9 Conclusion

Ce chapitre a présenté la technique de l'électrophorèse et les couplages électrohydrodynamiques appliqués aux dépôts de composites. Nous avons détaillé les matériaux sélectionnés pour cette étude pour élaborer le gradient de concentration en particules. La raison d'utiliser le SrTiO_3 est son champ de rupture sept fois plus élevé que celui du BaTiO_3 à l'état de céramique. L'intérêt de ces deux particules est leur forte permittivité diélectrique. Par conséquent, le dépôt d'une couche de particules ou la formation d'un gradient de particules permettra d'obtenir un gradient de permittivité. La structuration de ce type de matériaux pour les applications visées au moyen de cette méthode n'existe pas à ce jour.

Ce chapitre a aussi décrit le procédé d'élaboration des matériaux homogènes et à gradient de permittivité. Ce dernier comporte deux étapes essentielles : l'application du champ électrique et la réticulation. Afin de caractériser les propriétés diélectriques des matériaux, nous avons transposé nos essais dans des cellules de plus grande dimension.

Dans le chapitre suivant, nous montrerons l'influence des paramètres du procédé des matériaux à gradient de permittivité pour contrôler le déplacement des particules. Le niveau de champ électrique, la durée d'application, la viscosité de la résine, le cycle de température de réticulation, la température lors du déplacement des particules constituent des paramètres

qui influent sur le profil de répartition des particules. Par ailleurs, la caractérisation diélectrique de ces matériaux sera présentée.

II.10 Références

- [Anné 2006] ANNÉ, Guy, VANMEENSEL, Kim, NEIRINCK, Bram, *et al.* Ketone-amine based suspensions for electrophoretic deposition of Al₂O₃ and ZrO₂. *Journal of the european ceramic society*, 2006, vol. 26, no 16, p. 3531-3537.
- [Bardonnnet 1992] BARDONNET, Pierre. Résines époxydes: composants et propriétés. *Techniques de l'ingénieur, traité de Plastique et Composites*, 1992.
- [Boccaccini 2002] BOCCACCINI, Aldo R. et ZHITOMIRSKY, Igor. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, vol. 6, no 3, p. 251-260.
- [Boccaccini 2010] BOCCACCINI, A. R., KEIM, S., MA, R., *et al.* Electrophoretic deposition of biomaterials. *Journal of The Royal Society Interface*, 2010, vol. 7, no Suppl 5, p. S581-S613.
- [Caillol 2011] CAILLOL, Sylvain. Les résines époxy biosourcées. *Techniques de l'Ingenieur*, 2011, p. TI IN136, p1-11.
- [Castellanos 2003] CASTELLANOS, Antonio, RAMOS, Antonio, GONZALEZ, Antonio, *et al.* Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystems: scaling laws. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, vol. 36, no 20, p. 2584.
- [Cho 2001] CHO, Sung-Dong, LEE, Joo-Yeon, et PAIK, Kyung-Wook. Effects of particle size on dielectric constant and leakage current of epoxy/barium titanate (BaTiO₃) composite films for embedded capacitors. In : *Electronic Materials and Packaging, 2001. EMAP 2001. Advances in.* IEEE, 2001. p. 63-68.
- [Daaboul 2009] DAABOUL, Michel, LOUSTE, Christophe, et ROMAT, Hubert. PIV measurements on charged plumes-influence of SiO₂ seeding particles on the electrical behavior. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2009, vol. 16, no 2, p. 335-342.

[Faraday 2016] FARADAY, Michael. *Experimental researches in electricity*. Read Books Ltd, 2016.

[Franklin 1769] FRANKLIN, Benjamin. *Experiments and Observations on Electricity, Made at Philadelphia in America by Benjamin Franklin... To which are Added, Letters and Papers on Philosophical Subjects. The Whole Corrected, Methodized... and Now First Collected Into One Volume, and Illustrated with Copper Plates*. David Henry, 1769.

[Gardeshzadeh 2008] GARDESHZADEH, Amir Reza, RAISSI, Babak, et MARZBANRAD, Ehsan. Electrophoretic deposition of SnO₂ nanoparticles using low frequency AC electric fields. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, no 10, p. 1697-1699.

[Goodfellow 2016] www.goodfellow.com/fr/

[Green 1998] GREEN, Nicolas G. et MORGAN, Hywel. Separation of submicrometre particles using a combination of dielectrophoretic and electrohydrodynamic forces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1998, vol. 31, no 7, p. L25.

[Huang 2014] HUANG, Xingyi, XIE, Liyuan, YANG, Ke, *et al.* Role of interface in highly filled epoxy/BaTiO₃ nanocomposites. Part I-correlation between nanoparticle surface chemistry and nanocomposite dielectric property. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2014, vol. 21, no 2, p. 467-479.

[Last 1957] LAST, Jay T. Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Physical Review*, 1957, vol. 105, no 6, p. 1740.

[Micromeritics 2015]

www.micromeritics.com/Repository/Files/Accupyc_Brochure_2015.pdf

[Micromeritics 2016] www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf

[Neirinck 2009] NEIRINCK, Bram, FRANSAER, Jan, VAN DER BIEST, Omer, *et al.* Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD). *Electrochemistry communications*, 2009, vol. 11, no 1, p. 57-60.

[Neville 1972] NEVILLE, R. C., HOENEISEN, B., et MEAD, C. A. Permittivity of strontium titanate. *Journal of Applied Physics*, 1972, vol. 43, no 5, p. 2124-2131.

[Polytec 2016] www.polytec.com/fr/

[Rahaman 2003] RAHAMAN, Mohamed N. *Ceramic processing and sintering of ceramics*. 2nd ed., revised and extended. CRC press, 2003.

[Ramajo 2005] RAMAJO, L., REBOREDO, M., et CASTRO, M. Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2005, vol. 36, no 9, p. 1267-1274.

[Saidina 2014] SAIDINA, D. S., MARIATTI, M., et JULIE, M. J. Properties of calcium copper titanate and barium titanate filled epoxy composites for electronic applications: effect of filler loading and hybrid fillers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, vol. 25, no 11, p. 4923-4932.

[Salomon 2011] SALOMON, Sven. *Manipulation de microparticules exploitant la force de diélectrophorèse: applications dédiées au tri d'espèces biologiques et à l'assemblage de nano objets*. 2011. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.

[Sigma-Aldrich 2016] www.sigmaaldrich.com/france.html

[Tobazéon 2006] TOBAZEON, Robert et DENAT, André. Conduction électrique dans les liquides. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 2006, vol. 3, no D2430v2.

[Velev 2009] VELEV, Orlin D., GANGWAL, Sumit, et PETSEV, Dimiter N. Particle-localized AC and DC manipulation and electrokinetics. *Annual Reports Section" C"(Physical Chemistry)*, 2009, vol. 105, p. 213-246.

[Yang 2015] YANG, Wenhui, YU, Shuhui, LUO, Suibin, *et al.* A systematic study on electrical properties of the BaTiO₃–epoxy composite with different sized BaTiO₃ as fillers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 620, p. 315-323.

Chapitre III - Structuration et propriétés électriques des matériaux fonctionnalisés sous champ électrique

Chapitre III - Structuration et propriétés électriques des matériaux fonctionnalisés sous champ électrique

III.1 Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous présenterons l'influence des paramètres du procédé d'électrophorèse sur la structuration et la croissance des couches de particules. Nous analyserons l'influence de l'amplitude et du temps d'application du champ électrique sur la croissance des couches de particules. Les épaisseurs des couches de particules seront caractérisées par microscopie électronique à balayage. Nous comparerons les profils d'accumulation sur l'électrode haute tension dans différentes conditions expérimentales. Ensuite, nous caractériserons les matériaux élaborés afin de déterminer les concentrations volumiques en particules dans les différentes zones du gradient ainsi formé.

Par ailleurs, ce chapitre présente une étude des propriétés diélectriques des matériaux composites à gradient de permittivité fonctionnalisés sous champ électrique. Ainsi, les propriétés des composites époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃ seront comparées en fonction du taux de chargement jusqu'à 50 vol.% en particules. De plus, des mesures de conductivité DC sous fort champ électrique (jusqu'à 10 kV/mm) seront présentées. Enfin, nous nous intéressons aux résultats de rupture diélectrique sur des matériaux homogènes. Nous présenterons la dépendance du champ de rupture AC avec l'épaisseur du matériau homogène époxy/SrTiO₃ afin d'extrapoler le champ de rupture de la couche du composite fonctionnalisé à épaisseur similaire.

III.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la structuration des matériaux à gradient de permittivité

Le modèle théorique (présenté au chapitre 2, II.2.1 Electrophorèse, équation II.11) montre que la vitesse de chaque taille de particules dépend de son rayon et de sa charge. Nous examinerons l'influence des tailles de particules dans différentes conditions (champ électrique, durée) pour caractériser la structuration des matériaux. La viscosité de la résine époxy n°2 est de 3000 mPa.s à 23 °C dans les essais d'électrophorèse ci-dessous (sauf lors d'un test).

Le travail consiste à mettre en œuvre un gradient ou une couche de particules. Le mécanisme d'électrophorèse dépend de plusieurs propriétés : la durée et le niveau de champ électrique, le pourcentage volumique initial de particules, la taille des particules, la permittivité et la résistivité de la résine et des particules, la quantité de charges injectées, le potentiel zêta des particules et la viscosité de la résine. La formation de la couche de particules dépend de tous ces paramètres. L'étude a consisté à observer l'effet de certains de ces paramètres sous un champ DC. Nous présentons dans la suite, des comparaisons dans différentes conditions pour estimer leur influence sur le déplacement des particules dans la résine.

III.2.1 Effet du champ électrique et du temps d'application

Après l'électrophorèse et la polymérisation, nous avons démoulé les échantillons des cellules de tests pour caractériser par microscopie électronique à balayage la structuration dans le volume des composites à gradient de permittivité. Les échantillons ont été clivés dans la plan transverse à la couche accumulée, puis polis et positionnés sur un porte-échantillon pour observer la tranche des composites hétérogènes. Sous champ DC, nous observons la formation d'une couche de particules du côté de l'électrode portée à la haute tension (polarité positive) dans un espace inter-électrodes de 1 mm. On remarque sur les images MEB, pour un temps d'application du champ isochrones de 15 min (Figure III.1), que plus le champ électrique appliqué est important (de 125 à 500 V/mm), plus l'épaisseur de la couche en SrTiO₃ est grande, variant de 47 à 112 μm. La couche de particules est constituée d'une forte concentration en SrTiO₃ dans la matrice époxy. On observe que les dépôts sont homogènes (uniforme) et recouvrent toute la surface portée à la haute tension. La variation de l'épaisseur en fonction du champ est indiquée dans la suite par des barres d'erreur sur la Figure III.5.

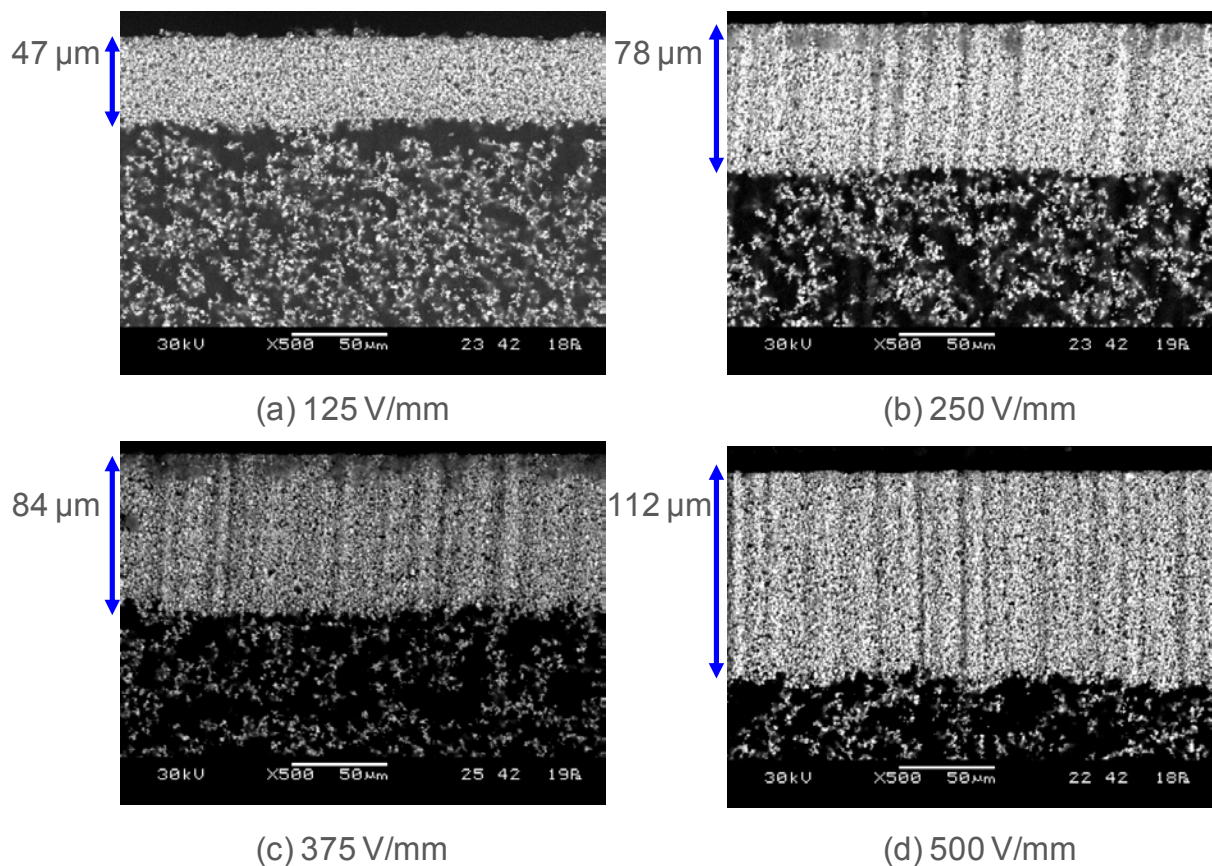


Figure III.1 - Effet de la valeur du champ électrique appliqué sur l'épaisseur de la couche de particules de SrTiO_3 ($\phi=850$ nm) du côté de l'électrode haute tension (polarité positive) après 15 min d'application : (a) 125 V/mm, (b) 250 V/mm, (c) 375 V/mm et (d) 500 V/mm. Epoxy n°2 et taux de chargement initial de 10 vol.%

Sur les images MEB à iso champ électrique à 125 V/mm (Figure III.2), au fur et à mesure que le temps d'application de la tension augmente (entre 5 min et 1h), l'épaisseur de la couche de particules croît fortement (de 22 à 159 μm). Les dépôts de particules sont homogènes de 5 min à 15 min. Mais nous remarquons la présence d'une fissuration longitudinale aux temps les plus longs notamment après 1h d'électrophorèse. Une telle dégradation mécanique pourrait provenir d'une importante différence de coefficients d'expansion thermique entre les zones fortement et faiblement chargées en particules ayant contraint ces composites durant la réticulation. Les épaisseurs ont été estimées dans la zone concentrée jusqu'à la fissure.

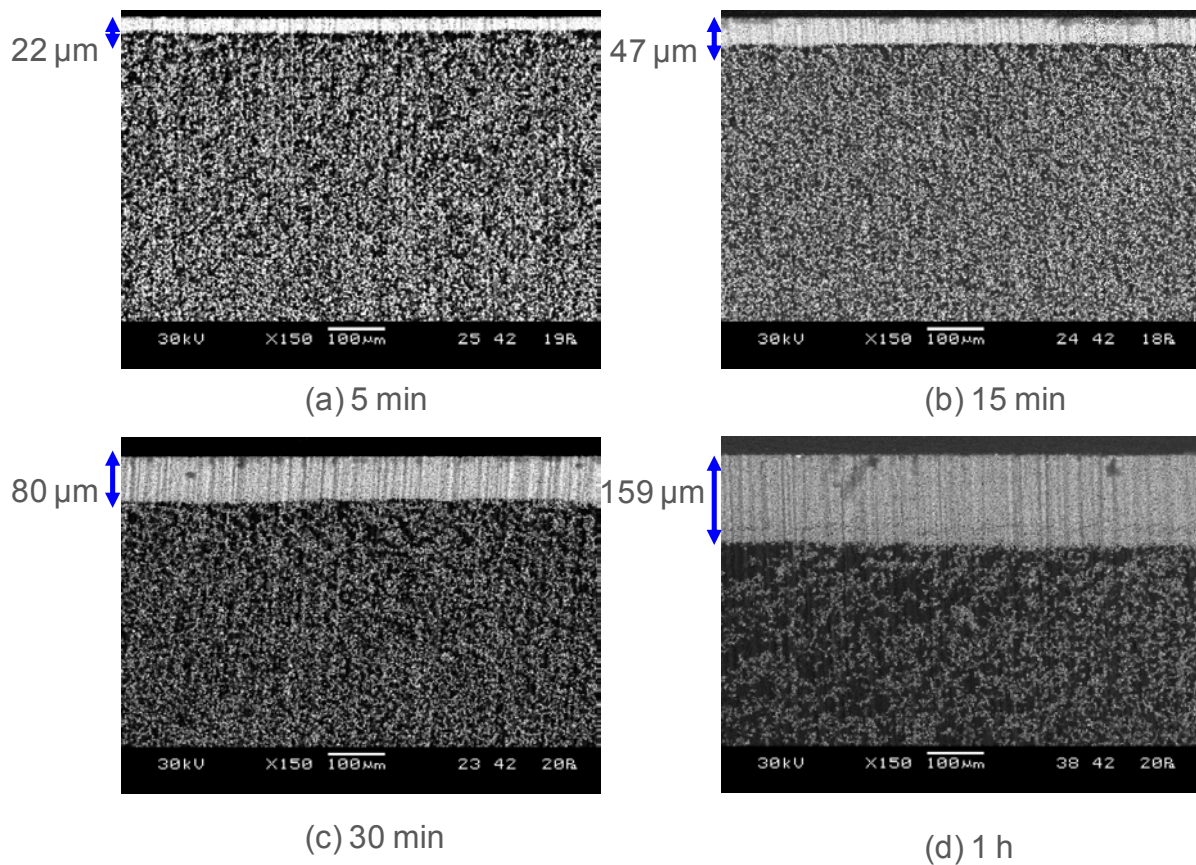


Figure III.2 - Effet du temps d'application du champ électrique sur l'épaisseur de la couche de particules de SrTiO_3 ($\Phi=850$ nm) du côté de l'électrode haute tension (polarité positive) pour un champ de 125 V/mm : (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min et (d) 1 h. Epoxy n°2 et taux de chargement initial de 10 vol.%

Un second inconvénient d'une longue application du champ durant le procédé d'élaboration apparaît au niveau d'une non uniformité de l'épaisseur des dépôts, d'autant plus importante que le champ électrique appliqué est grand (Figure III.3). Il est possible de remarquer l'apparition de zones préférentielles d'accumulation de particules de SrTiO_3 sous forme de pointes. De telles zones, dès qu'elles apparaissent, deviennent alors le siège de zones d'intensification localisée du champ électrique conduisant à une accumulation en particules exacerbée.

Par ailleurs, les particules commencent également à sédimenter dans les cellules de test aux temps longs d'application du champ tels que 1h (Figure III.4). Cela est certainement dû à l'importante différence de masse volumique entre la résine époxy ($1,23 \text{ g/cm}^3$) et les particules de SrTiO_3 ($5,11 \text{ g/cm}^3$). Nous pouvons observer que l'épaisseur de dépôt n'est plus parallèle à l'électrode haute tension et qu'elle évolue du haut vers le bas de l'échantillon en augmentant.

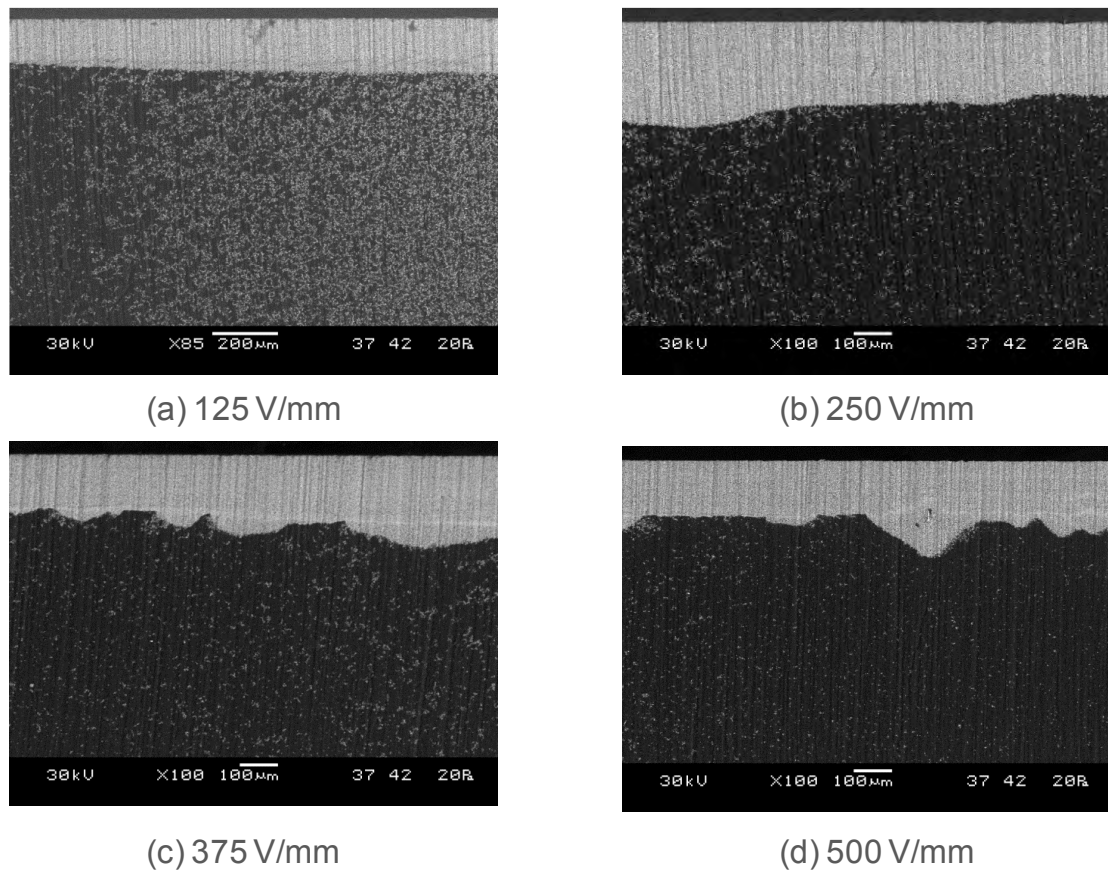


Figure III.3 - Exemples de défauts dans les couches de particules de SrTiO₃ ($\Phi=850$ nm), après 1 h d'application du champ : (a) 125 V/mm, (b) 250 V/mm, (c) 375 V/mm et (d) 500 V/mm. Epoxy n°2 et taux de chargement initial de 10 vol.%

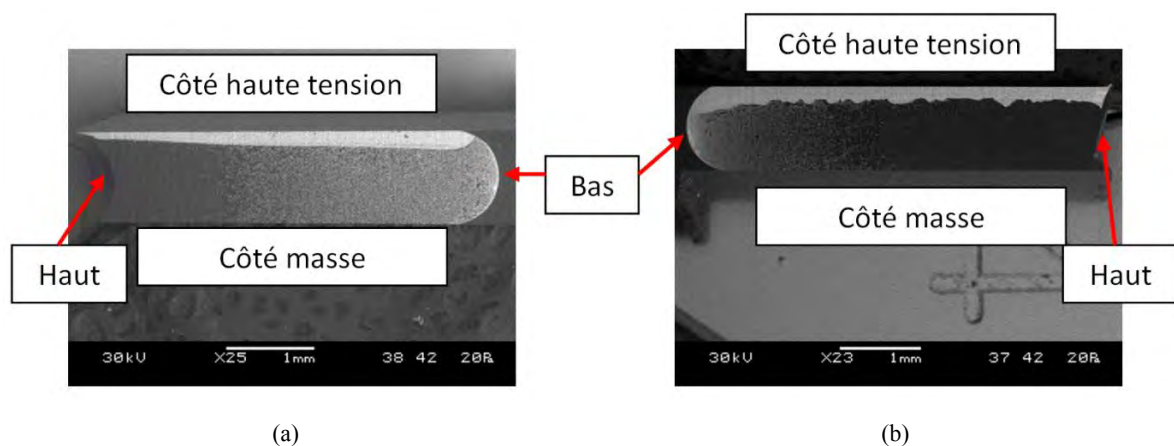


Figure III.4 - Exemples de sédimentation des particules de SrTiO₃ ($\Phi=850$ nm) après (a) 1 h à 125 V/mm, (b) 1 h à 500 V/mm. Epoxy n°2 et taux de chargement initial de 10 vol.%

La Figure III.5 résume les différentes valeurs des épaisseurs des couches de particules de SrTiO₃ pour les différents champs électriques appliqués et pour les différentes durées. L'épaisseur de la couche de particules croît avec l'augmentation du champ électrique et de sa durée d'application en présentant un profil exponentiel.

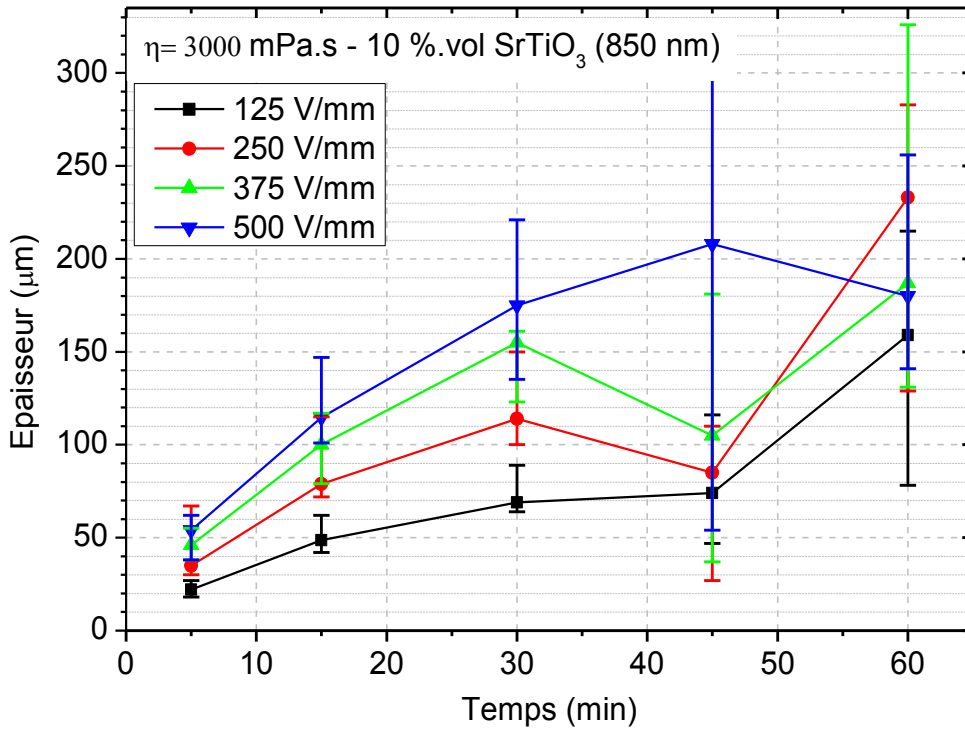


Figure III.5 - Evolution de l'épaisseur des couches de particules de SrTiO₃ ($\phi=850$ nm) en fonction de la durée et de l'amplitude du champ électrique

Zhang *et al.* [Zhang 2000] ont montré le dépôt de quelques microns de particules de BaTiO₃ par électrodéposition. Ils ont montré que l'évolution de la masse déposée de BaTiO₃ en fonction du temps (entre 0,5 min et 4,5 min) décrit une fonction exponentielle qui dépend du temps, comme dans le modèle de dépôt électrophorétique (équation III.1) proposé par Zhang *et al.* [Zhang 1994].

$$\frac{dw}{dt} = w_0 k e^{-kt} \quad (\text{III.1})$$

Avec w la masse déposée sur l'électrode, t le temps de dépôt et k une constante de vitesse.

Aux temps courts, l'épaisseur déposée augmente linéairement. Après plus la durée de dépôt augmente, plus l'augmentation de l'épaisseur devient lente atteignant une saturation asymptotique. Dans notre cas, nous remarquons que l'évolution de la croissance des couches de SrTiO₃ varie de la même manière en fonction du temps.

La reproductibilité des épaisseurs d'accumulation de particules de SrTiO₃ a été vérifiée sur plusieurs expériences d'électrophorèse (différents temps et amplitudes du champ électrique). Les épaisseurs de dépôt de particules ne changent pas dans les mêmes conditions

expérimentales et la forme de la couche pour une durée inférieure ou égale à 15 min reste bien homogène sur tout le long de l'électrode haute tension.

En conclusion, l'épaisseur de la couche de particules est contrôlable entre quelques micromètres et 200 μm en jouant soit sur le niveau du champ électrique appliqué soit sur son temps d'application pour une concentration initiale de particules donnée. Cependant, pour des champs électriques ou des temps d'application trop importants, des inhomogénéités d'épaisseur de la couche déposée apparaissent.

III.2.2 Influence de la taille des particules de SrTiO_3

Nous avons utilisé les particules de SrTiO_3 de 390 nm de diamètre afin de comparer l'épaisseur de la couche de particules à celle du SrTiO_3 d'un diamètre de 850 nm. On observe sur la Figure III.6.a la formation d'une couche de particules de SrTiO_3 ($\Phi=390$ nm) et d'une zone moins chargée. La mesure de l'épaisseur au MEB de la couche de particules de SrTiO_3 ($\Phi=390$ nm) donne une épaisseur d'environ 50 μm pour les mêmes conditions expérimentales (10 vol.% de particules, 375 V/mm pendant 5 min). Dans le cas des particules de SrTiO_3 ($\Phi=850$ nm), la couche déposée présentait une épaisseur moyenne égale à 46 μm . Les deux particules ont donc tendance à s'accumuler à la même vitesse. La diminution d'un facteur 2 de la taille des particules de SrTiO_3 ne semble donc pas être un paramètre influençant l'épaisseur de dépôt.

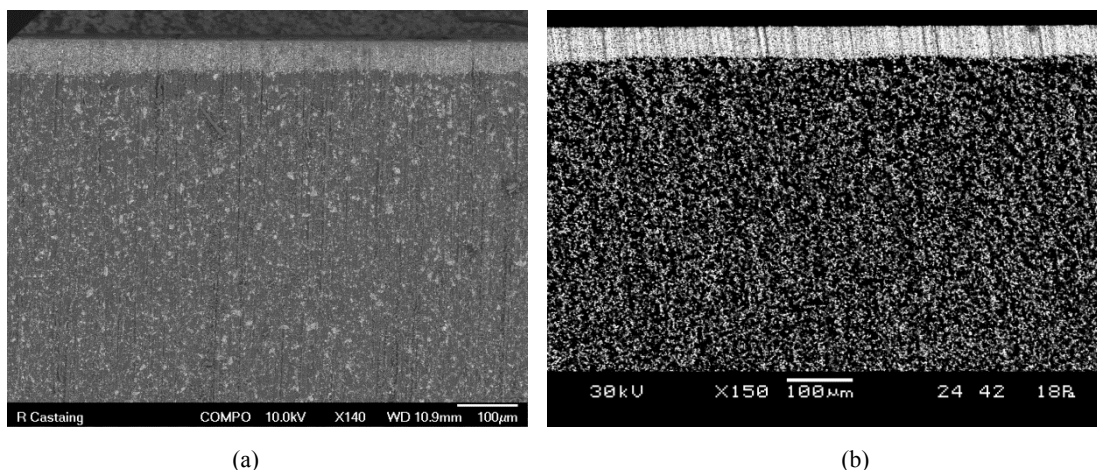
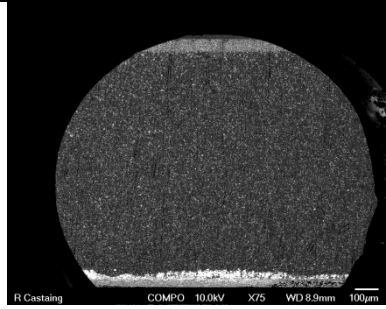
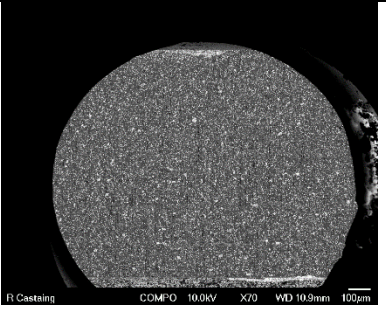
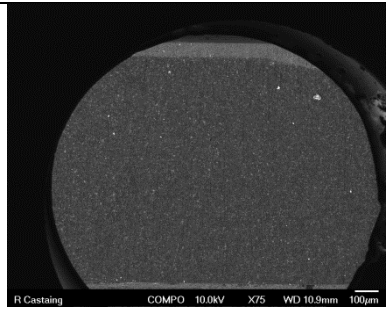
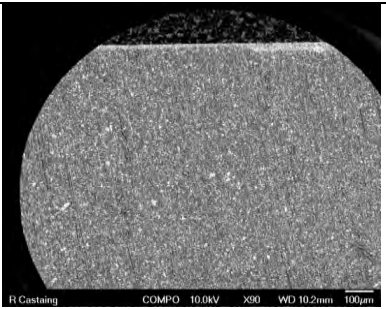


Figure III.6 - (a) Couches de particules de SrTiO_3 ($\Phi=390$ nm), (b) couche de particules de SrTiO_3 ($\Phi=850$ nm) sous 375 V/mm après 5 min dans l'époxy n°2

III.2.3 Influence de la viscosité

Afin d'élaborer un gradient de particules, nous avons comparé deux résines époxy de viscosités différentes (3000 mPa.s et 6000 mPa.s). La résine contient les deux tailles de SrTiO₃, et elle comprend une masse identique de chaque particule. L'application d'un champ DC sur le mélange bimodal produit dans la résine de viscosité à 3000 mPa.s une couche de particules (Tableau III.1 et Figure III.7). De plus, l'augmentation de la viscosité à 6000 mPa.s (époxy n°3) induit un recouvrement partiel et non uniforme en particules de l'électrode au potentiel haut, et donc son épaisseur est moins importante par rapport à la résine n°2 à 3000 mPa.s sous les deux champs appliqués. Le champ électrique est donc trop faible pour former une couche homogène de particules montrant ainsi l'influence de la force de trainée qui s'oppose à lui.

Tableau III.1 - Effet de la viscosité sur la formation des couches de particules d'une distribution bimodale de SrTiO₃ sous 375 V/mm et 500 V/mm pendant 5 min

	3000 mPa.s	6000 mPa.s
375 V/mm		
500 V/mm		

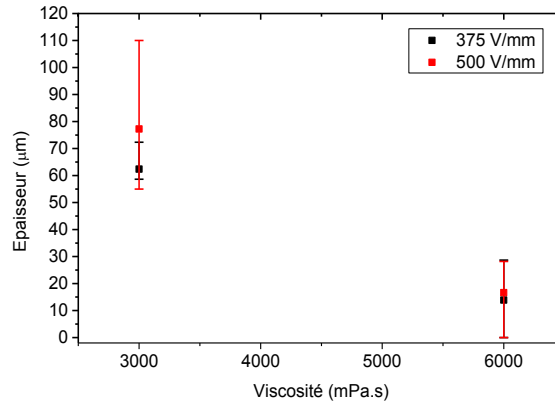


Figure III.7 - Influence de la viscosité et du champ électrique sur l'épaisseur de dépôt obtenue pour une distribution bimodale de particules de SrTiO₃

III.2.4 Influence de la nature des particules : comparaison entre SrTiO₃ et BaTiO₃

Les particules de BaTiO₃ ($\Phi=660$ nm) ont également été testées par électrophorèse afin de savoir s'il est possible de déplacer et de déposer une couche de particules sur l'électrode portée à la tension. Le BaTiO₃ et le SrTiO₃ sont des diélectriques de type ferroélectriques, ils peuvent être tous les deux utilisés dans les couches de particules pour combiner les propriétés de chacun (augmenter/diminuer la permittivité ou le champ de rupture). L'effet du type de particules sur l'épaisseur de la couche de particule a été réalisé dans les mêmes conditions : 10 vol.%, 15 min sous 500 V/mm. La Figure III.8 montre que sous l'action d'un champ électrique, les particules de BaTiO₃ migrent de la même manière que le SrTiO₃. L'électrophorèse permet donc de déposer aussi le BaTiO₃. L'épaisseur déposée de BaTiO₃ est un peu plus grande que celle du SrTiO₃. La Figure III.8 permet de remarquer que les barres d'erreurs du BaTiO₃ sont plus faibles que celles du SrTiO₃. La stabilité du BaTiO₃ dans la résine époxy est donc supérieure à celle du SrTiO₃. En effet, les images après 30 min de champ montrent que la couche de particules de BaTiO₃ est plane contrairement à celle du SrTiO₃.

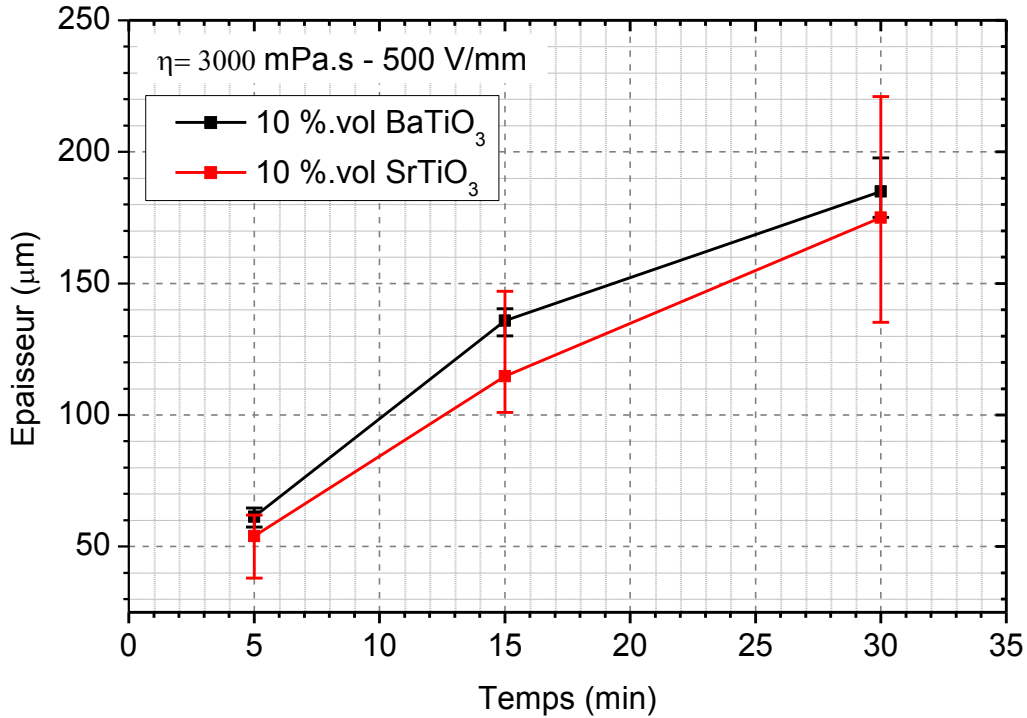


Figure III.8 - Evolution de l'épaisseur des couches de particules de SrTiO₃ ($\Phi=850$ nm) et de BaTiO₃ ($\Phi=660$ nm) en fonction de la durée et du niveau du champ électrique

En conclusion, la variation du champ électrique et de sa durée d'application permet d'obtenir des composites présentant vraisemblablement un gradient de concentration en particules sous la forme d'une couche déposée fortement chargée du côté de l'électrode portée à la haute tension et d'une zone plus faiblement chargée côté masse. L'épaisseur de cette couche peut être contrôlée en jouant sur les paramètres du champ électrique appliqué. Cependant, à trop fort champ et/ou aux temps longs, des problèmes d'uniformité de l'épaisseur du dépôt apparaissent. La taille des particules ne semblent pas être un paramètre clé dans la gamme étudiée, contrairement à leur nature.

III.3 Caractérisations structurales des matériaux à gradient de permittivité

III.3.1 Analyses EDX du profil de concentration en particules

Afin de confirmer la présence d'un gradient de particules ainsi que la forme précise du profil de concentration, nous avons réalisé des analyses dispersives en énergie (EDX) sur les différentes images MEB. Cette technique permet une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet étudié. Ces analyses ont été réalisées sur la vue en coupe des échantillons

au moyen d'un équipement de type MEB-FEG JEOL JSM 7800F Prime-EDS. Les profils de concentration arbitraire des éléments strontium (Sr) et titane (Ti) ont été suivis le long des échantillons (à 2 échelles différentes), ils sont présentés sur la Figure III.9. On peut observer, comme attendu, que l'intensité des profils de Sr et Ti est plus élevée dans la couche de particules que dans le reste du matériau. Ainsi, les mesures d'épaisseur présentées dans le paragraphe III.2.3 sont confirmées par la diminution de l'intensité des pics au passage de la zone fortement concentrée à la zone faiblement concentrée. De plus, il faut noter que le changement de concentration élémentaire en Sr et Ti au changement de zones est très brutal confirmant ainsi la formation de FGM à gradient de concentration à 2 régions distinctes.

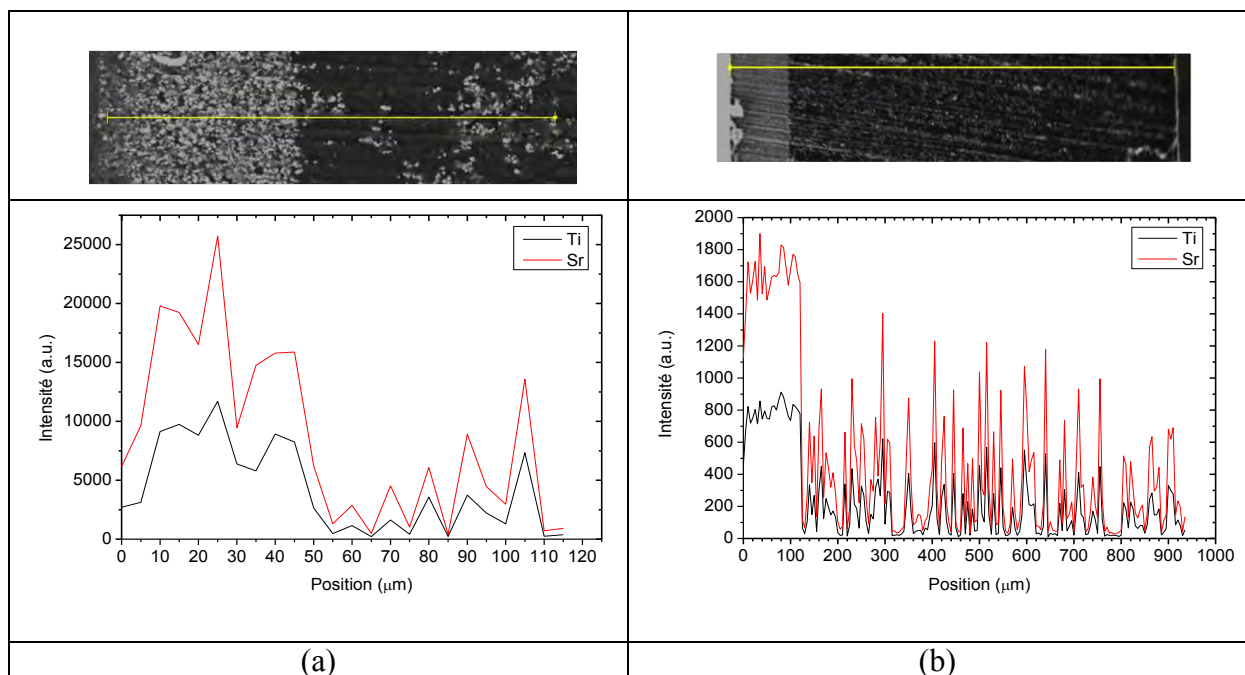


Figure III.9 - Profils de composition en Ti et en Sr pour un champ électrique de 500 V/mm, pendant (a) 5 min et (b) 15 min

III.3.2 Détermination du taux de chargement des composites FGM par analyses thermogravimétriques (ATG)

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer, à partir de mesures de perte de masse par ATG réalisées sur les matériaux fonctionnalisés sous champ, la concentration volumique de particules dans chacune des régions. Pour cela, nous avons préparé un échantillon par électrophorèse avec les paramètres suivants : chargement initial homogène à 10 vol.% en SrTiO_3 et électrophorèse à 250 V/mm pendant 15 min à température ambiante dans un moule avec la résine époxy n°2. Ensuite, les échantillons ont été polis soit à partir de la zone faiblement chargée jusqu'à obtenir uniquement la région du composite fortement concentrée

en particules, soit l'inverse. La Figure III.10 présente les mesures effectuées sur les deux zones de l'échantillon à gradient de permittivité. Nous pouvons remarquer que le processus de dégradation par oxydation de la matrice époxy démarre à 250 °C et s'achève vers 600 °C. Ainsi, à partir de 600 °C, les mesures ATG sous air nous renseignent sur les taux de chargement en masse de SrTiO₃ contenu dans chacune des régions des composites à gradient. L'utilisation des densités volumiques de chaque constituant permet de remonter aux taux de chargement volumiques.

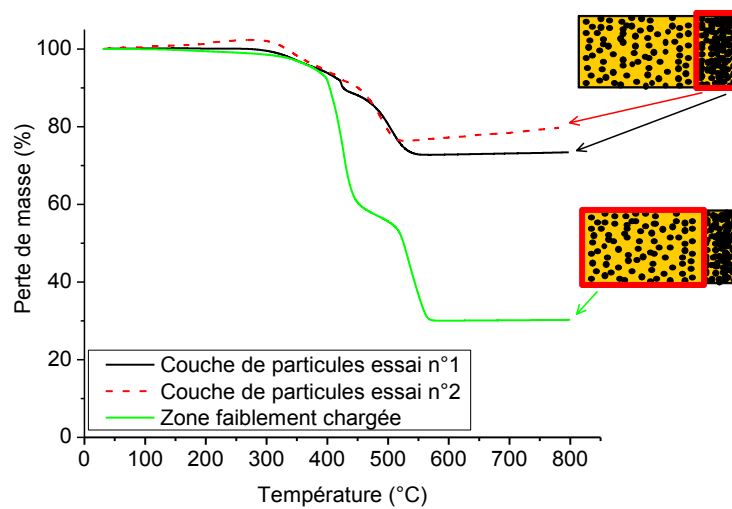
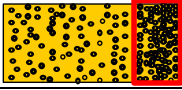
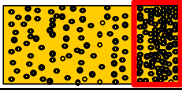
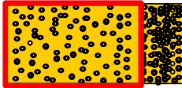


Figure III.10 - Courbes ATG des deux zones du matériau à gradient époxy/SrTiO₃ ($\phi=850$ nm) sous air

Le Tableau III.2 donne le pourcentage massique et volumique dans la couche de particules, et dans la zone faiblement chargée en particules. La concentration volumique en particules dans la couche se situe entre 39 vol.% (essai n°1) et 43,6 vol.% (essai n°2) en SrTiO₃. La concentration volumique de la couche en SrTiO₃ est donc très supérieure au 10 vol.% de départ. Le pourcentage volumique de la zone faiblement chargée est autour de 9,3 vol.% et montre logiquement que la densification de la couche fortement chargée du côté de l'électrode haute tension s'accompagne d'une diminution de la concentration dans le reste du matériau.

Tableau III.2 - Pourcentage volumique de SrTiO₃ dans chaque région du matériau fonctionnalisé sous champ

	Pourcentage massique SrTiO ₃ (wt.%)	Pourcentage volumique SrTiO ₃ (vol.%)
Couche de particules essai n°1 	72,7	39,0
Couche de particules essai n°2 	76,3	43,6
Zone faiblement chargée 	30,0	9,3

Dans la suite, les propriétés électriques des deux régions des composites à gradient de concentration en particules sont étudiées par spectroscopie diélectrique, mesure de la conductivité DC et rigidité diélectrique. Une première étape vise à quantifier le gradient de permittivité entre chaque région des matériaux fonctionnalisés sous champ. Dans un deuxième temps nous essaierons de savoir si la couche déposée présente une structuration particulière des particules ou non.

III.4 Propriétés électriques des matériaux à gradient de permittivité

Nous faisons une présentation très rapide des techniques de caractérisations électriques dans les annexes A, C, D et E. Il est important d'estimer les propriétés des matériaux élaborés pour connaître l'influence des particules sur la permittivité complexe, la conductivité électrique et la rigidité diélectriques des matériaux.

III.4.1 Propriétés diélectriques des différentes régions du matériau à gradient de permittivité

Nous continuons l'étude des matériaux fonctionnalisés sous champ par spectroscopie diélectrique, déjà caractérisée par ATG. Les conditions de mesure de la spectroscopie diélectrique [Diaham 2007, Novocontrol 2005] sont données dans l'annexe A. Les mesures de permittivité complexe (parties réelles et imaginaire) des matériaux homogènes, de la couche

de particules ($60 \mu\text{m}$) et de la zone faiblement chargée ($900 \mu\text{m}$) ont été effectuées sur des échantillons métallisés au sputtering à l'or (Figure III.11).

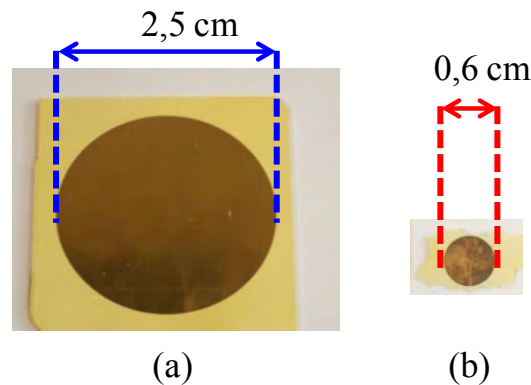
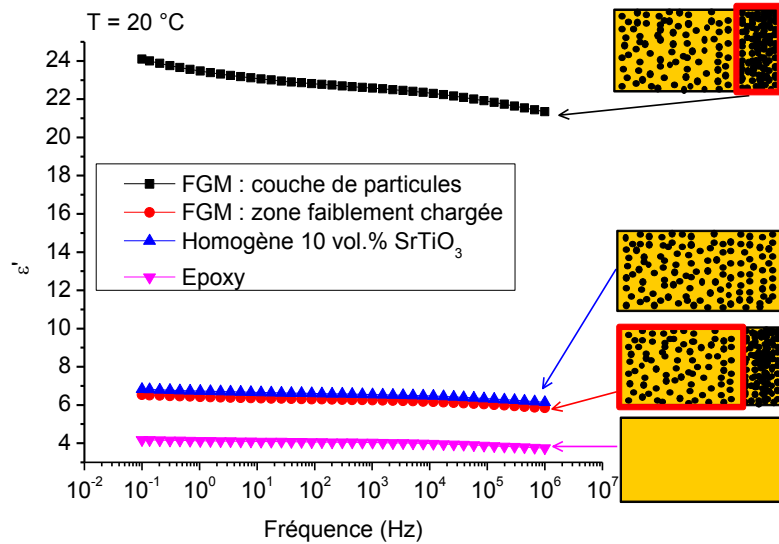
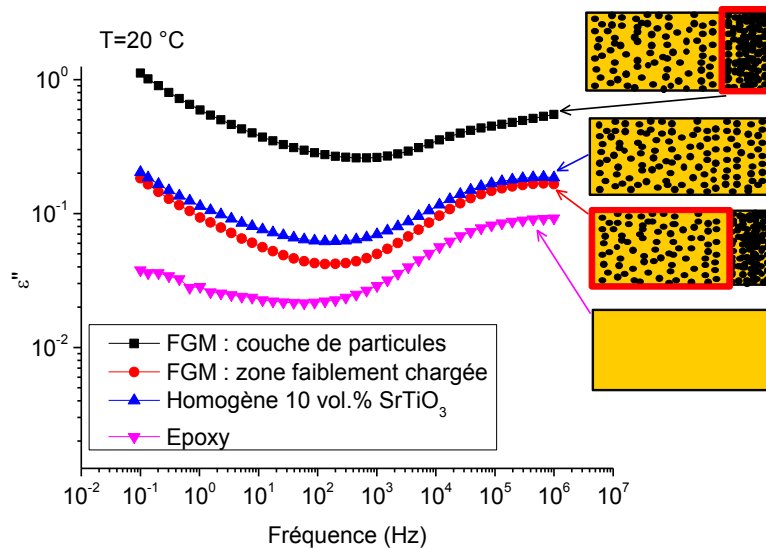


Figure III.11 - Echantillons métallisés au sputtering or : (a) matériau à région faiblement chargée ($\epsilon=900 \mu\text{m}$, $\Phi=2,5 \text{ cm}$) et (b) couche accumulée de particules ($\epsilon=60 \mu\text{m}$, $\Phi=6 \text{ mm}$)

La Figure III.12 montre l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques dans les deux régions du matériau fonctionnalisé. Une comparaison avec l'époxy/ SrTiO_3 (10 %vol) homogène et avec la matrice époxy est également reportée. Les courbes montrent que la permittivité du matériau homogène de départ (10 vol.% en SrTiO_3 ($\Phi=850 \text{ nm}$)) est fortement augmentée dans la couche accumulée de particules passant d'environ 6,5 à plus de 20 après fonctionnalisation sous champ. Cette augmentation de permittivité est en bonne corrélation avec l'augmentation de la concentration en particules de SrTiO_3 dans la couche (environ 40 vol.%). La permittivité de la zone faiblement chargée (environ 6,2) apparaît légèrement plus faible que celle du matériau composite homogène de départ (environ 6,5). Là encore, ce résultat est tout à fait en accord avec la légère diminution du taux de chargement dans cette région (environ 9 vol.%). L'analyse des pertes diélectriques se corrèle également bien avec les permittivités et les concentrations obtenues : elles sont de plus en plus grandes lorsque ces deux grandeurs augmentent.



(a)



(b)

Figure III.12 - (a) Permittivité ϵ' et (b) pertes diélectriques ϵ'' à 20 °C du FMG (couche accumulée et région faiblement chargée), du composite époxy/SrTiO₃ (10 vol.%) homogène et de la matrice . Diamètre des particules : 850 nm

III.4.2 Propriétés diélectriques en température

L'objectif de cette partie est d'essayer de déterminer si la couche accumulée correspond simplement à une densification en nombre de particules durant l'électrophorèse ou si elles s'organisent d'une façon particulière. Ainsi, pour essayer d'amener des éléments de réponse à cette question, nous avons opté pour un moyen d'analyse simple basé sur la comparaison de l'évolution des propriétés diélectriques en température entre la couche accumulée et la zone faiblement chargée, avec en particulier une analyse des changements éventuels d'énergie d'activation des phénomènes de relaxation et de conduction.

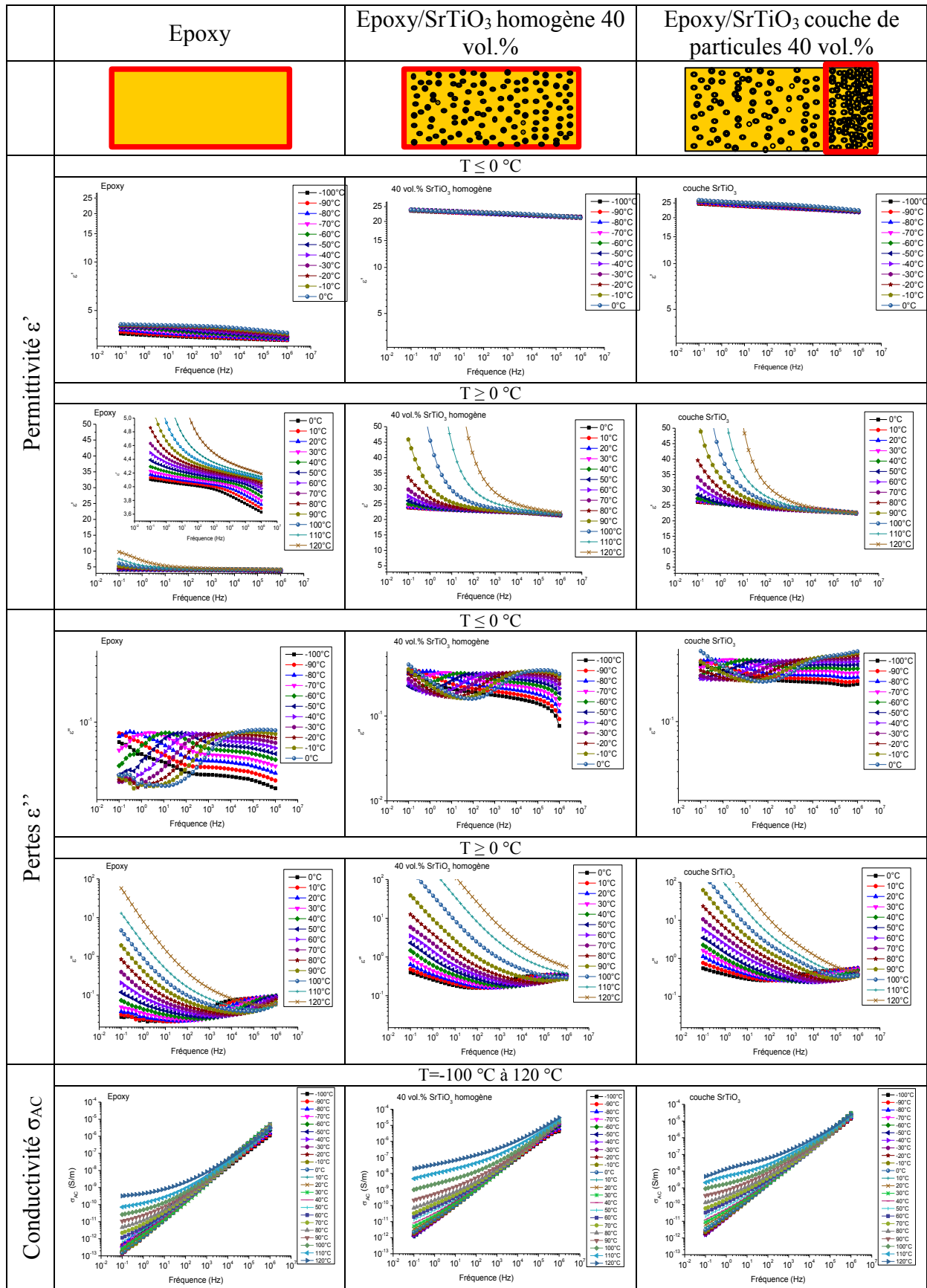


Figure 13 - Permittivité, pertes diélectriques et conductivité AC en fonction de la température pour l'époxy non chargée, l'époxy/SrTiO₃ homogène (40 vol.%) et la couche accumulée de FGM (40 vol.%). Diamètre du SrTiO₃ : 850 nm

La Figure III.13 présente la permittivité, les pertes diélectriques et la conductivité AC en fonction de la température pour la résine époxy non chargée, un composite époxy/SrTiO₃ homogène chargé à 40 vol.% en SrTiO₃ et la couche accumulée (elle aussi à 40 vol%). Les courbes isothermes des propriétés diélectriques sont mesurées entre -100 °C et 120 °C et de 0,1 Hz à 1 MHz. Nous remarquons que la permittivité réelle ϵ' de la couche accumulée est très proche de celle du matériau homogène chargé à 40 vol.% en SrTiO₃. Il en est de même pour les pertes diélectriques ϵ'' et pour la conductivité AC. Sur ces courbes, nous observons également deux relaxations sur la partie imaginaire ϵ'' . Le premier pic à basse fréquence correspond à la relaxation α de la phase amorphe de la résine époxy (i.e. la transition vitreuse T_g). Le pic à plus haute fréquence est attribué à la relaxation β (i.e. relaxations des dipôles locaux de l'époxy). Les relaxations α et β se déplacent des basses vers les hautes fréquences lorsque la température augmente de -100 °C à 0 °C. Bien que les particules de SrTiO₃ augmentent fortement la permittivité et les pertes diélectriques, il semblerait que les phénomènes de relaxation α et β ne soient pas modifiés ni par le chargement ni par l'accumulation des particules par électrophorèse. Afin de s'en assurer, les temps de relaxation liés aux maximums des pics de pertes ont été extraits des différents types de matériaux élaborés et leur évolution a été représentée en fonction de l'inverse de la température.

La Figure III.14 présente le diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation (α et β) pour les trois matériaux étudiés : époxy non chargée, époxy/SrTiO₃ homogène (40 vol.%) et la couche accumulée époxy/SrTiO₃ (40 vol.%). Les temps de relaxations évoluent de façon linéaire en fonction de l'inverse du produit de la constante de Boltzmann et de la température. Ils suivent donc ainsi la loi d'Arrhenius donnée par :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{III.2})$$

où τ_0 est le temps de relaxation à une température infinie, E_a l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann et T la température infinie.

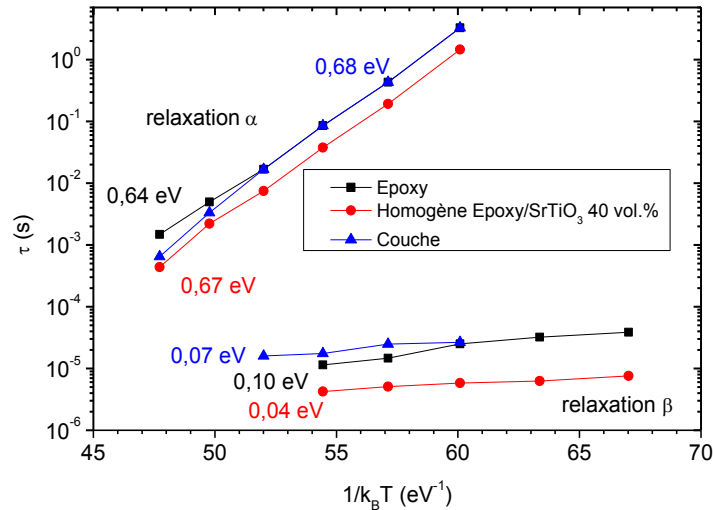


Figure III.14 - Evolution des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour les relaxations α et β de l'époxy, de l'époxy/SrTiO₃ homogène (40 vol.%) et de la couche accumulée du FGM époxy/SrTiO₃ (40 vol.%)

Nous pouvons observer que les énergies d'activation de la relaxation α du composite époxy/SrTiO₃ homogène (40 vol.%) et de la couche accumulée époxy/SrTiO₃ (40 vol.%) présentent des valeurs très proches de 0,67 eV et 0,68 eV, respectivement. Il en est de même avec celles de la relaxation β qui sont voisines de celle de la résine époxy (0.10 eV). Ainsi, autant au niveau des relaxations locales des dipôles que des mouvements coopératifs de chaînes, il semblerait qu'une accumulation de particules par électrophorèse ou qu'un chargement homogène ne viennent pas modifier les phénomènes de relaxation liés à la matrice époxy.

Par ailleurs, la Figure III.13 montre la conductivité AC mesurée entre -100 °C et 120 °C entre 0,1 Hz et 1 MHz. La conductivité AC à basse fréquence correspond à la conductivité DC lorsque l'on observe un plateau horizontal. Dans ce cas, la conductivité AC est soit quasiment ou soit entièrement indépendante de la fréquence. Ce plateau de conductivité DC se déplace vers les plus hautes fréquences lorsque la température augmente [Jonscher 1999, Neagu 2000]. Nous observons sur les trois matériaux l'apparition d'un plateau quasi horizontal (avec une légère pente) à basse fréquence de la conductivité AC au fur et à mesure que la température augmente. La conductivité AC à 0,1 Hz correspond alors à la conductivité DC. Nous pourrions également trouver des mesures complémentaires de la conductivité AC à 20 °C et 100 °C, pour époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃ homogènes en annexe D (non discutées dans le manuscrit). La Figure III.15 montre la conductivité DC en fonction de l'inverse de la température (entre 60 °C et 120 °C) pour les trois matériaux. Leur conductivité DC évolue de façon linéaire en fonction de l'inverse de la température. Le phénomène de conduction

électrique, qui intègre quant à lui davantage l'influence des propriétés des particules de SrTiO₃, suit également la loi d'Arrhenius donnée cette fois ci par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{III.3})$$

où σ_0 est la conductivité à une température infinie, E_a l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann et T la température infinie.

Nous pouvons observer sur la Figure III.15 que les énergies d'activation des trois matériaux ne présentent pas de différences significatives (environ 1 eV). L'énergie d'activation évolue ainsi peu avec le procédé d'élaboration.

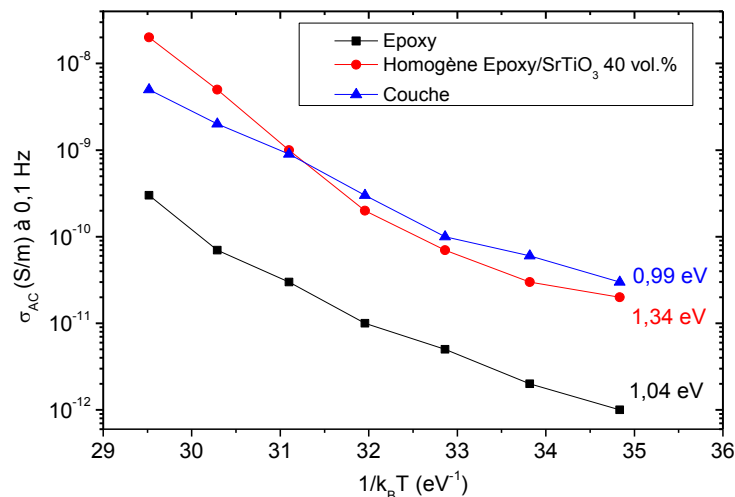


Figure III.15 - Evolution de la conductivité AC à 0,1 Hz en fonction de l'inverse de la température pour l'époxy, l'époxy/SrTiO₃ homogène (40 vol.%) et la couche accumulée du FGM epoxy/SrTiO₃ (40 vol.%)

Les valeurs des énergies d'activation déduites des différents phénomènes nous permettent de conclure sur le fait que la couche de particules accumulées par électrophorèse ne présente pas une structuration particulière par rapport à un composite homogène ayant le même taux de chargement (même si d'épaisseur plus importante). Le procédé d'électrophorèse induit ainsi qu'une simple densification du nombre de particules au voisinage de l'électrode haute tension.

Dans la suite et afin de compléter les caractérisations électriques de ces matériaux, il nous est apparu plus simple (en raison des difficultés de polissage pour obtenir la seule

couche accumulée) mais tout aussi équivalent de travailler à partir de matériaux homogènes et de les polir avant caractérisation. Ainsi, les mesures suivantes de permittivité/pertes, de conductivité DC sous fort champ et de rigidité diélectrique AC seront présentées sur ce type d'échantillons.

III.4.3 Effets de la nature des particules sur les propriétés diélectriques

Nous montrons ici l'influence du type de particules (SrTiO_3 ou BaTiO_3) sur la permittivité et les pertes à 1 kHz et 20 °C des composites époxy/ SrTiO_3 et époxy/ BaTiO_3 en fonction du taux de chargement (Figure III.16). Ces résultats de permittivité et pertes sont comparables à ceux de la littérature pour des particules de taille similaire, comme le montre l'annexe B [Lee 2007, Paik 2006]. La permittivité de la céramique BaTiO_3 à l'état massique étant supérieure à celle de SrTiO_3 , il est cohérent d'atteindre des valeurs de permittivité des composites époxy/ BaTiO_3 supérieures à celles des composites époxy/ SrTiO_3 à un même taux de chargement. Il apparaît ainsi possible pour les applications visées de pouvoir régler la permittivité de la couche de particules en jouant avec la nature des particules SrTiO_3 ou BaTiO_3 (voire autres).

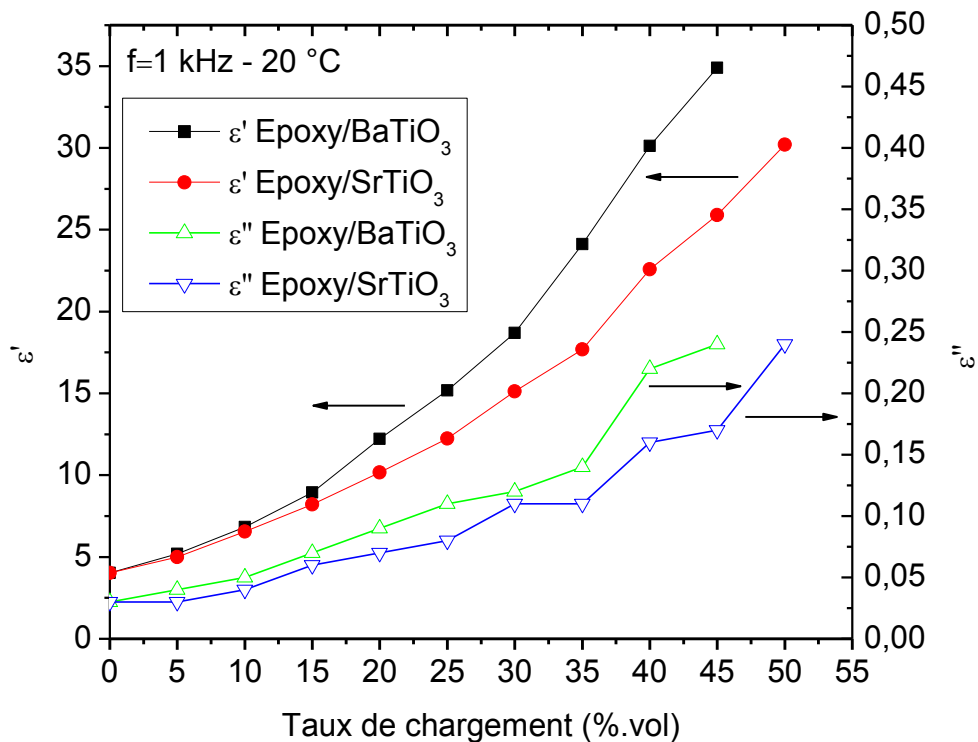


Figure III.16 - Permittivité ϵ' et pertes diélectriques ϵ'' en fonction du taux de chargement pour époxy/ SrTiO_3 et époxy/ BaTiO_3 homogènes à 1 kHz et 20 °C. Epaisseur de mesure : 1 mm

III.4.4 Conductivité électrique en régime DC

Une autre question, lorsque que l'on souhaite réaliser une application de gradation de potentiel, concerne le type de propriétés (permittivité ou conductivité) qui réalise la répartition des lignes équipotentielles. Dans notre cas nous avons voulu tester l'effet d'une gradation par matériaux à forte permittivité localisée. Ainsi, il était important de vérifier l'ordre de grandeur de la conductivité et son potentiel caractère non linéaire avec le champ électrique.

L'objectif de ce paragraphe est de comparer la conductivité DC (σ_{DC}) des composites homogènes époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃ à différents taux de chargement obtenue par la mesure des courants de conduction sous fort champ jusqu'à 10 kV/mm.

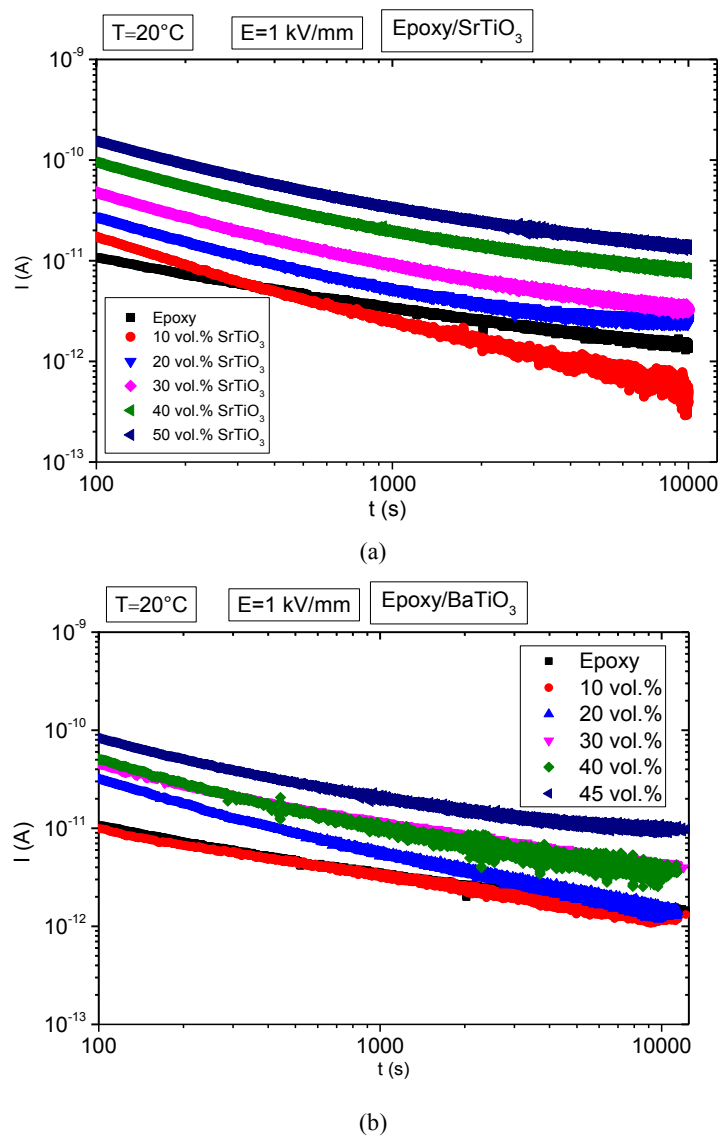


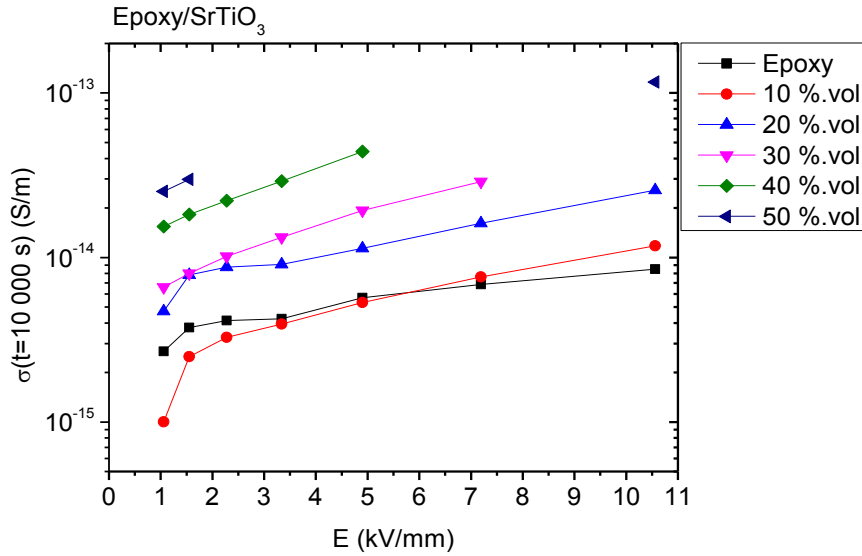
Figure III.17 - Courant de polarisation en fonction du temps des composites (a) époxy/SrTiO₃ et (b) époxy/BaTiO₃ homogènes sous 1 kV/mm à 20 °C. Épaisseur des composites : 1 mm

La Figure III.17 présente un exemple de mesure des courants de polarisation des composites sous 1 kV/mm à 20 °C. La technique expérimentale de mesure des courants de polarisation DC est définie dans l'annexe C. Des mesures similaires jusqu'à 10 kV/mm ont été réalisées. Pour calculer la conductivité DC des composites, les valeurs des courants de conduction à 10 000 s ont été utilisées. La conductivité DC a été obtenue à travers la relation :

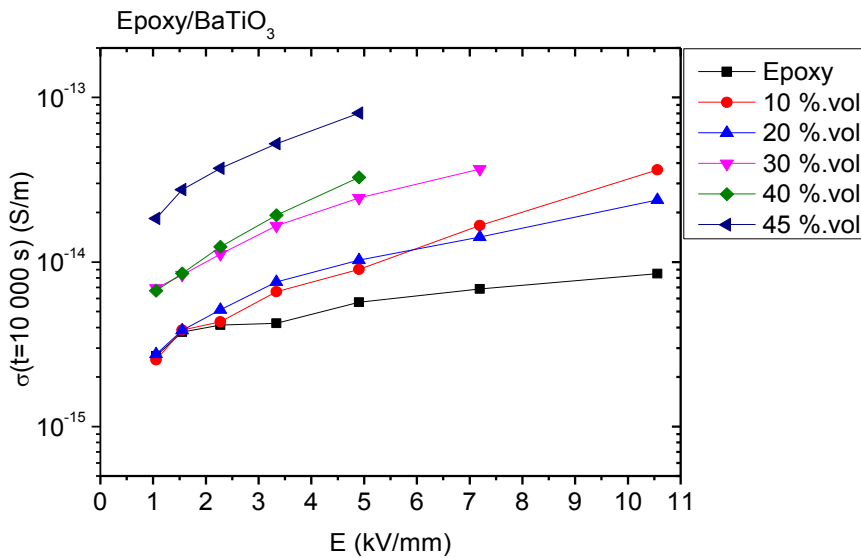
$$\sigma_{DC} = \frac{J_C}{E} \quad (\text{III.4})$$

où J_C est la densité de courant de conduction (A/m^2) mesurées à 10^4 s, et E est le champ électrique appliqué (V/m).

La Figure III.18 résume l'évolution de la conductivité DC des composites époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃ à différents champs électriques de 1 kV/mm à 10 kV/mm. On observe que la conductivité augmente avec l'augmentation du champ électrique pour les 2 types de composites de l'ordre d'une décade sur la gamme de champs étudiée pour chaque taux de chargement. La non linéarité de la conductivité DC en fonction du champ électrique est donc somme toute relativement modérée avec des valeurs restant inférieures à 10^{-13} S/m.



(a)



(b)

Figure III.18 - Conductivité DC en fonction du champ appliqué à 20 °C pour les composites époxy/SrTiO₃ (a) et époxy/BaTiO₃ (b) homogènes à différents taux de chargement. Epaisseur des composites : 1 mm

Dans ces travaux, Pelvillain a montré par simulations sur un module de puissance double face qu'un matériau avec une conductivité inférieure à 10^{-9} S/m n'impacte pas la répartition des lignes de champ électrique au niveau du point triple. Dans le cas présent, de tels faibles niveaux de conduction des composites n'impacteront donc pas la linéarisation du potentiel électrique et la gradation sera alors liée à leur permittivité.

III.4.5 Rigidité diélectrique

La rupture diélectrique des matériaux composites a été étudiée. Les conditions expérimentales, les informations sur le traitement statistique des données et les résultats des tests préliminaires sont décrits dans l'annexe E. La valeur du champ de rupture E_{Br} (kV_{rms}/mm) a été calculée à partir de la relation suivante :

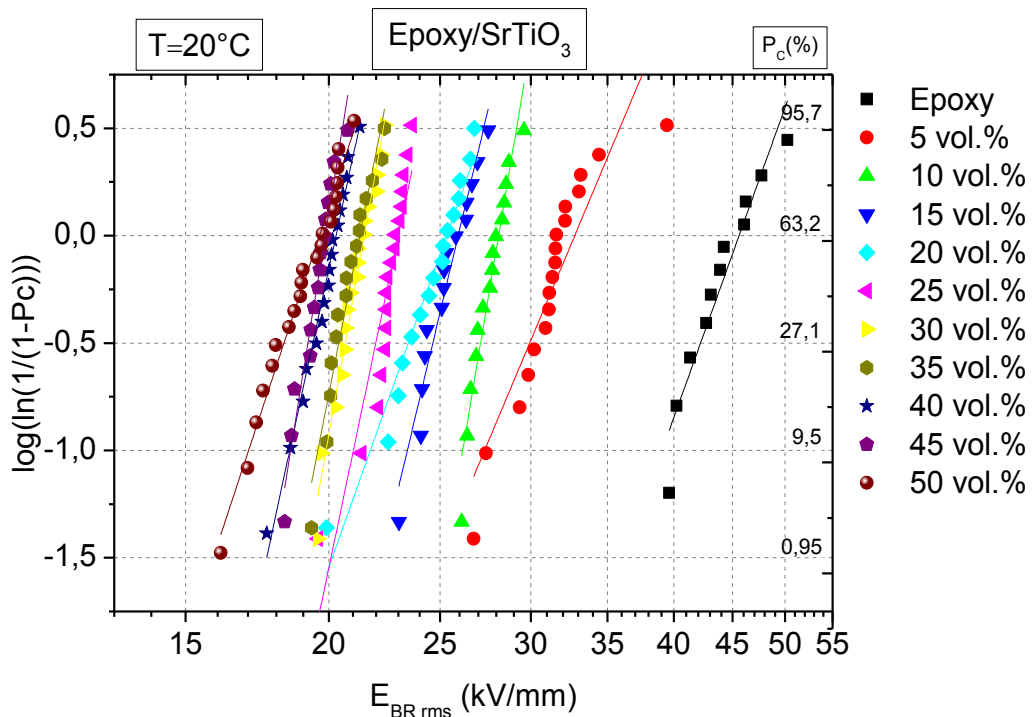
$$E_{Br} = \frac{V_{Br}}{d} \quad (\text{III.5})$$

où V_{Br} est la tension de rupture AC (kV_{rms}) et d est l'épaisseur du matériau.

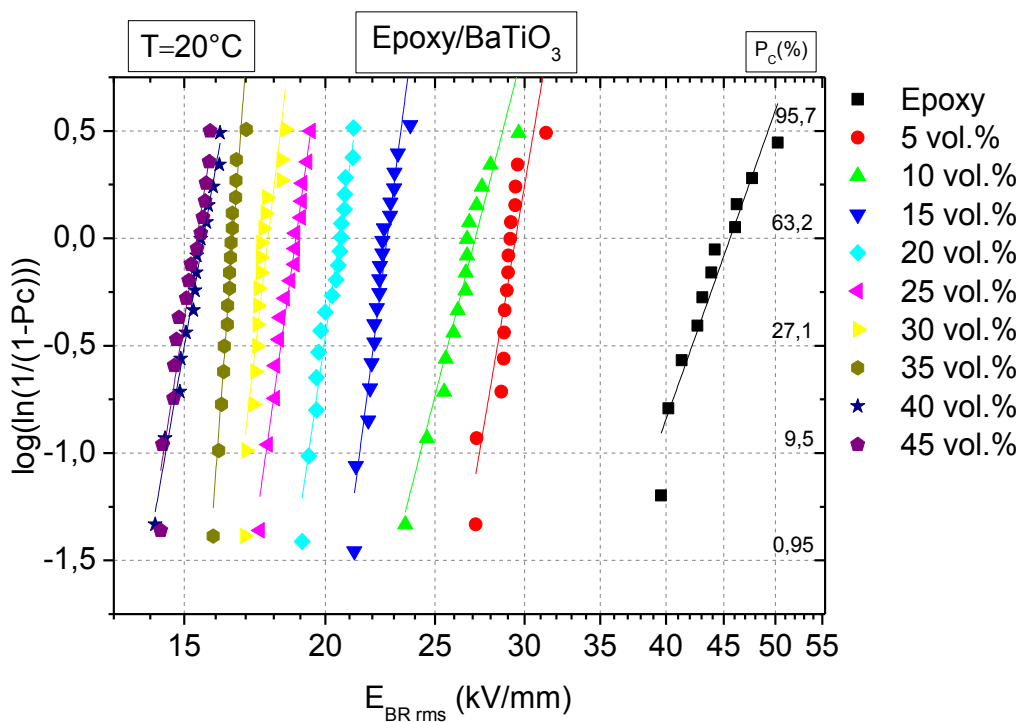
III.4.5.1 Comparaison du champ de rupture des composites homogènes époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃

Les courbes de probabilité cumulée de claquage des deux composites en fonction du taux de chargement sont présentées Figure III.19. L'effet du taux de chargement des composites sur le champ de rupture permet d'observer la diminution du champ de claquage avec l'augmentation du taux de chargement. La rigidité diélectrique au taux de chargement le plus élevé du composite époxy/SrTiO₃ (50 vol.%) est de 19 kV/mm et pour époxy/BaTiO₃ (45 vol.%) de 15,4 kV/mm, alors qu'elle est de 44,1 kV/mm pour l'époxy. La Figure III.20 montre la bonne dispersion des résultats expérimentaux (valeurs β) des composites avec des valeurs largement supérieures à 1. Les résultats de rupture diélectrique des deux composites mettent en évidence un champ de rupture plus élevé pour époxy/SrTiO₃ que pour époxy/BaTiO₃ à un même taux de chargement (Figure III.21). Par exemple, à 40 vol.% de chargement pour époxy/BaTiO₃, le champ de claquage est de 15,3 kV/mm alors qu'il s'élève à 19,9 kV/mm pour le composite époxy/SrTiO₃. Cette différence d'environ 4 kV/mm de champ de rupture entre les deux composites, est constante à partir de 20 vol.% de particules. Les composites époxy/SrTiO₃ est donc plus résistants au claquage. Cela est en adéquation avec les propriétés du champ de rupture des céramiques à l'état massique de SrTiO₃ (35 kV/mm) qui est sept fois plus grand que celui de la céramique à l'état massique de BaTiO₃. La diminution du champ de rupture des composites avec l'augmentation du taux de chargement est lié à la présence de défauts [Zhe 2011], c'est-à-dire les particules. En conséquence, nous avons sélectionné le composite chargé de SrTiO₃ afin d'étudier les

propriétés de rigidité diélectrique sur des épaisseurs similaires à celles obtenues sur les matériaux à gradient de permittivité (entre environ 25 μm et 200 μm pour la couche de particules).



(a)



(b)

Figure III.19 - Probabilité cumulée de claquage pour différents taux de chargement pour (a) époxy/SrTiO₃ et (b) époxy/BaTiO₃ à 20 °C

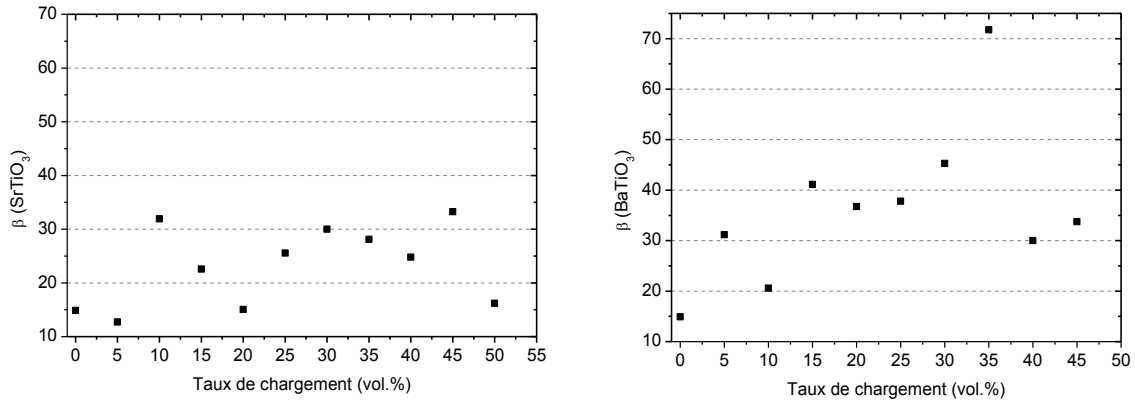


Figure III.20 - Dispersion des résultats expérimentaux β

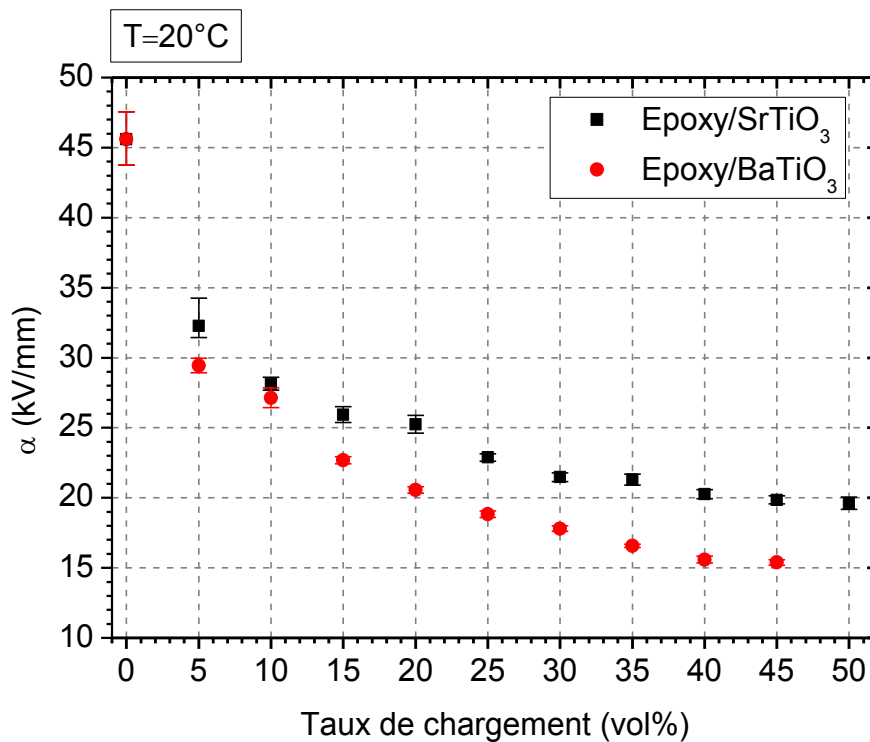


Figure III.21 - Champ de rupture α en fonction du taux de chargement pour époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃. Epaisseur 1 mm

III.4.5.2 Champ de rupture des composites homogènes époxy/SrTiO₃ en fonction de l'épaisseur

Afin de connaître le champ de rupture sur des épaisseurs représentatives des couches accumulées de particules, une étude de la rigidité diélectrique en fonction de l'épaisseur de composites homogènes à taux de chargement en SrTiO₃ équivalents a été réalisée. Pour cela, nous sommes partis d'échantillons époxy/SrTiO₃ homogènes de 1 mm d'épaisseur que nous

avons polis dans une gamme d'épaisseurs descendant jusqu'à 60 μm . Les taux de chargement ont quant à eux couverts la gamme de 0 à 40 vol. %.

L'effet de l'épaisseur (e) du matériau diélectrique sur la valeur de champ de rupture varie généralement selon la relation suivante [Diaham 2010, Diaham 2014, Kim 2001, Malec 2010] :

$$E_{Br} = Ae^{-n} \quad (\text{III.6})$$

Où A et n sont des paramètres qui dépendent de la pureté du matériau.

Nous avons tracé les courbes de Weibull (Figure III.22) pour différentes épaisseurs de l'époxy et des composites époxy/SrTiO₃ chargés à 10, 20 et 40 vol.%. Dix échantillons ont été claqués pour chaque matériau. La diminution de l'épaisseur des échantillons augmente le champ de rupture des 4 matériaux, comme attendu.

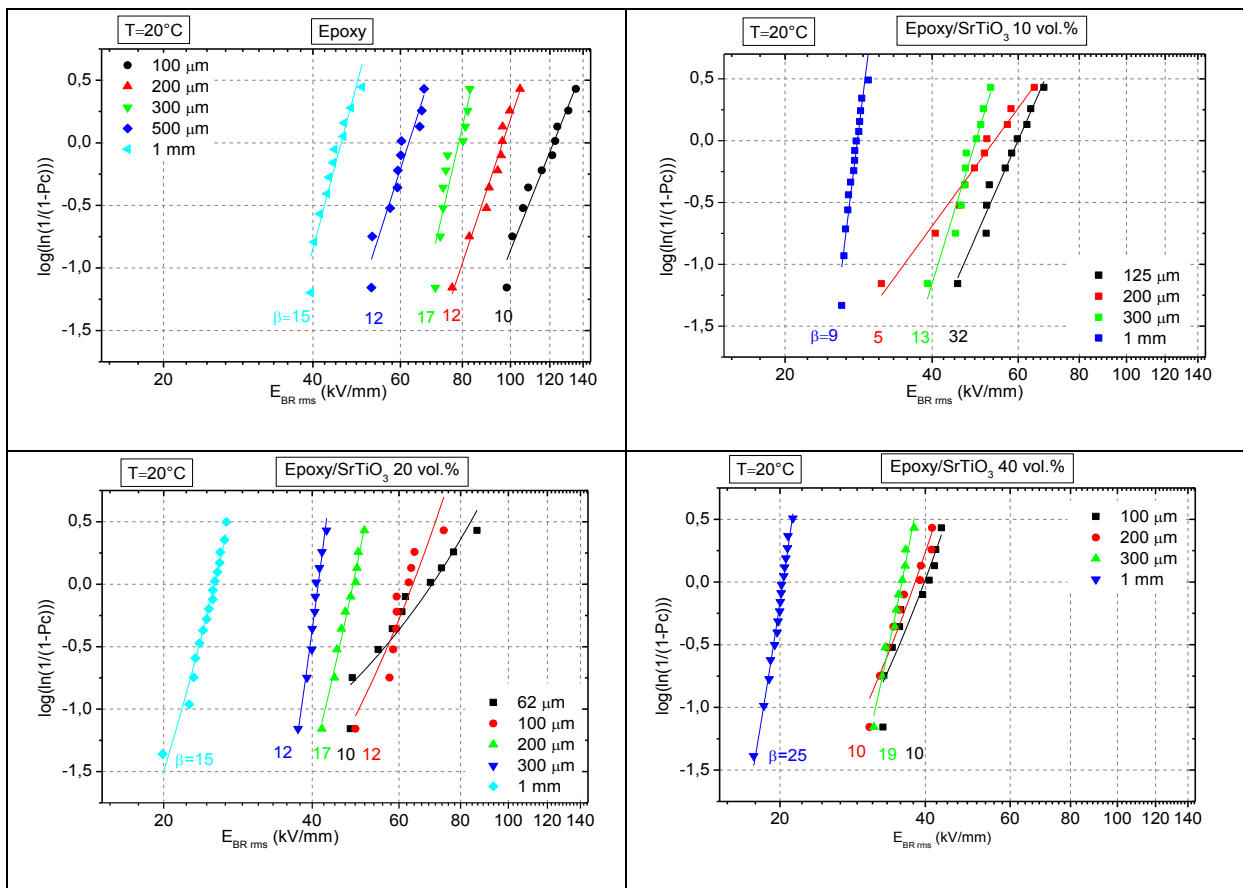


Figure III.22 - Probabilité cumulée de claquage pour différentes épaisseurs (a) d'époxy et de composites époxy/SrTiO₃ chargés à (b) 10 vol.%, (c) 20 vol.% et (d) 40 vol.% à 20 °C. Le facteur de forme β est indiqué sur chaque Figure

La Figure III.23 représente l'évolution du paramètre α en fonction de l'épaisseur pour l'époxy et pour les trois taux de chargement du composite époxy/SrTiO₃. On constate que les résultats suivent la loi puissance prévue par la relation III.7. Le champ de rupture des couches de particules en fonction de leur épaisseur et de leur permittivité peut alors être déterminée par extrapolation des courbes à 10 vol.% et 40 vol.% en SrTiO₃.

Nous observons aussi un effet sur la valeur de n en fonction du taux de chargement (Tableau III.4). La valeur de n diminue de 0,43 pour l'époxy jusqu'à 0,29 pour 40 vol.% de SrTiO₃. La publication de Preetha *et al.* [Preetha 2011] confirme la valeur du champ de rupture de l'époxy dans la gamme d'épaisseurs considérée.

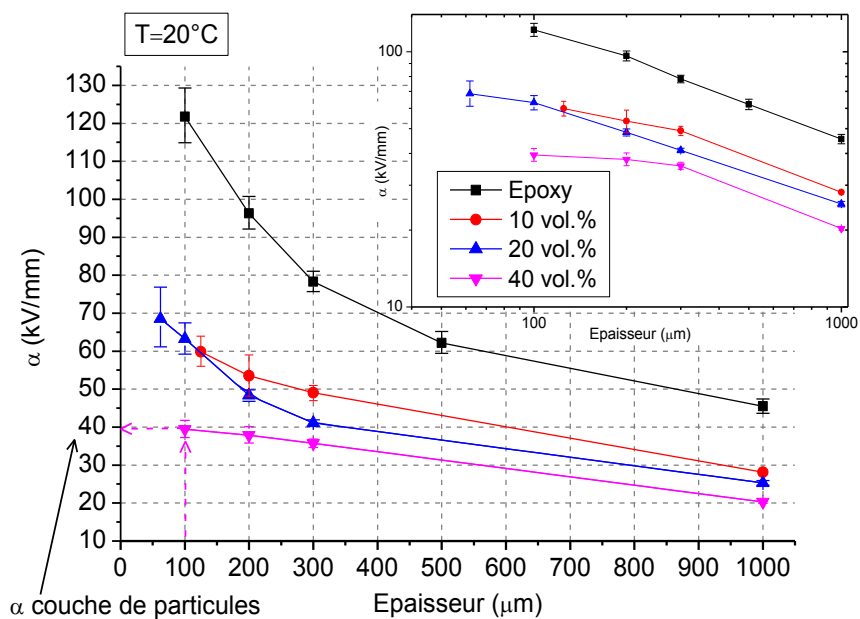


Figure III.23 - Evolution du champ de rupture tracé en échelle linéaire et en échelle log-log (Figure insérée), pour différentes épaisseurs de l'époxy, et des composites époxy/SrTiO₃ chargés entre 10 et 40 vol.%

Tableau III.4 - Valeurs des coefficients A et n de l'époxy et des composites époxy/SrTiO₃

	A	n
Epoxy	867	0,43
10 vol.%	320	0,35
20 vol.%	298	0,36
40 vol.%	161	0,29

Dans la suite de ce travail, nous discutons des mesures expérimentales de champ de rupture. L'intensité du champ électrique obtenue par la modélisation au premier chapitre est très grande, il ne serait pas approprié de comparer ces valeurs de champ électrique avec celles expérimentales. D'autre part, l'effet de l'épaisseur (e) du matériau diélectrique sur la valeur

de champ de rupture montre une variation en e^{-n} . Ainsi dans la simulation, le pic de champ électrique se situe le long des premiers microns à partir du point triple. Les valeurs expérimentales de champ de rupture, mesurées sur des composites d'un millimètre d'épaisseur, sont plus faibles que celle du même matériau de plus faible épaisseur comme l'a montré la Figure III.23. La géométrie du bord de la métallisation au point triple, l'angle en particulier, influent directement sur l'intensification du champ électrique et ceci n'a pas été intégré dans ces essais classiques de rupture qui ne représentent pas directement la géométrie du bord de la métallisation. Toutefois, dans le chapitre 4 nous évaluerons l'impact direct des matériaux développés par électrophorèse sur une géométrie réelle d'un substrat DBC.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les paramètres influençant la formation de matériaux composites à gradient de permittivité par électrophorèse. La valeur du champ appliqué et sa durée permettent ainsi de contrôler l'épaisseur des dépôts par une densification de particules à forte permittivité sur l'électrode portée à la haute tension par application d'un champ DC. Par ailleurs, l'effet de la viscosité de la résine initiale et la nature des particules utilisées sont également des paramètres importants. La densité de particules accumulées dans la couche a été caractérisée par ATG montrant des concentrations respectives de 40 et 9 vol.% dans la couche accumulée et dans la zone faiblement chargée pour un taux de chargement initial du composite epoxy/SrTiO₃ de 10 vol.%. Des profils élémentaires des atomes Sr et Ti ont confirmé la formation d'un FGM à gradient de concentration ayant deux régions distinctes. Des mesures de spectroscopie diélectrique ont montré l'obtention de deux régions à permittivité différentes de l'ordre de >20 et de 6 respectivement pour la couche accumulée et la zone faiblement chargée. Par ailleurs, une analyse des phénomènes de relaxation et de conduction en température n'a pas révélé une structuration particulière des couches de particules accumulées.

Ce chapitre a également montré le caractère faiblement non linéaire de la conductivité électrique qui à priori ne jouera pas un très grand rôle dans la gradation de potentiel visée. Finalement, les mesures de champ de rupture des composites à différents taux de chargement et sur une gamme d'épaisseurs descendant jusqu'à 60 μm ont montré que les FGM à gradient de permittivité restaient suffisamment isolants pour l'application visée.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons l'impact direct des matériaux à gradient de permittivité développés par électrophorèse sur la tenue en tension de substrats DBC encapsulés afin de confirmer l'intérêt applicatif de ces nouveaux matériaux. Dans un premier temps, nous validerons le transfert correct du procédé d'élaboration des FGM sur des structures représentatives des modules de puissance (substrats DBC) et discuterons des profils de couches obtenus dans cette configuration d'électrodes non uniformes. Une deuxième étape de cette étude, appuyée par des simulations de répartition du champ, permettra de dimensionner (géométrie et propriétés diélectriques) les matériaux à gradient de permittivité permettant la gradation de potentiel la plus optimale à haute tension. Finalement, nous terminerons par évaluer l'impact des FGM à gradient de permittivité sur la tenue en tension de substrats DBC encapsulés et nous la comparerons à celle d'une isolation plus classique (époxy et époxy/SrTiO₃ homogène).

III.6 Références

[Diaham 2007] DIAHAM, Sombel. *Etude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteurs grand cap.* 2007. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

[Diaham 2010] DIAHAM, S., ZELMAT, S., LOCATELLI, M.-L., *et al.* Dielectric breakdown of polyimide films: Area, thickness and temperature dependence. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, vol. 17, no 1, p. 18-27.

[Diaham 2014] DIAHAM, Sombel, BECHARA, Mireille, LOCATELLI, M.-L., *et al.* Dielectric strength of parylene HT. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, no 5, p. 054102.

[Jonscher 1999] JONSCHER, Andrew K. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, vol. 32, no 14, p. R57.

[Kim 2001] KIM, H. K. et SHI, F. G. Thickness dependent dielectric strength of a low-permittivity dielectric film. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2001, vol. 8, no 2, p. 248-252.

[Lee 2007] LEE, Sangyong, HYUN, Jin-Gul, KIM, Hyungsoo, *et al.* A Study on Dielectric Constants of Epoxy/SrTiO₃ Composite for Embedded Capacitor Films (ECFs). *IEEE transactions on advanced packaging*, 2007, vol. 30, no 3, p. 428-433.

[Malec 2010] MALEC, David, BLEY, Vincent, TALBI, Fatiha, *et al.* Contribution to the understanding of the relationship between mechanical and dielectric strengths of Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, no 15, p. 3117-3123.

[Neagu 2000] NEAGU, R. M., NEAGU, E., BONANOS, N., *et al.* Electrical conductivity studies in nylon 11. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 88, no 11, p. 6669-6677.

[Novocontrol 2005] Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System, USER's Manual, Issue : 10/2005 Rev. 2.6 by Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG

[Paik 2006] PAIK, Kyung-Wook, HYUN, Jin-Gul, LEE, Sangyong, *et al.* Epoxy/BaTiO₃ (SrTiO₃) composite films and pastes for high dielectric constant and low tolerance embedded capacitors in organic substrates. In : *2006 1st Electronic Systemintegration Technology Conference*. IEEE, 2006. p. 794-801.

[Preetha 2011] PREETHA, P. et THOMAS, M. Joy. AC breakdown characteristics of epoxy nanocomposites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2011, vol. 18, no 5, p. 1526-1534.

[Zhang 1994] ZHANG, Zongtao, HUANG, Yong, et JIANG, Zuozhao. Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, vol. 77, no 7, p. 1946-1949.

[Zhang 2000] ZHANG, Jianping et LEE, Burtrand I. Electrophoretic Deposition and Characterization of Micrometer-Scale BaTiO₃ Based X7R Dielectric Thick Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, no 10, p. 2417-2422.

[Zhe 2011] LI, Zhe, OKAMOTO, Kenji, OHKI, Yoshimichi, *et al.* The role of nano and micro particles on partial discharge and breakdown strength in epoxy composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2011, vol. 18, no 3, p. 675-681.

Chapitre IV - Application des isolants à gradient de permittivité pour la gradation de potentiel sur substrats métallisés

Chapitre IV : Application des isolants à gradient de permittivité pour la gradation de potentiel sur substrats métallisés

IV.1 Introduction

Dans le quatrième chapitre, les matériaux à gradient de permittivité fonctionnalisés par électrophorèse ont été mis en œuvre sur des véhicules tests représentatifs des substrats encapsulés en électronique de puissance. Le transfert de ce procédé innovant a été effectué en utilisant les pistes de cuivre des substrats métallisés pour réaliser les gradients de permittivité dans l'isolant d'encapsulation. L'objectif est d'obtenir, grâce à l'augmentation locale de la permittivité au voisinage du point triple, une gradation du potentiel à l'intérieur de l'encapsulant diminuant ainsi la contrainte électrique et favorisant une meilleure tenue en tension du dispositif.

Tout d'abord ce chapitre débutera par la présentation du transfert du procédé d'élaboration des FGM à gradient de permittivité sur une structure de type substrat DBC. La gradation de potentiel sera réalisée entre les pistes de cuivre du substrat DBC grâce à la manipulation locale des particules de SrTiO_3 par électrophorèse. Nous présenterons l'influence du taux de chargement initial et du champ électrique appliqué sur l'évolution du profil de la couche de particules.

Dans un second temps, nous simulerons l'influence des FGM à gradient de permittivité sur la structure DBC pour estimer l'atténuation du pic de champ en fonction de sa permittivité et de son épaisseur. Cette étude nous permettra de dimensionner les caractéristiques des FGM de façon à obtenir une gradation de potentiel optimale à haute tension.

Enfin, les essais de tenue en tension AC sur des substrats DBC encapsulés avec les FGM à gradient de permittivité permettront d'évaluer et de valider les performances de la stratégie de gradation proposée dans cette thèse. La tenue en tension obtenue sera discutée et comparée à celle d'une encapsulation époxy seule et d'un composite homogène époxy/ SrTiO_3 .

IV.2 Transfert du procédé d'électrophorèse sur la géométrie d'un substrat DBC

IV.2.1 Conditions expérimentales

La géométrie de test est un substrat DBC en Al_2O_3 (635 μm d'épaisseur) métallisé cuivre (300 μm d'épaisseur). La configuration de test est constituée de plusieurs espaces inter-électrodes de 1, 2, 3 et 5 mm gravés chimiquement à travers un masque (Figure IV.1). Grâce à cette configuration, il nous sera donc possible d'appliquer quatre champs électriques différents, via une seule et même tension, sur la résine époxy n°2 chargée de SrTiO_3 ($\Phi=850$ nm). Les profils typiques de gravure des pistes de cuivre, représentatifs des substrats DBC, sont présentés sur la Figure IV.1.c. On y retrouve également bien le profil de gravure anisotrope conduisant à un effet de pointe tel que présent sur les substrats DBC commerciaux utilisés dans les modules de puissance. Ainsi pour un écart entre pistes fixé au départ à 1 mm sur le masque, on se retrouve avec un écart final de 800 μm au niveau de la céramique, qui reste néanmoins constant quelle que soit la largeur de l'espace inter-électrodes.

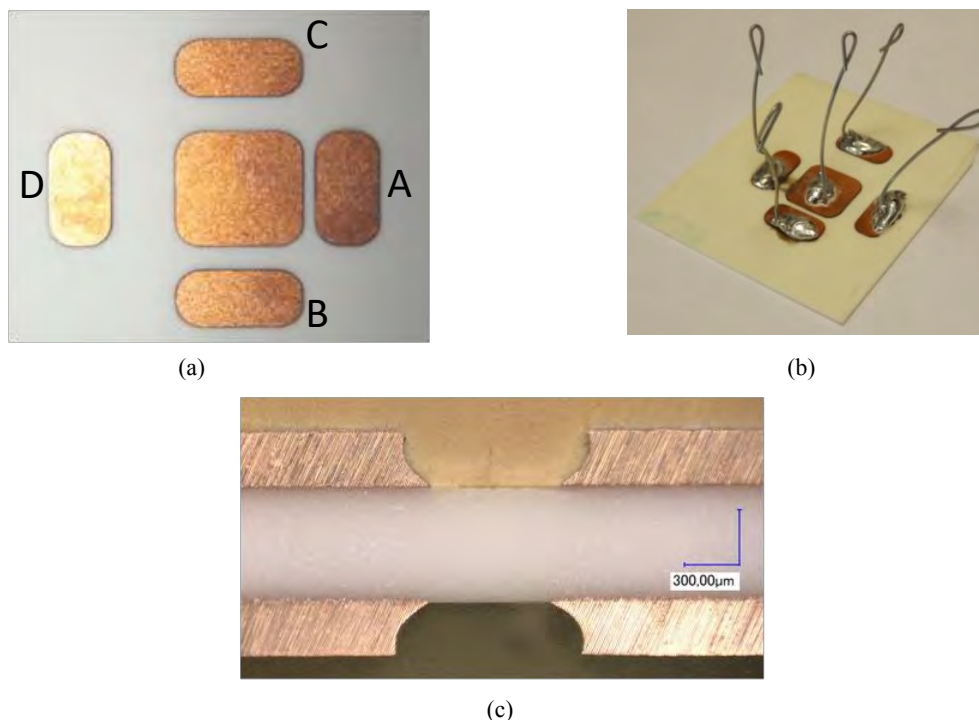
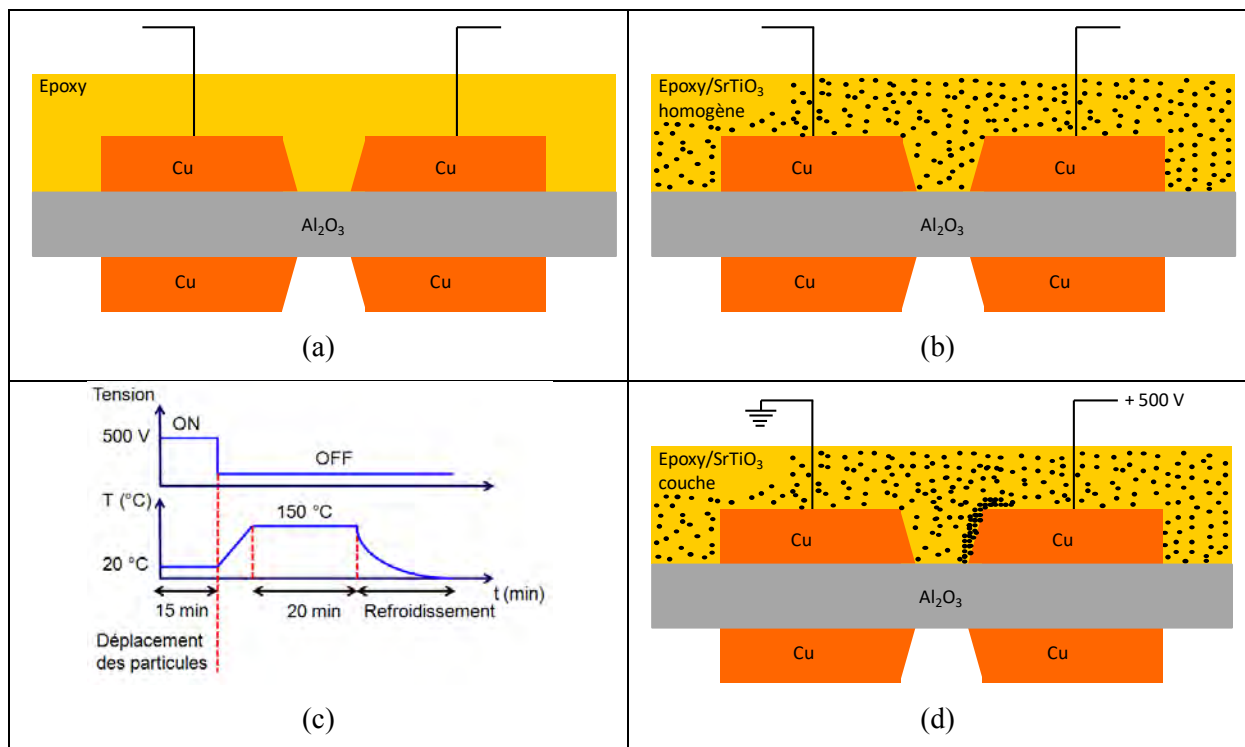


Figure IV.1 - (a) Photo d'une vue de dessus de la structure de test. Espaces inter-électrodes entre l'électrode centrale et les électrodes périphériques : 1 mm (point A), 2 mm (point B), 3 mm (point C) et 5 mm (point D). (b) Connexions électriques avant encapsulation. (c) Image de microscopie optique vue en coupe du substrat DBC après gravure et après encapsulation de la face avant

La Figure IV.2 présente les différents types de structure étudiés (qui seront comparés en tenue en tension dans la suite) : époxy, époxy/SrTiO₃ homogène (10 vol.%) et FGM époxy/SrTiO₃ à gradient de permittivité (40 vol.% / 10 vol.%). La Figure IV.2 montre également les profils de tension et de température appliqués pour la fabrication du FGM. Les particules sont déplacées à température ambiante (20 °C) par électrophorèse sous une tension DC de 500 V pendant 15 min. La tension est appliquée sur les électrodes extérieures de la structure pendant que l'électrode centrale est connectée à la masse. Le procédé d'élaboration est identique à celui présenté au chapitre 2.



IV.2.2 Effet du taux de chargement initial

Nous avons étudié l'accumulation des particules sur la structure DBC pour deux taux de chargement en SrTiO₃ (1 et 10 vol.%). Les particules s'accumulent (Figure IV.3) de façon préférentielle dans les zones de renforcement de champ présentes sur les substrats DBC. Nous pouvons observer une accumulation au niveau du point triple (simulé au chapitre 1 sur le gel silicone) mais également au niveau du second effet de pointe situé en haut de la métallisation du cuivre. Lorsque l'on quitte l'espace inter-électrodes et que l'on observe le dessus de la métallisation, nous pouvons remarquer un profil de diminution de la couche de particules qui

peut s'expliquer par une atténuation importante de la tension dans cette région vis-à-vis de la masse réduisant progressivement l'épaisseur déposée. Par ailleurs, la forme concave des métallisations dans l'espace inter-électrodes pourrait expliquer les surépaisseurs de couche obtenues ; cette zone pouvant être un endroit préférentiel d'amoncellement. Malgré tout, on distingue toujours dans le cas de cette configuration d'électrodes à champ non homogène les deux mêmes zones de concentration en particules différentes telles qu'observées dans la configuration plan-plan (chapitre 3) : une couche concentrée en particules et une région faiblement chargée (proche du taux de chargement initial).

D'autre part, le taux de chargement initial impacte l'épaisseur de la couche de particules accumulées sur l'électrode portée à la haute tension. La présence d'un fort taux de chargement (10 vol.%) dans la matrice époxy, par rapport à un taux de 1 vol.%, forme une plus forte épaisseur de dépôt de particules (à conditions équivalentes en tension et durée d'application: 500 V pendant 15 min) de l'ordre de 60 à 120 μm contre 10 à 20 μm .

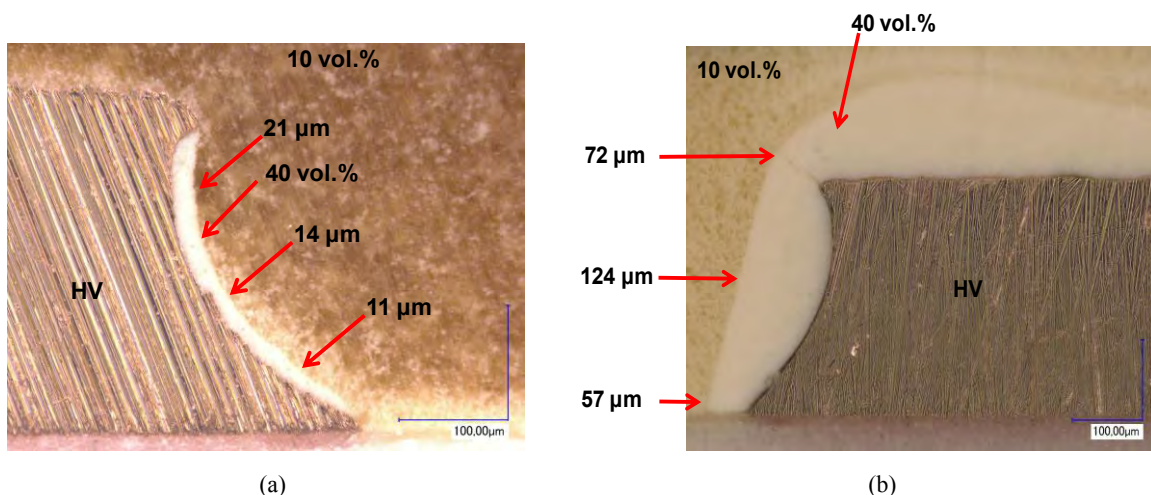


Figure IV.3 - Accumulation de particules de SrTiO₃ sur l'électrode portée à la haute tension pour deux taux de chargement initiaux : (a) 1 vol.% et (b) 10 vol.%. Conditions : 500 V pendant 15 min à 20 °C

IV.2.3 Effet du champ électrique

Le profil d'accumulation sous quatre champs (500 V/mm, 250 V/mm, 167 V/mm et 125 V/mm), a été étudié sur la structure DBC (Figure IV.4). L'épaisseur du dépôt des particules sur l'électrode portée à la haute tension (500 V) augmente lorsque la distance inter-électrodes diminue. Le procédé de formation de la couche de particules n'a pas été finement étudié mais l'on peut remarquer a posteriori que le champ électrique appliqué permet d'attirer les particules vers les zones de plus fort champ (les deux effets de pointe) où elles s'y

accumulent. Le profil de la couche de particules dépend du champ et de la gravité. Les images montrent que les particules s'accumulent dans la zone de fort champ électrique.

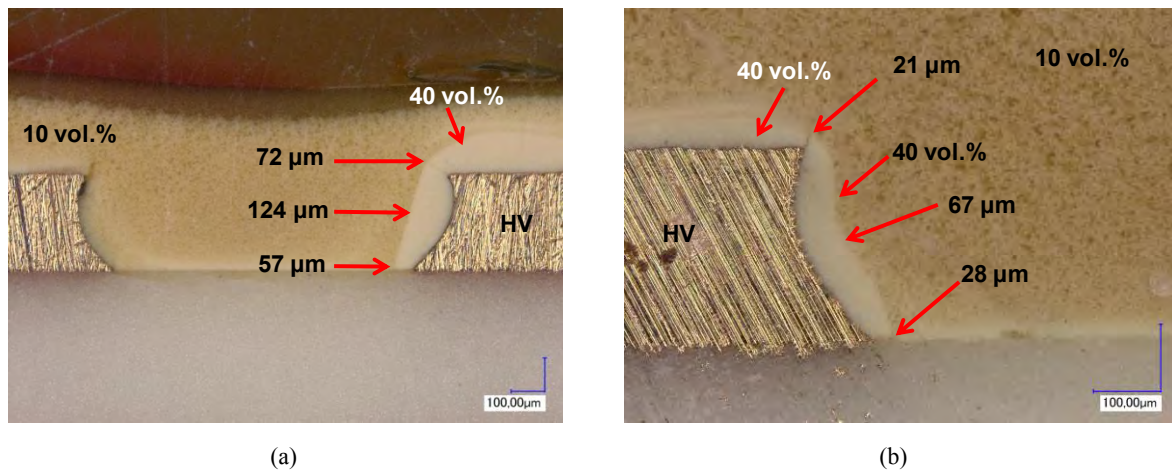


Figure IV.4 - Accumulation de particules de SrTiO₃ sur l'électrode portée à la haute tension, sous deux champs électriques : (a) 500 V / 1 mm (cas A) et (b) 500 V / 3 mm (cas B). Conditions : +500 V pendant 15 min à 20 °C

IV.2.4 Effet de la polarité de la tension

Nous avons également étudié sur les structures DBC l'effet de la polarité de la tension appliquée (positive et négative) lors du procédé d'électrophorèse. Nous avons déjà montré un dépôt de particules sous une tension positive dans les deux parties précédentes. Il est donc aussi possible d'accumuler la couche de forte permittivité du côté de la masse lorsque la polarité de la tension appliquée est négative (Figure IV.5.b et IV.6.b). De telles observations traduisent le fait que les particules de SrTiO₃ possèdent une charge surfacique globale négative. Une étude plus approfondie pour vérifier le signe de la charge des particules reste cependant à effectuer au moyen par exemple de mesures de leur potentiel zêta ou du potentiel de surface.

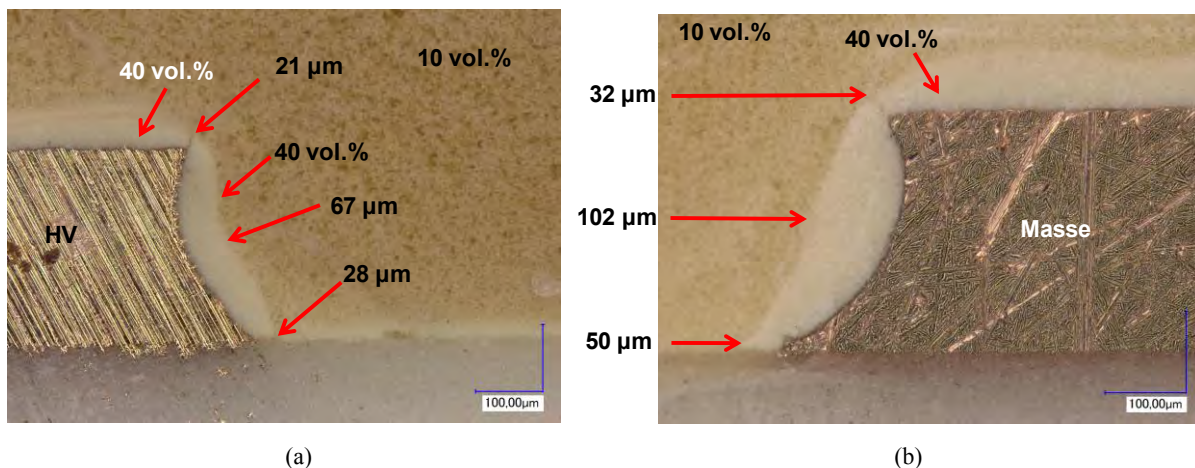


Figure IV.5 - Accumulation de particules de SrTiO₃ sur l'espace inter-électrode de 3 mm (cas C) : (a) polarité positive, (b) polarité négative. Conditions : +/-500 V pendant 15 min à 20 °C

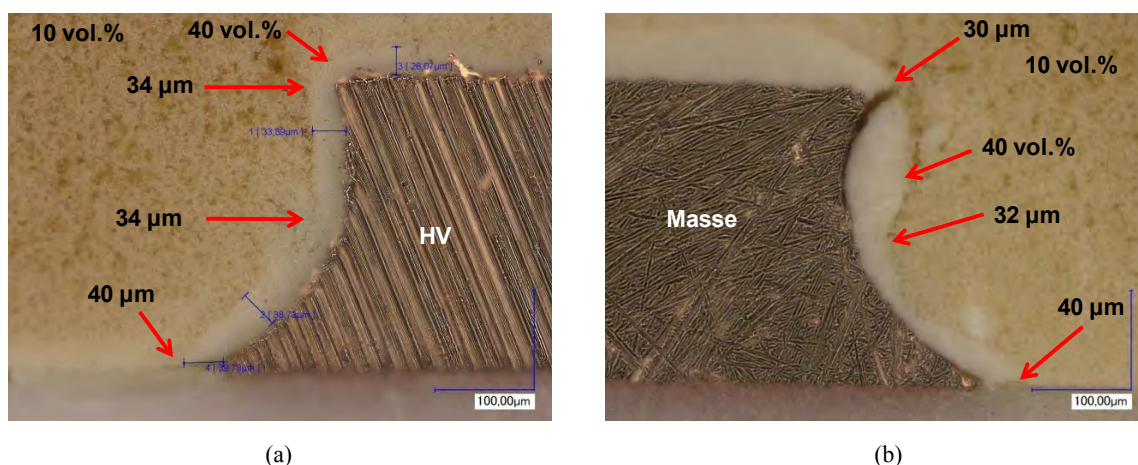


Figure IV.6 - Accumulation de particules de SrTiO₃ sur l'espace inter-électrode de 5 mm (cas D) : (a) polarité positive, (b) polarité négative. Conditions : +/-500 V pendant 15 min à 20 °C

IV.2.5 Discussion sur les épaisseurs obtenues entre la structure d'électrodes en configuration plan-plan et la structure DBC

Nous comparons dans ce paragraphe les mesures d'épaisseur de la couche de particules obtenue sous champ uniforme dans la structure plan-plan à celles des profils sur les substrats DBC sous différents champs appliqués.

Dans la structure DBC, les métallisations sont latérales et présentent un profil de gravure concave où l'écart entre les électrodes à l'interface avec la céramique est réduit de 200 μm par rapport au milieu de la piste. Afin de pouvoir comparer les résultats d'épaisseur des couches provenant de ces deux types de configuration (électrodes parallèles et substrats DBC), une approximation du champ électrique moyen dans la structure DBC a été estimée en

divisant la tension appliquée (500 V) par les valeurs des espaces inter-électrodes à une hauteur de 150 μm de la céramique (i.e. réduits de 200 μm par rapport à la valeur théorique) : à savoir 0,8 mm, 1,8 mm, 2,8 mm et 4,8 mm. Les résultats sont reportés sur la Figure IV.7.

Les résultats d'épaisseur de la couche de particules obtenus sur la structure DBC présentent une évolution très similaire à ceux obtenus pour des électrodes parallèles. Ainsi, l'épaisseur dans l'espace inter-électrodes des structures DBC n'est pas affectée par le changement de configuration, excepté que le profil d'épaisseur décroît plus on s'éloigne des zones de champ fort.

La structure DBC met donc en évidence une auto-adaptation de la géométrie de la couche de particules de SrTiO_3 sous champ DC qui s'accumulent préférentiellement autour des zones de renforcement de champ électrique pour y augmenter de façon locale la permittivité. Une fois la matrice époxy réticulée, les particules se retrouvent figées à l'endroit où elles ont été accumulées pouvant ainsi jouer leur rôle de gradation de potentiel.

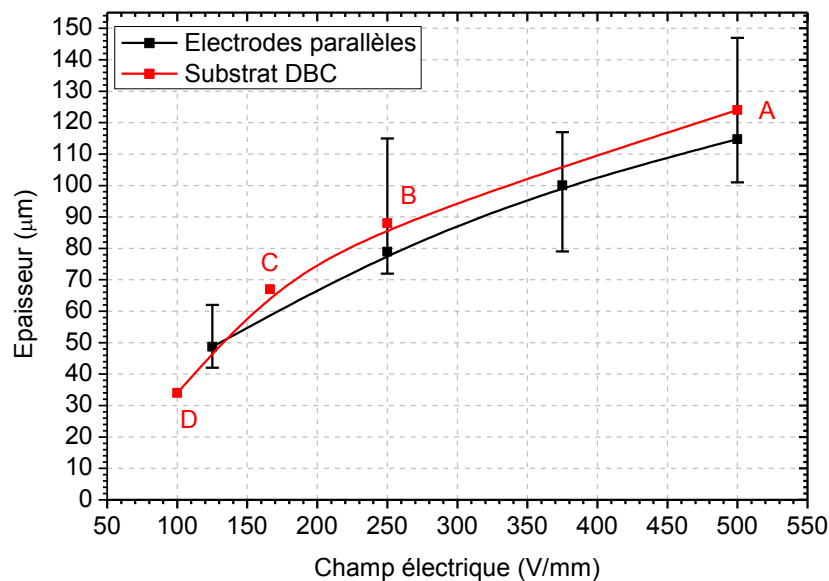


Figure IV.7 - Comparaison des épaisseurs de couche de particules de SrTiO_3 sur l'électrode portée à la haute tension sur les structures à électrodes parallèles et substrats DBC. Pour la structure DBC l'épaisseur est mesurée dans l'espace inter-électrodes à une hauteur de 150 μm de la céramique. Les points A, B, C et D correspondent aux différents espaces inter-électrodes testés de la structure DBC.

Dans la suite, nous étudierons par simulation l'impact de la présence de cette couche sur le pic de champ au point triple de la structure DBC. Nous optimiserons les propriétés diélectriques ainsi que l'épaisseur que doit avoir cette couche pour l'application visée.

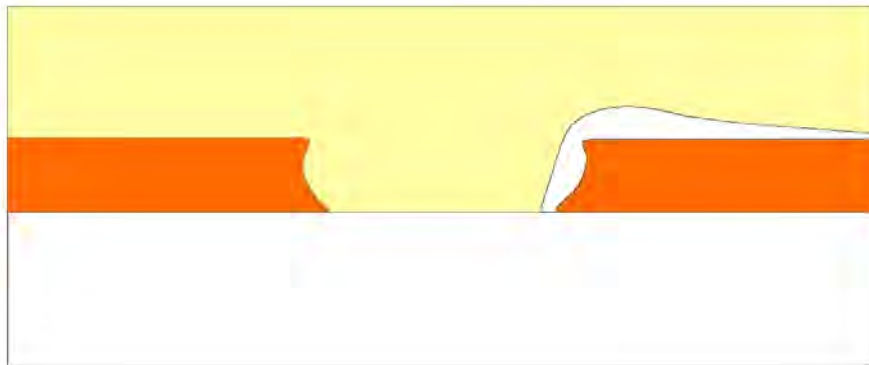
IV.3 Simulation de la répartition du champ sur un substrat DBC encapsulé par un FGM à gradient de permittivité

Afin d'obtenir une gradation de potentiel optimale au niveau du point triple d'une structure DBC, nous avons étudié l'influence de la permittivité et de l'épaisseur de la couche de particules par simulation sur la réduction du renforcement de champ électrique. Ces deux études sont présentées ci-dessous.

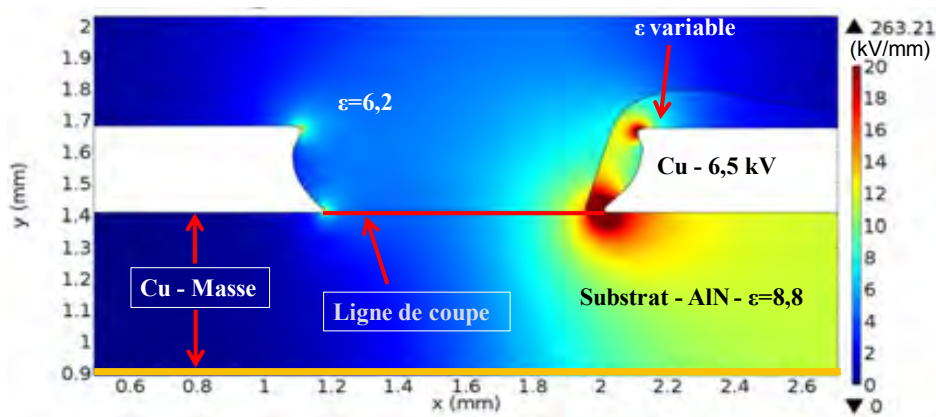
IV.3.1 Détermination de la permittivité optimale

La Figure IV.8 présente la géométrie exacte de la couche de particules obtenue lors des essais expérimentaux sur la structure DBC. Cette structure a été maillée à l'aide du logiciel de simulation. Dans la zone du point triple, le maillage a été affiné pour permettre le calcul du champ électrique tous les $0,4 \mu\text{m}$. Le potentiel appliqué du côté de la couche à forte permittivité est de $6,5 \text{ kV}$ tandis que l'autre électrode est mise à la masse. Pour définir les propriétés diélectriques optimales de la couche, nous avons fait varier sa permittivité de façon très large entre $4,5$ (celle de l'époxy) et 300 . La permittivité de l'encapsulant faiblement chargé a été fixée quant à elle à $6,2$ (comme mesurée au chapitre 3). Pour quantifier le champ électrique le long de l'espace inter-électrodes, nous avons tracé une ligne de coupe (en rouge sur la Figure IV.8) à l'interface entre la céramique et le matériau d'encapsulation.

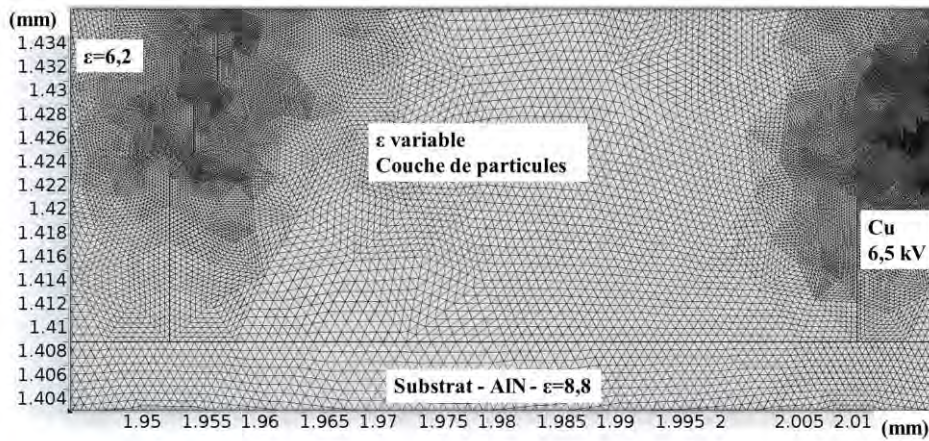
Les Figures IV.9, IV.10 et IV.11 montrent les répartitions de champ électrique sur la structure DBC pour différentes permittivités de la couche de particules ainsi que le profil de champ le long de la ligne de coupe. Dans le cas d'une isolation époxy seule ($\epsilon' = 4,5$) et époxy/ SrTiO_3 homogène ($\epsilon' = 6,5$), un seul pic de champ apparaît d'amplitude élevée au niveau du point triple, même s'il diminue légèrement dans le cas du composite homogène (de 19%). En revanche, nous observons qu'en présence du FGM à gradient de permittivité et avec l'augmentation de la permittivité de la couche (jusqu'à $\epsilon' = 50$), deux pics de champ électrique apparaissent mais d'intensité plus faible (diminution de 35% par rapport à $\epsilon' = 4,5$ au point triple).



(a)



(b)



(c)

Figure IV.8 – (a, b) Géométrie d'un substrat DBC encapsulé par le FGM à gradient de permittivité et paramètres utilisés pour la simulation, (c) maillage dans la zone du point triple

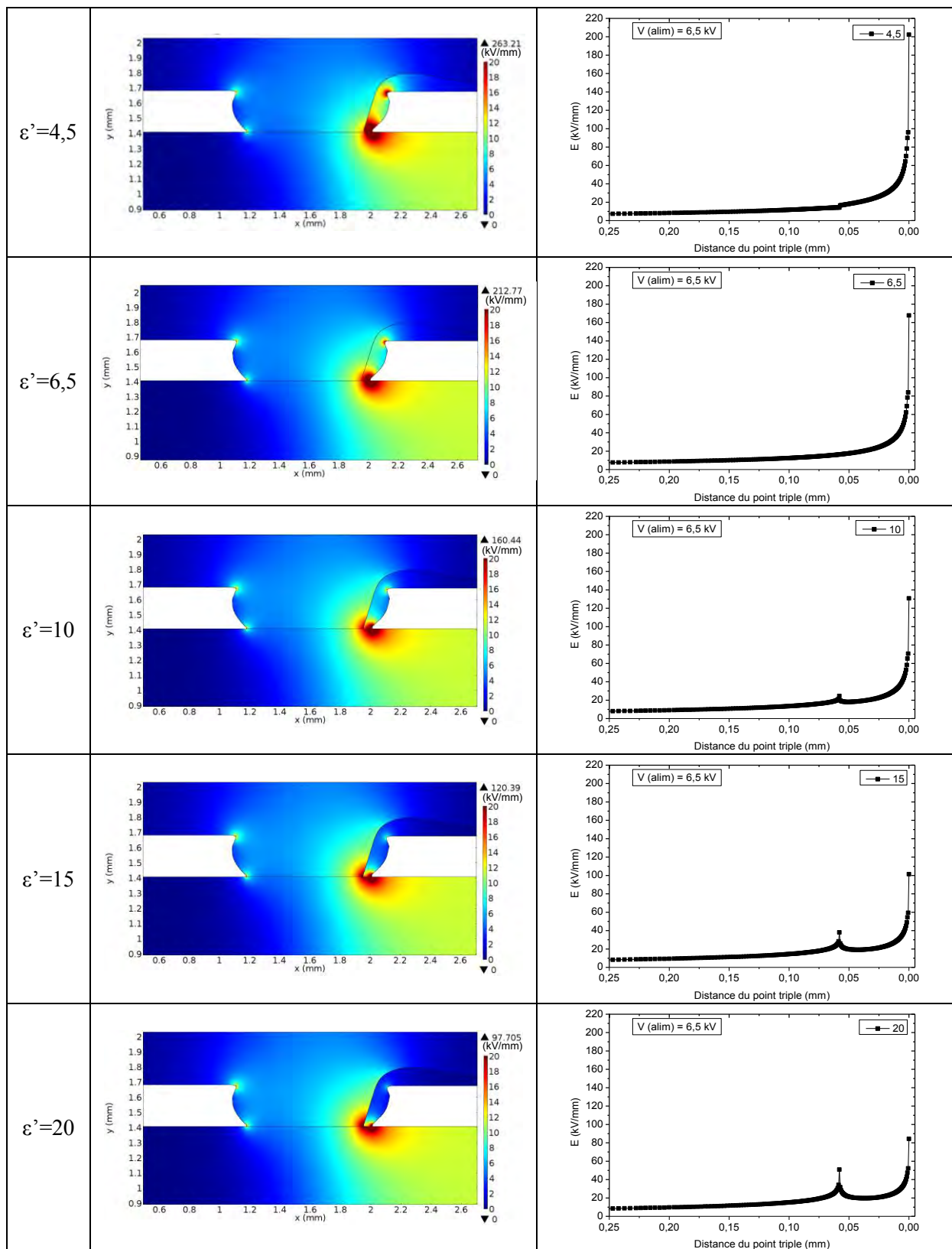


Figure IV.9 - Répartition et profil du champ électrique le long de la ligne de coupe pour différentes permittivités de la couche de particules autour de l'électrode haute tension

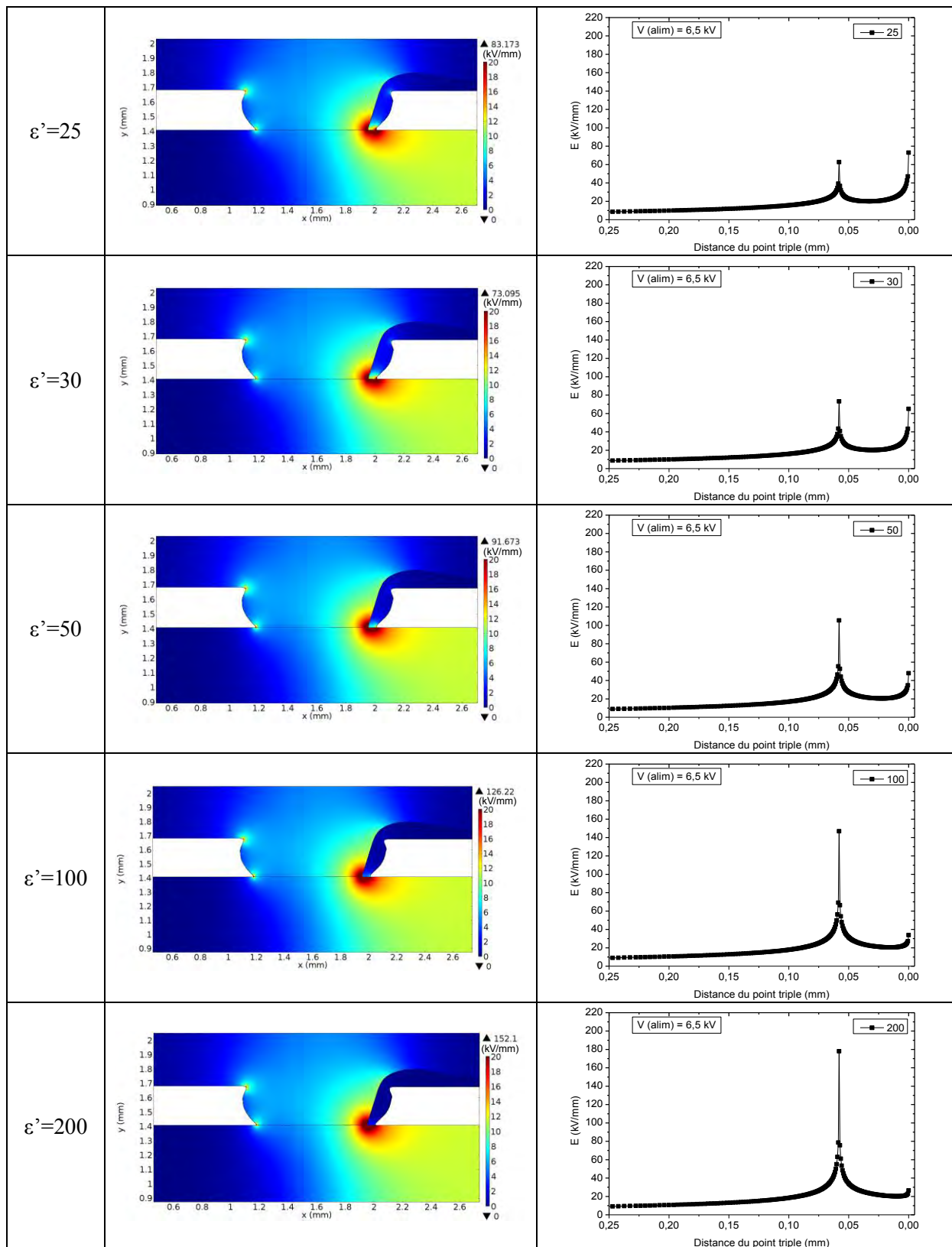


Figure IV.10 - Répartition et profil du champ électrique le long de la ligne de coupe pour différentes permittivités de la couche de particules autour de l'électrode haute tension

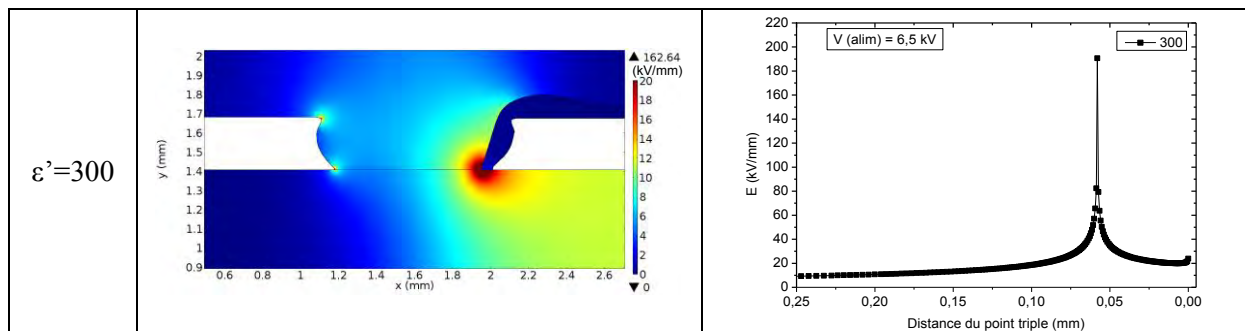


Figure IV.11 - Répartition et profil du champ électrique le long de la ligne de coupe pour différentes permittivités de la couche de particules autour de l'électrode haute tension

La Figure IV.12 résume l'évolution des profils de champ sur la ligne de coupe et celle du maximum de champ électrique dans la structure DBC. L'optimum de permittivité de la couche est obtenu pour des valeurs entre 25 et 30 (Figure IV.12.b). Ces valeurs correspondent aux valeurs de permittivité de la couche de particules obtenues expérimentalement dans le cas de la fonctionnalisation des FGM à base d'époxy/SrTiO₃. Il est à noter que cet optimum pourrait varier selon la géométrie des profils de gravure des métallisations des substrats DBC ainsi que du type de céramique (et de sa permittivité).

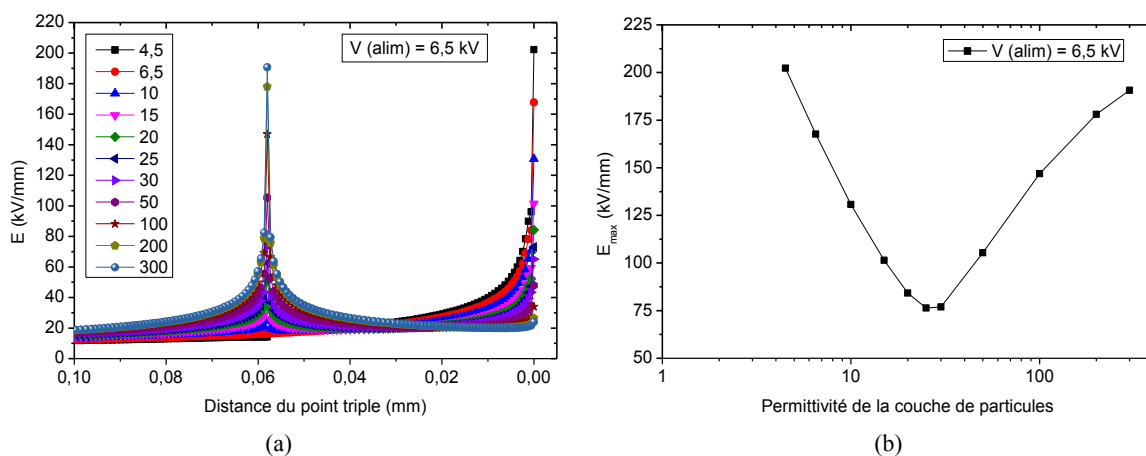
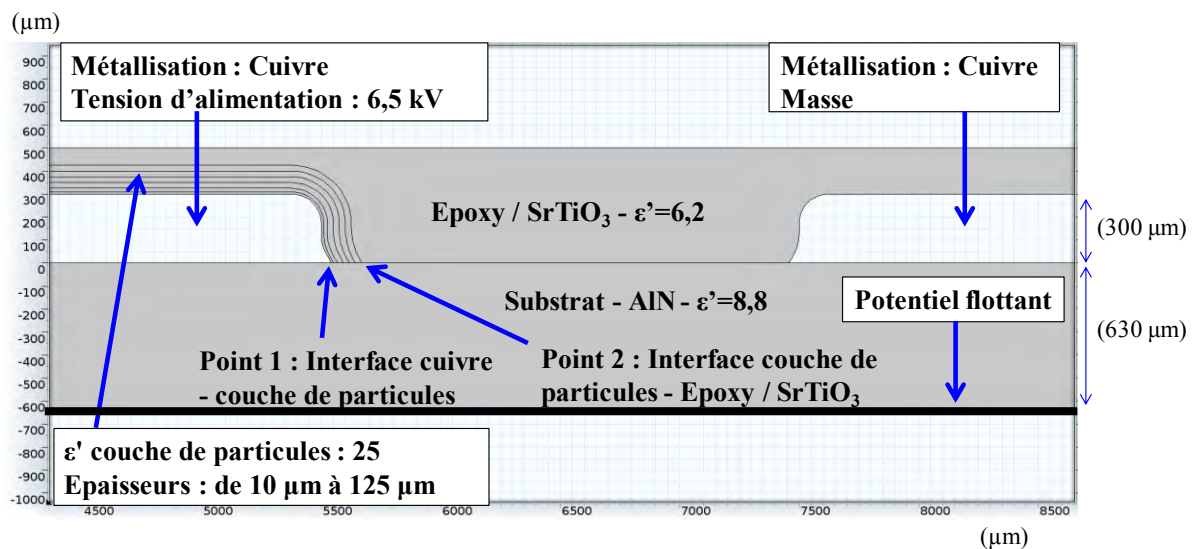


Figure IV.12 - (a) Profils de champ électrique pour différentes permittivités de la couche de particules et (b) champ électrique maximal en fonction de la permittivité de la couche pour une tension d'alimentation de 6,5 kV

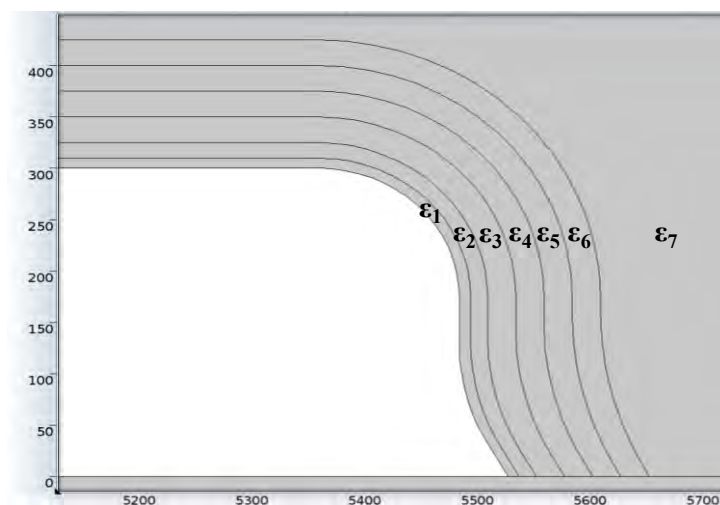
IV.3.2 Dimensionnement de l'épaisseur optimale

L'objectif est d'étudier l'évolution du champ électrique maximal en fonction de l'épaisseur de la couche de particules. Nous avons choisi une permittivité de la couche de particules de $\epsilon' = 25$ en lien avec les valeurs optimales obtenues par simulation et expérimentalement. De même, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de particules mais dans une gamme accessible par le procédé d'élaboration des FGM développés. Ainsi, les

valeurs d'épaisseur utilisées sont les suivantes : 10, 25, 50, 75, 100 et 125 μm . La géométrie étudiée pour la simulation par éléments finis prend en compte la forme exacte de la gravure des métallisations des substrats DBC, mais pour des raisons de simplicité, le profil d'épaisseur a été rendu constant tout le long de la métallisation (Figure IV.13). Le nombre d'éléments du maillage est constant pour les différentes épaisseurs de couche de particules. Dans la zone de renforcement du champ électrique, le maillage a été optimisé pour permettre le calcul du champ électrique tous les 0,8 μm (Figure IV.14). Pour prendre en compte la variation de l'épaisseur en maîtrisant le maillage, nous avons défini six domaines représentant l'évolution de l'épaisseur de la couche, comme indiqué sur la Figure IV.13 et dans le Tableau IV.1.

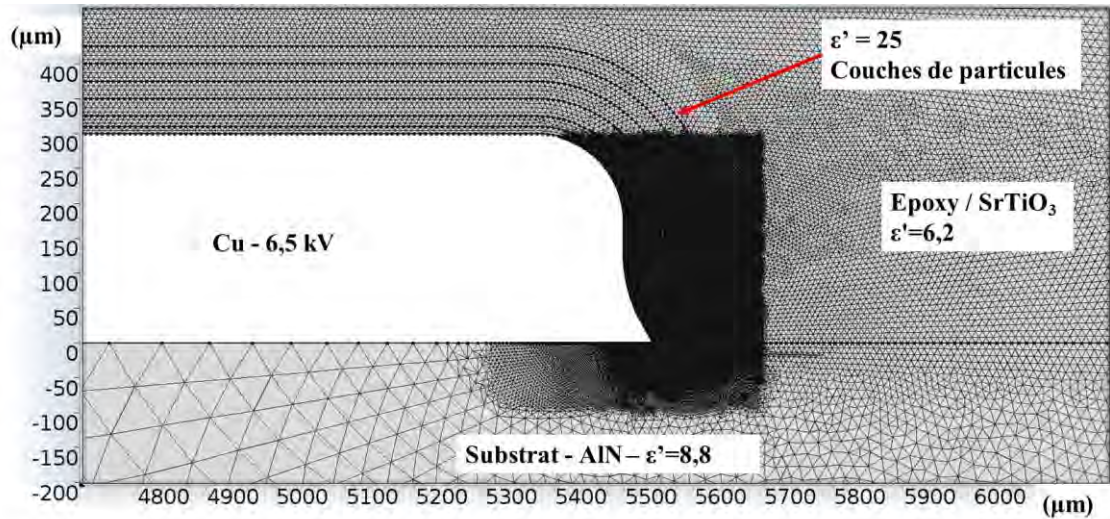


(a)

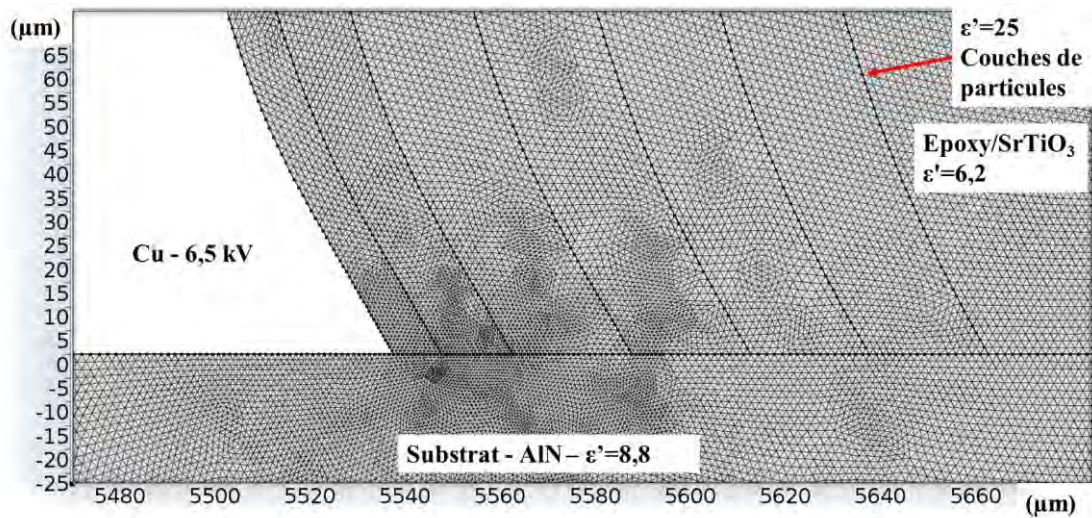


(b)

Figure IV.13 - (a) Géométrie pour la simulation avec les différentes épaisseurs de couches de particules et (b) Dénomination des permittivités pour la simulation des différentes épaisseurs de couche de particules, ϵ_7 : matériau homogène



(a)



(b)

Figure IV.14 - (a) Maillage pour la simulation avec les différentes épaisseurs de couches de particules et (b) zoom dans la zone du point triple

Tableau IV.1 - Evolution des permittivités pour la simulation des différentes épaisseurs de la couche de particules

Epaisseurs des couches (μm)	Permittivité de la couche	Permittivité du matériau homogène
10	$\epsilon_1=25$	$\epsilon_2=\epsilon_3=\epsilon_4=\epsilon_5=\epsilon_6=6,2$
25	$\epsilon_1=\epsilon_2=25$	$\epsilon_3=\epsilon_4=\epsilon_5=\epsilon_6=6,2$
50	$\epsilon_1=\epsilon_2=\epsilon_3=25$	$\epsilon_4=\epsilon_5=\epsilon_6=6,2$
75	$\epsilon_1=\epsilon_2=\epsilon_3=\epsilon_4=25$	$\epsilon_5=\epsilon_6=6,2$
100	$\epsilon_1=\epsilon_2=\epsilon_3=\epsilon_4=\epsilon_5=25$	$\epsilon_6=6,2$
125	$\epsilon_1=\epsilon_2=\epsilon_3=\epsilon_4=\epsilon_5=\epsilon_6=25$	$\epsilon_7=6,2$

En présence de la couche de particules sur la métallisation portée à la haute tension, la concentration de contraintes se localise sur deux points triples (Figure IV.15) : le premier point triple (point 1, nommé à la Figure IV.13), cuivre/céramique/couche de particules et au second point triple (point 2, nommé à la Figure IV.13), céramique/couche de particules/époxy-SrTiO₃. A noter que le point triple n°2 se déplace à l'intérieur de l'espace inter-électrodes au fur et à mesure que la couche de particules s'épaissit.

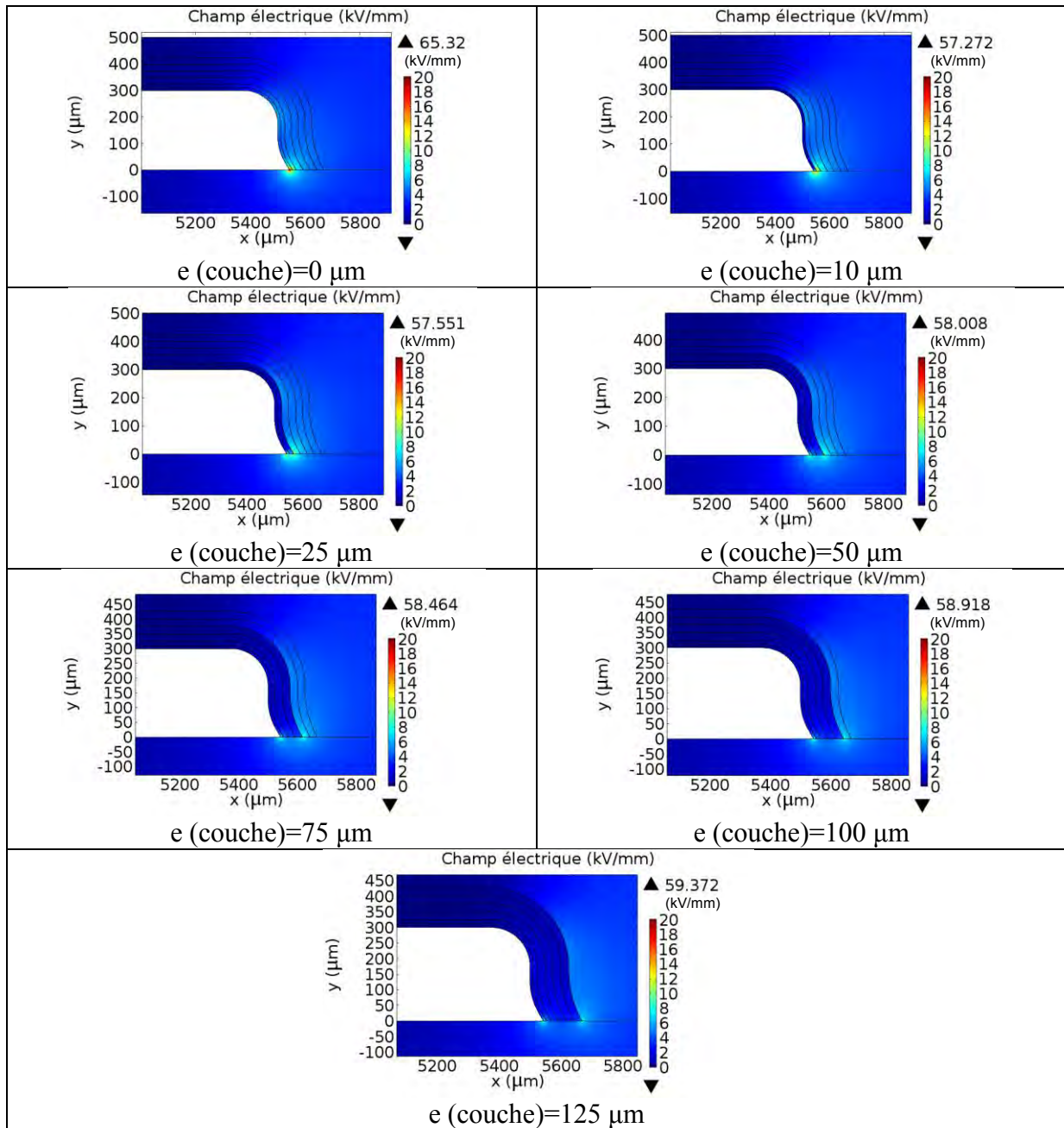


Figure IV.15 - Répartition du champ électrique en présence d'une couche de particules (ϵ' couche=25) dont l'épaisseur varie entre 0 et 125 μm

La Figure IV.16 présente l'évolution du champ électrique maximal aux points 1 et 2 en fonction de l'épaisseur de la couche de particules. Nous observons une baisse significative du pic de champ dès les faibles épaisseurs de la couche. La baisse du pic de champ est d'environ 70 % avec une couche de 100 μm de particules. D'autre part, le pic de champ électrique au point 2 présente également une diminution avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de particules. Dans tous les cas pour cette valeur de la permittivité de la couche, les 2 pics de champ présentent rapidement une stabilisation asymptotique et on peut considérer qu'à partir de 50 μm d'épaisseur l'effet gradateur de potentiel du FGM sera déjà efficace.

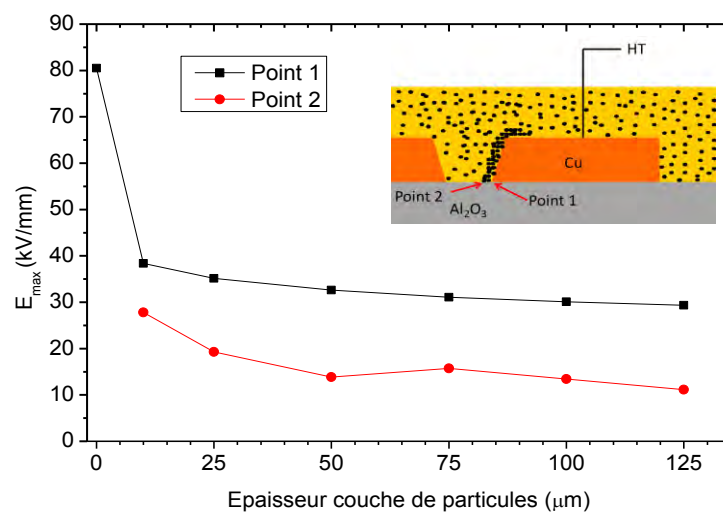


Figure IV.16 - Champ électrique maximal au point 1 et au point 2 en fonction de l'épaisseur de la couche de particules ($\epsilon_i=25$, avec $i=0\dots 6$) et $\epsilon_7=6,2$

Ces simulations par éléments finis ont donc montré que les propriétés diélectriques des couches de particules obtenues via l'électrophorèse sur une structure à isoler typique d'un module d'électronique de puissance peuvent être dimensionnées de façon optimale pour la minimisation des renforcements de champ électrique au niveau du point triple de la structure DBC. Par conséquent, afin de vérifier l'effet gradateur de potentiel sur une structure DBC encapsulée avec le FGM à gradient de permittivité, nous avons réalisé des tests de tenue en tension AC.

IV.4 Tenue en tension des substrats DBC encapsulés par un FGM à gradient de permittivité

L'objectif de cette dernière partie est de tester la tenue en tension de substrats DBC encapsulés par le matériau FGM composite à gradient de permittivité et de comparer les résultats à la tension de claquage des structures isolées avec époxy seule et époxy/SrTiO₃ homogène (10 vol.%). Les trois types de structures DBC encapsulées sont présentés sur la Figure IV.17.

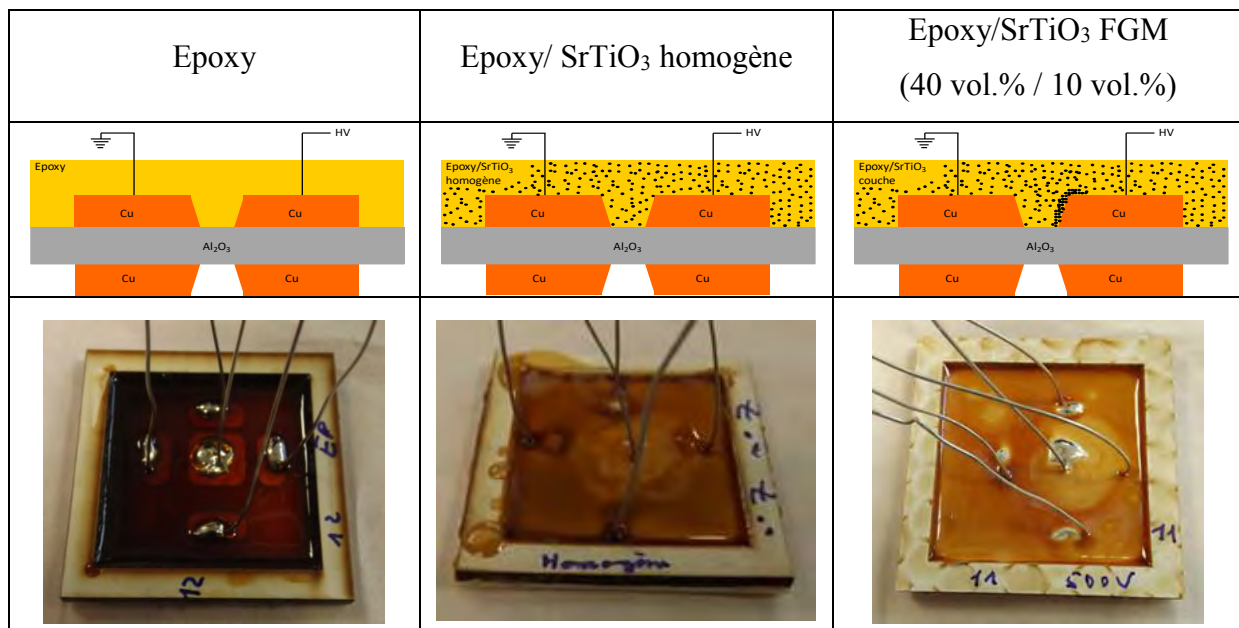


Figure IV.17 - Echantillons pour les tests de tenue en tension entre pistes : époxy seule, époxy/SrTiO₃ homogène (10 vol.%) et époxy/SrTiO₃ FGM à gradient de permittivité (40 vol.% / 10 vol.%)

Lors de l'électrophorèse, les électrodes recouvertes de particules sont à l'extérieur. Le taux de chargement initial dans la résine époxy/SrTiO₃ liquide est de 10 vol.% dans tout le volume avant application du champ électrique. Les particules sont alors déplacées à température ambiante (20 °C) sous une tension de 500 V pendant 15 min (sur les quatre électrodes extérieures par rapport à la masse au centre). Les Figures IV.17 et IV.18 montrent également les photos des échantillons préparés pour les essais de rupture après réticulation. Dans le cas des deux autres structures de test (époxy et époxy/SrTiO₃ homogène), la réticulation à 150 °C a été directement réalisée après le dépôt des encapsulants.

Les tests de rupture ont été réalisés en AC 50 Hz en appliquant une rampe de tension de 2 kV_{rms}/s (photos en annexe E.3). L'électrode extérieure présentant la couche de particules a été reliée à la haute tension et l'électrode centrale à la masse (Figure IV.18). Pour les

mesures, les structures de test ont été immergées dans le liquide isolant n°3 (cf annexe E). Les tests comprennent une configuration avec un potentiel flottant face arrière. En raison des difficultés de réalisation des structures de test, seul 1 essai par configuration a pu être réalisé. Dans la suite, seules les mesures de tension de claquage effectuées sur l'espace inter-électrodes de 1 mm sont reportées.

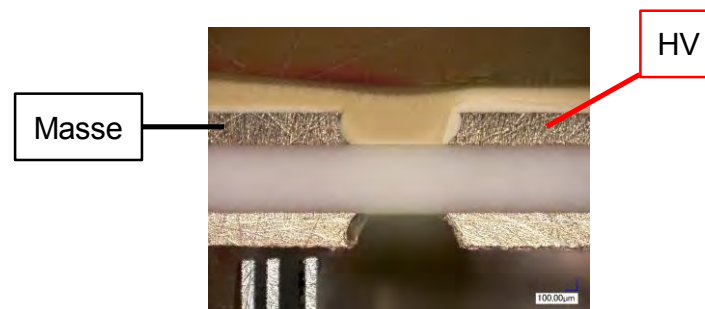


Figure IV.18 - Configuration électrique pour les tests de tenue en tension AC

Le Tableau IV.2 montre les tensions de rupture des trois types de structures encapsulées pour un espace inter-électrodes de 1 mm. La structure DBC isolée par l'époxy seule a présenté une tension de claquage de 16,3 kV_{rms}. La localisation du canal de rupture a bien été observée (visuellement et par mesure électrique) dans l'espace inter-électrodes comme présentée sur la Figure IV.19.

Tableau IV.2 - Tension de rupture des structures DBC mesurée sur l'espace inter-électrodes de 1 mm et sa localisation

Echantillon	Tension de rupture (kV _{rms})	Localisation de la rupture
Epoxy	16,3	Rupture dans l'époxy (espace inter-électrode)
Epoxy/SrTiO ₃ homogène	17,9	Rupture dans le composite (espace inter-électrode)
Epoxy/SrTiO ₃ FGM à gradient de permittivité	21,4	Rupture de la céramique (pas de rupture du composite)

La structure DBC encapsulée par le composite époxy/SrTiO₃ homogène présente une tension de claquage légèrement supérieure de 17,9 kV_{rms}. Dans ce cas là aussi, le canal de rupture a été détectée dans l'encapsulant entre les électrodes comme indiquée sur la Figure IV.20.

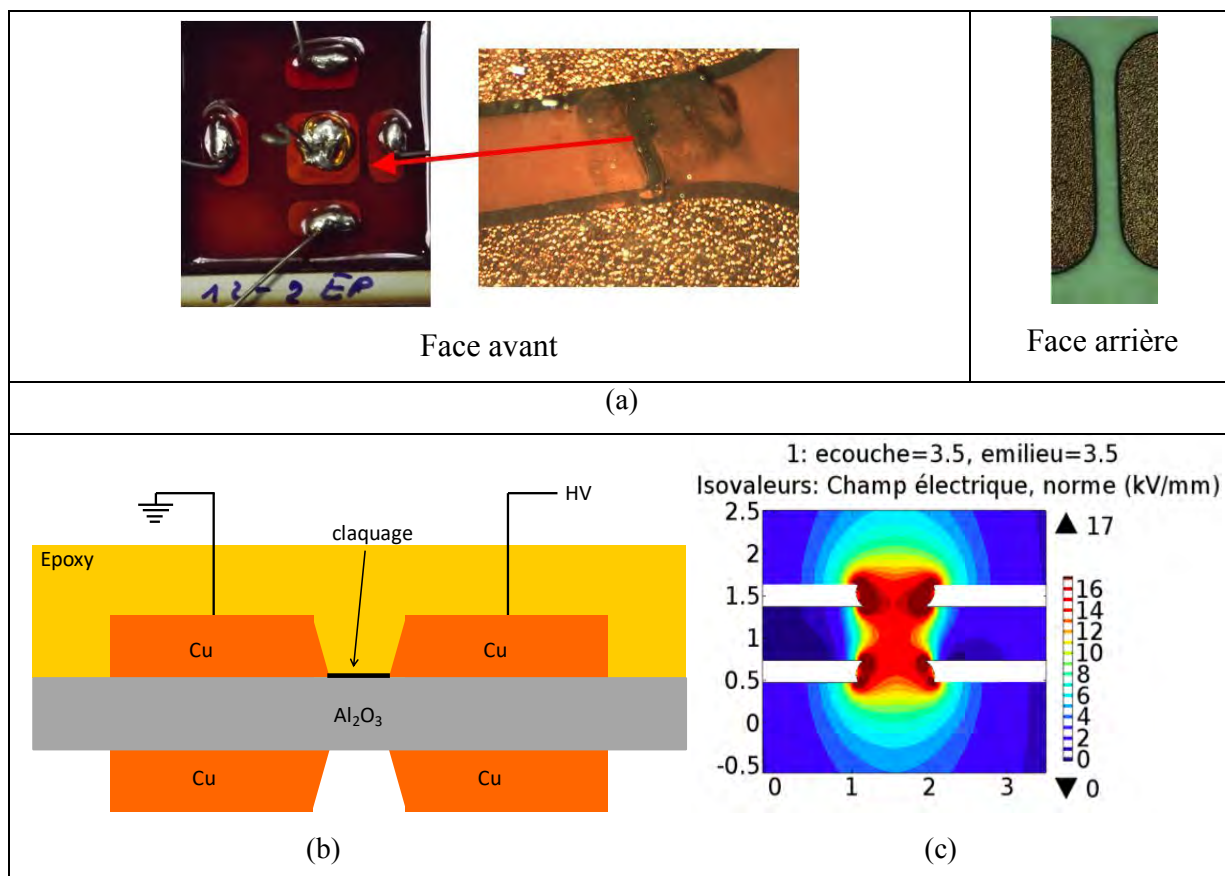


Figure IV.19 - (a) Photos et (b) schéma du lieu de rupture dans la structure DBC encapsulée par l'époxy - Espace inter-électrode : 1 mm - (c) simulation de la répartition du champ électrique pour une tension appliquée de 17 kV

Nous observons que la tension de rupture de la structure DBC encapsulée par le matériau époxy/SrTiO₃ FGM à gradient de permittivité est significativement plus élevée que pour les deux cas précédents. La tension de claquage obtenue est de 21,4 kV_{rms}. Cependant, cette valeur ne correspond pas au claquage du FGM à gradient de permittivité. En effet, durant les tests celui-ci n'a pas claqué et après vérification électrique aucun signe de la présence d'un canal de rupture dans l'espace inter-électrodes n'a été détecté (Figure IV.21). En revanche, il a été observé la présence d'un canal de rupture dans le volume de la céramique Al₂O₃. Si l'on considère le champ de rupture de l'alumine [Malec 2010], la tenue en tension obtenue est en accord avec celle de la céramique. La valeur de tension de claquage correspond donc à un minimum pour le FGM. Ainsi, la tenue en tension de la structure DBC encapsulée par FGM à gradient de permittivité pourrait, pour des épaisseurs de céramique supérieures, tenir des tensions d'application plus élevées. Une simulation par éléments finis confirme bien que le champ maximum au point triple est réduit mais aussi repoussé à l'intérieur de la céramique qui dès lors devient le nouveau point faible de la structure DBC encapsulée.

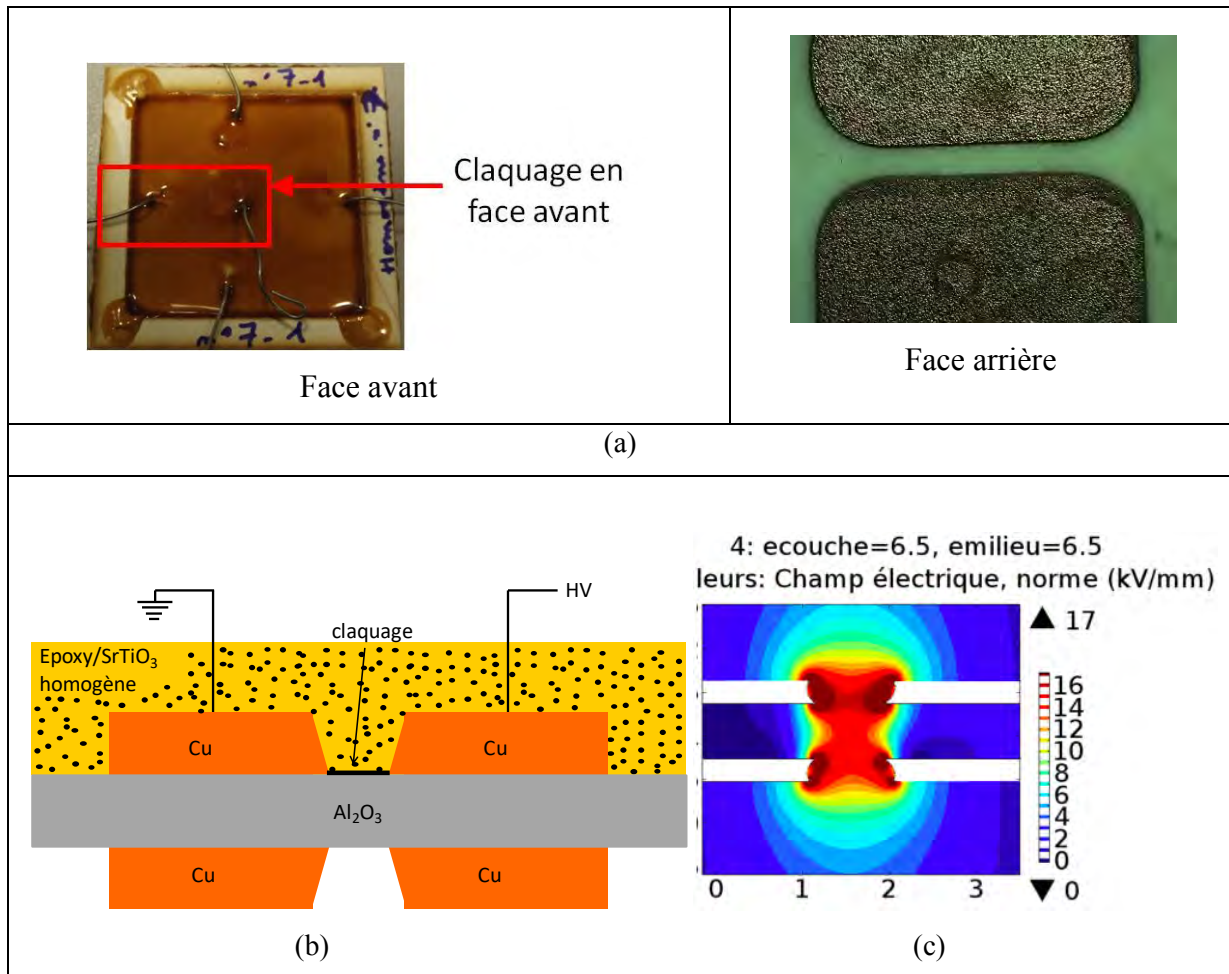


Figure IV.20 - (a) Photos et (b) schéma du lieu de rupture dans la structure DBC encapsulée par l'époxy/SrTiO₃ homogène - Espace inter-électrode : 1 mm - (c) simulation de la répartition du champ électrique pour une tension appliquée de 17 kV

Bien que d'autres essais doivent être menés à l'avenir pour compléter les résultats obtenus (notamment par une approche statistique), cette étude aura néanmoins démontré les bénéfices de l'effet gradateur de potentiel apportés par les FGM à gradient de permittivité fonctionnalisés sous champ électrique. Elle aura aussi validé le caractère innovant de ce nouveau type de matériaux d'isolation pour la réduction des contraintes dans les systèmes du Génie Electrique.

Ce procédé de fonctionnalisation développé au LAPLACE durant cette thèse, et qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet récemment, apparaît à ce jour comme efficace et très facile à transférer vers de multiples systèmes de conversion d'énergie. En effet, il peut s'intégrer facilement dans la chaîne de fabrication d'un système en utilisant les connexions électriques extérieures de ce dernier comme amenées de tension. Il suffirait alors de polariser l'encapsulation composite liquide après dépôt et avant (ou durant) l'étape de réticulation des matériaux pour fonctionnaliser ainsi localement le FGM.

Les matériaux FGM à gradient de permittivité pourraient permettre de repousser certaines limites actuelles de fonctionnement des systèmes électriques travaillant sous fort champ et/ou d'améliorer leur fiabilité par la réduction des contraintes électriques vues par les matériaux isolants.

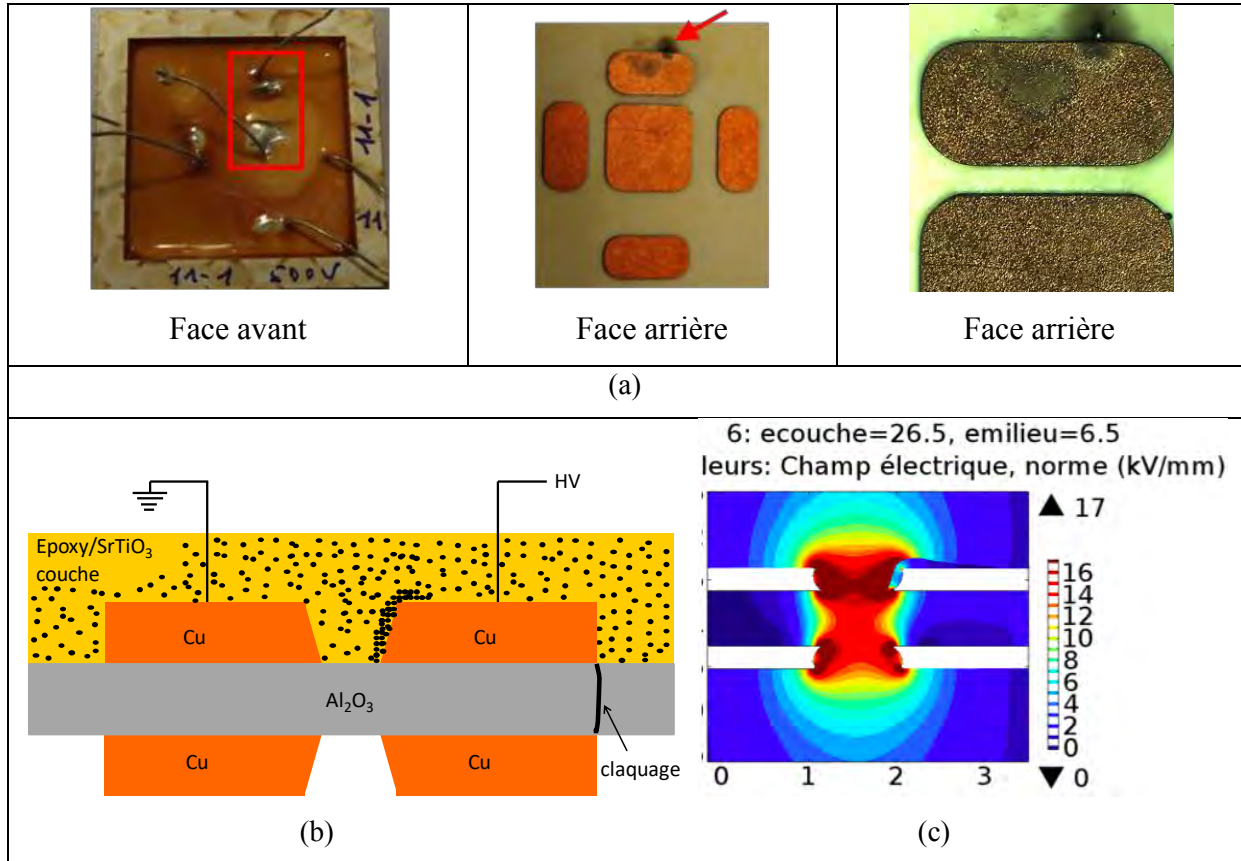


Figure IV.21 - (a) Photos et (b) schéma du lieu de rupture dans la structure DBC encapsulée par l'époxy/SrTiO₃ FGM à gradient de permittivité - Espace inter-électrode : 1 mm - (c) simulation de la répartition du champ électrique pour une tension appliquée de 17 kV

IV.5 Conclusion

Le procédé d'électrophorèse a été appliqué sur des structures DBC de façon à accumuler les particules de SrTiO₃ sur les zones de renforcement de champ du côté de l'électrode portée à la haute tension. Le procédé développé sur des structures de test se transfère correctement et de façon simple sur les structures réelles typiques des modules de puissance. Par ailleurs, la solution développée lorsque qu'elle est appliquée à un système électrique, présentant un renforcement de champ électrique ou à proximité des zones de haute tension, permet d'auto-adapter le dépôt de la couche de particules exactement là où cela est nécessaire.

Les simulations par éléments finis ont montré que les propriétés diélectriques des couches de particules obtenues expérimentalement via le procédé d'électrophorèse sur une structure à isoler typique d'un module d'électronique de puissance (substrat DBC) sont optimales pour la minimisation des renforcements de champ électrique au niveau du point triple. En effet, les essais de tenue en tension sur la géométrie réelle d'un substrat DBC ont permis de confirmer l'augmentation du champ de rupture en présence de la couche de particules de SrTiO₃ sur l'électrode portée à la haute tension, et cela par rapport à une encapsulation époxy seule ou époxy/SrTiO₃ homogène.

Les nouveaux matériaux FGM développés dans le cadre de cette thèse pour l'isolation des modules de puissance pourraient ainsi permettre d'améliorer la fiabilité et la robustesse des systèmes électriques travaillant sous fort champ.

IV.6 Référence

[Malec 2010] MALEC, David, BLEY, Vincent, TALBI, Fatiha, *et al.* Contribution to the understanding of the relationship between mechanical and dielectric strengths of Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, no 15, p. 3117-3123.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La tendance actuelle à une plus grande intégration des équipements en électronique de puissance conduit à une augmentation des contraintes électriques (point triple dans les modules de puissance) et thermiques. Cette évolution des dispositifs électriques devrait accélérer le vieillissement électrique des matériaux de l'isolation mettant ainsi en péril la fiabilité et la robustesse des systèmes de conversion d'énergie. La rupture diélectrique de l'encapsulation est une des principales causes de défaillance des systèmes de conversion de l'énergie. Généralement, pour garantir la fiabilité des modules de puissance, les voies pour isoler les modules de puissance sont d'utiliser des matériaux tels que le gel silicone ou la résine époxy. Des voies de recherche identifiées dans la littérature ont proposé d'utiliser des matériaux répartiteurs de potentiel à forte permittivité ou à résistivité non-linéaire. Cependant, ces solutions apportent une fonctionnalisation globale de l'ensemble du volume des matériaux isolants là où une fonctionnalisation localisée des propriétés diélectriques seraient plus optimales. Dans le cadre de cette thèse, il a été proposé une nouvelle approche originale visant à conférer à un matériau d'isolation les caractéristiques d'un matériau gradateur de potentiel locales à travers la construction d'un gradient de permittivité entre les électrodes à la tension et de masse. L'avantage de la solution proposée est de pouvoir élaborer ce matériau gradateur à l'intérieur même du système à isoler sans même avoir à modifier le design du système. Le matériau vient alors s'adapter là où les renforcements de champ électrique sont les plus intenses.

Dans ce travail de thèse, la gradation de potentiel entre métallisations a été réalisée à travers la manipulation locale sous champ électrique DC (électrophorèse) de particules céramiques à forte permittivité à l'intérieur d'une résine époxy liquide. Concrètement, les particules sont déplacées par cette force électrique puis accumulées du côté de l'électrode de plus haut potentiel. Leur concentration sur l'électrode tend à augmenter localement la permittivité de l'isolant par rapport au reste du volume créant ainsi un matériau à gradient de permittivité (FGM) structuré par le champ électrique. Cette nouvelle approche a le double avantage d'atténuer l'intensification de champ uniquement là où cela est nécessaire (par exemple à proximité des électrodes de haute tension) et de garder les autres régions du matériau faiblement affectées (à savoir celles qui sont moins stressées par le champ). Nous avons étudié comment structurer localement une matrice polymère d'époxy avec des particules céramiques de forte permittivité : le titanate de strontium (SrTiO_3) et le titanate de baryum (BaTiO_3).

Le composite époxy/SrTiO₃ a été utilisé pour élaborer un matériau à gradient du fait du champ de rupture de SrTiO₃ plus élevé (à l'état de céramique) par rapport à BaTiO₃. Le déplacement et l'accumulation des particules sous champ DC ont été évalués à l'intérieur de cellules test permettant une observation simultanée des mouvements. Ainsi, les paramètres clés permettant de contrôler la croissance des couches de particules ont été déterminés.

Par ailleurs, les propriétés diélectriques des différentes régions constituant les matériaux époxy/SrTiO₃ FMG à gradient de permittivité ont été déterminées ne montrant pas une structuration particulière des particules dans la couche mais une simple densification. La permittivité complexe, la conductivité électrique et la rigidité diélectrique ont également été mesurées.

Un transfert réussi des matériaux développés a été mis en évidence sur des substrats DBC, typiques de ceux présents dans les modules de puissance, en utilisant les pistes de cuivre pour réaliser la fonctionnalisation locale du matériau isolant sous forme de gradient de permittivité dans l'espace inter-électrodes. Des vues en coupe des structures DBC isolées observées au microscope optique montrent l'auto-adaptation de la concentration en particules autour des zones de renforcements de champ. Cette auto-adaptation se traduit par un « arrondissement » de l'effet de pointe via une zone de permittivité augmentée autour de cette dernière. Des simulations par éléments finis ont montré l'effet positif des FGM à gradient de permittivité sur la minimisation des renforcements de champ dans la structure DBC ainsi que leur dimensionnement. Finalement, des essais de rupture diélectrique AC sur les structures DBC encapsulées ont montré une meilleure tenue en tension des substrats DBC isolés par époxy/SrTiO₃ à gradient de permittivité par rapport à des isolations époxy non chargée ou même époxy/SrTiO₃ homogène. Ces résultats montrent tout le potentiel applicatif de ces nouveaux matériaux gradateur de champ. Ils pourraient permettre l'amélioration de la fiabilité et de la robustesse des modules de puissance et autres systèmes électriques travaillant sous fort champ par une réduction optimale des contraintes électriques dans les isolants. Le procédé d'électrophorèse ou de dépôt électrophorétique peut permettre le développement de nouvelles applications des matériaux composites en Génie Electrique (particulièrement en électronique de puissance) pour gérer des contraintes électriques voire d'autres types de contrainte (mécanique ou thermique).

Une des perspectives majeures de cette étude, abordée ici d'une façon fortement expérimentale, sera de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu lors de la formation des couches de particules de forte permittivité par une approche de modélisation numérique. En effet, la présence de vortex sous champ DC dans la résine liquide contenant les particules

n'a pas pu être expliquée à ce jour. Bien qu'une hypothèse vraisemblable de phénomène d'électro-convection liée à l'injection de charges dans la résine puisse être impliquée, une étude visant à comprendre l'origine de la formation de tels tourbillons, déplaçant les particules sur de grandes distances, devra être menée de façon à pouvoir à terme mieux contrôler la formation des FGM à gradient de permittivité.

D'un point de vue des matériaux, une étude de réalisation de FGM à gradient de conductivité électrique pourra également être menée afin de comparer leurs effets à ceux des matériaux développés dans cette thèse. On pourra d'ores et déjà noter que dans le cadre du brevet déposé sur ces nouveaux matériaux des essais de faisabilité ont montré l'accumulation sous champ de particules semi-conductrices. Par ailleurs, les effets de taille des particules pourront être étudiés plus en profondeur avec l'incorporation de nanoparticules.

Finalement, d'un point de vue plus applicatif, des études de l'impact de tels matériaux FGM sur le fonctionnement électrique de systèmes électriques voire sur leur fiabilité à long terme pourront être également envisagées afin d'en mesurer plus précisément les bienfaits.

Annexes

ANNEXE A

Conditions de la spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique (Novocontrol Alpha-A - Figure A.1) permet de mesurer la permittivité complexe par l'application d'une tension sinusoïdale à fréquence variable. Cette méthode consiste à analyser l'amplitude et le déphasage entre la tension aux bornes de l'échantillon et le courant qui le traverse. Le principe de la mesure de la spectroscopie diélectrique est présenté Figure A.2.



Figure A.1 - Novocontrol Alpha-A : Spectromètre diélectrique large bande

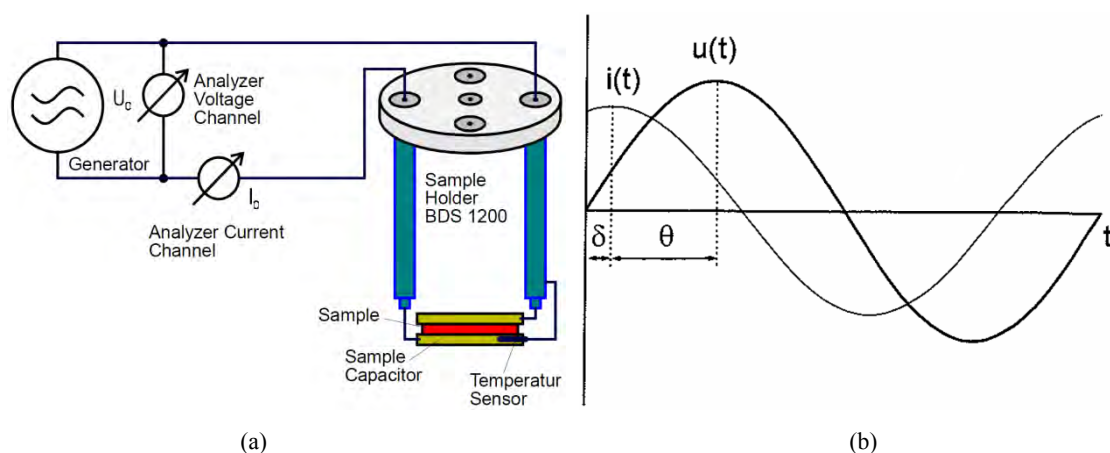


Figure A.2 - (a) Principe de la spectroscopie diélectrique au Novocontrol [Novocontrol 2005], (b) formes d'ondes de la tension et du courant [Diaham 2007]

Le rapport entre l'amplitude de la tension $U(t)$ et le courant $I(t)$ définit le module de l'impédance complexe $Z^*(\omega)$. Le déphasage entre la tension $U(t)$ et le courant $I(t)$ donne accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe.

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \{ \cos[\theta(\omega)] + j \sin[\theta(\omega)] \} \quad (\text{A.1})$$

La permittivité complexe est reliée par la relation entre le déplacement diélectrique et le champ électrique. Sous l'action du champ E, différentes réponses diélectriques (polarisations) apparaissent et contribuent à la valeur de la permittivité réelle ε' (énergie stockée dans le diélectrique). La partie imaginaire ε'' correspond aux pertes. La permittivité complexe est donnée par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{-j}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (\text{A.2})$$

où C_0 est la capacité sans diélectrique (à vide).

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \quad (\text{A.3})$$

où $\varepsilon_0 = 8,845 \times 10^{-12}$ F/m est la permittivité du vide, S est la surface des armatures en m^2 et d est l'épaisseur de l'échantillon en m.

Le facteur de pertes diélectriques est donné par :

$$\tan[\delta(\omega)] = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = - \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \quad (\text{A.4})$$

où $\delta = \pi/2 - \theta$ définit l'angle de pertes diélectriques.

La permittivité complexe est mesurée dans la gamme de fréquences comprises entre 10^{-1} Hz et 10^6 Hz, sous une tension sinusoïdale de 1 V à 20 °C. Les mesures de permittivité complexe des matériaux homogènes ont été effectuées sur des échantillons métallisés au sputtering à l'or ($\Phi = 2,5$ cm). Les composites homogènes sont de taille d'environ 4x4cm et d'un millimètre d'épaisseur. Les épaisseurs des échantillons sont mesurées au micromètre. La grande surface des échantillons permet de diminuer les erreurs lors de la mesure au Novocontrol. En effet, l'erreur induite par le rapport surface/épaisseur, donnée par le logiciel du Novocontrol, est d'environ 13 %.

ANNEXE B

Comparaison des propriétés diélectriques des matériaux homogènes en fonction du taux de chargement

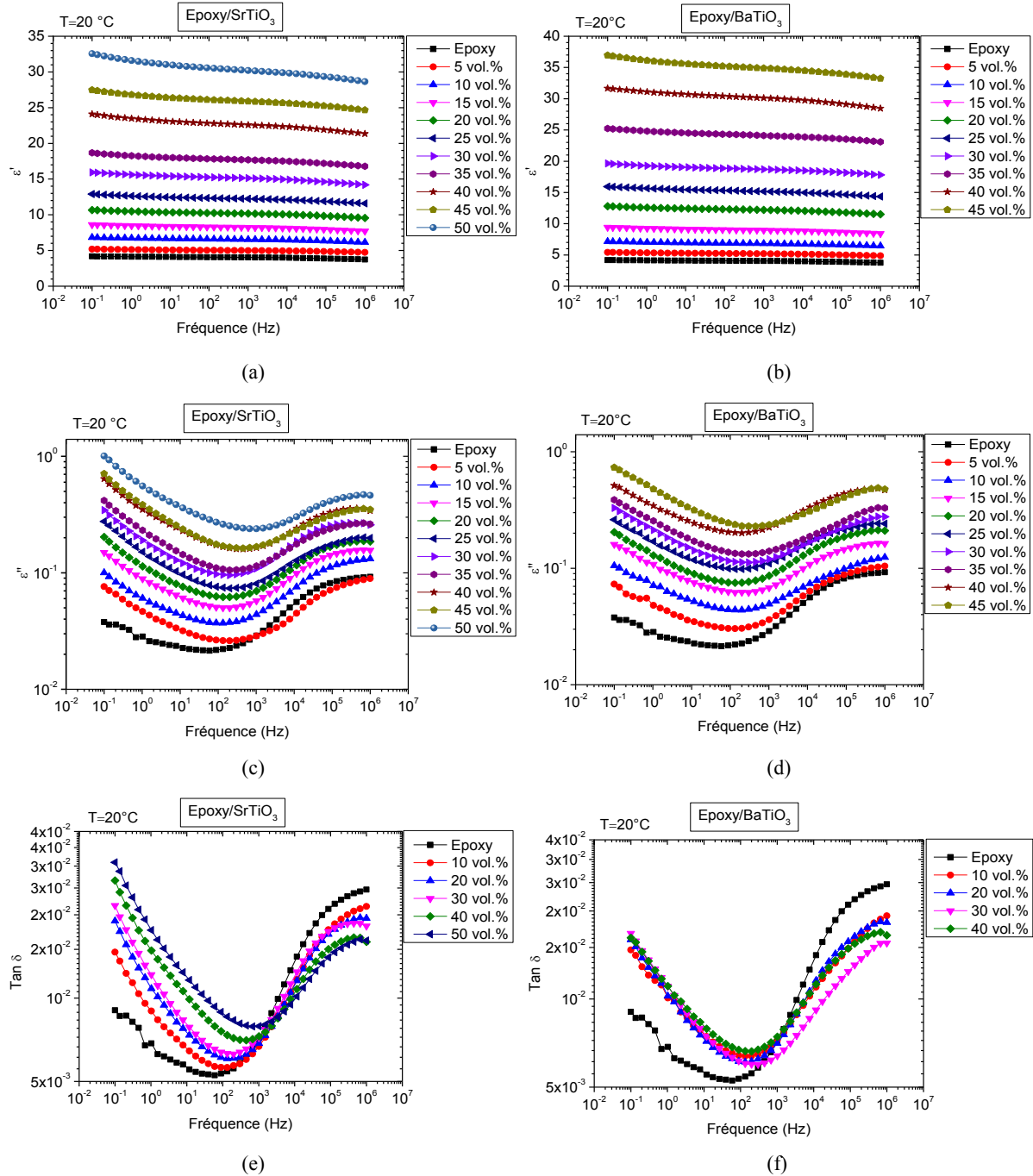


Figure B.1 - Permittivité (a,b), pertes (c,d) et facteur de pertes (e, f) des composites homogènes époxy/SrTiO₃, et époxy/BaTiO₃

Comparaison des résultats expérimentaux de spectroscopie diélectrique aux résultats de la littérature

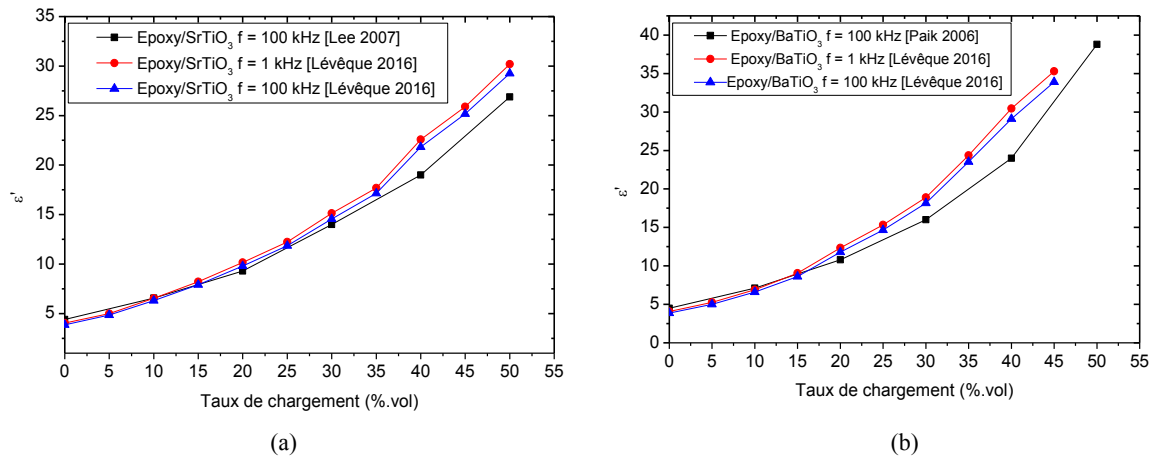


Figure B.2 Permittivité ϵ' des composites homogènes (a) époxy/SrTiO₃, et (b) époxy/BaTiO₃ comparée avec la littérature

Lois des mélanges

Plusieurs lois de mélanges sont proposées dans la littérature [Reynolds 1957, Sihvola 2000] (en fonction de facteurs géométriques, de la concentration en charges...) pour calculer la permittivité des composites. La permittivité effective ϵ_{eff} des composites varie avec la concentration volumique V_i en poudre, la valeur des permittivités de l'inclusion ϵ_i à l'état de céramique ou de poudre, et de l'époxy ϵ_{EP} .

Une partie des travaux de Guillaume Belijar montre la caractérisation de la permittivité des poudres de SrTiO₃ ($\Phi=850$ nm) et de BaTiO₃ ($\Phi=660$ nm) par diélectrophorèse. Il a mis au point une technique de mesure de la permittivité des poudres. Il mesure une permittivité de l'inclusion (ϵ_i) de 346 (55 kHz) pour SrTiO₃ et de 633 (30 kHz) pour BaTiO₃.

Quatre modèles de permittivité sont présentés sur la Figure B.5 pour comparer les valeurs des permittivités théoriques à celles expérimentales. Les équations des modèles de la permittivité sont présentées dans le Tableau B.1. Les courbes présentées ci-dessous utilisent la permittivité de la poudre, donnée dans la thèse de Guillaume Belijar, pour calculer la permittivité effective des modèles.

Les valeurs des permittivités du modèle de Lichtenecker et Rother correspondent aux valeurs mesurées pour époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃. Par ailleurs, les courbes des autres lois de mélange sont en dessous de la courbe expérimentale des deux composites. Les valeurs des permittivités effectives des trois autres modèles ne rendent pas bien compte des valeurs des

permittivités expérimentales de ces composites. Le modèle de Lichtenecker - Rother prend en compte la nature statistique de la permittivité diélectrique du milieu [Capsal 2008].

Tableau B.1 - Equations des lois de mélanges [Lichtenecker 1931, Belyamoun 2010, Sihvola 2000]

Modèles	Equations
Lichtenecker - Rother	$\epsilon_{eff} = (\epsilon_i^{V_i}) (\epsilon_{EP}^{(1-V_i)})$
Maxwell Garnett	$\epsilon_{eff} = \epsilon_{EP} + 3V_i\epsilon_{EP} \frac{\epsilon_i - \epsilon_{EP}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{EP} - V_i(\epsilon_i - \epsilon_{EP})}$
Looyenga	$\epsilon_{eff}^{\frac{1}{3}} = V_i \epsilon_i^{\frac{1}{3}} + (1 - V_i)\epsilon_{EP}^{\frac{1}{3}}$
Birchak	$\epsilon_{eff}^{\frac{1}{2}} = V_i \epsilon_i^{\frac{1}{2}} + (1 - V_i)\epsilon_{EP}^{\frac{1}{2}}$

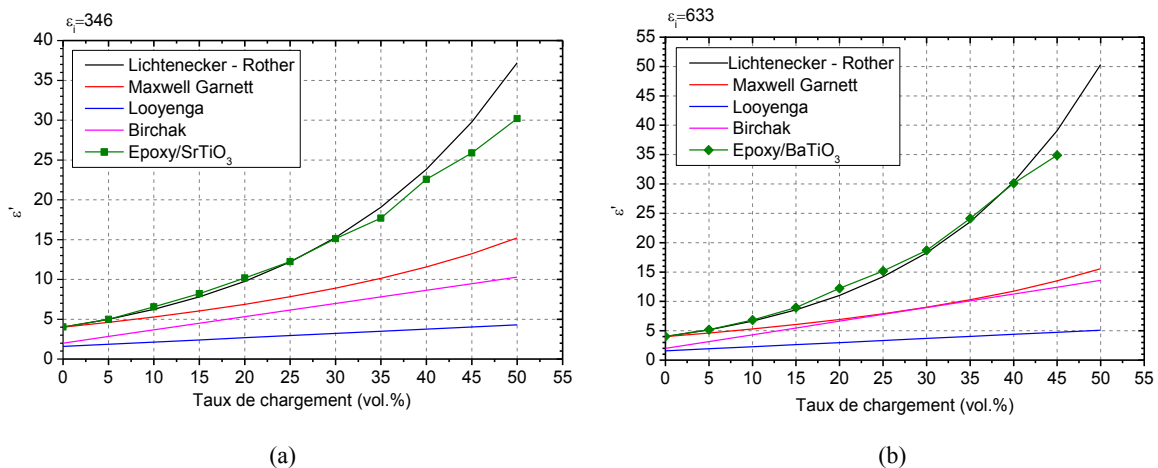


Figure B.5 - Evolution de la permittivité des composites :

- (a) Epoxy/SrTiO₃ en fonction du taux de chargement, et des valeurs des permittivités effectives des modèles, pour une permittivité de l'inclusion (ϵ_i) de 346
- (b) Epoxy/BaTiO₃ en fonction du taux de chargement, et des valeurs des permittivités effectives des modèles, pour une permittivité de l'inclusion (ϵ_i) de 633

ANNEXE C

Technique de mesure de la conductivité électrique en régime DC

Un électromètre (Keithley 6517A) a été utilisé pour les mesures de courants à température ambiante des composites homogènes. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons métallisés au sputtering à l'or ($\Phi=2,5\text{cm}$) avec une électrode de garde (Figure C.1). L'électrode de garde est mise à la masse, elle permet alors d'éviter les courants surfaciques, ne passant pas entre l'électrode haute tension et l'électrode de mesure (électrode gardée). La Figure C.2 présente le schéma du principe des mesures de courant volumique. Les mesures ont été réalisées dans un liquide isolant. Les échantillons sont polarisés puis dépolarisés 10 000 s sous tension DC (entre 1 kV et 10 kV) à l'aide d'une source de tension.

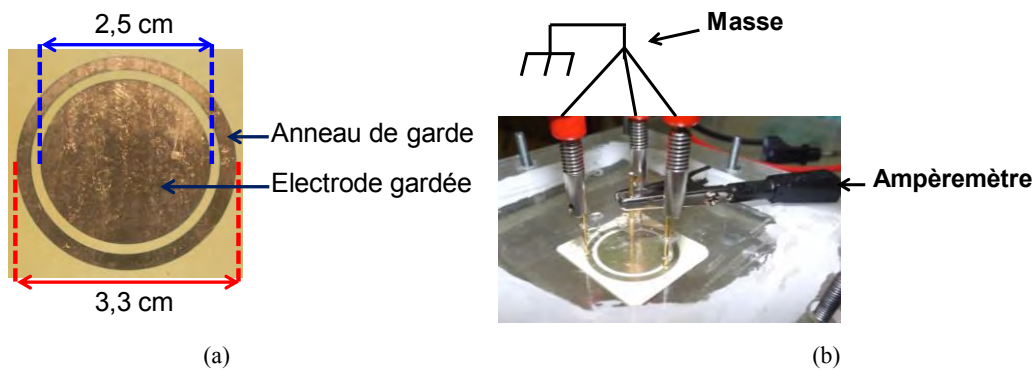


Figure C.1 - (a) Echantillon métallisé à l'or au sputtering, (b) Montage expérimental de mesure des courants

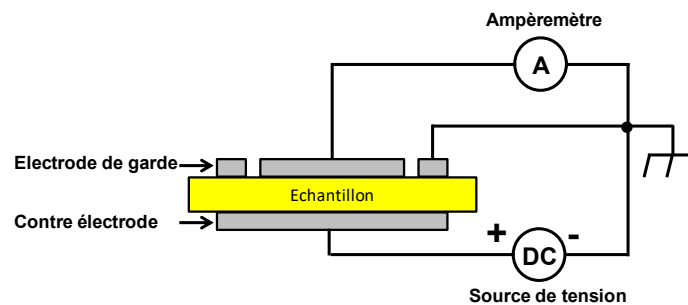


Figure C.2 - Schéma du principe des mesures de courant volumique

Les résultats sont présentés au chapitre III.4.4.

ANNEXE D

Conductivité en régime AC à 20 °C et 100 °C

D.1 Technique de la mesure de la conductivité électrique en régime AC

La conductivité AC est calculée à partir des pertes diélectriques associées à la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe, selon la relation suivante :

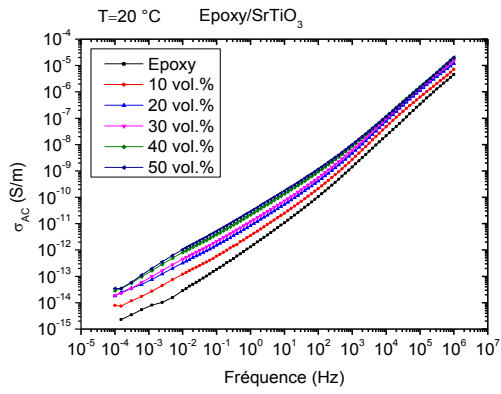
$$\sigma_{AC} = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 \quad (D.1)$$

où $\varepsilon_0 = 8,845 \times 10^{-12}$ F/m est la permittivité du vide et ω la pulsation électrique.

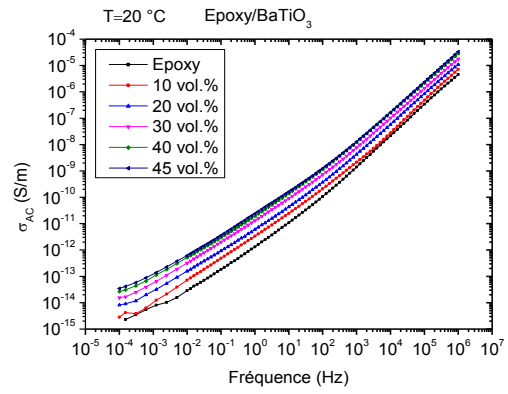
D.2 Résultats en régime AC

La dépendance fréquentielle de la conductivité AC σ_{AC} des composites époxy/SrTiO₃ et époxy/BaTiO₃ a été étudiée. Pour cela, la permittivité complexe a été mesurée par spectroscopie diélectrique, dans la gamme de fréquences comprises entre 10⁻⁴ Hz et 10⁶ Hz à 20 °C, et entre 10⁻³ Hz et 10⁶ Hz à 100 °C, sous une tension sinusoïdale de 1 V.

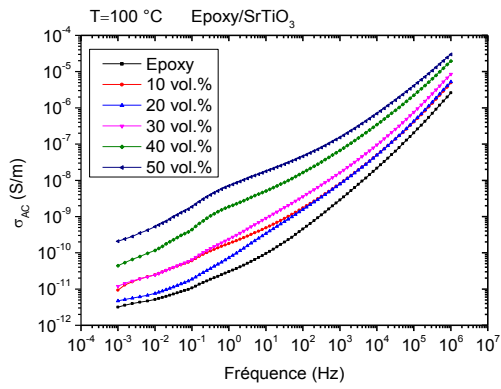
Les Figurent D.1 et D.2 montrent que la conductivité AC (σ_{AC}) augmente avec l'augmentation de la température de 20 °C à 100 °C pour l'époxy, et les deux composites. On remarque aussi qu'aux basses fréquences (10⁻⁴ Hz), la conductivité (σ_{AC}) continue de diminuer pour tendre vers à la formation du plateau horizontale de conduction. La conductivité σ_{AC} devient alors indépendante de la fréquence.



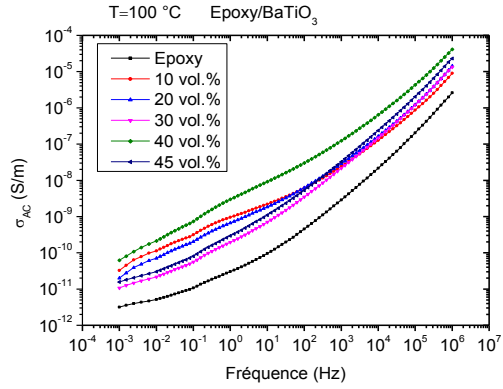
(a)



(b)

Figure D.1 - Conductivité AC des composites homogènes (a) époxy/SrTiO₃ et (b) époxy/BaTiO₃ à 20 °C

(a)



(b)

Figure D.2 - Conductivité AC des composites homogènes (a) époxy/SrTiO₃ et (b) époxy/BaTiO₃ à 100 °C

ANNEXE E

E.1 Traitement statistique et conditions expérimentales de la rupture diélectrique AC

La loi de distribution de Weibull à deux paramètres a été utilisée pour le traitement statistique des valeurs de claquage :

$$P_C(E) = 1 - \exp\left(-\frac{E_{Br}}{\alpha}\right)^\beta \quad (\text{E.1})$$

où P_C représente la probabilité cumulée de la rupture diélectrique, α est le paramètre d'échelle (V/m) indiquant la valeur du champ de rupture pour une probabilité cumulée $P_C(\alpha)$ de 63,2 %, et β est le paramètre de forme. Plus β est grand, plus les résultats sont bons grâce à la faible dispersion des résultats autour de α . Les paramètres de Weibull (α et β) sont déterminés par la méthode IEEE (méthode des moindres carrés), reportée dans le guide IEEE sur le traitement statistique des données de rupture [IEEE Guide]. Les valeurs des champs de rupture sont classées par ordre croissant.

La loi de Weibull est tracée dans une échelle bi-logarithmique, afin d'être linéarisée, grâce à la relation :

$$\log_{10} \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_C(E)} \right) \right] = \beta [\log_{10}(E) - \log_{10}(\alpha)] \quad (\text{E.2})$$

Pour déterminer la probabilité cumulée, la fonction d'approximation de rang médian (Median Rank Approximation) suivante est utilisée :

$$P_C(i, N) = F(i, N) = \frac{i - 0,3}{N + 0,4} \quad (\text{E.3})$$

où i et N sont respectivement le rang de l'échantillon et le nombre total d'échantillons claqués.

Le Tableau E.1 montre la numérotation des liquides isolants utilisés dans la suite.

Tableau E.1 - Liquides isolants

N°	Nom	Champ de rupture diélectrique
Liquide isolant n°1	Galden HT 270	à 25 °C : 40 kV/2,54 mm
Liquide isolant n°2	FC72	à 25 °C : 38 kV/2,54 cm
Liquide isolant n°3	Novec 649	>40 kV/2,54cm

E.2 Rupture en configuration plan-plan

Les échantillons ont été claqués dans la configuration sphère-sphère à température ambiante (Figure E.1). Le rayon des sphères de 10 mm est grand par rapport à l'épaisseur des échantillons (1 mm). On considère que les conditions de rupture sont proches de celles d'un champ électrique homogène. Les mesures ont été effectuées pour les composites dans le liquide isolant n°1 et pour l'époxy dans le liquide isolant n°2 ou le liquide isolant n°3. La source de tension est utilisée en mode AC (50 Hz) avec une vitesse de montée en tension de 2 kV/s. Les autres conditions de mesure sont les suivantes : $I_{max} = 10 \text{ mA}$, $U_{max} = 60 \text{ kV}$. Il n'est pas possible d'appliquer une rampe de tension identique à tous les taux de chargement en poudre, pour que le moment de la rupture soit entre 10 et 20 secondes après le démarrage de la rampe de tension, comme le recommande la norme ASTM D149. Nous n'avons pas réalisé les essais selon cette norme. Nous avons gardé le même protocole expérimental de mesure de la rigidité diélectrique sur tous les échantillons, c'est-à-dire une rampe de tension de 2 kV/s.

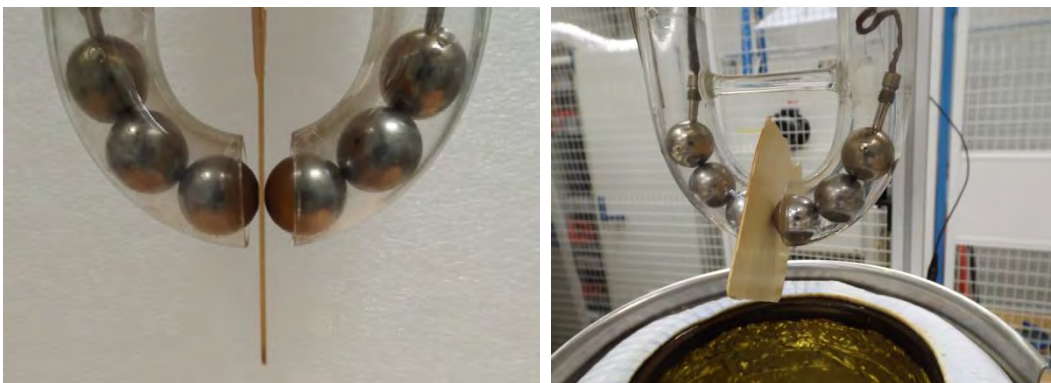


Figure E.2 - Configuration sphère-sphère des essais de claquage

Comparaison des champs de rupture des composites chargés à 5 vol.% en SrTiO₃ immergés dans deux liquides différents

Nous avons analysé l'influence du type de liquide isolant sur la valeur du champ de rupture d'un même composite. En effet, pour des niveaux de tensions importants atteints avec l'époxy seul, l'immersion de l'échantillon dans le liquide isolant n°1 conduit à des phénomènes de contournement qui n'apparaissent pas dans le liquide isolant n°2 ou le liquide isolant n°3. Nous avons mesuré les champs de rupture des composites homogènes chargés à 5 vol.% en SrTiO₃ dans le liquide n°1 et le liquide n°2 et comparé les valeurs (Figure E.2), pour observer si un écart important entre les données est présent. On retrouve presque le même champ de rupture dans le liquide n°1 (31,5 kV/mm) et le liquide n°2 (32,8 kV/mm) pour le composite chargé à 5 vol.% de titanate de strontium (Tableau E.2). Les résultats de champ de claquage dans le liquide n°2 sont légèrement supérieurs puisque les épaisseurs des composites sont plus faibles (épaisseur moyenne de 0,94 mm dans le liquide n°1 et de 0,92 mm dans le liquide n°2). En effet, plus l'épaisseur augmente, plus le champ de rupture diminue. On peut donc mettre les valeurs de rupture de l'époxy claqué dans le liquide n°2 ou le liquide n°3 sur le même graphique que les autres composites claqués dans le liquide n°1.

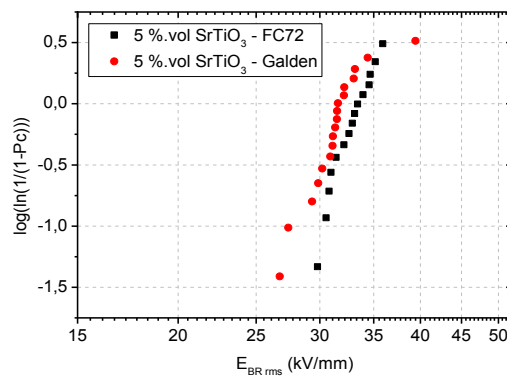


Figure E.2 - Comparaison des champs de rupture des composites chargés à 5 vol.% en SrTiO₃/Epoxy dans le liquide isolant n°1 et le liquide isolant n°2

Tableau E.2 - Comparaison des valeurs de α , de β et des champs de rupture des composites chargés à 5 vol.% en SrTiO₃ dans le liquide isolant n°1 et le liquide isolant n°2

Milieu	α	β	E_{BR} moy
Liquide isolant n°1	32,6	12,7	31,5
Liquide isolant n°2	33,6	20,0	32,8

E.3 Photos des essais de tenue en tension des substrats DBC encapsulés par FGM

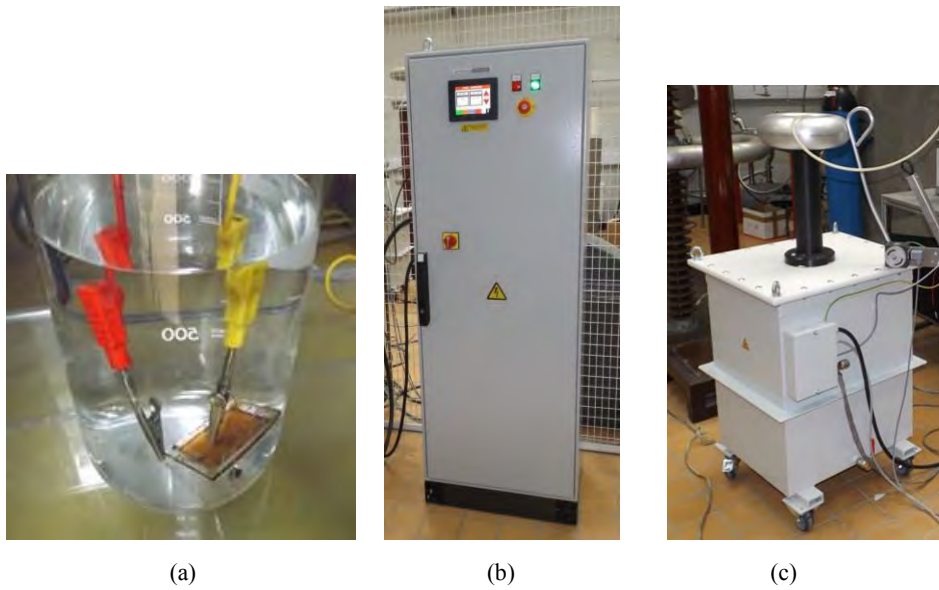


Figure E.3 - (a) Essais de claquage de la structure DBC encapsulée par l'époxy/SrTiO₃ homogène immergée dans le liquide isolant n°3 - (b) alimentation et (c) transformateur haute tension

ANNEXE F

Références des annexes

[Belyamoun 2010] BELYAMOUN, Hicham. *Modélisation et caractérisation spectrale de métamatériaux*. 2010. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

[Capsal 2008] CAPSAL, Jean-Fabien. *Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques*. 2008. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

[IEEE Guide] Tableau Excel IEEE, <http://grouper.ieee.org/groups/930/IEEEGuide.xls>

[Lee 2007] LEE, Sangyong, HYUN, Jin-Gul, KIM, Hyungsoo, *et al.* A Study on Dielectric Constants of Epoxy/SrTiO₃ Composite for Embedded Capacitor Films (ECFs). *IEEE transactions on advanced packaging*, 2007, vol. 30, no 3, p. 428-433.

[Lichtenecker 1931] LICHTENECKER, K. et ROTHER, K. Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung. *phys. Z*, 1931, vol. 32, p. 255-260.

[Paik 2006] PAIK, Kyung-Wook, HYUN, Jin-Gul, LEE, Sangyong, *et al.* Epoxy/BaTiO₃ (SrTiO₃) composite films and pastes for high dielectric constant and low tolerance embedded capacitors in organic substrates. In : *2006 1st Electronic Systemintegration Technology Conference*. IEEE, 2006. p. 794-801.

[Reynolds 1957] REYNOLDS, J. A. et HOUGH, J. M. Formulae for dielectric constant of mixtures. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 1957, vol. 70, no 8, p. 769.

[Sihvola 2000] SIHVOLA, Ari. Mixing rules with complex dielectric coefficients. *Subsurface Sensing Technologies and Applications*, 2000, vol. 1, no 4, p. 393-415.

AUTEUR : Louis LÉVÊQUE

TITRE : Nouveaux matériaux composites à gradient de permittivité structurés par un champ électrique et leur application pour la gradation de potentiel

DIRECTEUR DE THÈSE : Thierry LEBEY

CO-DIRECTEUR DE THÈSE : Sombel DIAHAM

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, le 9 janvier 2017

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Génie Électrique

RÉSUMÉ : Les développements récents en électronique de puissance visent à augmenter la densité de puissance totale dans les systèmes de conversion d'énergie. Cela contraint alors de plus en plus les matériaux isolants, tels que l'encapsulation dans les modules de puissance. Si les renforcements de champ électrique au sein des polymères isolants atteignent des valeurs critiques, cela peut entraîner une activité de décharges partielles, des arborescences voire la rupture totale de l'isolation. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'adaptation des propriétés diélectriques d'un polymère composite isolant afin de réduire les contraintes autour des zones de renforcements de champ électrique. Nous proposons une nouvelle approche de gradation de potentiel pour minimiser les renforcements de champ à travers une structuration locale du matériau composite sous forme d'un gradient de permittivité auto-adaptatif localisé là où les contraintes sont les plus intenses. Cette structuration est réalisée via l'application d'un champ électrique DC lors du procédé d'élaboration du matériau composite, permettant le déplacement par électrophorèse des particules.

Le composite à gradient de permittivité est composé d'une matrice époxy chargée en particules à forte permittivité (titanate de strontium SrTiO_3 ou titanate de baryum BaTiO_3). L'action d'un champ électrique DC sur la résine liquide chargée en particules engendre leur accumulation vers l'électrode de plus fort potentiel, formant ainsi une couche fortement chargée, qui confère à cette région une permittivité plus élevée.

Chaque région du composite structuré (zone de la couche accumulée et zone faiblement chargée en particules) a été caractérisée en termes de propriétés diélectriques (permittivité et pertes). Alors que la région des composites faiblement chargée en particules conserve une permittivité voisine de celle des composites homogènes, la couche accumulée présente une augmentation importante liée à l'augmentation de la densité de particules. Les concentrations en particules de chaque région du matériau structuré ont été déterminées précisément, et les valeurs de permittivités associées se corrélaient bien avec les valeurs de permittivité des matériaux composites homogènes de taux de chargement équivalent. Cela montre que la couche accumulée ne s'est pas organisée d'une façon particulière. Concernant la rigidité diélectrique de la couche accumulée, elle présente des valeurs suffisantes pour tenir les contraintes rencontrées et ses valeurs suivent la loi de puissance classique en fonction de l'épaisseur.

Des simulations par éléments finis confirment l'intérêt de ces matériaux pour la minimisation des renforcements de champ électrique au niveau du point triple dans les modules de puissance.

Ces résultats montrent tout le potentiel applicatif de ces nouveaux matériaux à gradient de champ. Ils pourraient permettre l'amélioration de la fiabilité et de la robustesse des modules de puissance et autres systèmes électriques travaillant sous fort champ.

MOTS-CLÉS : matériaux composites, époxy, SrTiO_3 , BaTiO_3 , gradation de potentiel, caractérisations électriques, électrophorèse

TITLE: New composite materials with permittivity gradient structured by an electric field and their application for field grading

ABSTRACT: New developments in power electronics allow increasing the power density of the conversion systems. This means that the insulating materials, such as the encapsulation in power modules, are more and more stressed. If the electric field reinforcements in insulating polymers reach critical values, this can lead to a partial discharge activity, electrical treeing and eventually a complete breakdown of the insulation. The objective of this thesis is to study the appropriate matching of the dielectric properties of insulating polymer composites in order to reduce the electrical stress in the regions of field reinforcement. A new approach to minimize the reinforcements is proposed through a local structuration of the composite material allowing an auto-adaptive permittivity gradient where the largest stresses are present. This structuration is achieved thanks to the application of a DC electric field during the elaboration process of the composite material, leading to the displacement of the particles by electrophoresis.

The field grading material is an epoxy matrix filled with high permittivity particles (strontium titanate SrTiO_3 or barium titanate BaTiO_3). Applying a DC electric field on the liquid resin containing the particles induces their accumulation on the high voltage electrode, building an accumulated layer highly concentrated in particles, conferring to this region a higher permittivity.

Each region of the structured composite (accumulated layer and low concentrated region) was characterized in terms of dielectric properties (permittivity and losses). While the low concentrated region of particles keeps a permittivity close to that of homogeneous composites one, the accumulated layer exhibits a significant increase due to the increase in the local particle content. The particle concentration in each region of the structured material were precisely determined, and the related permittivity values are in good agreement with the permittivity values of the homogeneous composite materials of the same filler content. This shows that the accumulated layer was not organized in a particular way. Regarding the dielectric strength of the accumulated layer, its values are large enough for the applications and these values follow the typical power law versus thickness.

Finite element methods prove that these materials are appropriate for minimizing the electric field reinforcements at the triple point, between the metal, the ceramic and the encapsulation.

These results highlight the interests of these new kind of field grading materials. They could allow improving the reliability and the robustness of power modules or other electrical systems working at high field.

KEYWORDS: composites materials, epoxy, SrTiO_3 , BaTiO_3 , stress grading, electrical characterization, electrophoresis

INTITULÉ ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE)

Site UPS

118, route de Narbonne 31062 Toulouse cedex 9