



HAL
open science

Étude et caractérisation des interfaces conducteur/isolant par la méthode de l'onde de pression

Lin Zheng

► **To cite this version:**

Lin Zheng. Étude et caractérisation des interfaces conducteur/isolant par la méthode de l'onde de pression. Sciences de l'ingénieur [physics]. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT : 2024SORUS288 . tel-04849121

HAL Id: tel-04849121

<https://theses.hal.science/tel-04849121v1>

Submitted on 19 Dec 2024

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT DE
SORBONNE UNIVERSITÉ**

École doctorale : Physique et Chimie des Matériaux (ED397)

réalisée au

Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux

présentée par

Lin Zheng

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

ayant pour titre

**Étude et caractérisation des interfaces
conducteur/isolant par la méthode
de l'onde de pression**

soutenue le 20 novembre 2024

devant le jury composé de

Rapporteuse	Mme Séverine Leroy, DR	LAPLACE, Université Paul Sabatier, Toulouse
Rapporteur	M. Petru Notingher, PR	IES, Université de Montpellier, Montpellier
Examineur	M. Sombel Diahm, MC	LAPLACE, Université Paul Sabatier, Toulouse
Examineur	M. Thierry Paillat, PR	Institut Pprime, Université de Poitiers, Poitiers
Examineur	M. Alain Sylvestre, PR	G2ELAB, Université Grenoble Alpes
Examineur	M. Hakeim Talleb, PR	GeePs, Sorbonne Université, Paris
Directeur de thèse	M. Stéphane Holé, PR	LPEM, Sorbonne Université, Paris

Remerciements

Trois années se sont écoulées très rapidement, presque en un clin d'œil. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur Stéphane Holé pour m'avoir offert l'opportunité de poursuivre un doctorat, me permettant ainsi d'approfondir mes connaissances sur les charges d'interface et d'acquérir de précieuses compétences. Malgré les échecs et les expériences inachevées rencontrés au cours de ce parcours, le soutien du professeur Stéphane Holé m'a permis d'atteindre des résultats que je n'aurais jamais imaginés il y a trois ans.

Je remercie le professeur Zhang Yewen de l'Université de Tongji pour son aide précieuse tout au long de ce travail.

Je souhaite également remercier chaleureusement tout le groupe LPEM pour leur bonne humeur et leur soutien tout au long de ces trois années de thèse. L'atmosphère au sein du groupe a toujours été très agréable et propice au travail.

Je remercie Mme Séverine Leroy (Directrice de Recherche au LAPLACE à l'Université Paul Sabatier) et M. Petru Notingher (Professeur à l'IES à l'Université de Montpellier) pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également M. Sombel Diahm (Maître de conférences au LAPLACE à l'Université Paul Sabatier), M. Thierry Paillat (Professeur à l'Institut Pprime à l'Université de Poitiers), M. Alain Sylvestre (Professeur au G2ELAB à l'Université Grenoble Alpes), et M. Hakeim Talleb (Professeur au GeePs à Sorbonne Université) pour avoir accepté de faire partie du jury de ce travail.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à mes amis avec qui j'ai partagé de merveilleux moments. Je remercie Luhan Zu pour son soutien et sa compagnie, qui ont rendu mes journées ici tellement plus heureuses.

Je remercie du fond du cœur mes parents pour leur soutien indéfectible, qui m'a permis de poursuivre mes études en France depuis la licence jusqu'à aujourd'hui. Leur amour, leur patience et leurs sacrifices m'ont toujours donné la force d'aller de l'avant, même dans les moments les plus difficiles. Ils m'ont inspiré à persévérer et à croire en mes capacités. Sans leur présence constante, leurs encouragements et leur confiance en moi, ce parcours n'aurait jamais été possible. Cette aventure doctorale restera une étape extrêmement importante de ma vie. Bien que mon parcours doctoral touche à sa fin, j'espère avoir l'opportunité de continuer à explorer et approfondir mes recherches dans ce domaine à l'avenir.

Résumé

Les interfaces entre un conducteur et un isolant sont généralement supposées parfaites, c'est-à-dire que la longueur de Debye dans l'isolant est supposée très grande devant son épaisseur. Il est montré dans ce travail que ce n'est pas le cas et que des états d'interface produisent un potentiel de contact qui peut modifier grandement le comportement de l'interface lorsque le matériau est soumis à un champ électrique intense. En effet le dipôle d'interface à l'origine de la tension d'interface modifie la courbure des bandes d'énergie et donc favorise au contraire l'injection ou l'extraction de charges. Une série d'expériences a été réalisée en utilisant la méthode d'onde de pression implémentée à l'aide d'un générateur acoustique de forte puissance sur des échantillons de polyéthylène de différents types, avec différentes électrodes et avec différentes conditions expérimentales. Les dipôles d'interface observés par la mesure influent effectivement sur l'injection de charges lorsque le matériau est sous haute tension. On peut remarquer que l'aluminium a une influence plus importante, notamment lorsqu'il est utilisé avec de l'huile silicone. Lorsque l'isolant ne possède pas d'électrodes, il est préférable de le coupler directement à un polymère chargé en carbone avec de l'huile silicone plutôt que de lui déposer des électrodes sous vide. Le dipôle d'interface observé est en effet plus proche de celui observé avec des électrodes en polymère chargé en carbone collées à chaud. Lors de la mise sous tension, on remarque que les charges pénètrent d'abord dans l'échantillon du fait du dipôle d'interface. La migration de ces charges produit alors des injections secondaires dues à un effet de champ. La fluoration de la surface des échantillons n'a pas significativement amélioré la situation et n'opère donc pas comme un rempart aux charges, mais plutôt comme une barrière à la diffusion d'impuretés.

Mots-clés : Interface métal/isolant, méthode de l'onde de pression, polyéthylène, potentiel d'interface, potentiel de contact, dipôle d'interface, charge d'espace

Abstract

The interfaces between a conductor and an insulator are generally assumed to be ideal, i.e. the Debye length in the insulator is considered very large compared to its thickness. It has been demonstrated in this work that this is not the case, and that interface states generate a contact potential that can significantly alter the behavior of the interface when the material is subjected to a strong electric field. Specifically, the interface dipole responsible for the contact potential modifies the curvature of the energy bands and thus favors or, on the contrary, opposes the injection or extraction of charges. A series of experiments was conducted using the pressure wave propagation method implemented with a high-power acoustic generator on polyethylene samples of different types with various electrodes and under different experimental conditions. The interface dipoles observed through the measurements have a direct impact on charge injection when the material is under high voltage. It is noteworthy that aluminum exerts a greater influence, particularly when used with silicone oil. When the insulator does not have electrodes, it is preferable to couple it directly to a carbon-loaded polymer with silicone oil rather than applying vacuum-deposited electrodes. The observed interface dipole is closer to that seen with hot-pressed carbon-loaded polymer electrodes. Under voltage, it is observed that the charges initially penetrate into the sample due to the interface dipole. The migration of these charges subsequently causes secondary injections due to field effects. Fluorination of the sample surfaces did not significantly improve the situation and thus does not act as a shield against charge but rather as a barrier to impurity diffusion.

Keywords: Metal/insulator interface, pressure wave propagation method, polyethylene, interface potential, contact potential, interface dipole, space charge



Table des matières

Introduction	11
1 Propriétés fondamentales des matériaux	15
1.1 Conducteurs, semi-conducteurs et isolants cristallins	16
1.2 Contacts électriques parfaits	19
1.2.1 Situation à l'équilibre	19
1.2.2 Situation sous faible tension	22
1.2.3 Contact neutre	23
1.2.4 Contact bloquant	24
1.2.5 Contact ohmique	24
1.3 Défauts d'interface	26
1.3.1 Caractérisation des interfaces par la méthode C-V	27
1.4 Modélisation macroscopique des isolants	30
1.5 Transport de charges dans les diélectriques	32
1.5.1 Génération de porteurs électroniques	32
1.5.2 Mécanismes de transport de charges	33
1.6 Structure et propriétés du polyéthylène	36
1.7 Mesure des distributions de charges d'espace	38
1.7.1 Méthode thermique	39
1.7.2 Méthode de l'onde de pression	40
1.7.3 Méthode électro-acoustique	41
1.8 Résumé	42

2	Méthode de l'onde de pression	45
2.1	Signaux et étalonnage	46
2.2	Simulation des mesures	50
2.2.1	Structure des échantillons	51
2.2.2	FDTD (finite-difference time-domain method)	52
2.2.3	Couche parfaitement adaptée (PML)	53
2.2.4	Exemple de simulation	53
2.2.5	Effet de la longueur de Debye sur le signal	55
2.3	Résumé	56
3	Mesures sous basse tension	57
3.1	Préparation des échantillons	58
3.2	Chaîne de mesure	59
3.3	Protocole de mesure	61
3.4	Résultats pour le polyéthylène avec antioxydant	62
3.5	Résultats pour le LDPE	69
3.6	Résultats pour le HDPE	71
3.7	Résumé	72
4	Mesures sous haute tension	75
4.1	Échantillons	76
4.2	Chaîne de mesure	76
4.3	Protocole de mesure	77
4.4	Résultats pour le LDPE	79
4.4.1	Analyse des mesures à 22°C	79
4.4.2	Analyse des mesures à 50 °C	84
4.5	Résultats pour le HDPE	87
4.5.1	Analyse des mesures à 22 °C	87
4.5.2	Analyse des mesures à 50 °C	90
4.6	Résumé	91

5 Effet d'un traitement de surface par fluoration	93
5.1 Échantillons	94
5.2 Protocole de mesure	94
5.3 Analyse des résultats	95
5.3.1 LDPE non fluorés	95
5.3.2 LDPE avec courte fluoration	98
5.3.3 LDPE avec longue fluoration	100
5.4 Mesures en temps réel	104
5.5 Résumé	107
 Conclusion	 109
 Perspectives	 113
 Bibliographie	 117
 Annexes	 125
Publications	125
Code Matlab pour le calcul de la pression par FDTD	126
Code Matlab pour le calcul d'un exemple de signal	128
Liste des symboles utilisés	130

Introduction

L'énergie électrique occupe d'année en année une place toujours plus importante, du secteur industriel au secteur des loisirs et des gadgets [1]. Et le réchauffement climatique accélère cette tendance dans le but de sortir des énergies fossiles en utilisant de l'énergie électrique produite par des voies renouvelables et durables [2]. Trois grandes familles de matériaux sont essentiels pour utiliser l'énergie électrique : (i) les conducteurs pour permettre aux charges électriques de s'écouler, (ii) les isolants pour au contraire empêcher les charges électriques de s'écouler et (iii) les semi-conducteurs pour manipuler les charges électriques. Les matériaux ne sont cependant pas parfaits, les conducteurs dissipent une partie de l'énergie sous forme de chaleur¹ et les isolants laissent passer quelques charges. Cela impose des limites d'utilisation qui, si dépassées, peuvent conduire à des dysfonctionnements voire à la destruction du dispositif dans lequel le matériau est utilisé, compromettant la fiabilité des matériels et/ou la sécurité des personnes.

L'une des calamités les plus complexe à maîtriser est le risque électrostatique. Il se manifeste lorsque le champ électrique dans un isolant dépasse une limite [3]. Dans le cas des grandes infrastructures, comme celles liées au transport et à la distribution de l'énergie électrique, le dépassement du champ électrique limite provoque des perturbations dans la distribution d'électricité, des pannes jusqu'à des pertes de matériels [4]. Une surtension excessive peut causer des dommages irréversibles aux isolateurs et aux équipements des sous-stations électriques. Par exemple, elle peut provoquer un incendie dans un transformateur électrique ou entraîner une coupure de courant généralisée [5, 6, 7]. Ces interruptions peuvent avoir un impact direct et considérable, affectant des domaines allant des activités domestiques quotidiennes aux infrastructures industrielles les plus lourdes. Le risque électrostatique existe aussi dans des structures beaucoup plus petites, comme celles des circuits intégrés. En effet les isolants de ces structures sont soumis à des champs électriques élevés qui, au delà d'une limite, induisent des instabilités de fonctionnement voire des dysfonctionnements [8]. Ces problèmes peuvent

1. A l'exception des matériaux supra-conducteurs.

aussi entraîner des défaillances matérielles, compromettant la fiabilité des appareils électroniques voire la sécurité des personnes utilisant directement ou indirectement ces appareils.

Sachant que le champ électrique est produit par des charges électriques [9], la présence de charges en excès dans un isolant, même en très petite quantité vis-à-vis du nombre de molécules constituant le matériau, nécessite d'être attentivement étudiée. En effet les isolants ne conduisant (presque) pas l'électricité, la présence de charges est donc durable et leur accumulation augmente la probabilité de défaillance. Avant le contrôle et la gestion du risque, il est essentiel de comprendre les mécanismes d'accumulation des charges dans les matériaux isolants.

Les charges électriques qui s'accumulent dans les matériaux isolants soumis à des champs électriques élevés, proviennent soit de l'isolant lui-même, par dissociation moléculaire et migration [10, 11], soit de l'injection de charges à travers les interfaces avec les matériaux adjacents, des conducteurs la plupart du temps [10, 11]. Si la dissociation réorganise les charges déjà présentes dans le matériau avec des effets indésirables lorsqu'elles se rapprochent des interfaces, l'injection ajoute davantage de charges au matériau et donc doit être étudiée de très près. Les phénomènes d'injections sont souvent caractérisés par des lois de la physique du solide [12] mettant en jeu les propriétés des matériaux présents à l'interface et notamment le potentiel de contact entre ces matériaux, celui-ci formant une barrière au passage des charges [13]. En effet, lorsque deux matériaux sont mis en contact, un transfert local de charges s'opère d'un matériau à l'autre ce qui produit un dipôle d'interface à l'origine du potentiel de contact. Si l'estimation de ce potentiel de contact est relativement simple en présence de matériaux conducteurs et/ou semi-conducteurs à l'aide de caractérisations électriques [12], elle n'est pas possible en présence d'un isolant car ce dernier ne contient (presque) pas de charges mobiles.

Il existe cependant plusieurs méthodes pour mesurer de manière directe et non destructive la distribution des charges électriques dans les isolants [14]. Elles donnent des informations importantes pour l'étude des propriétés électriques des isolants [15], pour la conception de capteurs efficaces et pour optimiser les matériaux et les structures diélectriques [14]. Ces méthodes ont été développées entre le milieu des années 1970 et la fin des années 1980 [16]. Elles peuvent être divisées en trois catégories selon le type de perturbation utilisée [17] : (i) méthode thermique [14, 18, 19, 20], (ii) méthode de l'onde de pression [21, 22, 23, 24], et (iii) méthode électro-acoustique [25, 26, 27]. Cependant, jusqu'à récemment [17, 28], aucune de ces méthodes ne permettait de détecter le dipôle d'interface à l'origine du potentiel de contact. Depuis peu, une nouvelle implémentation de la méthode de l'onde de pression (MOP en français ou PWP method en anglais

pour *Pressure-Wave-Propagation method*) [17, 28] permet d'observer directement le dipôle d'interface grâce à sa haute sensibilité [29].

L'objectif de cette thèse est d'utiliser ces dispositifs de mesure MOP pour étudier le potentiel de contact entre un conducteur et un isolant et déterminer son effet sur l'injection de charges. L'isolant choisi est le polyéthylène (PE) car il est largement utilisé pour l'isolation des câbles à haute tension dans le transport de l'énergie électrique. Par ailleurs le polyéthylène est un polymère non polaire qui a une structure chimique simple dont les propriétés électriques ont été les plus étudiées [30].

Pour répondre à cet objectif, le mémoire se décompose de cinq chapitres :

- Le premier chapitre décrit les propriétés électriques de base des matériaux afin de définir les paramètres utilisés dans le reste du mémoire. Ensuite, les phénomènes d'interface et les différents types de contacts sont présentés. Enfin un bref état de l'art sur les méthodes de mesure directe et non destructive des distributions de charges est présenté ;
- Le deuxième chapitre se concentre sur la méthode de mesure directe et non destructive utilisée dans ce travail : la méthode de l'onde de pression. La méthode est décrite et les signaux générés par son implémentation sont exprimés et simulés dans le but de comprendre la forme des signaux, mais aussi de donner les moyens d'étalonner les mesures pour obtenir des informations quantitatives ;
- Le troisième chapitre présente et analyse les signaux d'interface entre plusieurs configurations conducteur/isolant. Les mesures sont effectuées sous différentes basses tensions (champ de 30 V/mm au maximum) et des variables telles que différents types de couplant et guide d'onde ont été testés pour estimer leur influence ;
- Le quatrième chapitre traite de l'effet des dipôles d'interface sur l'injection de charges dans l'isolant sous haute tension (champ de 40 kV/mm). Deux types de polyéthylène ont été utilisés ainsi que trois configurations d'électrodes, les mesures ayant été effectuées à 22 °C et à 50 °C ;
- Une façon de modifier les propriétés d'interface des isolants est d'appliquer un traitement de surface. Dans le cinquième chapitre, un traitement de surface par fluoration réputé pour diminuer l'injection des charges est utilisé afin d'analyser son effet sur le signal d'interface en corrélation avec l'injection de charges dans l'isolant sous haute tension.

Une conclusion générale résume les résultats obtenus et des perspectives sont proposées.

Chapitre 1

Propriétés fondamentales des matériaux

Avant de commencer l'étude et faire des expérimentations, il convient d'exposer différentes propriétés électriques des matériaux et la façon de les caractériser en vue d'analyser leurs interfaces.

1.1 Conducteurs, semi-conducteurs et isolants cristallins

Les matériaux peuvent être divisés en trois catégories principales en fonction de leur propension à conduire l'électricité, autrement dit de leur conductivité électrique σ_e : (i) les conducteurs, (ii) les semi-conducteurs et (iii) les isolants. Le Tableau 1.1 donne des ordres de grandeur de l'inverse de la conductivité électrique, appelé résistivité électrique ρ_e , pour les différents types de matériaux [31].

Matériaux	Résistivité à 300 K (Ωcm)
Isolants	$\rho_e > 10^8$
Semi-conducteurs	$10^{-3} > \rho_e > 10^4$
Métaux	$\rho_e < 10^{-5}$

TABLE 1.1 – Ordres de grandeur de la résistivité électrique ρ_e des matériaux à une température de 300 K.

La résistivité ρ_e des métaux augmente avec la température parce que les vibrations thermiques perturbent le déplacement des charges électriques. En revanche, la résistivité des semi-conducteurs diminue à mesure que la température augmente parce que l'énergie thermique permet à davantage de charges de participer au courant. Les isolants sont généralement traités comme de très mauvais semi-conducteurs intrinsèques [32].

La physique des états électroniques dans les cristaux décrit très bien la situation. Le mouvement des électrons dans les cristaux est donné par l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (1.1)$$

où m est la masse de l'électron, E son énergie, $\Psi(\vec{r})$ sa fonction d'onde à la position \vec{r} , et $V(\vec{r})$ le potentiel cristallin dans lequel il évolue. Le premier opérateur entre crochets appliqué à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$, avec \hbar la constante de Planck réduite et ∇^2 le Laplacien, correspond à l'énergie cinétique de l'électron. Le second opérateur entre crochets correspond à l'énergie potentielle de l'électron. Dans le cas d'un cristal, $V(\vec{r})$ est une fonction périodique et, d'après le théorème Bloch [33], on a

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde de la fonction d'onde et $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction périodique ayant la même périodicité que le potentiel cristallin $V(\vec{r})$ du réseau. On a

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + (h, k, \ell) \cdot (a, b, c)) \quad (1.3)$$

avec (h, k, ℓ) un vecteur de \mathbb{Z}^3 et (a, b, c) les dimensions de la maille élémentaire du réseau cristallin périodique. Ainsi, les électrons se propagent dans le cristal comme une onde plane modulée en amplitude, appelée fonction d'onde de Bloch. Les électrons étant des fermions, ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli [33], c'est-à-dire qu'il ne peut pas y avoir plus de deux électrons dans le même état d'énergie, l'un étant de spin *up* et l'autre de spin *down*.

Dans le cas particulier d'un potentiel uniforme V_0 , l'énergie des électrons se distribue sur une parabole en fonction de $|\vec{k}|$ et la probabilité de présence de l'électron à un niveau d'énergie E donné dépend de la statistique de Fermi par [34]

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}. \quad (1.4)$$

Dans cette expression, k_B est la constante de Boltzmann, T la température et E_F l'énergie de Fermi (ou potentiel électrochimique à la charge de l'électron près). Le niveau d'énergie de Fermi E_F correspond à un niveau d'équilibre, tel qu'il y a autant de niveaux d'énergie libres en deçà de E_F que de niveaux d'énergie occupés au delà de E_F . On peut remarquer qu'à température nulle, la statistique de Fermi implique une présence certaine d'électrons pour les énergies inférieures à E_F et une absence totale d'électron pour les énergies supérieures à E_F . Également, on doit fournir une énergie $-E_F$ pour porter l'électron de plus haute énergie dans le matériau à température nulle au niveau du vide, c'est-à-dire à une énergie $E = 0$, et ainsi rendre cet électron indépendant du potentiel dans lequel il était prisonnier. On appelle cette énergie le travail de sortie $e\phi = -E_F$.

Si la distribution du potentiel cristallin $V(\vec{r})$ devient périodique, les électrons ne peuvent pas avoir n'importe quel niveau d'énergie E . Au contraire, l'énergie se structure en bandes, certaines étant autorisées pour les électrons et d'autres leur étant interdites. Ces bandes d'énergie sont responsables des propriétés électriques du matériau. Les trois bandes d'énergie principales sont :

- La bande de valence (BV) qui est la bande d'énergie la plus haute totalement occupée par des électrons à température nulle. Le niveau énergétique le plus élevé de la bande de valence est noté E_V ;
- La bande de conduction (BC) qui est la bande d'énergie la plus basse qui n'est pas totalement occupée par des électrons à température nulle. Généralement elle est à moitié pleine pour les métaux et totalement vide pour les semi-conducteurs et les isolants à température nulle. Le niveau énergétique le plus bas de la bande de conduction est noté E_C ;

- La bande interdite (BI) est comprise entre la bande de valence et la bande de conduction. Sa largeur E_G , aussi appelée gap, est la différence $E_C - E_V$ et correspond à l'énergie minimale qu'un électron doit acquérir pour passer de la bande de valence à la bande de conduction.

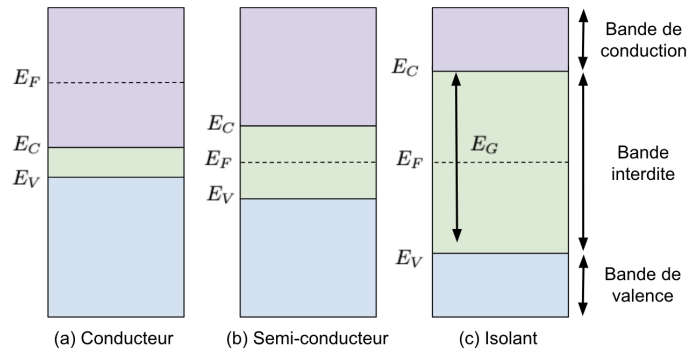


FIGURE 1.1 – Diagramme schématisé des bandes d'énergie (a) d'un conducteur, (b) d'un semi-conducteur intrinsèque et (c) d'un isolant.

Le fait que le matériau soit conducteur, semi-conducteur ou isolant dépend de l'étendue des bandes et de leur chevauchement éventuel [33]. La Figure 1.1 montre les niveaux typiques des bandes d'énergie pour différents types de matériaux. Le conducteur illustré à gauche, possède une bande de conduction dont les niveaux d'énergie sont partiellement occupés par des électrons. Le niveau de Fermi E_F est donc situé dans la bande de conduction et les niveaux libres au dessus de E_F peuvent facilement être utilisés à moindre coût énergétique par les électrons pour se déplacer librement dans le matériau sous l'action d'un champ électrique. Dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques et par extension des isolants illustrés au centre et à droite respectivement de la Figure 1.1, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide à température nulle. Le niveau de Fermi se trouve donc dans la bande interdite. Tous les niveaux étant occupés dans la bande de valence, les électrons ne peuvent s'y déplacer. N'ayant aucun électron dans la bande de conduction, aucun courant ne peut circuler. L'augmentation de la température fournit de l'énergie thermique qui peut aider des électrons à passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cependant plus le gap est grand et plus cette probabilité est faible pour une température donnée. Dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques, l'énergie thermique est suffisante à température ambiante pour faire passer suffisamment d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, les électrons qui se retrouvent dans la bande de conduction peuvent se déplacer facilement sous l'action d'un champ électrique et les niveaux d'énergie laissés vacants dans la bande de valence peuvent également être utilisés par

les électrons restés dans la bande de valence pour se déplacer de proche en proche. Dans les deux cas, le mouvement des charges sous l'action d'un champ électrique produit un courant électrique. Le nombre d'électrons passant de la bande de valence à la bande de conduction est cependant relativement faible. Pour la bande de valence on préfère suivre les niveaux d'énergie libres (absence d'électron) plutôt que la grande quantité de niveaux d'énergie occupés par les électrons. On dit alors que le niveau d'énergie est occupé par un trou, c'est-à-dire une particule virtuelle de charge opposée à celle de l'électron. Cette astuce permet de dire qu'à température nulle la bande de conduction est vide d'électrons et la bande de valence est vide de trous, et que l'augmentation de la température apporte des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence, ces électrons et ces trous pouvant se déplacer sous l'effet d'un champ électrique.

Les électrons et les trous sont des charges mobiles. Le dopage délibéré du matériau par l'ajout de traces d'autres éléments (impuretés) peut créer de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite, réduisant ainsi la barrière énergétique pour qu'un électron change de niveau énergétique [32]. Si les impuretés ont un niveau d'énergie proche de la bande de valence, alors leur ionisation en acceptant un électron produit des trous dans la bande de valence. Au contraire si les impuretés ont un niveau d'énergie proche de la bande de conduction, alors leur ionisation en fournissant un électron produit des électrons dans la bande de conduction. Les charges ne peuvent cependant pas se déplacer sur le niveau d'énergie des impuretés car elles sont en trop faible quantité pour être suffisamment proches spatialement les unes des autres. Les impuretés restent donc ionisées ce qui produit des charges fixes (piégées) dans le matériau.

Dans le cas des isolants, le raisonnement est le même, mis à part que le gap est beaucoup plus important que pour les semi-conducteurs ce qui fait que le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction est quasiment improbable. Les impuretés présentes dans le matériau jouent donc un rôle prépondérant ; leur ionisation agissant comme un générateur d'électrons ou de trous selon la position de leur niveau d'énergie dans le gap et leur degré d'ionisation.

1.2 Contacts électriques parfaits

1.2.1 Situation à l'équilibre

Si un métal et un semi-conducteur ayant des niveaux de Fermi différents sont mis en contact, comme illustré sur la Figure 1.2, les électrons du matériau ayant le niveau de

Ferme le plus élevé se déplacent vers celui ayant le niveau de Fermi le plus bas pour équilibrer l'énergie du système composé des deux matériaux en contact. Le mouvement de ces charges produit un excès de charges positives du côté de plus haut niveau de Fermi au départ et un excès de charges négatives de l'autre côté. Le dipôle ainsi créé produit un champ électrique d'interface et donc une tension d'interface (aussi appelé potentiel d'interface ou potentiel de contact) qui fait baisser le niveau de Fermi d'origine du côté positif du dipôle et fait monter le niveau de Fermi d'origine du côté négatif du dipôle, pour que le niveau de Fermi soit le même partout à la fin.

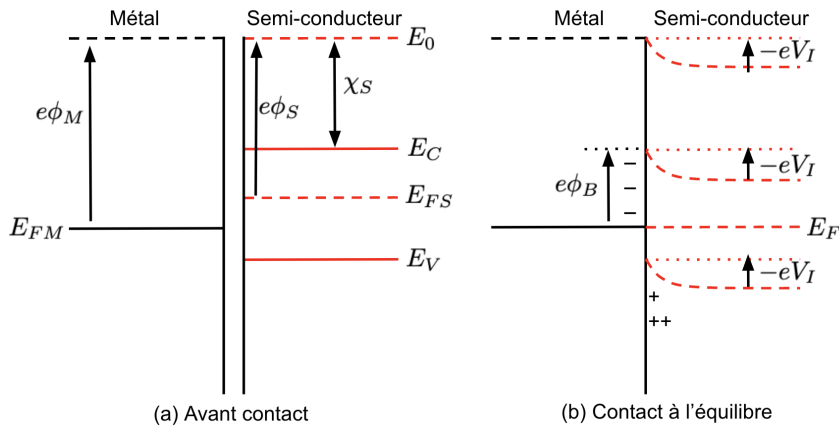


FIGURE 1.2 – Diagramme de bande (a) avant contact et (b) après contact lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint [12].

À l'équilibre, les niveaux de Fermi sont ainsi alignés et plus aucune charge ne se déplace. On peut alors écrire que la somme des courants de conduction \vec{J}_c et de diffusion \vec{J}_d est nulle pour chaque type de charge, soit

$$\begin{cases} \vec{J}_{cn} + \vec{J}_{dn} = ne\mu_n\vec{E} + eD_n\vec{\nabla}(n) = 0 & \text{pour les électrons,} \\ \vec{J}_{cp} + \vec{J}_{dp} = pe\mu_p\vec{E} - eD_p\vec{\nabla}(p) = 0 & \text{pour les trous.} \end{cases} \quad (1.5)$$

Dans ces expressions, n est la concentration des électrons, e est la valeur absolue de la charge de l'électron, μ_n est la mobilité des électrons, \vec{E} est le champ électrique, et D_n est la diffusivité des électrons. Pour les trous, la lettre p est utilisée à la place de la lettre n . La résolution de cet équilibre donne

$$\begin{cases} n = n_0 \exp(V/\psi) & \text{pour les électrons,} \\ p = p_0 \exp(-V/\psi) & \text{pour les trous,} \end{cases} \quad (1.6)$$

avec $\psi = k_B T/e = D_n/\mu_n = D_p/\mu_p$ le potentiel d'activation thermique qui vaut environ 26 mV à température ambiante, V le potentiel électrique, n_0 la concentration

d'électrons au potentiel nul et p_0 la concentration de trous au potentiel nul. Ainsi, l'équilibre électrostatique s'écrit dans un des deux matériaux

$$\begin{aligned} -\vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{\nabla}(V)) &= e(p - N_A - n + N_D) \\ &= e(p_0 \exp(-V/\psi) - N_A - n_0 \exp(V/\psi) + N_D), \end{aligned} \quad (1.7)$$

où N_A est la concentration d'impuretés acceptrices (donc chargées négativement) et N_D la concentration d'impuretés donneuses (donc chargées positivement). Pour un potentiel nul, on a $p_0 - N_A - n_0 + N_D = 0$ d'où pour de petites variations spatiales du potentiel, l'expression précédente devient au premier ordre dans un matériau uniforme

$$\nabla^2(V) - \frac{e(p_0 + n_0)}{\epsilon\psi} V = \nabla^2(V) - \frac{V}{L_D^2} = 0. \quad (1.8)$$

La longueur L_D est appelée longueur de Debye ou longueur d'écrantage et caractérise la distance sur laquelle la variation de potentiel retombe à zéro à mesure qu'on s'éloigne de l'interface [35] et donc la distance sur laquelle la densité de charge revient à zéro. La courbure des bandes d'énergie au voisinage de l'interface est directement liée à cette variation de potentiel. Avec (1.8), on définit la longueur de Debye par

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\psi}{e(n_0 + p_0)}}. \quad (1.9)$$

Pour un métal où n_0 est très grand et p_0 est nul, L_D est très petite. En revanche pour les isolants où n_0 et p_0 sont (très) petits, L_D est très grande. Le Tableau 1.2 donne quelques ordres de grandeur de la longueur de Debye et de la densité de porteurs libres dans différents matériaux [29].

Matériaux	Densité de porteurs libres	Longueur de Debye
Métaux	$n \geq 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	Fraction d'angström
Semi-conducteurs dopés	$n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Quelques nanomètres
Eau	$n \approx 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	Micron
Semi-conducteurs intrinsèques	$n \approx 10^7 \text{ cm}^{-3}$	Millimètre
Isolants	$n \rightarrow 0 \text{ cm}^{-3}$	Infini

TABLE 1.2 – Ordre de grandeur de la longueur de Debye dans différents matériaux à température ambiante.

Le potentiel d'interface V_I orienté du métal (indice M) vers le semi-conducteur (indice S) dépend du niveau de Fermi E_{FM} et E_{FS} des deux matériaux avant leur contact. Plutôt que de parler du niveau de Fermi avant contact des matériaux, on utilise le terme de

travail de sortie $e\phi = -E_F$. On a

$$eV_I = E_{FS} - E_{FM} = e\phi_M - e\phi_S. \quad (1.10)$$

Différents types de contact existent selon la nature des matériaux utilisés et la valeur du potentiel d'interface V_I : (i) contact neutre, (ii) contact bloquant ou (iii) contact ohmique. Chacun de ces types de contact caractérise une façon pour les charges de se déplacer d'un matériau à l'autre sous l'effet d'une tension appliquée.

1.2.2 Situation sous faible tension

Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux matériaux, l'équilibre est rompu et les niveaux de Fermi de part et d'autre de l'interface se décalent. Cela augmente ou diminue la barrière de potentielle selon le signe de la tension appliquée comme illustré sur la Figure 1.3.

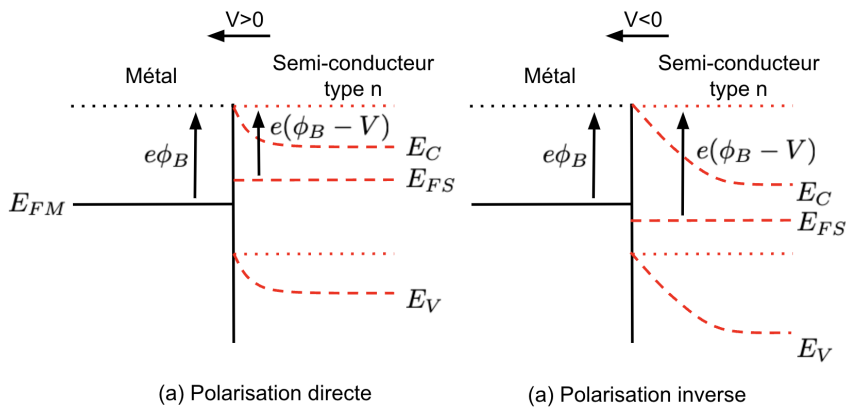


FIGURE 1.3 – Diagrammes de bande d'énergie d'une jonction métal/semi-conducteur sous (a) polarisation directe qui diminue la barrière et (b) polarisation inverse qui augmente la barrière [36].

Alors que la probabilité de passage des charges du métal vers le semi-conducteur est égale à la probabilité de passage de ces mêmes charges du semi-conducteur vers le métal à l'équilibre, l'une devient prépondérante par rapport à l'autre sous tension. La densité de courant J passant d'un matériau à l'autre est obtenue par l'émission thermo-ionique [34] et s'écrit

$$J = -\mathcal{A}T^2 \exp(-e\phi_B/k_B T) \quad (1.11)$$

où ϕ_B est la hauteur de la barrière de potentielle pour que l'électron passe d'un matériau à l'autre et \mathcal{A} la constante de Richardson. Sous tension, le décalage des niveaux de

Fermi modifie la barrière de potentielle du coté semi-conducteur. On a alors le bilan des courants pour la convention de signe de la Figure 1.3

$$\begin{aligned}
 J_{total} &= \underbrace{\mathcal{A}T^2 \exp\left(-e \frac{\phi_B - V}{k_B T}\right)}_{\text{électron vers métal}} - \underbrace{\mathcal{A}T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right)}_{\text{électron vers semi-conducteur}} \\
 &= \mathcal{A}T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1\right)
 \end{aligned} \tag{1.12}$$

On retrouve l'expression de la diode avec comme résistance de contact

$$R_c = \left(\frac{\partial J_{total}}{\partial V}\bigg|_{V=0}\right)^{-1} = \frac{k_B}{e\mathcal{A}T} \exp\left(\frac{e\phi_B}{k_B T}\right). \tag{1.13}$$

1.2.3 Contact neutre

Le contact neutre implique un échange net de charges quasi nul entre les deux matériaux mis en contact. Il n'y a donc aucun excès de charges de part et d'autre de l'interface, c'est-à-dire aucun dipôle d'interface. Les bandes d'énergie ne sont pas courbées et la bande de conduction et la bande de valence restent plates jusqu'à l'interface [12].

Une première possibilité pour obtenir un contact neutre correspond à des travaux de sortie similaires entre les deux matériaux mis en contact. La probabilité que les électrons circulent d'un matériau vers l'autre est égale à la probabilité que les électrons circulent en sens inverse. Il n'y a donc pas de flux net de charges et par conséquent pas de charge d'espace formée près de l'interface comme présenté sur la Figure 1.4. Il n'y a pas de potentiel d'interface, mais il subsiste une barrière de potentiel ϕ_B pour que les charges passent du métal vers le semi-conducteur. Cette barrière de potentiel ϕ_B dépend de l'affinité électronique $\chi_S = -E_C$ du matériau et ainsi $\phi_B = \phi_M - \chi_S$.

Une seconde possibilité pour obtenir un contact (quasi) neutre avec des travaux de sortie différents entre les deux matériaux mis en contact s'obtient dans la mesure où la bande interdite est très grande pour l'un des deux matériaux (ce qui est généralement le cas des isolants). Ainsi, on a $\phi_B \gg k_B T$ et la probabilité de transfert de charges est donc quasi nulle, ce qui empêche la formation d'un dipôle d'interface et donc d'un potentiel de contact. La courbure des bandes n'est alors pas significative [37]. En fait, il y a bien une charge du côté du métal et une charge opposée du côté de l'isolant mais cette dernière est tellement étalée du fait de la grande longueur de Debye que la courbure de la bande est quasiment invisible.

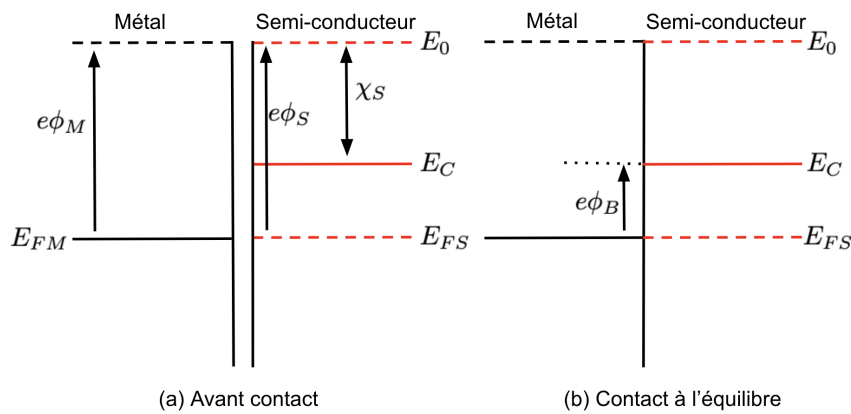


FIGURE 1.4 – Diagrammes des niveaux d'énergie pour un contact neutre ($e\phi_M = e\phi_S$) entre une électrode métallique et un semi-conducteur intrinsèque.

1.2.4 Contact bloquant

Le contact bloquant se divise en deux catégories : (i) le contact bloquant pour les électrons et (ii) le contact bloquant pour les trous.

Le contact est bloquant pour les électrons du métal vers le semi-conducteur lorsque le travail de sortie du métal est plus grand que celui du semi-conducteur, en d'autres termes lorsque le dipôle d'interface est dirigé du métal vers le semi-conducteur. En effet, le transfert de charges qui s'est opéré entre les deux matériaux dépeuple en charges mobiles la zone proche de l'interface. N'y ayant plus de charges mobiles, quasiment aucun courant ne peut y circuler. En revanche la circulation des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur vers le métal est favorisé. Ainsi, ce contact est considéré comme bloquant à l'injection d'électrons dans un isolant (semi-conducteur) à partir d'une électrode (métal).

Au contraire, le contact est bloquant pour les trous du métal vers le semi-conducteur lorsque le travail de sortie du métal est plus petit que celui du semi-conducteur, en d'autres termes lorsque le dipôle d'interface est dirigé du semi-conducteur vers le métal. De même que précédemment, la circulation des trous dans l'autre sens n'est pas impactée. Ainsi, ce contact est considéré comme bloquant à l'injection de trous dans un semi-conducteur à partir d'une électrode (métal).

1.2.5 Contact ohmique

Le contact entre deux matériaux est considéré comme ohmique lorsque la résistance (1.13) est faible, soit par l'utilisation de matériaux à faible travaux de sortie soit par

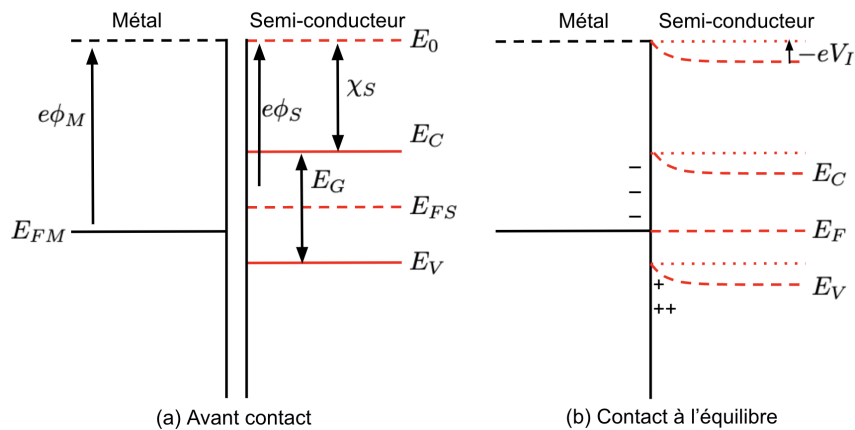


FIGURE 1.5 – Diagrammes des niveaux d’énergie pour un contact bloquant pour les électrons d’un métal vers un semi-conducteur.

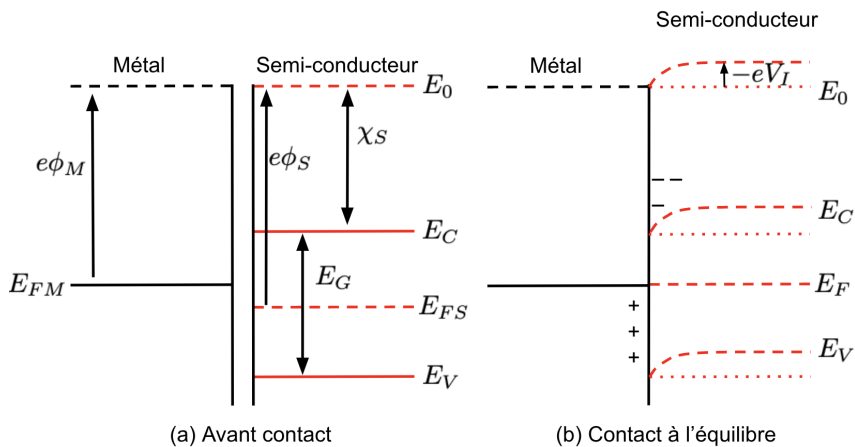


FIGURE 1.6 – Diagrammes des niveaux d’énergie pour un contact bloquant pour les trous d’un métal vers un isolant.

un fort dopage qui produit un excès de charges à l’interface par rapport à la densité de charges présente dans le volume du matériau. Dans ce dernier cas la densité de porteurs mobiles au niveau ou à proximité de l’interface est beaucoup plus importante que dans le cœur des matériaux, de sorte que le contact peut agir comme un réservoir de porteurs. Un contact ohmique peut également être défini comme un contact qui crée une accumulation de charges étendue de l’interface vers l’intérieur d’un semi-conducteur ou d’un isolant en contact avec un conducteur.

Comme pour les contacts bloquants, il y a une condition de contact ohmique pour les électrons et une autre pour les trous. En contact avec un conducteur, une forte injection d’électrons dans le semi-conducteur ou l’isolant est possible si le travail de sortie du conducteur est nettement plus petit que celui du semi-conducteur. C’est le contraire pour les trous. Comme le contact ohmique agit comme un réservoir de porteurs de

charges mobiles, la conduction électrique est contrôlée par l'impédance globale du semi-conducteur.

1.3 Défauts d'interface

La différence de potentielle V_I qui apparait à l'interface contribue à la barrière pour le passage des charges d'un matériau à l'autre à travers cette interface, on a $eV_I = e\phi_M - e\phi_S$. L'énergie $e\phi_B$ nécessaire pour faire passer un électron du matériau de niveau de Fermi le plus bas (conducteur) vers le matériau de niveau de Fermi le plus élevé (semi-conducteur) est donnée par

$$e\phi_B = e\phi_M - \chi_S = eV_I + e\phi_S - \chi_S \quad (1.14)$$

avec $e\phi_M$ le travail de sortie du conducteur, $e\phi_S$ et χ_S respectivement le travail de sortie et l'affinité électronique du semi-conducteur.

Le cristal idéal des cristallographes classiques est formé par la répétition périodique d'unités identiques dans l'espace [33]. Cette structure périodique définit la structure des bandes électroniques du matériau qui détermine ses propriétés électriques. Toutefois, à la surface du semi-conducteur, cette structure périodique est interrompue, créant des états qui n'existent pas dans le cœur du matériau. Ce sont les états de surface [38], qui font généralement référence à des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite et localisés à proximité de la surface du matériau. Dans l'idéal, chaque atome d'un réseau cristallin périodique devrait se situer à sa position désignée, et toute déviation par rapport à cette position entraîne un défaut, autrement dit, un piège pour une charge (voir la Figure 1.7).

Les charges supplémentaires piégées à l'interface modifient le champ électrique et donc l'amplitude du dipôle formé par ces charges et les charges d'influence dans le conducteur en contact. Sur la Figure 1.7b, pour les pièges dits peu profonds, la différence d'énergie entre la bande de transport de charges et le niveau du piège est relativement faible. À température ambiante, leur influence est limitée. Pour les pièges dits profonds en revanche, la différence d'énergie est importante, le piégeage est hautement probable et une fois la charge piégée, il est difficile de l'en faire sortir. Son influence est importante sur le potentiel d'interface puisque le saut de champ électrique produit par ces charges modifie la façon dont les charges mobiles se distribuent dans le matériau pour atteindre l'équilibre. La distribution des charges étant modifiée, le potentiel d'interface l'est aussi [39, 38].

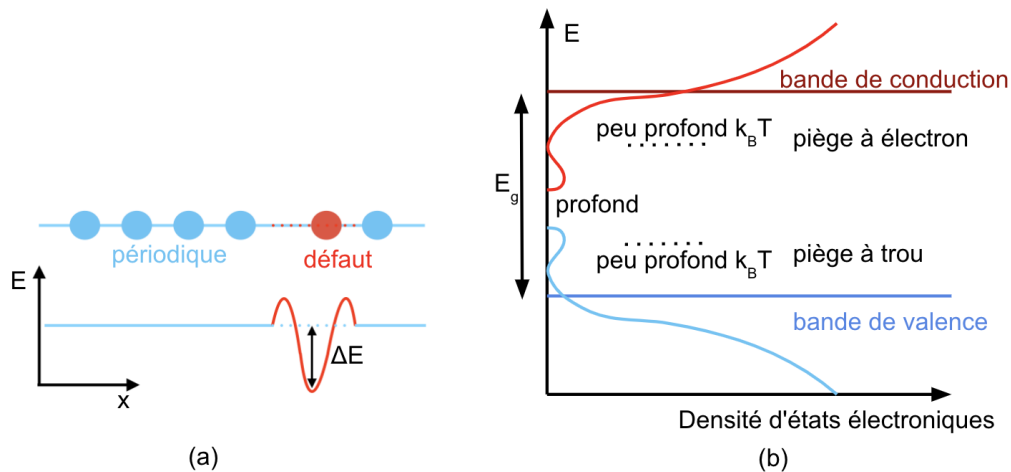


FIGURE 1.7 – (a) Schéma d'un piège de charge causé par un désordre de périodicité dans un réseau semi-conducteur (en haut), qui introduit de nouveaux niveaux énergétiques (en bas). (b) Représentation schématique de la densité d'états dans un semi-conducteur désordonné.

1.3.1 Caractérisation des interfaces par la méthode C-V

Les méthodes de mesure indirectes des charges dans les structures à semi-conducteurs sont cruciales pour l'analyse des matériaux semi-conducteurs. Elles impliquent d'abord l'application d'une tension sur l'échantillon, suivie de la mesure de paramètres tels que la capacitance ou le courant électrique en fonction de cette tension. À partir des résultats obtenus et d'un modèle électrique connu, on peut déterminer la distribution des charges dans l'échantillon. La méthode C-V (*capacitance-voltage* en anglais) détaillée ci-après est la plus commune.

Lorsqu'un métal est en contact avec un semi-conducteur de type n, il se forme une jonction dont les caractéristiques peuvent être analysées par la méthode C-V. Ce contact crée une barrière de potentiel à l'interface métal/semi-conducteur, influençant la distribution des charges, le champ électrique et le potentiel dans le semi-conducteur. La Figure 1.8 illustre ces caractéristiques sous différentes perspectives : la densité de charges ρ , le champ électrique E et le potentiel V en fonction de la distance x à partir de la jonction. La densité de charges ρ est égale à eN_D dans la région de déplétion, c'est-à-dire jusqu'à x_s , où N_D représente la concentration de dopage en donneurs du semi-conducteur de type n. Cette région est dépourvue d'électrons libres, créant un champ électrique interne. Lorsque la tension appliquée est augmentée de δV , les charges mobiles se déplacent davantage sous l'effet du champ ce qui augmente la largeur de la

zone de déplétion de δx_s . La quantité de charges δQ découverte est

$$\delta Q = AeN_D(x_s)\delta x_s, \quad (1.15)$$

où A est l'aire des électrodes. Ainsi la variation δE du champ électrique est

$$\delta E = \frac{eN_D(x_s)\delta x_s}{\epsilon} \quad (1.16)$$

et la variation de tension correspondante est

$$\delta V = \int_0^{x_s} E(x) dx = \frac{eN_D(x_s)x_s\delta x_s}{\epsilon}. \quad (1.17)$$

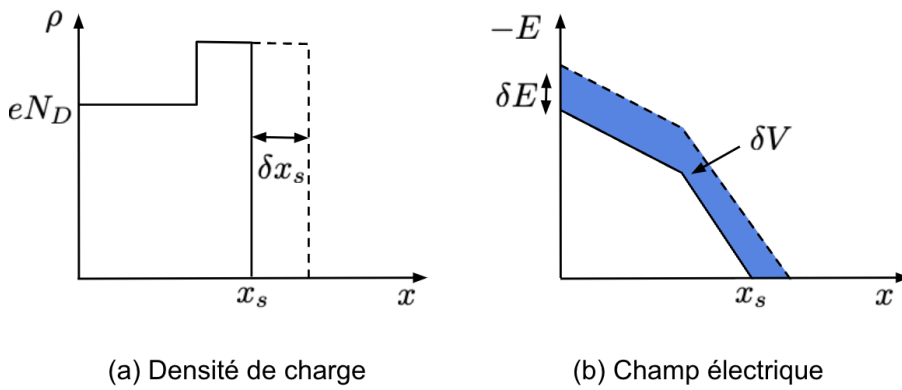


FIGURE 1.8 – Caractéristiques d'un contact entre un métal et un semi-conducteur de type n soumis à une tension de polarisation V_{app} sur (a) la densité de charges ρ et sur (b) le champ électrique E .

Ceci est illustrée sur la Figure 1.8. On en déduit que la capacitance différentielle de la jonction est

$$C = \frac{\delta Q}{\delta V} = \frac{A\epsilon}{x_s} \quad \text{d'où} \quad x_s = \frac{A\epsilon}{C}. \quad (1.18)$$

À partir de cette expression, on a

$$\frac{1}{C^2} = \frac{x_s^2}{A^2\epsilon^2} \quad (1.19)$$

ce qui permet d'écrire

$$\frac{\partial(1/C^2)}{\partial V} = \frac{2x_s}{A^2\epsilon^2} \times \frac{\partial x_s}{\partial V}. \quad (1.20)$$

Or $\partial x_s / \partial V$ s'obtient à partir de (1.17). Il vient alors

$$\frac{\partial(1/C^2)}{\partial V} = \frac{2}{A^2\epsilon} \times \frac{1}{eN_D(x_s)} \quad (1.21)$$

dont on peut obtenir la distribution de charges piégées par

$$eN_D(x_s) = \frac{2}{A^2\epsilon} \times \frac{1}{\partial(1/C^2)/\partial V} \quad \text{avec} \quad x_s = \frac{A\epsilon}{C}. \quad (1.22)$$

La courbe de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée V s'obtient facilement et peut être interpolée jusqu'à ce qu'elle coupe l'axe des abscisses. Cette coupure se produit lorsque la tension au niveau de l'interface est nulle, c'est-à-dire lorsque la tension appliquée compense intégralement le potentiel d'interface V_I . C'est ainsi une façon simple de déterminer le potentiel d'interface comme illustré sur la Figure 1.9.

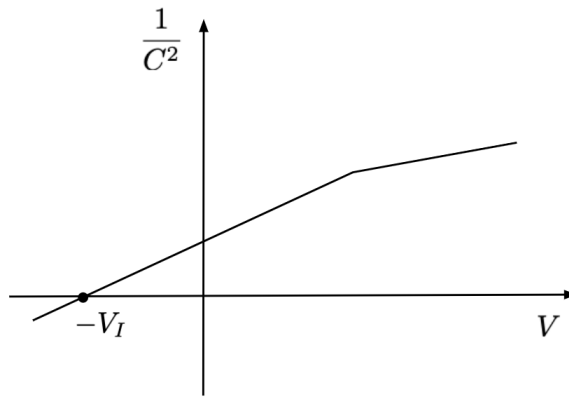


FIGURE 1.9 – Graphique de caractérisation C-V pour une jonction métal-semi-conducteur de type n.

La méthode C-V, ainsi que d'autres méthodes de mesure indirecte, sont simples à mettre en œuvre, rapides, non destructives et peu coûteuses. Elles peuvent donc être utilisées pour suivre l'évolution des charges dans le temps ou effectuer des tests statistiques sur un même composant en variant les paramètres ou sur un grand nombre de composants. Cependant, pour obtenir un maximum d'informations à partir d'une structure caractérisée par la mesure C-V ou toute autre méthode de mesure indirecte, il est absolument nécessaire de traiter les données expérimentales en utilisant des modèles de comportement physiques. Ainsi, la validité des résultats dépend non seulement de la qualité des mesures, mais aussi de la pertinence du modèle de comportement physique. Par ailleurs cette méthode ne peut pas s'appliquer aux isolants car ils ne contiennent pas de charges mobiles pouvant servir d'électrode à la zone de déplétion.

1.4 Modélisation macroscopique des isolants

Comme il y a très peu de charges mobiles dans les isolants, le champ électrique n'est pas écranté et les charges liées du matériau se décalent légèrement de leur position d'équilibre sous l'effet du champ électrique; les charges positives se décalent dans le sens du champ électrique alors que les charges négatives se décalent dans le sens opposé. Il s'ensuit une polarisation induite \vec{P} du matériau telle que

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E} \quad (1.23)$$

où N est la concentration d'atomes ou de molécules polarisables, α est la polarisabilité du matériau. Le déplacement électrique \vec{D} devient alors

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + N\alpha\vec{E} = \epsilon_0(1 + \chi_e)\vec{E} = \epsilon_0\epsilon_r\vec{E} = \epsilon\vec{E} \quad (1.24)$$

avec χ_e est la susceptibilité électrique du matériau, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau et $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ sa permittivité absolue. En tenant compte de la conductivité électrique σ_e du matériau, on obtient à partir de l'équation de Maxwell-Ampère l'expression de la densité de courant

$$\vec{J} = \sigma_e\vec{E} + \frac{\partial\epsilon}{\partial t}\vec{E} + \epsilon\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}. \quad (1.25)$$

Du point de vue électrique cela correspond à un condensateur C en parallèle avec une résistance R_σ dépendant de la conductivité et une résistance R_χ dépendant de la variation de la polarisation avec le temps (voir Figure 1.10).

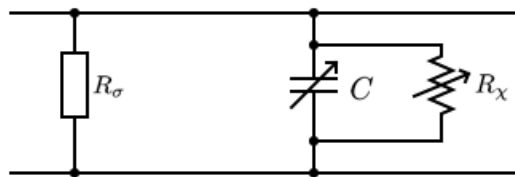


FIGURE 1.10 – Circuit équivalent d'un matériau diélectrique réel. La résistance R_σ correspond aux pertes par conduction du matériau. Le condensateur C et la résistance R_χ proviennent de la permittivité ϵ et de la variation de cette permittivité au cours du temps [12].

En régime libre, la constante de temps $\tau_d = \epsilon/\sigma_e$ apparaît dans (1.25). Cette constante de temps indique le temps nécessaire pour que la charge induite à l'origine soit réduite

à 36.7 %.

Le modèle physique le plus simple pour décrire une interface entre deux isolants est la double couche de Maxwell-Wagner [40, 41] montrée à gauche sur la Figure 1.11. Chaque matériau est caractérisé par sa permittivité ϵ_i , sa conductivité σ_i et son épaisseur d_i . Le modèle électrique équivalent est montré à droite sur la Figure 1.11. Il est composé de deux impédances en série, chacune des impédances étant composée d'une résistance R_i en parallèle avec un condensateur C_i .

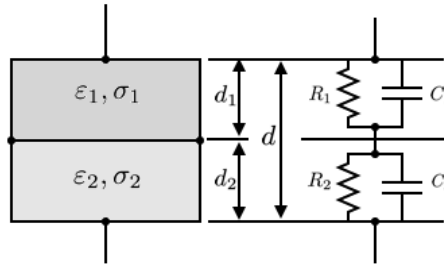


FIGURE 1.11 – Double couche de Maxwell-Wagner pour décrire le contact de deux isolants d'un point de vue physique macroscopique (à gauche) et électrique (à droite).

L'ensemble présente une capacitance équivalente

$$C_{eq} = \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau + \tau_1 \tau_2 \tau \omega^2}{(R_1 + R_2)(1 + \tau^2 \omega^2)} \quad (1.26)$$

et une tangente de perte équivalente

$$\tan \delta_{eq} = \frac{1 + (\tau \tau_1 + \tau \tau_2 - \tau_1 \tau_2) \omega^2}{(\tau_1 + \tau_2 - \tau) \omega + \tau_1 \tau_2 \tau \omega^3} \quad (1.27)$$

où ω est la pulsation, $\tau_i = R_i C_i$ est la constante de temps du matériau i et τ est la constante de temps de relaxation définie par

$$\tau_{eq} = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2} = \frac{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \quad (1.28)$$

La conductivité du diélectrique à deux couches est donnée par :

$$\sigma_{eq} = \frac{d}{(d_1/\sigma_1) + (d_2/\sigma_2)} \quad (1.29)$$

Ainsi, l'effet Maxwell-Wagner contribue aux charges qui s'accumulent à l'interface en plus de l'influence de la structure des bandes des matériaux [42].

1.5 Transport de charges dans les diélectriques

Afin de mieux comprendre le phénomène de transport de charges dans les diélectriques, les différents mécanismes d'injection de charges ainsi que les principaux mécanismes de conductivité sont présentés.

1.5.1 Génération de porteurs électroniques

Dans un isolant, il existe deux sources différentes de porteurs de charges [43] : (i) charges intrinsèques et (ii) charges extrinsèques. Les charges intrinsèques sont générées à l'intérieur du matériau, généralement par des impuretés présentes après le traitement du diélectrique. Ces impuretés peuvent être ioniques ou se comporter comme des pièges lorsque le diélectrique est soumis à un champ électrique. Les charges extrinsèques proviennent de l'extérieur par le transfert de charges à partir d'une électrode conductrice vers le matériau diélectrique : c'est l'injection de charges qui apparaît au delà d'un certain seuil de champ électrique à l'électrode.

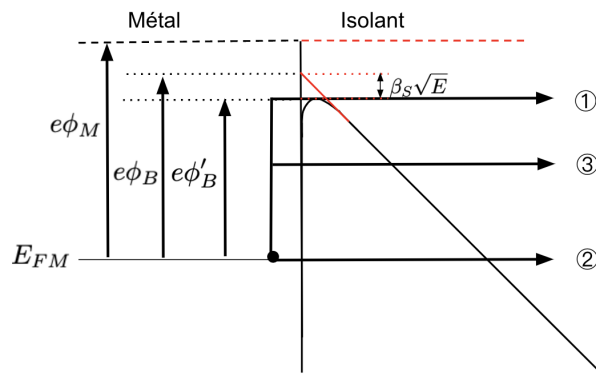


FIGURE 1.12 – Diagramme de bande d'énergie pour un modèle classique de contact métal-isolant dans le cas de conduction de type (1) Schottky ou (2,3) Fowler-Nordheim [44, 45]. L'isolant est sous tension, ici le métal correspond à la cathode.

Le mécanisme d'injection de type Schottky est un passage au-dessus de la barrière de potentiel, il est représenté par le trajet 1 sur la Figure 1.12 [44]. Pour que les porteurs de charges qui se trouvent dans le métal franchissent la barrière pour atteindre la bande de conduction du diélectrique, et pour un contact métal/isolant sans états de surface, il faut qu'ils atteignent un niveau d'énergie égal ou supérieur à la hauteur de barrière $\phi_B = \phi_M - \chi_d$, où ϕ_M est le travail de sortie du métal et χ_d est l'affinité électronique du diélectrique [46]. Le fait que des charges soient générées dans le diélectrique par l'effet Schottky rend compte de l'attraction électrostatique de l'électron dans l'isolant avec sa

charge image dans le métal. La combinaison de cette charge image avec la présence d'un champ électrique réduit l'énergie potentielle [4, 43], et donc la hauteur de la barrière de potentiel est abaissée à la valeur ϕ'_B . Le courant Schottky est

$$J_{Schottky} = \mathcal{A}T^2 \exp\left(-\frac{e\phi'_B}{k_B T}\right) \quad \text{avec} \quad e\phi'_B = e\phi_B - \beta_S \sqrt{E} \quad \text{et} \quad \beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (1.30)$$

où \mathcal{A} est la constante de Richardson-schottky et vaut 120 A/cm^2 et β_S est la constante de Schottky. On remarque que ϕ'_B diminue avec le champ électrique, ainsi plus le champ d'interface est fort, plus l'injection est probable.

Le mécanisme d'injection de type Fowler-Nordheim est un passage de porteurs à travers la barrière de potentiel. Les électrons peuvent traverser la barrière de potentiel avec une énergie constante (trajet 2 de la Figure 1.12) ou avec une augmentation de l'énergie (trajet 3 de la Figure 1.12) [44]. Pour que cette transition soit rendue possible, il faut que la barrière de potentiel soit suffisamment fine ce qui ne se produit que pour des champs électriques importants [4]. La densité de courant d'injection est également plus importante à des températures plus élevées [43, 47]. Le courant Fowler-Nordheim est [45]

$$J_{Fowler-Nordheim} = \frac{AE^2}{e\phi_M} \exp\left(-\frac{B(e\phi_M)^{3/2}}{|E|}\right) \quad \text{avec} \quad A = \frac{e^3}{8\pi h} \quad \text{et} \quad B = \frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar}. \quad (1.31)$$

Les injections Schottky ou Fowler-Nordheim sont basées sur des matériaux isolants électriques parfaits, qui ne contiennent ni pièges ni charges [43]. En présence d'états de surface, la hauteur de la barrière ne dépend plus seulement du travail de sortie du métal, car les électrons du métal ayant acquis une faible énergie peuvent se mouvoir en sautant sur les niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite de l'isolant et pénétrer ensuite dans le polymère par sauts de piège en piège via les états de surface (Trap Assisted Tunneling) [4, 48].

1.5.2 Mécanismes de transport de charges

Une fois dans le matériau, la conduction résulte du mouvement des porteurs de charges sous l'effet d'un champ appliqué [43]. Deux types de conduction existent en fonction de la nature des charges : conduction électronique et conduction ionique. La conduction électronique s'explique par deux mécanismes : l'effet Pool-Frenkel et le transport par sauts [47].

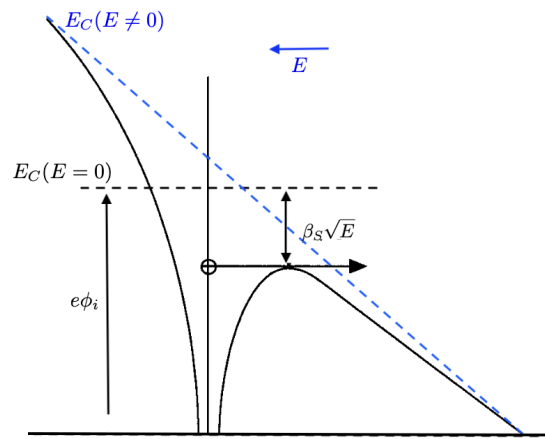


FIGURE 1.13 – Diagramme de bande d'énergie pour un modèle classique de conduction de type Pool-Frenkel dans un isolant [49, 50].

Le mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel (PF) provient de l'émission thermique de porteurs de charge à partir de pièges occupés dans le volume d'un diélectrique ou d'un semi-conducteur, renforcée par l'application d'un champ électrique [49, 51, 52]. Le profil du puits de potentiel constituant le piège est en effet déformé par l'application d'un champ électrique ce qui baisse la barrière de potentiel et donc augmente la probabilité de l'échappement de la charge du piège [49]. Ceci est illustré sur la Figure 1.13 où $e\phi_i$ est le potentiel d'ionisation en électronvolts, c'est-à-dire la quantité d'énergie nécessaire pour que l'électron piégé échappe à l'influence du noyau positif du centre de piégeage lorsqu'aucun champ n'est appliqué, et $\beta_s\sqrt{E}$ est la diminution de la hauteur de la barrière de piégeage due à l'application d'un champ électrique. Les pièges peuvent résulter d'une liaison pendante ou d'un défaut dans le réseau cristallin. L'effet PF est en fait analogue à l'effet Schottky dans le volume du diélectrique [53, 44].

Dans le cas du mécanisme de conduction par saut, un électron acquiert l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel, il sort de son piège et retombe aussitôt dans un piège inoccupé voisin [4]. La conduction se fait donc par saut de piège en piège [43]. La Figure 1.14 montre le diagramme schématique de la bande d'énergie de la conduction par saut, où l_p est la distance moyenne entre les sites de piégeage, $e\phi_{l_p}$ est le niveau d'énergie de piégeage.

Quant à la conduction ionique, elle résulte du mouvement des ions sous l'effet d'un champ électrique appliqué [54]. Les ions sont présents dans tous les matériaux diélectriques en quantités variables. Ils résultent d'impuretés ou de processus d'ionisation [44]. La neutralité de la matrice est rompue lorsqu'un champ électrique est appliqué et que les ions se déplacent vers les électrodes [43]. Un ion n'est cependant pas seul dans son environnement, il est souvent accompagné par des charges de signe opposé ou des

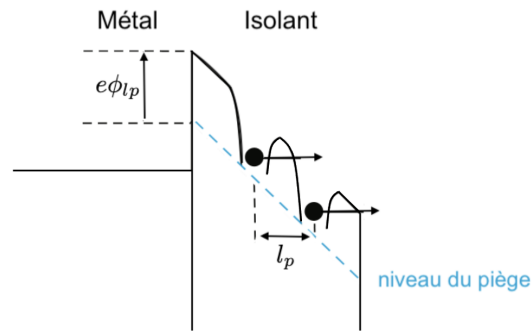


FIGURE 1.14 – Diagramme de bande d'énergie pour un modèle classique de contact métal-isolant dans le cas de conduction par saut [54].

dipôles qui écrantent plus ou moins efficacement son influence [12]. Le mécanisme de déplacement des ions est en fait une série de sauts successifs d'un site à l'autre [44, 43]. La Figure 1.15a montre un diagramme de bande d'énergie schématisé de la conduction ionique sans champ électrique appliqué. La Figure 1.15b montre l'influence du champ électrique appliqué [55], avec E le champ électrique appliqué, l la distance entre les sites ioniques et ϕ_B la hauteur de la barrière potentielle [54].

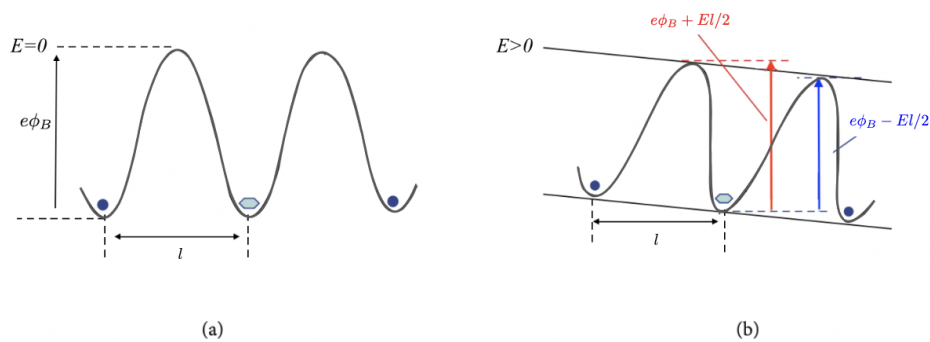


FIGURE 1.15 – Diagramme des bandes d'énergie dans le cas de conduction ionique (a) sans champ électrique appliqué et (b) avec champ électrique appliqué [54].

La conduction ionique peut être classée en deux catégories : intrinsèque et extrinsèque, en fonction principalement de la manière dont les ions sont générés. Pour les cristaux ioniques, la conduction ionique est principalement intrinsèque. Cependant, dans les solides non ioniques, la conduction ionique est extrinsèque et dépend presque entièrement de la nature et de la concentration des impuretés ioniques. Les matériaux isolants tels que les polymères peuvent contenir des ions (par exemple, des ionomères, des polyélectrolytes), des groupes capables de s'ioniser ou des groupes dans lesquels des éléments ioniques ont été introduits. Pour les polymères isolants, il est raisonnable de supposer qu'ils proviennent principalement de fragments du catalyseur de

polymérisation, de produits de dégradation et de dissociation du polymère lui-même, de l'eau absorbée et d'autres impuretés introduites dans le polymère au cours des processus de fabrication [12].

Les ions chargés positivement se déplacent vers la cathode et les ions chargés négativement se déplacent vers l'anode sous l'effet du champ électrique. Si les ions ne sont pas neutralisés aux électrodes, ils s'y accumulent ce qui crée des hétéro-charges à proximité des électrodes. Ces hétéro-charges peuvent déclencher l'injection d'électrons depuis la cathode ou de trous depuis l'anode lorsque le champ électrique à l'interface atteint une certaine valeur critique.

1.6 Structure et propriétés du polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est un matériau particulièrement résistant aux attaques chimiques et qui possède notamment une faible perméabilité à la vapeur d'eau et une bonne résistance aux fissurations [56].

Un polymère est une grande molécule composée de liaisons chimiques répétées entre un ou plusieurs monomères, formant une structure linéaire, éventuellement en pelote, un assemblage de branchements ou un réseau tridimensionnel réticulé [57]. Les polymères solides peuvent être séparés en trois états distincts :

- L'état amorphe : la phase amorphe du polymère est une phase désordonnée. Il y a absence d'ordre structural des chaînes de polymère à grande distance, ce qui correspond à l'enchevêtrement désordonné des chaînes polymères ;
- L'état cristallin : l'arrangement des chaînes polymères est ordonné. Il se concrétise par la formation de monocristaux de petites dimensions ;
- L'état semi-cristallin : résulte de la conjugaison des deux états précédents.

Le polyéthylène est l'un des thermoplastiques les plus polyvalents et les plus largement utilisés au monde en raison de ses excellentes propriétés telles qu'une très faible absorption d'humidité, une excellente inertie chimique, un faible coefficient de frottement, une facilité de traitement et une faible conductivité électrique [58]. Le type de synthèse le plus simple part du monomère éthylène [59] comme présenté sur la Figure 1.16. Le polyéthylène ne contient que des liaisons chimiques entièrement saturées, chacune avec deux électrons étroitement liés à des atomes particuliers, qui constituent ainsi une bande de valence remplie : il n'y a pas d'électrons libres [59].

La structure des cristaux de polyéthylène est orthorhombique, comme le montre la Figure 1.17. Les dimensions de la maille élémentaire sont $a = 7.41 \text{ \AA}$, $b = 4.94 \text{ \AA}$ et $c = 2.55 \text{ \AA}$, l'axe c étant parallèle à l'axe principal de la molécule [60, 61].

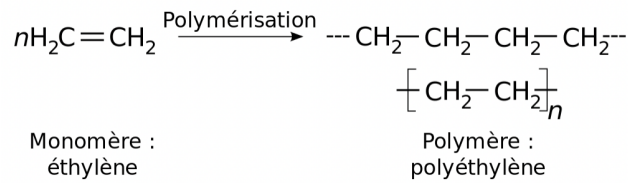


FIGURE 1.16 – Obtention du polyéthylène à partir de l'éthylène.

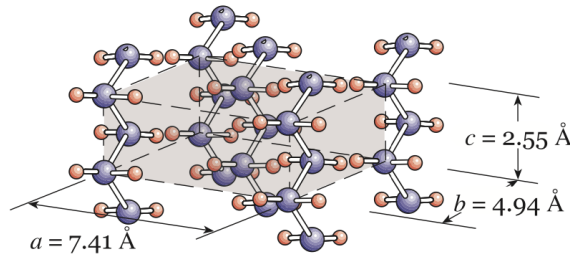


FIGURE 1.17 – Cristal orthorhombique de polyéthylène [62].

Les propriétés mécaniques et physiques du polyéthylène sont fortement dépendantes de variables telles que l'étendue et le type de branchements entre chaînes, la structure cristalline et le poids moléculaire [63, 57, 47]. Il existe différents types de polyéthylènes dont les homopolymères à basse densité et à haute densité.

Le polyéthylène basse densité (LDPE) est le premier polyéthylène à avoir été synthétisé [64]. Il est fabriqué par un procédé à haute pression utilisant un initiateur radicalaire (oxygène ou peroxyde). Ses molécules contiennent de longues branches latérales sur 1.5 à 2.5 % des atomes de carbone. La structure est donc essentiellement amorphe, avec un taux de cristallinité aussi bas que 45 %, et une densité comprise entre 0.91 et 0.93 g/cm³ [62].

Le polyéthylène haute densité (HDPE) est produit par des catalyseurs Ziegler-Natta à des pressions plus faibles et à des températures modérées. Les molécules de HDPE ont une structure linéaire de 700 à 1800 unités monomères par molécule avec très peu de courtes chaînes ramifiées. Par conséquent, les molécules s'alignent dans des arrangements plus compacts avec 70 à 90 % de régions cristallines. La densité du matériau est supérieure à 0.94 g/cm³ [62].

Les principales propriétés physico-chimiques des deux types de polyéthylène sont regroupées dans le tableau suivant :

Propriétés	HDPE	LDPE
Densité (g/cm ³)	0.94 à 0.965	0.915 à 0.935
Température de fusion	entre 125 et 135 °C	entre 105 et 115 °C
Température de transition vitreuse	< -100 °C	< -100 °C
Température de ramollissement	> 125 °C	> 105 °C
Résistance aux températures de court-circuit	150 °C	150 °C
Température de dégradation	335 à 450 °C	335 à 450 °C
Taux de cristallinité	entre 65 et 80 %	entre 35 et 50 %
Température max d'utilisation	70 °C	70 °C

TABLE 1.3 – Propriétés physico-chimiques des deux types de polyéthylène : HDPE et LDPE [47].

1.7 Mesure des distributions de charges d'espace

Les méthodes de mesure utilisées pour les semi-conducteurs ne pouvant pas s'appliquer aux isolants, d'autres méthodes ont été proposées. En effet, depuis des années, la question de la défaillance de l'isolation électrique est cruciale dans le domaine de l'ingénierie électrique. L'amélioration de l'isolation électrique dans les systèmes, en particulier pour les câbles à courant continu à haute tension, nécessite une connaissance détaillée du comportement des diélectriques sous l'effet de champs électriques intenses. Il devient de plus en plus évident que la détérioration des performances diélectriques peut être liée à l'accumulation de charges électriques, connues sous le nom de *charge d'espace*, c'est-à-dire de zones macroscopiques chargées dans l'isolant. Lorsqu'elles sont soumises à une forte contrainte électrique, ces charges peuvent se redistribuer, ce qui intensifie la contrainte sur l'isolant et accélère potentiellement sa dégradation. Des développements récents dans la mesure des distributions de charges dans les isolants solides ont permis de mieux comprendre ces effets de charge d'espace.

Parmi ces méthodes, les méthodes de mesure directes et non destructives sont particulièrement adaptées pour la compréhension de l'évolution des charges d'espace. En effet elles permettent un accès à la distribution des charges sans nécessiter de modèle de comportement électrique du matériau. Ces méthodes consistent à perturber localement les charges présentes dans le matériau analysé, puis à mesurer le signal qui en résulte. Cette approche permet de déterminer la distribution spatiale des charges sans endommager l'échantillon, facilitant ainsi le suivi de l'évolution des charges au fil du temps, et des mesures répétées peuvent être facilement effectuées sur le même échantillon. Les techniques pour la mesure directe et non destructive de la distribution des charges d'espace dans les diélectriques solides ont été développées du milieu des années 1970 à la fin des années 1980 [16]. Elles peuvent être classées en trois catégories : (i) la méthode

thermique [18, 19, 20], (ii) la méthode de l'onde de pression [21, 22, 23, 24, 65] et (iii) la méthode électro-acoustique [25, 26, 27].

1.7.1 Méthode thermique

La méthode thermique utilise la diffusion de la chaleur comme perturbation. L'isolant à tester est chauffé sur l'une de ses faces. La diffusion de la chaleur à travers l'isolant dilate le matériau de manière non uniforme, ce qui modifie sa permittivité et déplace les charges qu'il contient (Figure 1.18). Ceci induit une réponse électrique qui est mesurable depuis les électrodes adjacentes. La perturbation thermique peut être produite par une impulsion laser (*thermal pulse method* en anglais), un laser continu (*thermal step method* en anglais) ou modulé (*laser intensity modulation method* en anglais), un écoulement de fluide avec la méthode de l'onde thermique, ou encore un module Peltier [14, 18, 19, 20, 66].

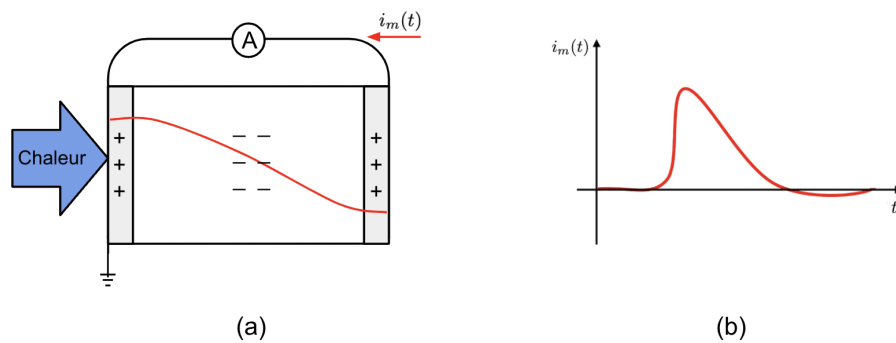


FIGURE 1.18 – Principe de la méthode thermique. (a) La diffusion de chaleur dans l'échantillon déplace les charges qu'il contient. Le champ électrique interne est légèrement modifié ce qui produit (b) un signal électrique mesurable depuis les électrodes.

Le signal mesuré pendant la diffusion de la chaleur est soit la tension v_m développée entre les électrodes en condition de circuit ouvert, soit le courant i_m circulant d'une électrode à l'autre en condition de court-circuit [67, 14, 68]. D'une façon générale on a

$$i_m(t) = C_0 \frac{\partial v_m(t)}{\partial t} - C_0 \int_0^d \alpha(x) E(x) \frac{\partial \Delta T(x, t)}{\partial t} dx, \quad (1.32)$$

où C_0 est la capacitance de l'échantillon¹, $E(x)$ est la distribution du champ électrique

1. Lorsque l'excitation ne recouvre pas totalement l'électrode, la capacitance du premier terme du membre de droite correspond à la capacitance totale de l'échantillon et celle du second terme à la fraction de capacitance correspondant à la surface excitée de l'échantillon.

dans l'échantillon, $\alpha = \alpha_d - \alpha_\epsilon$ est une constante caractéristique du matériau liée à son coefficient de dilatation thermique α_d et au taux de variation de la permittivité avec la température α_ϵ , et $\Delta T(x, t)$ le profil de température dans l'échantillon à chaque instant.

La méthode thermique offre des avantages spécifiques pour la mesure de la distribution des charges d'espace tels que l'accès à une haute résolution spatiale et une simplicité d'implémentation. Cependant, elle présente également des défis telle que la complexité des calculs inverses nécessaires pour obtenir la distribution des charges à partir des données mesurées [69].

1.7.2 Méthode de l'onde de pression

Contrairement à la méthode thermique, la méthode de l'onde de pression utilise la propagation d'ondes élastiques comme perturbation. Au cours de la propagation, la matière est déplacée localement ce qui modifie la permittivité et déplace les charges (Figure 1.19). Ceci induit une réponse électrique qui est mesurable depuis les électrodes adjacentes. Le principe de cette méthode, nommée méthode de l'onde de pression (MOP ou PWP pour *pressure wave propagation method* en anglais), a été validée en utilisant des tubes à choc [21], mais les approches de génération d'ondes élastiques actuelles se répartissent en deux catégories distinctes : l'utilisation de lasers pulsés (LIPP pour *laser induced pressure pulse* en anglais) [22, 23] et l'utilisation d'un transducteur piézoélectrique (PIPP pour *piezoelectrically induced pressure pulse* en anglais ou PIPS pour *piezoelectrically induced pressure step* en anglais) [24].

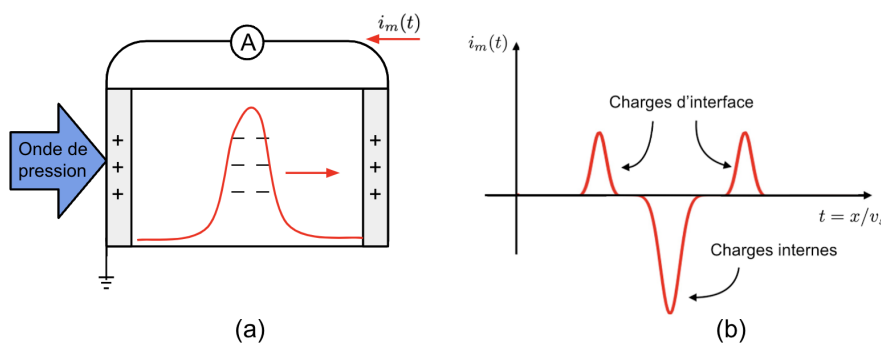


FIGURE 1.19 – Principe de la méthode de l'onde de pression. (a) La propagation d'une onde mécanique dans l'échantillon déplace les charges qu'il contient. Le champ électrique interne est légèrement modifié ce qui produit (b) un signal électrique mesurable depuis les électrodes. Le temps t et la position x sont liés par la vitesse du son v_s .

Le signal mesuré pendant la propagation de l'onde de pression est soit la tension v_m entre les électrodes en condition de circuit ouvert, soit le courant i_m circulant d'une électrode à l'autre en condition de court-circuit [65]. D'une façon générale on a

$$i_m(t) = C_0 \frac{\partial v_m(t)}{\partial t} - C_0 \int \left(1 - \frac{a}{\epsilon}\right) E(x) \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} dx, \quad (1.33)$$

où C_0 correspond à la capacitance de l'échantillon², a au coefficient électrostrictif, c'est-à-dire la variation de la permittivité avec la déformation, ϵ à la permittivité, $E(x)$ au champ électrique à la position x et $S(x, t)$ à la déformation produite par l'impulsion de pression à la position x et au temps t .

La méthode de l'onde de pression offre des avantages spécifiques pour la mesure de la distribution des charges d'espace telles qu'une forte sensibilité et une appréciation directe de la distribution de charges dans le signal sans avoir recours à un calcul annexe [28].

1.7.3 Méthode électro-acoustique

La méthode électro-acoustique utilise une impulsion électrique comme perturbation [25, 26, 27]. L'impulsion électrique modifie rapidement le champ électrique dans l'échantillon et donc la densité de force électrostatique ce qui donne naissance à une onde élastique. Après propagation, l'onde élastique est transformée en signal électrique par un transducteur (Figure 1.20). Bien qu'une impulsion électrique soit généralement utilisée pour cette méthode de mesure (PEA pour *pulsed electro-acoustic method* en anglais), un échelon de tension peut également être utilisé (SEA pour *step electro-acoustic method* en anglais) [70].

En géométrie plane, l'onde de pression générée par l'impulsion de tension a pour expression [71]

$$p(t) = -C_0 \int \left(1 - \frac{a}{\epsilon}\right) E(x) V(t) \star G(x_o, x, t) dx + \frac{C_0^2}{2A} \int \frac{\epsilon - a}{\epsilon^2} V^2(t) \star G(x_o, x, t) dx, \quad (1.34)$$

où $V(t)$ est l'impulsion de tension, x_o la position du transducteur, A l'aire du transducteur et $G(x_o, x, t)$ la fonction de Green décrivant la propagation du point x au point d'observation x_o en fonction du temps. L'opérateur \star correspond au produit de convolution. En l'absence de dispersion et des réflexions aux interfaces, la fonction de Green est

2. Lorsque l'excitation ne recouvre pas totalement l'électrode, la capacitance du premier terme du membre de droite correspond à la capacitance totale de l'échantillon et celle du second terme à la fraction de capacitance correspondant à la surface excitée de l'échantillon.

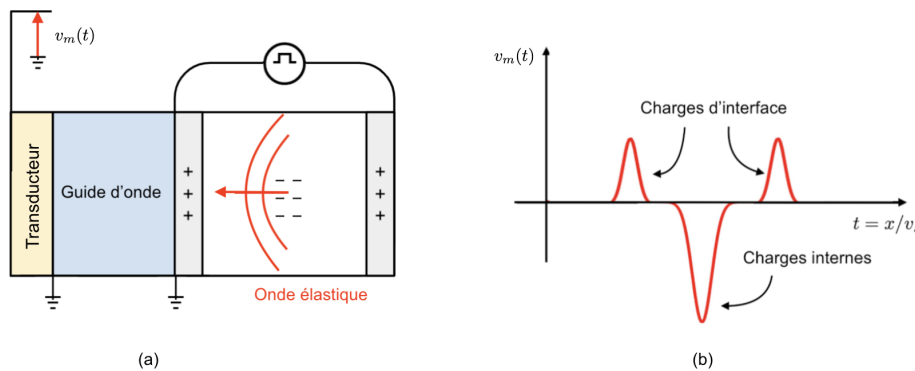


FIGURE 1.20 – Principe de la méthode électro-acoustique. (a) Une impulsion de tension est appliquée à l'échantillon ce qui produit une force sur les charges qu'il contient. Cela génère des ondes élastiques qui se propagent jusqu'à un transducteur piézoélectrique (b) qui transforme ces ondes en un signal électrique. Le temps t et la position x sont liés par la vitesse du son v_s .

juste proportionnelle à une translation $\delta(x - v_s t)$ avec v_s la vitesse du son. Le premier terme est donc totalement similaire à celui de la méthode de l'onde de pression. En revanche le second terme, appelé signal quadratique, s'ajoute et est présent à chaque interface puisque ϵ et a sont discontinus aux interfaces. Il correspond notamment à la pression électrostatique produite sur les électrodes par l'application de l'impulsion de tension elle-même.

Les avantages de la méthode électroacoustique est sa simplicité, son faible coût et son découplage qui lui permet de faire des mesures même en condition de pré-claquage sans risquer de détériorer le dispositif de mesure. En revanche sa sensibilité est relativement faible et la présence de signaux quadratiques intrinsèques [65, 72, 73] sur les interfaces la rend difficile à utiliser pour des mesures d'interface car il faudrait compenser le signal de mode commun, en combinant par exemple deux mesures faites avec des impulsions de tension d'amplitude différente.

1.8 Résumé

Ce chapitre a présenté un état de l'art sur les différents aspects liés aux interfaces entre un conducteur et isolant, ce dernier étant vu comme un semi-conducteur intrinsèque à grand gap. On retiendra que les matériaux isolants, le champ électrique aux interfaces joue un rôle important pour l'injection de charges compte tenu de l'abaissement Schottky de la barrière de potentiel. Les propriétés électriques des matériaux, ainsi que les

méthodes de caractérisation des interfaces et de mesure des charges ont été présentées. Il en ressort que les techniques indirectes utilisées dans le cas matériaux des semi-conducteurs ne peuvent pas être appliquées aux isolants et que parmi les méthodes de mesure des distribution de charge d'espace dans les isolants, la méthode de l'onde de pression semble plus facile à interpréter.

Chapitre 2

Méthode de l'onde de pression

Dans le cas d'une étude des interfaces, la méthode de l'onde de pression (PWP) [28] se distingue nettement des méthodes thermiques par la lecture directe du signal offrant une discrimination sans équivoque des interfaces et donc une meilleure confiance dans l'interprétation des mesures. Par rapport à la méthode électro-acoustique (PEA), les principaux avantages de la PWP résident dans sa haute sensibilité et dans l'absence de perturbations intrinsèques aux interfaces. Bien que les impulsions générées par piézoélectricité soient d'amplitude légèrement inférieure à celles produites par lasers pulsés, elles restent suffisamment significatives (supérieures au mégapascal) pour permettre des mesures précises et rapides en une seule acquisition. La stabilité des impulsions générées et leur cadence permet en plus de faire du moyennage, augmentant ainsi encore la sensibilité. Par conséquent la méthode PWP est utilisée dans le cadre de ce travail.

2.1 Signaux et étalonnage

En introduisant le déplacement de matière $u(x, t)$, la déformation $S(x, t)$ et la vitesse particulaire $V(x, t)$ on a

$$S(x, t) = \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \quad \text{et} \quad V(x, t) = \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \quad \text{d'où} \quad \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial V(x, t)}{\partial x}. \quad (2.1)$$

Ainsi l'équation (1.33) du signal $i_m(t)$ devient [65]

$$i_m(t) = C_0 \frac{\partial v_m(t)}{\partial t} - C_0 \int (1 - \frac{a}{\epsilon}) E(x) \frac{\partial V(x, t)}{\partial x} dx, \quad (2.2)$$

Pour un échantillon plan uniforme, le coefficient électrostrictif a et la permittivité ϵ ne dépendent pas de la position et $C_0 = \epsilon A / d$ avec A l'aire de l'échantillon et d son épaisseur. On peut alors introduire un coefficient $\kappa = A (1 - a / \epsilon) / d$ et écrire en utilisant la relation de Gauss

$$\begin{aligned} i_m(t) &= C_0 \frac{\partial v_m(t)}{\partial t} - \kappa \int \epsilon E(x) \frac{\partial V(x, t)}{\partial x} dx \\ &= C_0 \frac{\partial v_m(t)}{\partial t} - \kappa \left[\epsilon E(x) V(x, t) \right]_{-\infty}^{+\infty} + \kappa \int \rho(x) V(x, t) dx, \end{aligned} \quad (2.3)$$

où $\rho(x)$ est la densité de charges. Le terme aux limites de l'intégration par parties disparaît car l'intégrale s'étend suffisamment loin dans les électrodes pour que le champ électrique soit nul. L'équation (2.3) montre explicitement que le courant $i_m(t)$ mesuré pour un isolant uniforme en conditions de court-circuit, ce qui revient à dire $v_m(t) = 0$, vient des charges $\rho(x)$ à la position x déplacées à la vitesse particulaire $V(x, t)$.

La méthode PWP repose sur la perturbation de l'équilibre entre les forces élastiques et électrostatiques dans le matériau étudié. La déformation du matériau, provoquée par la propagation d'une onde élastique, rompt cet équilibre et provoque une réaction du champ électrique, induisant ainsi une réponse électrique dans un circuit externe. Le principe de la méthode PWP est illustré sur la Figure 2.1 qui montre le signal pour un échantillon isolant parfait, plan, sans charge et soumis à une tension continue. Ainsi, les charges qu'il contient sont uniquement sur les électrodes (charges capacitives). On remarque un premier pic qui correspond au moment où la pression entre dans l'échantillon, puis un deuxième pic au moment où la pression sort de l'échantillon. Le délai entre ces deux pics, aussi appelé temps de transit, correspond à l'épaisseur de l'échantillon divisée par la vitesse du son v_s .

Comme la distribution de charges pour un condensateur parfait se réduit à une distribution surfacique de charges sur les électrodes, on peut utiliser $\rho(x) = \sigma \delta(x - x_0)$ pour

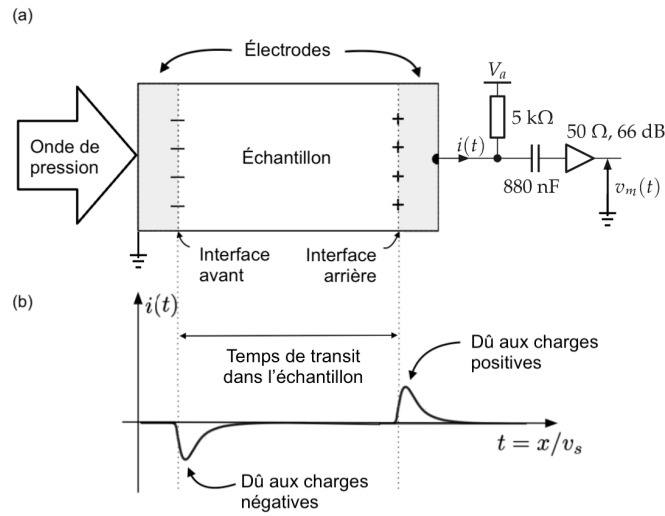


FIGURE 2.1 – Une impulsion de pression est transmise à l'échantillon testé. (a) Elle déplace les charges les unes après les autres à la vitesse du son v_s et génère un courant $i(t)$ à (b) l'image de la distribution des charges.

la distribution en $x = x_0$ comme présenté sur la Figure 2.2a, avec $\delta(x)$ la fonction Dirac et σ la densité de charges superficielle. Le courant $i_\sigma(t)$ généré par une telle distribution calculé à partir de (2.3) est

$$i_\sigma(t) = \kappa\sigma V(x = x_0, t). \quad (2.4)$$

Ainsi pour une tension appliquée V_{app} , on a $\sigma = \epsilon E = -\epsilon V_{app}/d$ et on peut obtenir un signal d'étalonnage $i_{cal}(t)$ à la première interface ($x_0 = 0$ qui est l'électrode connectée à la masse) par

$$i_{cal}(t) = -\kappa\epsilon \frac{V_{app}}{d} V(x = x_0, t). \quad (2.5)$$

Pour un dipôle $\pi = \sigma\delta\ell$ en $x = x_0$, le signal $i_\pi(t)$ est la superposition d'un signal généré d'une part par la charge négative $-\sigma$ du dipôle et d'autre part par la charge positive $+\sigma$ du dipôle comme présenté sur la Figure 2.2b. Le retard entre ces deux signaux est $\delta\ell/v_s$, où v_s est la vitesse du son. Il vient

$$\begin{aligned} i_\pi(t) &= -i_\sigma\left(t + \frac{\delta\ell}{2v_s}\right) + i_\sigma\left(t - \frac{\delta\ell}{2v_s}\right) = -\frac{\partial i_\sigma(t)}{\partial t} \frac{\delta\ell}{v_s} \\ &= -\kappa\sigma \frac{\partial V(x = x_0, t)}{\partial t} \frac{\delta\ell}{v_s} = -\frac{\kappa\pi}{v_s} \frac{\partial V(x = x_0, t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

L'intégrale en fonction du temps de $i_\pi(t)$ est donc directement comparable au signal

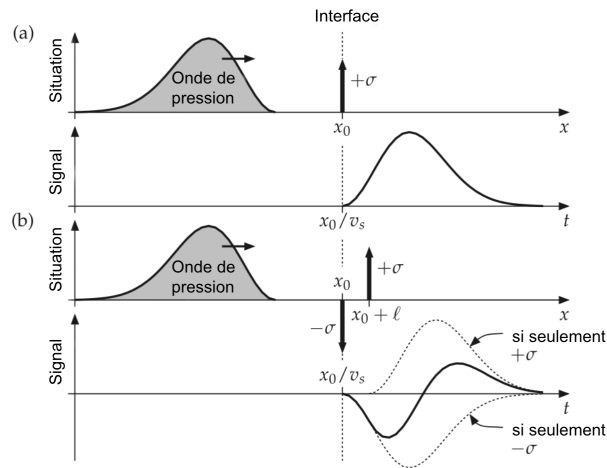


FIGURE 2.2 – Illustration du signal produit par une impulsion de pression. (a) Une seule charge de surface $+\sigma$ située en x_0 . (b) Un dipôle de surface $\sigma\ell$ dont la charge négative $-\sigma$ est située à x_0 et la charge positive $+\sigma$ en $x_0 + \ell$. En pointillés, les signaux qui auraient été produits si une seule des charges était présente [74].

d'étalonnage $i_{cal}(t)$ par

$$\int i_{\pi}(t) dt = -\frac{\kappa\pi}{v_s}V(x = x_0, t) = \frac{d}{v_s V_{app}} \frac{\pi}{\epsilon} i_{cal}(t). \quad (2.7)$$

Par conséquent, le potentiel d'interface π/ϵ à la position $x = x_0$ peut être obtenu par

$$\frac{\pi}{\epsilon} = \frac{v_s V_{app}}{d} \frac{\text{peak}(\int i_{\pi}(t) dt)}{\text{peak}(i_{cal}(t))}, \quad (2.8)$$

où la fonction $\text{peak}()$ détermine l'amplitude de l'impulsion dans le signal au temps correspondant à la position $x = x_0$. Dans cette expression, d/v_s correspond au temps de transit de la pression dans l'échantillon qui est directement accessible depuis la mesure. Tous les paramètres sont donc connus pour l'échantillon effectivement testé ce qui limite les incertitudes. À noter que pour tenir compte de la dispersion, on peut tout aussi opérer avec la surface des pics plutôt que leur amplitude par

$$\frac{\pi}{\epsilon} = \frac{v_s V_{app}}{d} \frac{\text{peaksurface}(\int i_{\pi}(t) dt)}{\text{peaksurface}(i_{cal}(t))}. \quad (2.9)$$

La fonction $\text{peaksurface}()$ correspond à l'amplitude de l'échelon obtenu après intégration temporelle du pic. Ainsi il est pratique d'afficher les mesures avec dipôles d'interface en V/s^2 en utilisant

$$\frac{v_s V_{app}}{d} \times \frac{i_{\pi}(t)}{\text{peaksurface}(i_{cal})} \quad (2.10)$$

car une double d'intégration du signal à l'interface donne directement la tension d'interface.

À titre d'exemple, la Figure 2.3a présente trois signaux bruts typiques pour un échantillon de polyéthylène de 1 mm d'épaisseur ayant des électrodes en polymère chargé en carbone de 0.5 mm d'épaisseur collées à chaud. Le dispositif de mesure est composé d'un guide d'onde en aluminium sur lequel l'échantillon est couplé par du gel. Une mesure est faite hors tension (courbe verte), une autre est faite avec l'électrode arrière portée à +30 V (courbe rouge) et la dernière est faite avec l'électrode arrière portée à -30 V (courbe bleue). Le grand pic bipolaire qui commence à 3.11 μs est dû au dipôle généré par le contact de l'aluminium avec le polymère chargé en carbone à travers le gel, sans doute à cause de réactions électrochimiques avec le couplant. Cette durée de 3.11 μs correspond au temps nécessaire pour que l'impulsion de pression traverse le guide d'onde en aluminium de 20 mm d'épaisseur. Il faut ensuite environ 0.25 μs pour que la pression traverse l'électrode de polymère chargé en carbone. À la première interface avec l'isolant, celle pour laquelle l'électrode est connectée à la masse, les courbes évoluent avec la tension appliquée du fait des charges capacitives (signal monopolaire). Enfin, le temps nécessaire pour traverser l'isolant de 1 mm d'épaisseur est de 0.44 μs . Ainsi, à partir de 3.8 μs , on trouve les charges capacitives de la seconde interface de l'isolant, celle pour laquelle l'électrode est connectée à la source de tension.

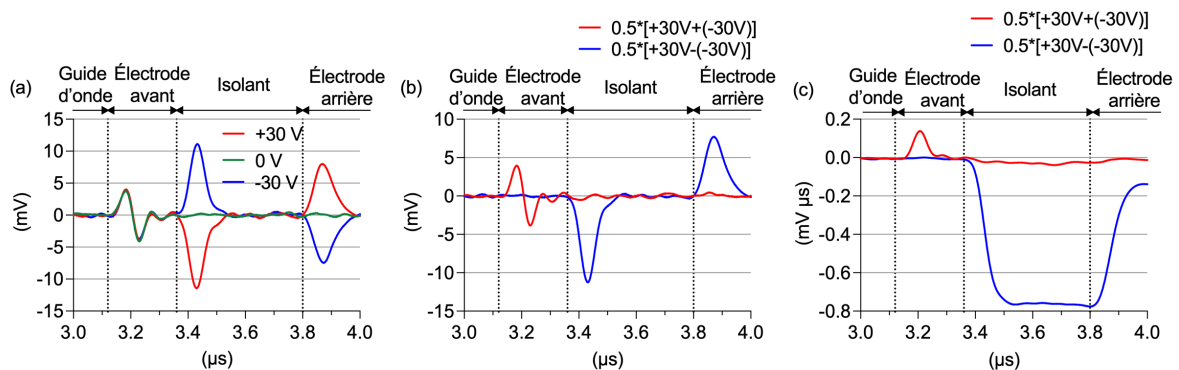


FIGURE 2.3 – Courbes expérimentales d'un échantillon LDPE ayant des électrodes en polymère conducteur collées à chaud. (a) Signaux typiques sous différentes tensions. (b) Signaux combinés pour séparer les charges capacitives des dipôles d'interface. (c) Intégration temporelle des signaux combinés pour l'étalonnage. Les lignes pointillées indiquent les moments où la pression commence à traverser une interface.

Afin de dissocier les signaux intrinsèques des signaux induits par la tension, on peut combiner les mesures. Le signal combiné prenant la moitié de la différence entre le signal mesuré sous +30 V et celui mesuré sous -30 V permet d'obtenir les signaux induits par la tension. Ainsi, seules les charges capacitives subsistent comme le montre la courbe

bleue sur la Figure 2.3b. Pour observer les effets intrinsèques de la structure, notamment les dipôles d'interface, on calcule la moitié de la somme des signaux mesurés à +30 V et à -30 V comme le montre la courbe rouge sur la Figure 2.3b. Ici il n'y a qu'un seul dipôle à l'interface entre le guide d'onde et l'échantillon en raison du contact entre l'aluminium et le polymère chargé en carbone.

Sur la Figure 2.3c, l'intégrale des signaux combinés montre un niveau constant dans la zone de l'isolant (demi différence) et un pic localisé à l'interface avec le guide d'onde correspondant au champ d'interface (demi somme). Avec l'équation (2.8), on peut donc estimer le potentiel d'interface entre le guide d'onde et l'électrode en polymère chargé en carbone à travers le couplant à

$$\frac{V_{app} \times \text{peak}(\int i_{\pi} dt)}{T_r \times \text{peak}(i_{cal})} = \frac{30 \text{ V} \times 0.12 \text{ mV}\mu\text{s}}{0.44 \mu\text{s} \times 11.5 \text{ mV}} \approx 0.71 \text{ V}, \quad (2.11)$$

avec un temps de transit T_r obtenu à partir du signal combiné d'étalonnage (demi-différence). Cette valeur est uniquement illustrative car elle ne tient pas compte de l'atténuation de la pression dans le polymère chargé en carbone, ni de la désadaptation acoustique entre l'électrode et l'isolant [74]. Elle reste cependant du bon ordre de grandeur.

Les mesures montrées dans ce mémoire sont exprimées avec différentes unités en fonction des objectifs d'analyse. Les données brutes sont exprimées en millivolts (mV). Cela correspond au signal mesuré sur l'oscilloscope à la sortie de l'amplificateur, c'est-à-dire le signal v_m sur la Figure 2.1. Une fois le signal calibré avec (2.5), il s'exprime en coulomb par mètre cube (C/m^3) pour lire directement la densité de charges. Cette unité se transforme en volt par microseconde au carré ($\text{V}/(\mu\text{s})^2$) en la multipliant par la vitesse du son au carré et en la divisant par la permittivité. On obtient ainsi après une double intégration temporelle du signal, le potentiel d'interface selon (2.8).

2.2 Simulation des mesures

Afin de mieux comprendre les mesures pour l'analyse des interfaces, notamment l'effet des réflexions des ondes de pression dans les couches minces, il est utile de faire des simulations numériques. Pour cela, la méthode de la différence finie dans le domaine temporel (FDTD pour *Finite Difference Time Domain* en anglais) est utilisée pour simuler la propagation des ondes dans la structure complexe de l'échantillon. Les propriétés mécaniques des matériaux des différentes couches de l'échantillon sont prises en compte et une couche parfaitement adaptée (PML pour *Phase Matching Layer*

en anglais) est ajoutée à chaque limite du domaine de calcul pour éviter les réflexions parasites. L'équation (1.33) en condition de court-circuit ($v_m = 0$) est enfin appliquée pour obtenir le signal.

2.2.1 Structure des échantillons

L'échantillon simulé est composé de plusieurs couches, comme le montre de manière simplifiée la Figure 2.4. Le matériau 1 correspond au guide d'onde, la pression étant générée en $x = 0$. L'interface étudiée se situe en $x = d_1$ où les matériaux 1 et 2 sont en contact. Le matériau 2 correspond à l'isolant qui s'étend jusqu'en $x = d_1 + d_2$. Les épaisseurs d_1 et d_2 doivent être suffisamment grandes pour contenir chacune l'extension spatiale de la pression pour que le signal d'interface en $x = d_1$ ne soit pas perturbé par les limites de la zone de calcul. Cette condition n'est pas absolument nécessaire puisque des couches d'adaptation parfaites (PML) sont ajoutées de part et d'autre de la zone de calcul. Il s'agit d'une précaution supplémentaire.

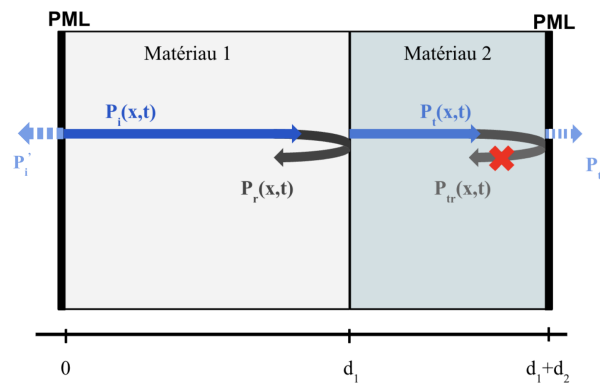


FIGURE 2.4 – Structure de l'échantillon et trajet d'une impulsion de pression, avec pression réfléchie et pression transmise aux interfaces. L'interface étudiée se situe en d_1 , les traits gras en $x = 0$ et en $x = d_1 + d_2$ représentent les couches d'adaptation parfaites (PML).

La pression incidente $P_i(x, t)$ se propage à travers le premier matériau à la vitesse du son. Au temps $t = t_1$, la pression incidente $P_i(x, t)$ atteint l'interface entre le matériau 1 et le matériau 2 en $x = d_1$. Une partie de la pression est réfléchie avec un coefficient de réflexion R_{12} , donnant lieu à une impulsion de pression réfléchie $P_r(x, t)$. L'autre partie est transmise au matériau 2 avec un coefficient de transmission T_{12} , ce qui donne lieu à une impulsion de pression transmise $P_t(x, t)$. La pression transmise $P_t(x, t)$ est (quasiment) totalement absorbée par la PML en $x = d_1 + d_2$, avec un coefficient de réflexion nul ($P_{tr}(x, t) \equiv 0$) et de transmission de 100 %. Bien qu'il soit facile de calculer

P_t , P_r et P_{tr} dans le cas simple de la Figure 2.4, cela devient très difficile dès que la structure de l'interface se complexifie, notamment pour la prise en compte de couches de couplant et/ou d'électrodes entre les matériaux 1 et 2. Il est donc préférable d'utiliser une simulation numérique de type FDTD.

2.2.2 FDTD (finite-difference time-domain method)

En mettant l'équation de propagation sous une forme unidimensionnelle, on a

$$m_v \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial u}{\partial x} \right) + f, \quad (2.12)$$

avec m_v la masse volumique du matériau et c sa raideur, u le déplacement de matière et f la densité de force source. En introduisant la contrainte $T = c \partial u / \partial x$ et la vitesse particulière $V = \partial u / \partial t$, on obtient

$$m_v \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial x} + f \quad \text{et} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = c \frac{\partial V}{\partial x}. \quad (2.13)$$

De l'équation (2.13), on convertit les différentielles en différences finies avec $V(t, x) \cong V_i^k$, k étant l'indice de temps et i l'indice de position. Il vient alors le système d'équations

$$\begin{cases} \frac{m_v}{\Delta t} (V_i^{k+1} - V_i^k) = \frac{1}{\Delta x} (T_{i+1}^k - T_i^k) + f_i^k \\ \frac{1}{\Delta t} (T_i^{k+1} - T_i^k) = \frac{c}{\Delta x} (V_{i+1}^k - V_i^k) \end{cases} \quad (2.14)$$

où Δt et Δx sont respectivement le pas temporel et spatial de la simulation. On en déduit les équations de récurrence de V_i^k et T_i^k

$$\begin{cases} V_i^{k+1} = V_i^k + \frac{\Delta t}{m_v \Delta x} (T_{i+1}^k - T_i^k) + \frac{\Delta t}{m_v} f_i^k \\ T_i^{k+1} = T_i^k + \frac{c \Delta t}{\Delta x} (V_{i+1}^k - V_i^k) \end{cases} \quad (2.15)$$

Le système converge si la condition CFL [75] est respectée, c'est-à-dire que le rapport $\Delta x / \Delta t$ est supérieur à la vitesse du son de tous les matériaux utilisés dans la simulation. On note que la vitesse du son est donnée par $\sqrt{c / m_v}$ [76].

2.2.3 Couche parfaitement adaptée (PML)

Pour éviter un domaine de calcul inutilement grand dans le but de repousser les réflexions parasites aux limites, on utilise la technique de la couche parfaitement adaptée (PML pour *Perfect Matching Layer* en anglais). Cela revient à ajouter un matériau à perte aux limites de la zone de calcul pour éviter (limiter fortement) la réflexion de l'onde. Il existe plusieurs façons de construire une PML, la plus simple est d'ajouter une perte variable dans la PML, la perte étant nulle à l'interface et non nulle sur la limite du calcul. Cela se fait en ajoutant un terme de proportionnalité non nul dans la zone de la PML, piloté par le coefficient $d(x)$. Les expressions (2.13) deviennent

$$\frac{\partial V}{\partial t} + d(x) V = \frac{1}{m_v} \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial T}{\partial t} + d(x) T = c \frac{\partial V}{\partial x}. \quad (2.16)$$

Le terme de source n'est pas ajouté car il n'y a pas de source dans la PML. Converties en différences finies, on obtient

$$\begin{cases} \frac{1}{\Delta t} (V_i^{k+1} - V_i^k) + d_i V_i^k = \frac{1}{m_v \Delta x} (T_{i+1}^k - T_i^k) \\ \frac{1}{\Delta t} (T_i^{k+1} - T_i^k) + d_i T_i^k = \frac{c}{\Delta x} (V_{i+1}^k - V_i^k) \end{cases} \quad (2.17)$$

ce qui permet de déduire

$$\begin{cases} V_i^{k+1} = (1 - d_i \Delta t) V_i^k + \frac{\Delta t}{m_v \Delta x} (T_{i+1}^k - T_i^k) \\ T_i^{k+1} = (1 - d_i \Delta t) T_i^k + \frac{c \Delta t}{\Delta x} (V_{i+1}^k - V_i^k) \end{cases} \quad (2.18)$$

Ceci est facile à implémenter dans Matlab par exemple et d'en tirer la contrainte T ou la vitesse particulière V en fonction de la position et du temps. Sachant que $\partial S / \partial t = \partial V / \partial x$, il est possible de calculer le signal à partir de (1.33).

2.2.4 Exemple de simulation

On définit l'impulsion de pression source P par la fonction Gaussienne

$$P = A \exp\left(\frac{-(t - t_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.19)$$

où t_0 est le centre de l'impulsion, σ son écart-type et A son amplitude. Cela permet d'avoir une forme continue et dérivable de multiples fois. L'écart-type de l'impulsion

Gaussienne est choisi à 10 ns pour correspondre approximativement au système de mesure. Le polyéthylène basse densité et haute densité ont des propriétés acoustiques similaires, avec des vitesses du son généralement comprises entre 1800 et 2000 m/s [77]. Avec un échantillonnage spatiale de $\Delta x = 0.5 \mu\text{m}$, on a environ une centaine de points pour discrétiser la pression ce qui est une résolution suffisante. On prend 2000 points pour le guide d'onde en aluminium et 2000 points pour l'isolant, ce qui est largement suffisant pour capturer les détails de l'onde et ses réflexions.

La condition de stabilité Courant–Friedrichs–Lewy (CFL) [75] doit être respectée pour tous les matériaux, notamment le matériau de vitesse du son v_{max} la plus élevée, dans le cas présent l'aluminium avec une vitesse du son de 6420 m/s [78]. Avec $\Delta x = 0.5 \mu\text{m}$, la condition CFL donne :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x}{v_{max}} = \frac{0.5 \mu\text{m}}{6420 \text{ m/s}} \approx 7.79 \times 10^{-11} \text{ s.} \quad (2.20)$$

On choisit $\Delta t = 50 \text{ ps}$ pour satisfaire cette condition et assurer la stabilité numérique dans tous les matériaux, en particulier pour le matériau avec la vitesse du son la plus élevée (aluminium). Pour l'épaisseur de la PML, elle doit être conçue pour absorber efficacement toutes les longueurs d'onde. L'aluminium étant le matériau dont la vitesse du son est la plus élevée, on prend 400 points ce qui correspond à un peu plus de la largeur à 30 % de l'impulsion de pression. Le coefficient d'atténuation $d(x)$ est pris quadratique pour éviter une rupture de pente à l'interface. Il part de 0 avec une pente nulle à l'interface et atteint 0.01 sur les limites du domaine de calcul.

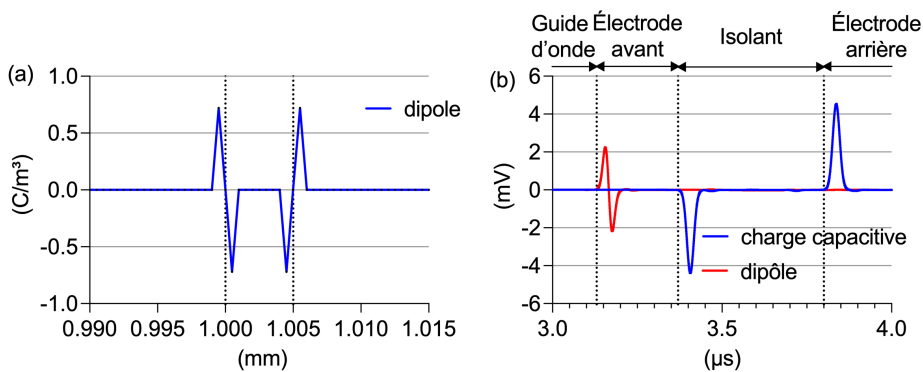


FIGURE 2.5 – Simulation d'un échantillon LDPE de 1 mm d'épaisseur ayant deux électrodes en polymère conducteur de 0.5 mm d'épaisseur. (a) L'échantillon est couplé au guide d'onde en aluminium par du gel dans lequel des dipôles sont présents. (b) La courbe rouge représente le signal résultant des dipôles uniquement tandis que la courbe bleue illustre les charges capacitatives dues à la tension appliquée. Les lignes en pointillés représentent les interfaces.

La Figure 2.5 présente un exemple de simulation réalisée sur un échantillon LDPE de 1 mm d'épaisseur, équipé d'électrodes de polyéthylène chargé en carbone de 0.5 mm d'épaisseur, collées par pression à chaud sur les deux faces. L'échantillon est couplé au guide d'onde en aluminium par du gel. L'analyse des courbes expérimentales suggère que le signal se divise en deux composantes distinctes : la première est attribuable à la tension appliquée (la courbe bleue), tandis que la seconde découle de la polarisation du couplant (la courbe rouge). Ces deux composantes du signal sont simulées ici de manière indépendante. Concernant la courbe rouge, on observe un dipôle à l'interface entre le guide d'onde et l'échantillon. Quant à la courbe bleue, un pic est visible à chaque interface entre le polyéthylène chargé en carbone et le LDPE. Les mesures expérimentales correspondant à cet échantillon présentées sur la Figure 2.3a et combinées par la demi somme, pour extraire les dipôles d'interface, et par la demi différence, pour extraire les charges capacitives, (voir Figure 2.3b) sont bien similaires aux courbes simulées. On retrouve le dipôle à l'interface entre le guide d'onde et l'électrode à $3.11 \mu\text{s}$ ce qui correspond bien à 20 mm de l'aluminium du guide d'onde. À $3.36 \mu\text{s}$ et $3.8 \mu\text{s}$, on trouve les charges capacitives aux interfaces de l'échantillon. Cela indique non seulement une cohérence dans les phénomènes observés mais aussi une précision dans la modélisation de la simulation qui rend compte du comportement transitoire du signal dû aux charges et à la polarisation au sein de l'échantillon étudié.

2.2.5 Effet de la longueur de Debye sur le signal

L'intérêt d'une simulation est de produire des signaux pour différentes hypothèses de distribution de charges aux interfaces et notamment l'influence de la longueur de Debye qui déforme la symétrie du dipôle. En effet si la densité de charges reste surfacique à la surface du conducteur, elle s'étale sur une longueur plus ou moins grande dans l'isolant. Dans le cas d'un matériaux uniforme (pas de réflexion à l'interface), la Figure 2.6 représente le signal obtenu pour différentes longueurs de Debye pour un dipôle de même valeur.

On remarque que pour une longueur de Debye L_D très inférieure à la largeur à mi-hauteur de la pression (FWHM pour *Full Width at Mid Maximum* en anglais), le signal reste bipolaire avec une forme qui correspond à la dérivée de la pression comme l'indique l'expression (2.6). En revanche, lorsque L_D est supérieure à la largeur à mi-hauteur de la pression, le signal se déforme jusqu'à devenir quasiment unipolaire lorsque L_D est très grand. La forme du signal est donc un bon indicateur de la longueur de Debye et donc de la courbure des bandes à l'interface considérée.

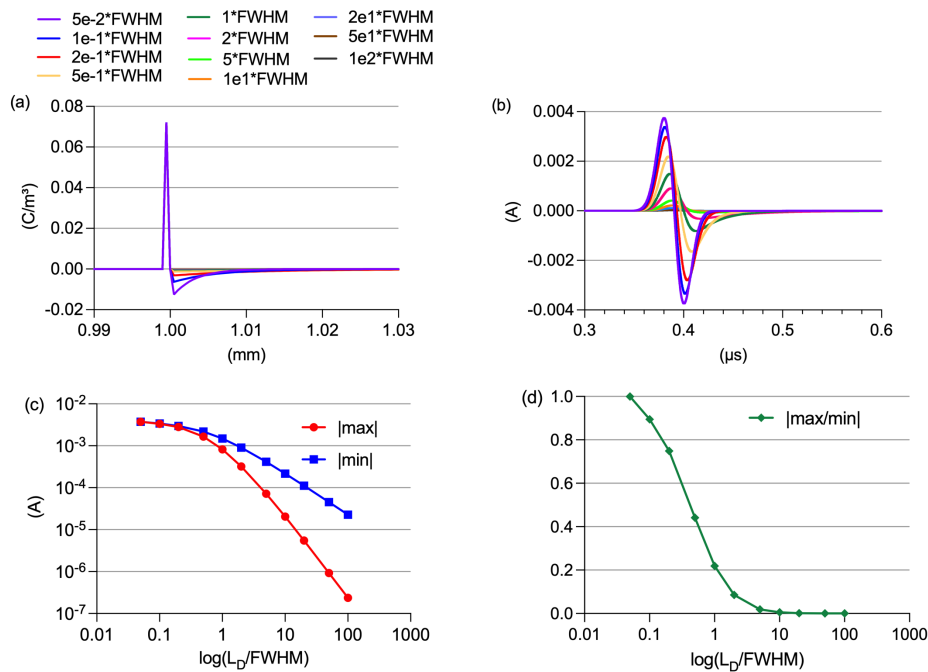


FIGURE 2.6 – (a) Dipôles de même valeur avec différentes longueurs de Debye. (b) Signaux correspondants. (c) Extremums des signaux. (d) Rapport des extremums.

2.3 Résumé

Ce chapitre a décrit la méthode de l'onde de pression et son étalonnage. Celui-ci peut se faire directement sur l'échantillon étudié en connaissant sa permittivité, son épaisseur ainsi que la tension appliquée lors de la mesure d'étalonnage. Les courbes sont présentées en millivolt si elles sont brutes, en coulomb par mètre cube si elles sont étalonnées pour la densité de charges et en volt par microseconde au carré si elles sont étalonnées pour le tension d'interface. Un programme de simulation par différences finies dans le domaine temporel permet d'obtenir le signal pour n'importe quelle distribution de charges. On constate que pour une longueur de Debye inférieure à l'extension spatiale de la pression dans l'isolant, le signal est bipolaire et correspond à la dérivé temporelle de la pression. En revanche si la longueur de Debye est plus grande, alors le signal devient progressivement monopolaire.

Chapitre 3

Mesures sous basse tension

Ce chapitre concerne la préparation et la caractérisation d'échantillons de polyéthylène à basse densité (LDPE pour *Low Density PolyEthylene* en anglais) et haute densité (HDPE pour *High Density PolyEthylene* en anglais) soumis à des tensions suffisamment basses pour éviter tout phénomène d'injection ou de migration de charges au sein de l'isolant. Le champ électrique est en effet limité à ± 30 V/mm au maximum. Différents types d'électrodes, de couplages et de guides d'onde sont testés.

3.1 Préparation des échantillons

Différents types d'échantillons de polyéthylène ont été utilisés. Pour des raisons de comparaison, tous les échantillons d'un même type de matériau ont été extraits d'une même feuille de matière afin de limiter les variations de composition d'un échantillon à l'autre. Par exemple, la Figure 3.1 montre un disque de polyéthylène avec antioxydant de 20 cm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur duquel sont extraits 9 échantillons plus petits pour des tests à basse tension. Chaque échantillon fait 3 cm de diamètre. Comme le disque de polyéthylène possédait des électrodes en polymère chargé en carbone de 5 cm de diamètre collées à chaud sur les deux faces, un des 9 échantillons conserve cette structure. Quatre autres échantillons ont été revêtus sous vide avec des électrodes en aluminium ou en or sur les deux faces sur un diamètre de 2 cm, tandis que les quatre derniers échantillons sont restés non revêtus, donc sans électrodes.

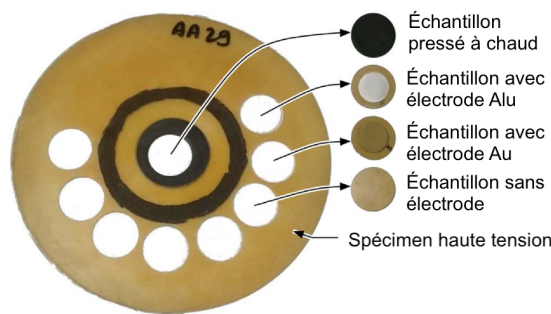


FIGURE 3.1 – Disque de polyéthylène avec antioxydant de 20 cm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur duquel 9 échantillons ont été extraits pour des mesures à basse tension. Un échantillon possède des électrodes en polymère conducteur collées à chaud, des électrodes en aluminium ont été déposées sur 2 échantillons, des électrodes en or ont été déposées sur 2 autres échantillons et les 4 échantillons restant ont été laissés sans revêtement [74].

Les électrodes métalliques ont été déposées sous vide par évaporation sur chaque face en utilisant un bâti de dépôt Auto 306. Les caractéristiques des métaux employés dans les expériences sont indiquées dans le Tableau 3.1.

En complément, des électrodes en éthylène-acétate de vinyle (EVA) chargé en carbone et d'une épaisseur de 1 mm ont été couplées avec de l'huile de silicone ou du gel à tous les échantillons, à l'exception de ceux ayant des électrodes en polymère conducteur collées à chaud.

Outre le disque de la Figure 3.1, dont la composition exacte n'a pas été communiquée pour des raisons de confidentialité, deux types de polyéthylène commerciaux (basse

Métal	Travail de sortie (eV)	Température de fusion (°C)
Au	5.3	1064
Al	4.08	660

TABLE 3.1 – Caractéristiques des métaux utilisés pour les électrodes [79].

densité et haute densité) ont été utilisés¹. Ces échantillons ont été extraits d'une feuille de 60 cm de côté et ont été préparés de la même façon que celle indiquée précédemment.

3.2 Chaîne de mesure

La chaîne de mesure PWP utilisée sous basse tension est schématisée sur la Figure 3.2a en mettant en évidence les différentes couches en contact avec l'échantillon et le système de mesure. Les impulsions de pression sont produites par un générateur piézoélectrique [24]. Ce générateur piézoélectrique est composé d'une céramique Pz24 de 15 mm de diamètre et de 0.2 mm d'épaisseur de chez Meggitt. La céramique est collée par de la résine époxy d'un côté sur le guide d'onde (aluminium ou inox) et de l'autre côté sur du laiton. Cette structure a une réponse dérivative, c'est-à-dire qu'elle génère une impulsion de pression lorsqu'un échelon de tension lui est appliqué [80]. Des impulsions de pression avec une amplitude supérieure au mégapascal sont générées toutes les 20 ms par le générateur piézoélectrique [81] dans le guide d'onde.

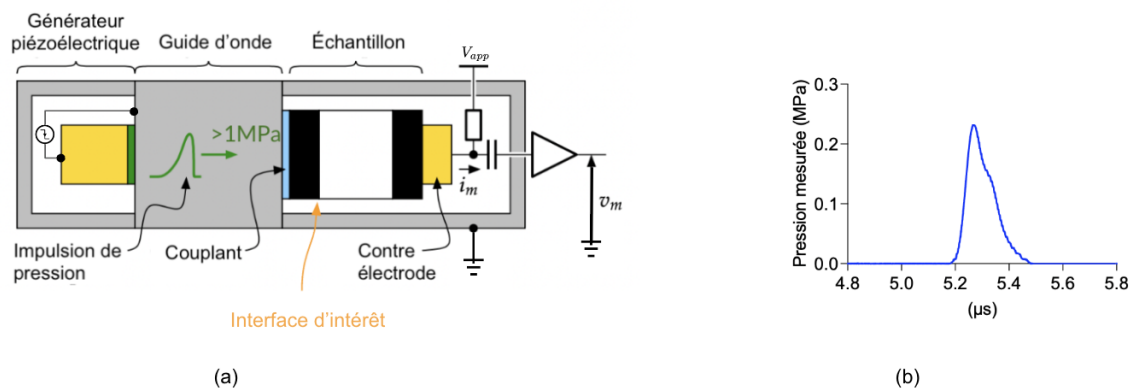


FIGURE 3.2 – (a) Schéma du dispositif de mesure par la méthode de l'onde de pression pour la caractérisation de matériaux isolants. (b) Profil de la pression mesurée à l'interface d'intérêt avec un cristal de niobate de lithium. L'épaule provient de la couche de couplant.

1. Référence Goodfellow pour le LDPE : ET31-SH-000110 et pour le HDPE : ET32-SH-000100.

L'impulsion de pression produite à la sortie du guide d'onde et après propagation dans 1 mm de polymère chargé en carbone est montrée sur la Figure 3.2b. L'amplitude mentionnée est celle transmise dans l'échantillon de polyéthylène à partir d'un guide d'onde en aluminium. La photographie de la chaîne de mesure est montrée sur la Figure 3.3 avec tous les éléments qui la constituent.

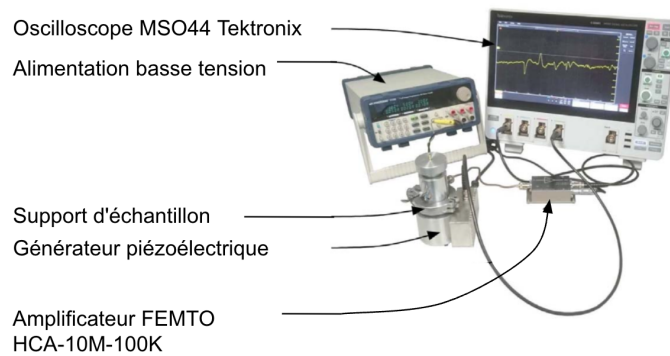


FIGURE 3.3 – Système de mesure utilisant la méthode de l'onde de pression (PWP) sous basse tension [74].

Chaque impulsion de pression produit un signal représentant de la distribution des charges, la position des charges pouvant être déduite du temps d'apparition multiplié par la vitesse du son. Le signal est amplifié de 66 dB avant d'être numérisé par un oscilloscope. Chaque mesure correspond à la moyenne de 1000 acquisitions, il est ainsi possible de détecter des champs électriques aussi faibles que 1 V/mm dans un échantillon de polyéthylène de 1 mm d'épaisseur. Pour obtenir un bon contact mécanique entre toutes les couches de l'échantillon, celui-ci est comprimé entre le guide d'onde et une contre-électrode en laiton à l'aide d'un ressort qui exerce une pression statique de l'ordre de 0.5 bar. Entre chaque couche de l'échantillon, un couplant (huile silicone ou gel Sofranel D) est utilisé pour assurer une bonne transmission de la pression à travers la structure.

La structure multicouche de l'échantillon est montrée sur la Figure 3.4. À l'exception des échantillons avec électrodes collées à chaud, les électrodes en polymère chargé en carbone et l'échantillon ont tous une épaisseur de 1 mm. Pour la mise en place de l'échantillon dans le porte échantillon, le couplant est d'abord appliqué sur le guide d'onde. Ensuite, les couches de la structure sont empilées les unes sur les autres en ajoutant du couplant entre chaque couche et en exerçant une pression avec le doigt pour chasser le surplus de couplant. L'épaisseur typique des couches de couplant est inférieure à 10 μm . Cette méthode garantit un contact uniforme avec le guide d'onde et entre toutes les couches de l'échantillon, éliminant ainsi les éventuels espaces d'air qui

pourraient perturber la transmission de l'onde de pression. En effet, le couplant agit en remplissant les aspérités microscopiques présentes au niveau des surfaces en contact. Cette démarche est cruciale car, en l'absence de couplant, lors de la mise en contact de deux surfaces, il est probable que certaines zones ne soient pas en contact parfait tandis que d'autres le seraient. Cela entraînerait des irrégularités dans les forces mécaniques [82].

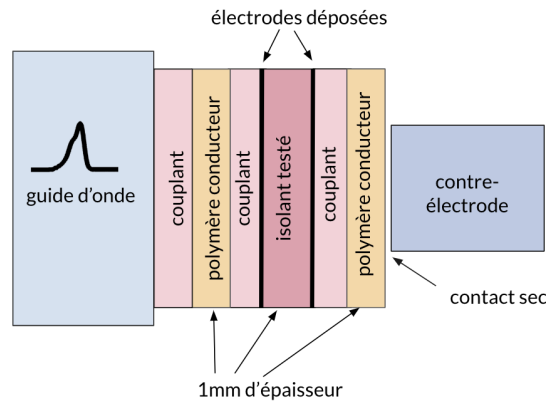


FIGURE 3.4 – Configuration des différentes couches de l'échantillon et du système de mesure.

Une fois l'échantillon correctement positionné, la chaîne de mesure est complétée par l'ajout de la contre-électrode, qui est fixée par un collier de manière à exercer la pression adéquate sur l'échantillon. Enfin, la chaîne de mesure est connectée à l'équipement électronique nécessaire pour générer et mesurer les signaux électriques. Un générateur de tension est utilisé pour alimenter le système, il est possible d'appliquer de manière précise une faible tension, soit positive soit négative, à la structure analysée. Cette application de tension contrôlée ajoute des charges aux interfaces, facilitant ainsi la compréhension des signaux et leur étalonnage. L'amplificateur mesure le courant produit par la propagation de la pression à travers une impédance de 50Ω . Sa sortie est connectée à l'oscilloscope via une entrée 50Ω pour éviter les réflexions dans les câbles.

3.3 Protocole de mesure

Le protocole de mesure sous basse tension est montré sur la Figure 3.5. Les échantillons sont fabriqués et montés dans la chaîne de mesure puis soumis à une série de tension allant de 0 V à $\pm 30 \text{ V}$. Les mesures sont obtenues après une moyenne de 1000 acquisitions sur l'oscilloscope. Les mesures à $\pm 10 \text{ V}$ et à $\pm 20 \text{ V}$ ne sont pas absolument

nécessaires, mais elle permettent de vérifier la linéarité du dispositif de mesure en cas de besoin. Les dipôles d'interface peuvent être déterminés en prenant la moitié de la somme des mesures effectuées sous tensions positive et négative. De même, la charge capacitive est obtenue en calculant la moitié de la différence des mesures réalisées sous tensions positive et négative. À partir de ces mesures combinées, on déduit le temps de transit d/v_s qui apparaît dans (2.8) ainsi que l'amplitude ou la surface des pics pour l'étalonnage.

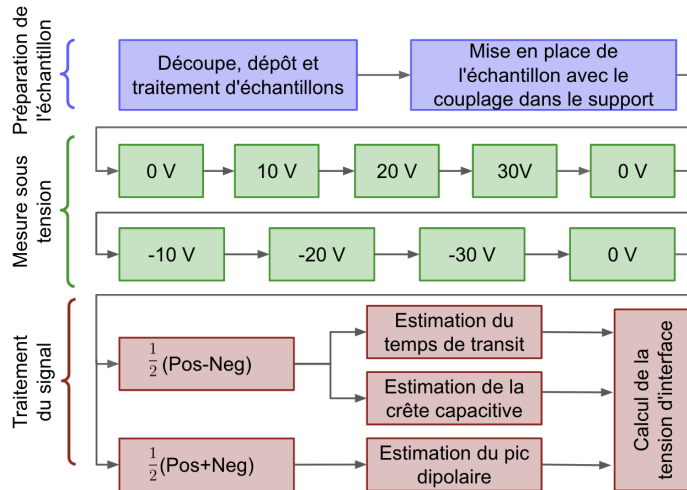


FIGURE 3.5 – Protocole de préparation des échantillons et de mesure sous basse tension [74].

3.4 Résultats pour le polyéthylène avec antioxydant

Différents échantillons de LDPE contenant un antioxydant ont été testés. La composition exacte de l'isolant n'est pas connue pour des raisons de confidentialité. La Figure 3.6 présente les signaux combinés pour l'étalonnage de l'échantillon de LDPE contenant un antioxydant avec des électrodes en polymère chargé en carbone et collées à chaud, où le guide d'onde est en aluminium et le couplant utilisé est du gel (Figure 3.6a) ou de l'huile silicone (Figure 3.6b). L'étalonnage prend en compte le coefficient (2.10) qui permet d'obtenir le potentiel d'interface par une simple double intégration temporelle du signal. On peut voir que les signaux dépendent uniquement de la tension appliquée et correspondent à des charges capacitives. Cependant, un dipôle apparaît à l'interface entre le guide d'onde et l'électrode avant (Figure 3.6b), en raison de la polarisation de l'huile. La Figure 3.7 montre les signaux combinés pour les dipôles d'interface de l'échantillon ayant des électrodes en polymère chargé en carbone et collées à chaud. Le guide d'onde est en aluminium et le couplant utilisé est du gel (Figure 3.7a) ou de

l'huile silicone (Figure 3.7b). On remarque que seul un dipôle à l'interface entre le guide d'onde et l'électrode est détectable; aucun dipôle n'est présent aux interfaces entre l'isolant et les électrodes.

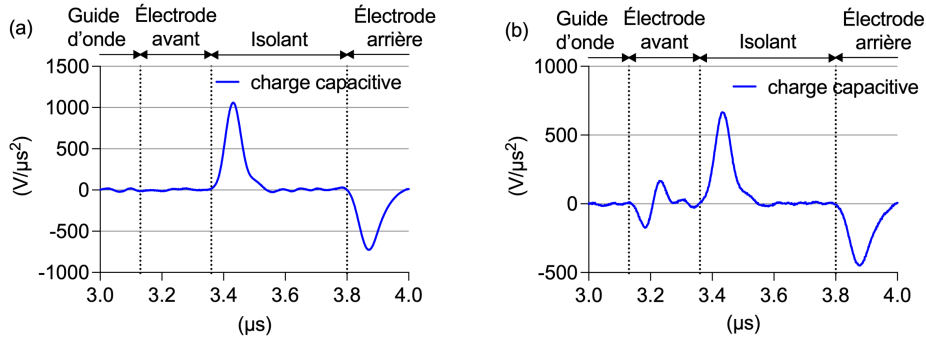


FIGURE 3.6 – Signaux combinés mettant en évidence les charges capacitives d'un échantillon LDPE avec antioxydant de 1 mm d'épaisseur avec des électrodes en polyéthylène chargé en carbone de 0.5 mm d'épaisseur collées par pression à chaud sur les deux faces. L'échantillon est couplé au guide d'onde en aluminium par (a) du gel ou par (b) de l'huile silicone.

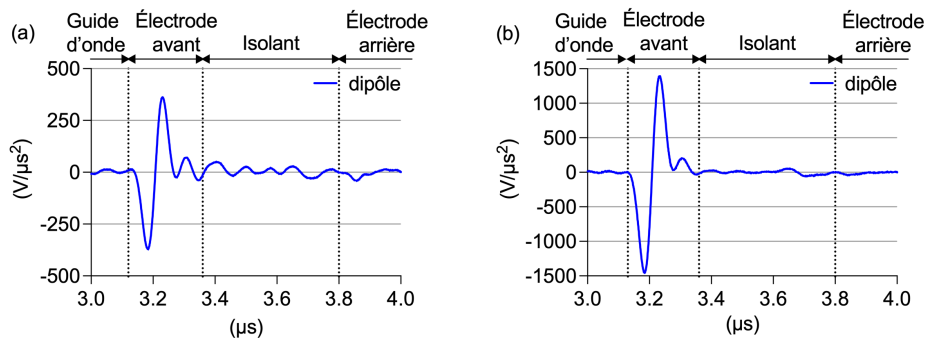


FIGURE 3.7 – Signaux combinés mettant en évidence les dipôles d'interface d'un échantillon LDPE avec antioxydant de 1 mm d'épaisseur avec des électrodes en polyéthylène chargé en carbone de 0.5 mm d'épaisseur collées par pression à chaud sur les deux faces. L'échantillon est couplé au guide d'onde en aluminium par (a) du gel ou par (b) de l'huile silicone.

L'absence de dipôle d'interface au niveau de l'isolant indique que le potentiel d'interface est nul et donc qu'il n'y a pas de décalage significatif des bandes dans l'isolant à cause du contact. Ceci peut s'expliquer par le fait que la même nature de polymère (LDPE) est utilisée pour l'isolant et les électrodes, seul du carbone étant ajouté dans les électrodes pour rendre le matériau suffisamment conducteur. Ces impuretés de carbone ajoutent des niveaux d'énergie dans le gap de l'isolant sans changer le niveau initial des bandes de valence et de conduction du LDPE. Ainsi, au contact, les énergies sont déjà alignées comme schématisé sur la Figure 3.8.

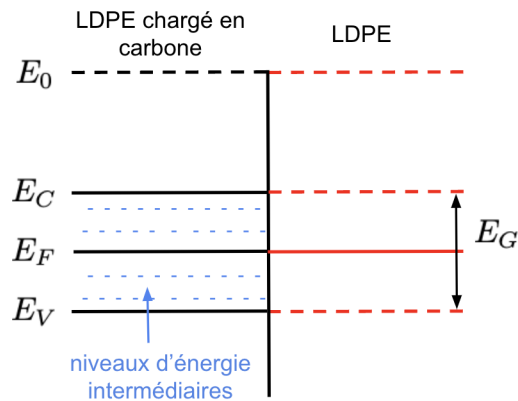


FIGURE 3.8 – Diagramme des niveaux d'énergie pour un contact entre du LDPE avec antioxydant et du LDPE chargé en carbone. Les impuretés de carbone ajoutent des niveaux d'énergie dans le gap ce qui rend le matériau conducteur sans changer notablement la position des bandes de valence et de conduction.

La Figure 3.9 présente les signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des échantillons avec les électrodes déposées sous vide ou sans électrodes. Un polymère (EVA pour *Ethylene Vinyl Acetate* en anglais) chargé en carbone et de 1 mm d'épaisseur est couplé aux échantillons pour se mettre dans une configuration similaire à celle de l'échantillon avec électrodes collées à chaud, bien qu'il y ait une légère différence de nature des polymères chargés en carbone. Un couplant gel ou huile silicone est présent à chaque interface et un guide d'onde en aluminium est utilisé pour ces mesures.

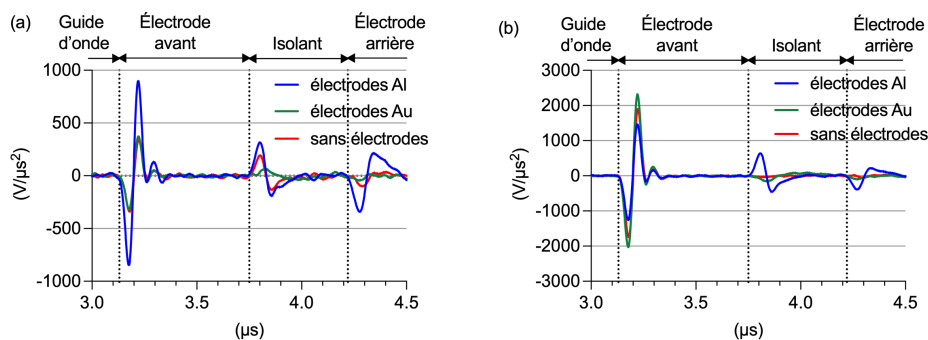


FIGURE 3.9 – Signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des échantillons couplés à une électrode en EVA de 1 mm d'épaisseur, soit (a) avec du gel, soit (b) avec de l'huile silicone. Les échantillons sont avec électrodes d'aluminium, d'or ou sans électrodes. Le guide d'onde est en aluminium.

On remarque que l'interface entre l'électrode et l'isolant arrive plus tard par rapport à la mesure de la Figure 3.7 car l'électrode en polymère conducteur est plus épaisse. Ainsi, le signal à $3.75 \mu s$ représente l'image du dipôle à la première interface de l'isolant

et le signal à $4.22 \mu\text{s}$ celle du dipôle à la seconde interface de l'isolant. On observe que les formes des signaux sont similaires à chaque interface. Il est clair pour l'aluminium que le dipôle est orienté de l'isolant vers l'électrode ce qui est cohérent avec la structure quasi symétrique de l'ensemble. Cela est moins clair pour l'or et l'échantillon sans électrode car les signaux sont plus faibles et la réflexion à l'interface arrière (même faible) complique l'analyse. On se focalise donc principalement sur l'interface avant pour l'analyse.

Contrairement au cas d'électrodes collées à chaud, des dipôles sont clairement détectés aux interfaces de l'isolant. L'amplitude des dipôles avec de l'huile silicone est supérieure à celle avec du gel. Il est donc raisonnable de supposer que la combinaison de l'aluminium avec l'huile favorise une réaction qui conduit à la formation d'un dipôle plus marqué. Pour une comparaison plus précise, la tension d'interface calculée à la première interface de l'isolant est indiquée dans le Tableau 3.2 d'après (2.8). La barre d'erreur est estimée par l'influence du bruit de mesure dans le calcul de cette tension. On constate que les échantillons avec électrodes d'aluminium produisent les dipôles les plus importants, surpassant ainsi ceux avec électrodes d'or ou ceux de l'échantillon sans électrode.

Électrode	Avec gel	Avec huile
Al	$1439 \pm 268 \text{ mV}$	$2377 \pm 188 \text{ mV}$
Au	$406 \pm 255 \text{ mV}$	$1524 \pm 437 \text{ mV}$
Sans électrode	$664 \pm 126 \text{ mV}$	presque indétectable

TABLE 3.2 – Tension d'interface à la première interface de l'isolant et l'électrode avant, utilisant un guide d'onde en aluminium et un couplant, soit de l'huile silicone soit du gel.

Ainsi, tant la nature de l'électrode que la nature du couplant influence le dipôle d'interface. Par ailleurs, la forme des signaux des dipôles semble indiquer une localisation interfaciale pour les échantillons avec électrode d'aluminium (quel que soit le couplant) ou sans électrode (couplant gel), alors que pour l'or, la forme du dipôle est quasi unipolaire, la partie négative étant beaucoup plus étalée. De plus, le signe du dipôle avec électrodes d'or change selon le couplant utilisé.

Le sens du dipôle indique la différence de potentiel entre les matériaux en contact et donc le décalage des bandes d'énergie entre ces deux matériaux. Le côté positif du dipôle diminue le niveau d'énergie du matériau tandis que le côté négatif du dipôle l'augmente. On peut alors supposer que les bandes d'énergie présentent une variation plus brutale pour les échantillons avec électrodes d'aluminium ou sans électrode contrairement aux échantillons avec électrodes d'or (voir la Figure 3.10). Un résultat étonnant avec ce

polymère avec antioxydant est qu'il soit préférable de coupler l'isolant sans électrode avec de l'EVA chargé en carbone via de l'huile silicone pour se retrouver dans des conditions d'interface similaires à celles d'électrodes en polymère conducteur collées à chaud.

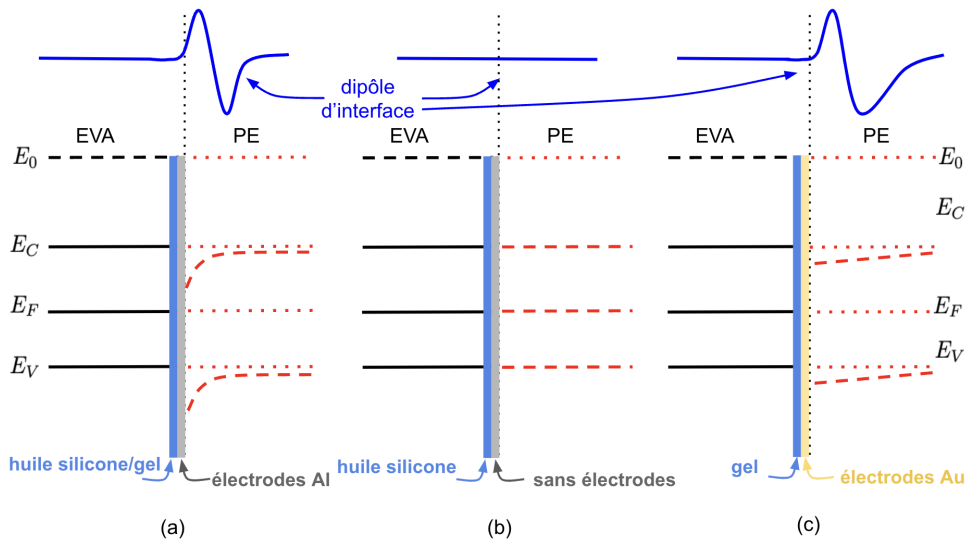


FIGURE 3.10 – Impact de la forme du dipôle sur la courbure des bandes. (a) Contact avec dipôle localisé vers l'électrode (cas de l'électrode d'aluminium quel que soit le couplant ou cas sans électrode avec du gel). (b) Contact sans dipôle (cas sans électrode avec de l'huile silicone). (c) Contact avec dipôle étalé vers l'électrode (cas de l'électrode d'or avec du gel).

Bien que l'interface avec le guide d'onde soit similaire d'une configuration à l'autre pour un couplant donné puisqu'il s'agit à chaque fois d'un contact avec l'électrode en EVA chargé en carbone, on remarque une variabilité du signal. L'aluminium étant peut-être responsable de cette forte réactivité et donc de fluctuations possibles, le guide d'onde en aluminium est remplacé par un guide d'onde en inox moins réactif. En effet l'aluminium a un potentiel électrochimique de -1.63 V/ENH^2 alors que celui de l'inox n'est que de -0.08 V/ENH [83]. L'aluminium est donc plus enclin à s'oxyder.

La Figure 3.11 montre les mesures ainsi obtenues avec le guide d'onde en inox. Le premier signal apparaît à $3.5 \mu\text{s}$ qui correspond au temps nécessaire pour que la pression traverse le guide d'onde en inox de 20 mm d'épaisseur. Le temps est plus long que pour l'aluminium car la vitesse du son dans l'inox est plus petite. On retrouve ensuite un signal de même dépendance temporelle, seule l'amplitude est plus faible du fait d'une moins bonne transmission de la pression vers l'échantillon à partir de l'inox. Néanmoins les résultats sont similaires en termes de formes et d'amplitudes des signaux après étalonnage pour ce qui est des dipôles aux interfaces de l'isolant. Cependant, les dipôles

2. ENH signifie Électrode Normale à Hydrogène qui est une électrode de référence en électrochimie.

à l'interface du guide d'ondes en inox sont nettement plus petits que ceux observés avec un guide d'onde en aluminium, principalement en raison des différences intrinsèques dans les propriétés électrochimiques des matériaux utilisés. La variabilité du dipôle à l'interface du guide subsiste cependant.

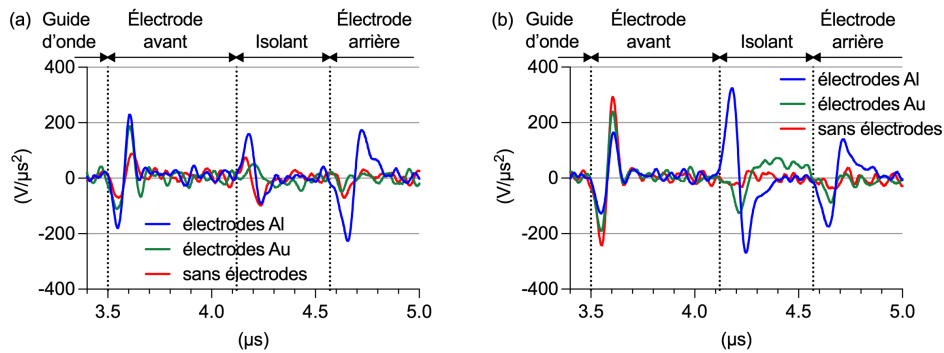


FIGURE 3.11 – Signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des échantillons couplés à des électrodes en EVA chargé en carbone de 1 mm d'épaisseur, soit (a) avec du gel, soit (b) avec de l'huile de silicone. Les échantillons sont avec électrodes d'aluminium, d'or ou sans électrodes et testés dans une configuration de guide d'onde en inox.

Au niveau de l'échantillon, les dipôles observés sont cohérents avec les observations précédentes. On retrouve que l'or produit une longueur de Debye beaucoup plus importante que l'aluminium et la situation sans électrode. Aussi l'utilisation d'huile silicone plutôt que du gel inverse le sens du dipôle.

Pour toutes les mesures utilisant un guide d'onde en aluminium ou en inox, un couplant gel ou huile silicone, la présence de dipôles à la première interface de l'isolant est significative lorsque l'échantillon est recouvert d'électrodes en aluminium. De manière surprenante pour ce type d'échantillon, la situation sans électrode avec couplage à l'huile silicone sur EVA chargé en carbone semble plus proche du cas de l'échantillon avec électrodes en polymère chargé carbone collées à chaud. Ceci semble indiquer que l'huile silicone influe peu sur les bandes d'énergie et que c'est plutôt la présence de métaux qui génère des dipôles.

Puisque la nature du guide d'onde a une influence notable sur le dipôle à cette interface, on peut se demander si l'absence d'électrode en polymère chargé en carbone ne produit pas également une perturbation notable du dipôle à l'interface de l'isolant. Il faut noter que bien que de nombreux échantillons soient testés avec leurs électrodes en polymère conducteur, ce qui représente la structure classique de l'isolation à haute tension, parfois la partie isolante de l'échantillon est directement appliquée sur un métal (principalement de l'aluminium [84]) à travers un couplant pour éviter l'atténuation des ondes dans

l'électrode. La Figure 3.12 montre le contact direct avec un guide d'onde en aluminium alors que la Figure 3.13 montre le contact direct avec un guide d'onde en inox.

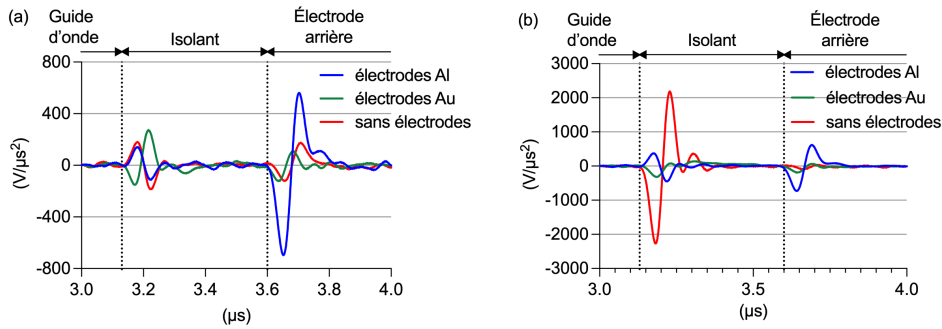


FIGURE 3.12 – Signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des échantillons en contact direct sur un guide d'onde en aluminium couplés soit (a) avec du gel, soit (b) avec de l'huile silicone.

On remarque du premier coup d'œil que l'orientation des dipôles à la première interface de l'isolant diffère de celle observée précédemment lorsque des électrodes en polymère chargé en carbone étaient utilisées. On remarque également que les dipôles sont influencés par le couplant utilisé. Ceci suggère que le couplant et les électrodes interagissent conjointement. L'amplitude des courbes obtenues avec de l'huile silicone est beaucoup plus grande que celle des courbes obtenues avec du gel. Avec l'huile silicone, les dipôles à la première interface de l'isolant pour les échantillons avec électrodes en aluminium et sans électrodes sont presque identiques, et leur orientation est inversée par rapport aux dipôles de l'échantillon avec électrodes en or. En revanche, avec le couplant gel, les courbes des échantillons avec électrodes en aluminium ou en or ne changent pas, tandis que la courbe de l'échantillon sans électrodes change totalement. Son orientation est inversée et son amplitude devient très grande. On peut donc raisonnablement conclure que l'huile silicone réagit avec le guide d'onde en aluminium, produisant un dipôle de plus grande amplitude que celui généré par le gel. On peut également conclure que l'aluminium a un impact significatif sur la tension d'interface, plus important avec l'huile silicone qu'avec le gel.

L'utilisation d'un guide d'onde en inox (Figure 3.13) diminue singulièrement le dipôle à la première interface de l'isolant ce qui va dans le même sens que l'analyse précédente. Il en ressort que l'utilisation de l'inox réduit l'impact de l'aluminium bien que les signaux soient d'amplitude plus faible.

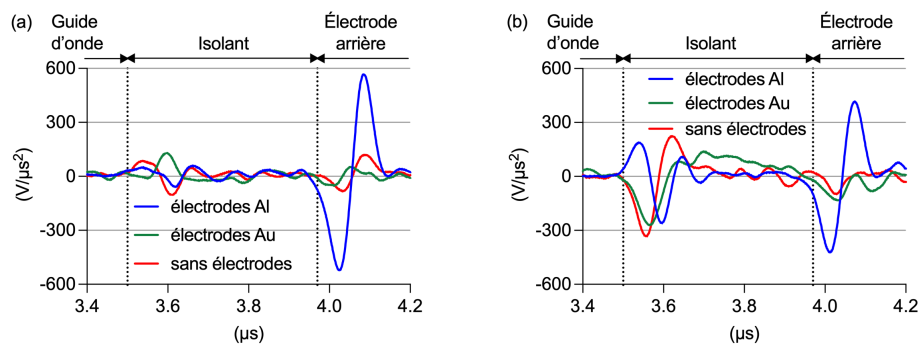


FIGURE 3.13 – Signaux combinés et calibrés pour les dipôles d’interface avec des échantillons en contact direct sur un guide d’onde en inox couplés soit (a) avec du gel, soit (b) avec de l’huile silicone.

3.5 Résultats pour le LDPE

Les signaux combinés et calibrés pour les charges capacitives des échantillons en LDPE sont présentés sur la Figure 3.14. On peut clairement observer que la première interface entre l’électrode et l’isolant se situe à $3.69 \mu\text{s}$, et la deuxième interface à environ $4.16 \mu\text{s}$. Ces positions sont reportées dans les figures hors tension pour identifier les interfaces de l’isolant.

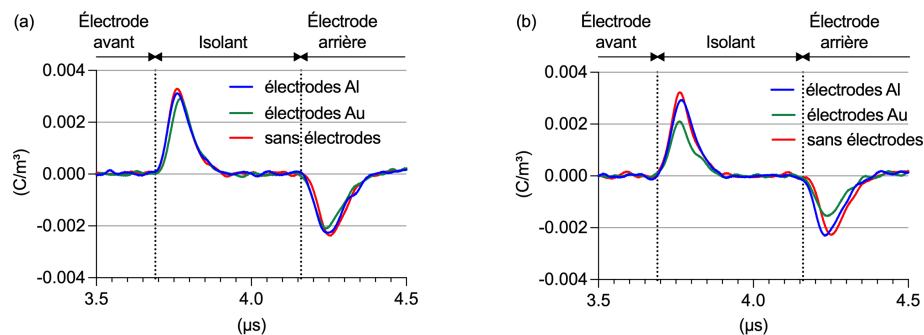


FIGURE 3.14 – Signaux combinés et calibrés pour les charges capacitives à l’interface des échantillons en LDPE. L’échantillon est couplé au guide d’onde en aluminium par (a) du gel ou par (b) de l’huile silicone.

Les mesures combinées et calibrées pour les dipôles d’interface des échantillons en LDPE sont présentées sur la Figure 3.15. Des électrodes en EVA chargé en carbone et d’une épaisseur de 1 mm sont couplées sur chaque face avec de l’huile silicone. La Figure 3.15 montre l’influence du revêtement. Un premier signal bipolaire apparaît à $3.69 \mu\text{s}$ qui correspond au temps que met la pression pour traverser le guide d’onde en aluminium et l’électrode en polymère conducteur. Ce signal bipolaire est l’image du dipôle d’interface à la première interface de l’isolant (électrode avant). L’impulsion de

pression se propage ensuite à travers l'échantillon de 1 mm d'épaisseur et génère un second signal bipolaire à environ $4.16 \mu\text{s}$ lorsque la pression arrive à la seconde interface de l'isolant (électrode arrière). Les réflexions partielles pouvant rendre l'interprétation plus délicate au niveau de l'électrode arrière, seul le signal de l'électrode avant est analysé. On note cependant que les dipôles sont orientés dans la même direction par rapport à l'isolant pour les deux interfaces, ce qui est logique puisque la structure des échantillons est quasi symétrique.

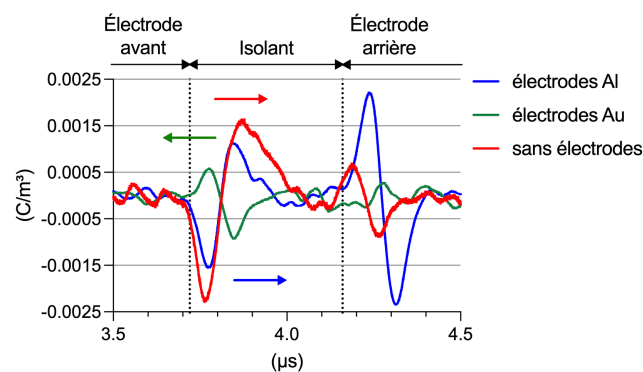


FIGURE 3.15 – Signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des échantillons en LDPE. Les échantillons sont avec des électrodes en aluminium, en or ou sans électrodes. Le sens du dipôle à l'interface est indiquée par une flèche.

Les tensions d'interface estimées à partir de la double intégration dans le temps selon (2.9) sont de $+2.09 \text{ V}$, -0.72 V et $+3.07 \text{ V}$ pour les électrodes en aluminium, en or et sans électrodes respectivement. L'échantillon avec des électrodes en aluminium et l'échantillon sans électrode présentent un dipôle positif à la première interface, ce qui signifie que la charge positive se trouve à l'intérieur de l'isolant tandis que la charge négative est sur l'électrode. Par conséquent, cela signifie que le potentiel de l'isolant est positif par rapport à celui de l'électrode, et que les niveaux d'énergie sont déplacés vers le bas pour l'isolant. Ceci est illustré dans la Figure 3.16a. En ce qui concerne les électrodes d'or, le dipôle d'interface est négatif. Le potentiel à l'intérieur de l'isolant est donc plus bas que celui de l'électrode, ce qui augmente la bande d'énergie de l'isolant comme le montre la Figure 3.16b. Comparativement au cas du polyéthylène avec antioxydant, toutes les configurations présentent un dipôle d'interface. De manière similaire cependant, l'or présente un dipôle d'orientation opposée à celui avec de l'aluminium (avec de l'huile silicone).

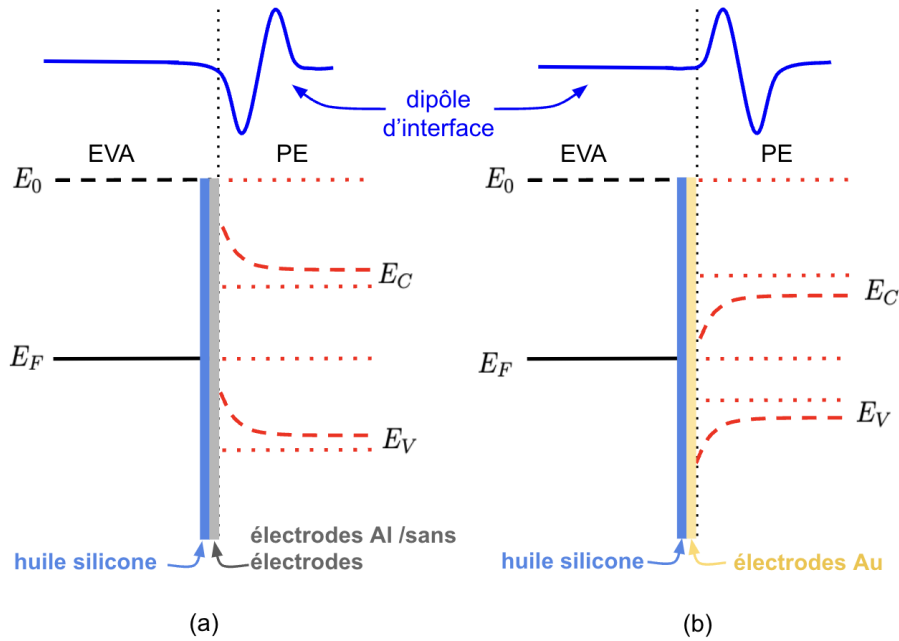


FIGURE 3.16 – Décalage des niveaux d'énergie pour le LDPE (a) avec des électrodes en aluminium ou sans électrode ou (b) avec des électrodes en or.

3.6 Résultats pour le HDPE

Les signaux combinés et calibrés pour les charges capacitives des échantillons en HDPE sont présentés sur la Figure 3.17, où l'on peut clairement observer que la première interface entre l'électrode et l'isolant se situe à $3.69 \mu\text{s}$, et la deuxième interface à environ $4.12 \mu\text{s}$.

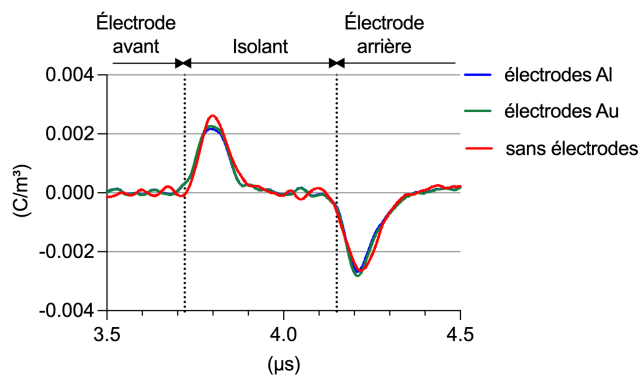


FIGURE 3.17 – Signaux combinés calibrés des charges capacitives à l'interface des échantillons en HDPE. L'échantillon est couplé au guide d'onde en aluminium par de l'huile silicone.

La Figure 3.18 présente les profils de dipôles d'interface calibrés pour les échantillons de polyéthylène haute densité (HDPE), en suivant le même protocole que celui employé

pour le polyéthylène basse densité (LDPE). Cependant, si le signal de l'interface avant arrive au même moment, le signal de l'interface arrière arrive légèrement plus tôt dans le cas du HDPE en raison d'une vitesse du son supérieure par rapport au LDPE. Les échantillons sont couplés à du polyéthylène-acétate de vinyle (EVA) chargé de carbone d'une épaisseur de 1 mm à travers de l'huile de silicone et testés dans le dispositif PWP à température ambiante.

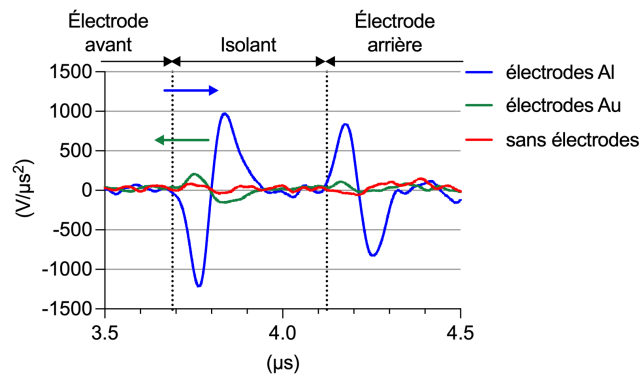


FIGURE 3.18 – Signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des échantillons de HDPE. Les échantillons sont avec des électrodes en aluminium, en or ou sans électrode. La polarité du potentiel de contact à la première interface est indiquée par une flèche.

Selon l'équation (2.10), les tensions d'interface pour les électrodes en aluminium et en or sont respectivement de +4.22 V, -0.81 V, la tension d'interface pour sans électrodes est presque nul. En ce qui concerne les dipôles, on constate que l'aluminium produit un dipôle orienté vers l'isolant (ce qui est le contraire du cas du polyéthylène avec antioxydant) alors que le dipôle est orienté vers l'électrode pour l'or. En ce qui concerne l'échantillon sans électrode, le dipôle d'interface est négligeable comme dans le cas du polyéthylène avec antioxydant. Ainsi si l'aluminium rapproche la bande de conduction et éloigne la bande de valence, c'est le contraire pour l'or. On remarque également un dipôle moins étalé pour l'or que dans le cas du polyéthylène avec antioxydant. On obtient alors le diagramme d'énergie de la Figure 3.19.

3.7 Résumé

Les mesures réalisées à basse tension montrent clairement l'apparition d'un dipôle d'interface pour chaque type d'échantillon. Cela indique un échange de charges à l'interface contrairement à ce qui était prévu par la longueur de Debye. Il y a donc une pénétration de charges dans l'isolant du fait du contact et ainsi l'apparition d'un

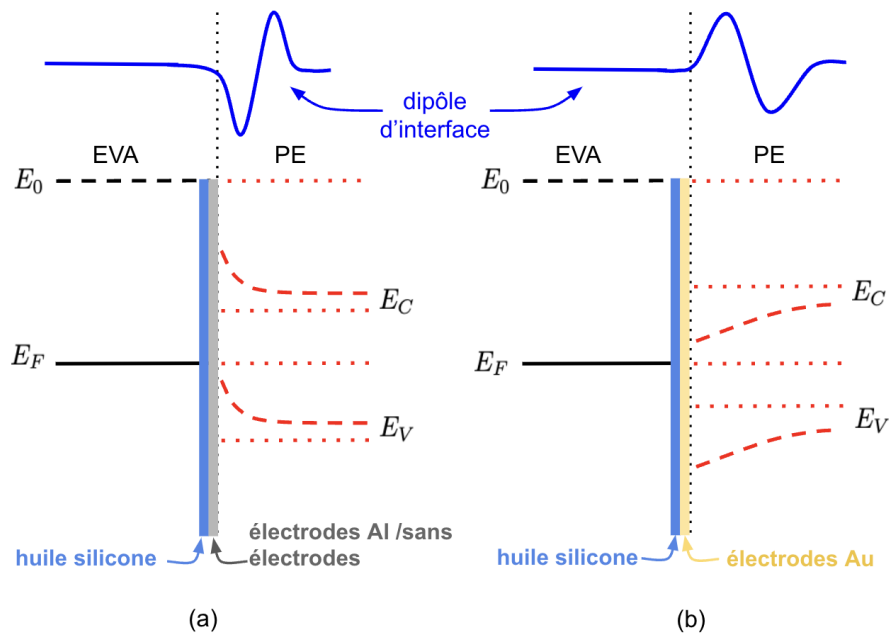


FIGURE 3.19 – Décalage des niveaux d'énergie pour le HDPE (a) avec des électrodes en aluminium ou sans électrode ou (b) avec des électrodes en or.

potentiel de contact. L'aluminium et l'huile silicone produisent un dipôle d'interface important. Pour l'or, le dipôle est opposé à celui de l'aluminium et du contact direct sans électrode.

Chapitre 4

Mesures sous haute tension

Puisque les dipôles mis en évidence par les mesures du chapitre précédent sont susceptibles d'influencer la courbure des bandes à l'interface, il est probable que cela ait un effet sur la façon dont les charges sont injectées dans l'isolant sous haute tension. Ainsi ce chapitre s'articule autour de l'étude des échantillons de polyéthylène sous fort champ électrique (40 kV/mm). Les échantillons, la chaîne de mesure et le protocole de mesure sont décrits avant de discuter des résultats.

4.1 Échantillons

Deux types d'échantillons en polyéthylène ont été étudiés : (i) du polyéthylène basse densité (LDPE) et (ii) du polyéthylène haute densité (HDPE). Ces échantillons, tous de 1 mm d'épaisseur, sont issus de la même feuille¹ que ceux étudiés à basse tension aux sections 3.5 et 3.6. Un échantillon HDPE avec électrodes d'or est présenté sur la Figure 4.1. Du fait de l'application d'une haute tension, les échantillons ont un diamètre de 20 cm et des électrodes de 5 cm de diamètre. La distance entre électrode et bord de l'isolant est suffisante pour éviter les claquages par contournement dans l'air. Comme au chapitre précédent, les échantillons ont soit des électrodes déposées sous vide en aluminium ou en or, soit n'ont pas d'électrodes déposées.

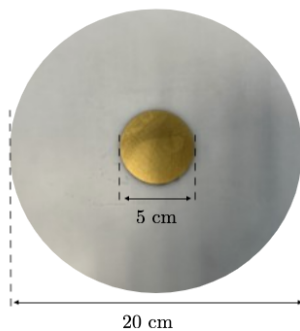


FIGURE 4.1 – Exemple d'un échantillon en polyéthylène haute densité (HDPE) avec électrodes d'or sur les deux faces. La marge entre le diamètre de l'électrode et celui de l'isolant permet d'éviter les claquages par contournement.

4.2 Chaîne de mesure

La chaîne de mesure utilisant la méthode PWP sous haute tension est montrée sur la Figure 4.2. Le principe est le même que celui de la chaîne de mesure à basse tension (voir section 3.2) mis à part que des tensions jusqu'à 60 kV peuvent être appliquées à l'échantillon. L'alimentation est alors adaptée (Iseg HPp 600 605) ainsi que le porte échantillon. L'amplificateur n'est pas utilisé lorsque l'échantillon est sous haute tension car le signal étant trop important, il ferait saturer la sortie de l'amplificateur. Les impulsions de pression [24] sont transmises à travers un guide d'onde en aluminium de 30 mm d'épaisseur vers l'échantillon en utilisant de l'huile silicone comme couplant.

1. Référence Goodfellow pour le LDPE : ET31-SH-000110 et pour le HDPE : ET32-SH-000100.

Des électrodes en EVA chargé en carbone de 1 mm d'épaisseur sont également couplées de part et d'autre de l'échantillon par de l'huile silicone.

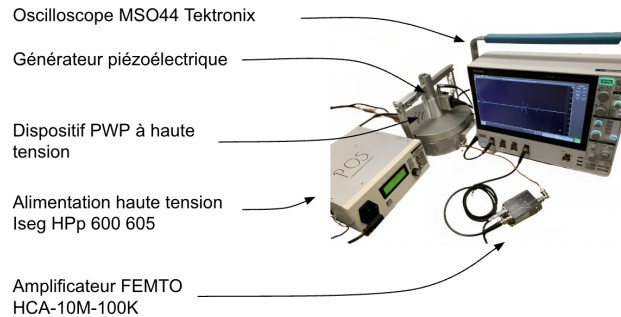


FIGURE 4.2 – Système de mesure utilisant la méthode PWP sous haute tension.

4.3 Protocole de mesure

Le schéma de la Figure 4.3 illustre le protocole de préparation et de mesure des échantillons. Les échantillons sont préparés puis portés à 60 °C en condition de court-circuit pendant au moins 7 jours afin de dissiper toutes les charges résiduelles dues à la préparation.

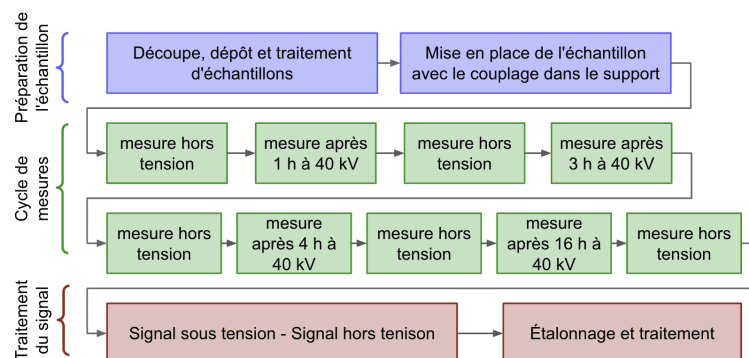


FIGURE 4.3 – Protocole de préparation des échantillons et de mesure sous haute tension.

Une fois les échantillons placés dans le dispositif de mesure, le protocole de la Figure 4.3 est appliqué. Les mesures sous tension sont prises sans amplificateur pour éviter sa saturation et celles hors tension sont effectuées sans amplificateur et avec amplificateur pour permettre d'une part l'étalonnage et d'autre part le suivi des charges les plus faibles. Chaque mesure correspond à la moyenne de 1000 acquisitions.

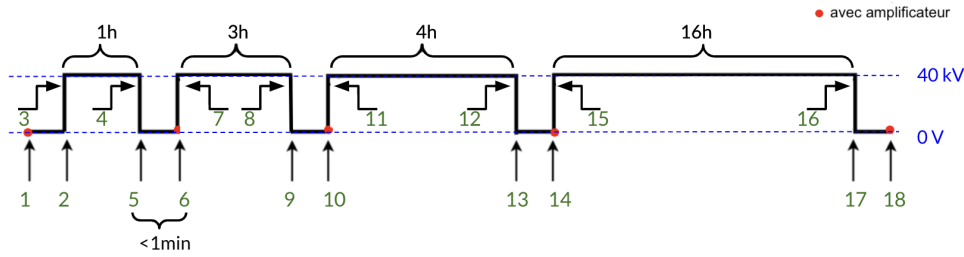


FIGURE 4.4 – Protocole de mesure sous haute tension. Les 18 mesures ont été effectuées hors tension ou sous 40 kV sur une période de 24 heures. Les points rouges indiquent les mesures effectuées avec un amplificateur.

Les premières mesures hors tension permettent de connaître l'état préliminaire de l'échantillon testé avant l'application de la tension. Une fois la tension appliquée, les mesures sont effectuées régulièrement, soit sous tension à des fins d'étalonnage, soit hors tension pendant de courtes durées. La durée des interruptions est inférieure à 1 minute pour limiter la relaxation des charges. L'objectif de cette interruption est la détection de l'injection de charges qui est facile hors tension. En effet, sous haute tension, les charges capacitatives et les charges injectées présentent un signal de même polarité donc difficile à discriminer. Au contraire, les charges injectées et les charges capacitatives ont une polarité opposée hors tension ce qui constitue une détection claire. La Figure 4.5 montre cet effet pour différentes situations de charge à l'interface.

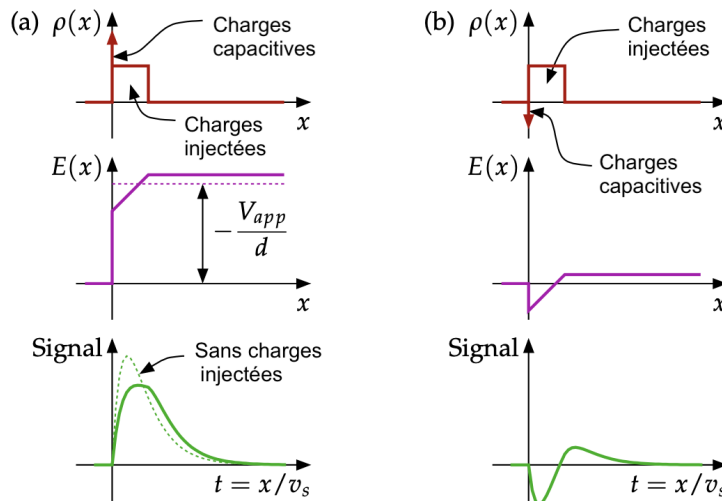


FIGURE 4.5 – (a) Charges injectées mesurées sous haute tension. (b) Charges injectées mesurées hors tension. La densité de charge est ρ , le champ électrique est E , d est l'épaisseur de l'isolant, x est la position, t est le temps et v_s est la vitesse du son.

De plus, le protocole de la Figure 4.4 permet un étalonnage à tout moment pendant

le test par une simple soustraction entre la première mesure sous tension et la mesure hors tension précédente ou la dernière mesure sous tension et la mesure hors tension suivante. On peut ainsi vérifier que le dispositif de mesure n'évolue pas au cours du temps.

4.4 Résultats pour le LDPE

Les échantillons de LDPE ont été testés à 22 °C et à 50°C sous 40 kV pendant 24 heures, conformément à la procédure décrite sur la Figure 4.3. Les échantillons sont couplés avec des électrodes en EVA chargé en carbone de 1 mm d'épaisseur à travers de l'huile de silicone.

4.4.1 Analyse des mesures à 22°C

Le guide d'onde en aluminium ayant une épaisseur de 30 mm pour la configuration à haute tension, l'impulsion de pression prend 4.71 μs pour le traverser et 0.52 μs supplémentaires sont nécessaires pour traverser l'électrode en EVA chargé en carbone et atteindre l'interface avant de l'isolant. L'interface arrière de l'électrode est atteinte 0.45 μs plus tard. Ces deux interfaces sont matérialisées par des lignes en pointillées dans les figures. L'analyse des mesures sous tension une fois la mesure hors tension précédente soustraite, montre qu'il n'y a pas d'évolution notable de la chaîne de mesure au cours du temps (voir Figure 4.6). Sous tension, l'électrode avant est la cathode et l'électrode arrière est l'anode. Cette appellation est conservée pour les mesures hors tension pendant le cycle de polarisation.

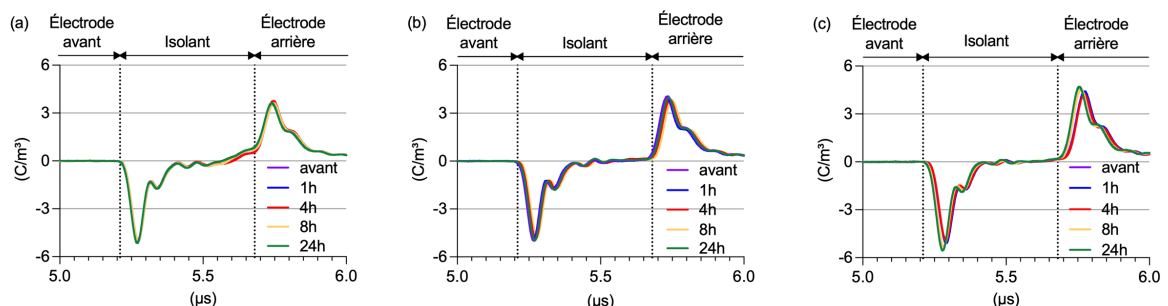


FIGURE 4.6 – Évolution des charges capacitives produites par la tension appliquée au cours du cycle de polarisation pour des échantillons de LDPE à 22 °C : (a) sans électrodes, (b) avec des électrodes en aluminium, et (c) avec des électrodes en or.

La première mesure hors tension pendant le cycle de polarisation pour l'échantillon sans électrode est montrée sur la Figure 4.7a. En une heure, on observe des charges capacitives positives sur les électrodes avant et arrière et des charges négatives dans tous le volume de l'échantillon avec une distribution quasi uniforme. Compte tenu du sens du dipôle d'interface (Figure 3.15), ces charges négatives sont injectées au niveau de la cathode, car la bande de conduction s'est déplacée vers le bas dans l'isolant par rapport à l'électrode (Figure 3.16a). Une fois sous tension, le champ d'interface est alors plus fort que celui appliqué ce qui conduit à un affaiblissement plus important de la barrière que celui prévu par Schottky (Voir équation (3.6)) tel qu'illustré sur la Figure 4.7b. Il s'ensuit une injection facilitée à la cathode et une extraction plus difficile à l'anode, d'où la présence massive de charges négatives au début du cycle de polarisation. Par ailleurs le LDPE présente une mobilité [85] assez importante ce qui explique l'étalement des charges dans tout l'isolant en moins d'une heure.

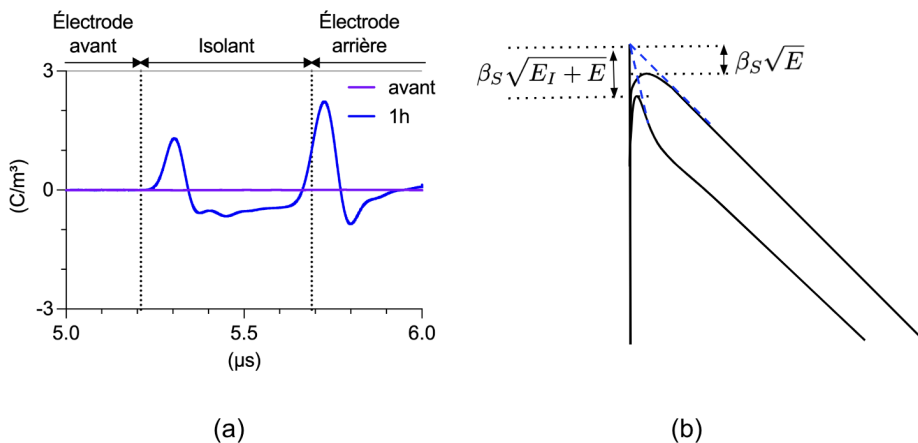


FIGURE 4.7 – Échantillon de LDPE sans électrode sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Affaiblissement de la barrière de potentiel pour les électrons due au dipôles d'interface.

Le pic de charges capacitives semble plus petit à l'interface avant qu'à l'interface arrière. On ne peut pas exclure la présence de charges positives en petite quantité à l'anode montrant le début d'une injection.

L'ensemble des mesures durant le cycle de polarisation est montré sur la Figure 4.8. Au delà d'une heure, la migration des charges négatives produit une augmentation du champ électrique à proximité de l'anode, entraînant l'injection de trous dont on pouvait détecter les prémisses au bout d'une heure. Ces porteurs positifs commencent à pénétrer plus profondément dans l'échantillon mais ne compensent pas l'injection de charges à la cathode. Un équilibre dynamique finit par s'établir ce qui produit deux régions

distinctes dans l'échantillon : (i) une région proche de la cathode avec une charge nette négative et (ii) une région proche de l'anode principalement chargée positivement.

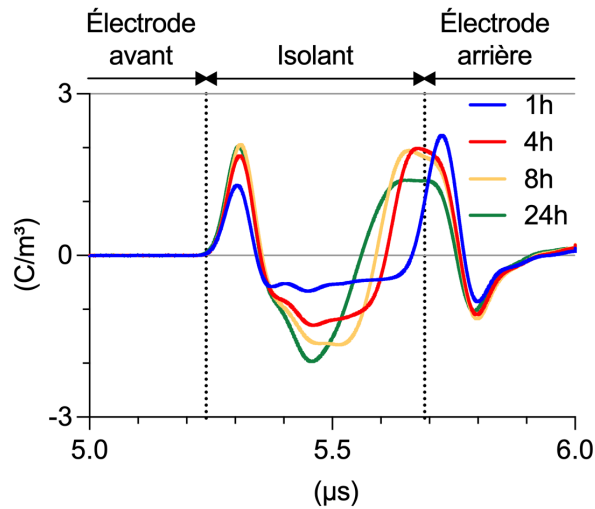


FIGURE 4.8 – Évolution de la distribution de charges au cours du cycle de polarisation pour l'échantillon LDPE sans électrode.

La forte variation de la distribution de charges au centre de l'échantillon pourrait suggérer une zone de recombinaison. On pourrait alors supposer un schéma d'équilibre dynamique composé d'une injection d'électrons à la cathode vers la bande de conduction, les électrons descendent la bande de conduction de proche en proche. Dans le même temps, les trous en excès à l'anode remontent la bande de valence de proche en proche et sont neutralisés au fur et à mesure par les électrons de la bande de conduction. Les électrons dans la bande de valence qui ont descendu la bande à mesure que les trous l'ont remontée sont extraits de l'isolant, soit directement, soit par le biais des états intermédiaires à l'interface, dans les deux cas cela revient à une injection de trous. Cette mécanique est schématisée sur la Figure 4.9.

Les mesures hors tension pendant le cycle de polarisation pour l'échantillon avec des électrodes en aluminium sont montrées sur la Figure 4.10. Au bout d'une heure (voir Figure 4.10a), la distribution des charges met en évidence des charges capacitives positives sur les électrodes avant et arrière, ainsi que des charges négatives presque uniformément réparties dans le volume de l'isolant. Cela est très similaire au cas sans électrode mis à part en amplitude. D'après les dipôles observés sur la Figure 3.15, les bandes se sont décalées vers le bas dans l'isolant comme dans le cas de l'échantillon sans électrode mais avec une moindre mesure ce qui peut expliquer la moindre quantité de charges injectées. Les charges négatives sont injectées à la cathode (interface avant) à cause de l'abaissement de la barrière de potentiel provoqué par le dipôle d'interface

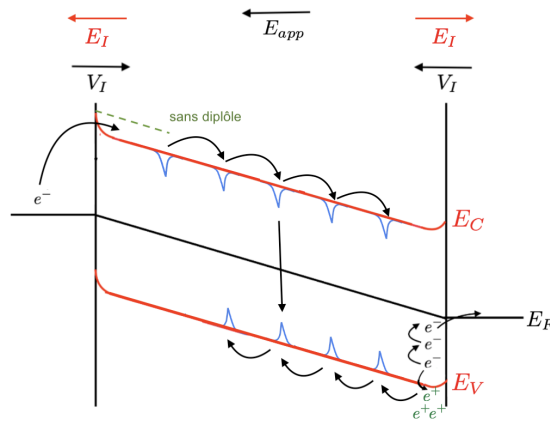


FIGURE 4.9 – Décalage des niveaux d'énergie et déplacement des charges pour le LDPE sans électrode. Le diagramme illustre le comportement des charges dans le matériau à l'équilibre dynamique.

et les charges sont rapidement transportées (en moins de 1 h) dans tout le volume de l'échantillon.

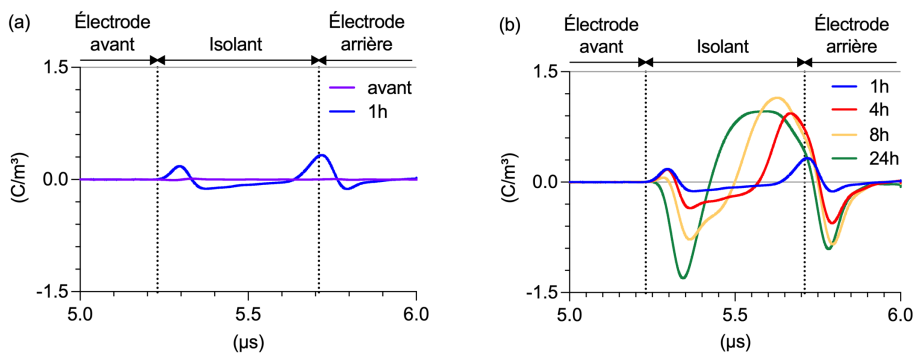


FIGURE 4.10 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE avec électrodes d'aluminium sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

Sur une échelle de temps plus grande (voir Figure 4.10b), l'augmentation du champ électrique à l'anode (interface arrière) due à la migration des charges négatives déclenche une injection de trous qui sont lentement transportés, et pénètrent progressivement plus profondément dans l'échantillon avec le temps. À la fin, deux régions sont clairement identifiées avec des charges négatives près de la cathode et des charges positives du côté de l'anode, les charges positives dominant l'échantillon à la fin de la procédure. Puisque le pic de charges capacitatives disparaît à la cathode à 24h, on peut raisonnablement se poser la question de la pertinence des mesures à l'interface arrière de la Figure 3.15. En effet, on voit nettement que le dipôle à l'interface arrière est plus important que celui à l'interface avant ce qui favorise l'injection de trous par la bande de valence. La

courbure de la bande étant plus forte, l'accumulation de trous est plus importante et donc leur migration vers des niveaux de potentiel plus bas est facilitée. L'équilibre à l'interface se reforme par échange de charges à l'interface, ce qui produit à la fin un équilibre dynamique. Ceci est illustré sur la Figure 4.11.

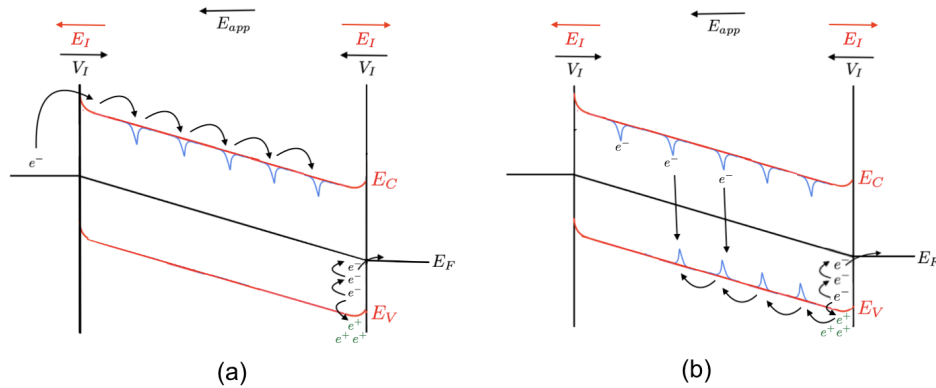


FIGURE 4.11 – Décalage des niveaux d'énergie et déplacements de charges pour le LDPE avec électrodes d'aluminium : (a) au début du cycle, (b) à l'équilibre dynamique.

Enfin, dans le cas d'électrodes en or, la Figure 4.12a montre un pic de charges capacitives quasi nul à l'interface avant bien que la présence de charges négatives soit détectée à proximité. La quasi-absence de charges capacitives positives sur l'électrode avant montre que les charges positives injectées depuis l'anode ont produit une quantité similaire de charges capacitives sur l'électrode avant, mais de polarité opposée. Ceci indique que les charges positives dominent depuis le début, ce qui est compatible avec l'injection de trous attendue en raison du dipôle d'interface qui a décalé la bande de valence de l'isolant vers le haut (voir Figure 4.13). En effet, la barrière de potentiel augmente du côté de la cathode et diminue du côté de l'anode sous tension de par l'abaissement de la barrière (1.30).

Au delà d'une heure, l'injection de trous à l'anode se poursuit et les charges positives sont dominantes dans l'échantillon à la fin du cycle comme montré sur la Figure 4.12b. Cela suggère une injection très minoritaire à la cathode du fait du renforcement de la barrière. On remarque que la progression des charges positives n'est pas continue avec les électrodes d'or puisque ces charges sont en recul à 8 h par rapport à 4 h alors qu'elles progressent avant et après. Ceci peut suggérer une injection par paquet.

Finalement, pour toutes les configurations d'électrode, on peut dire que les dipôles d'interface ont déclenché l'injection ; l'injection d'électrons à la cathode avec une électrode en aluminium ou sans électrodes, et l'injection de trous à l'anode avec une électrode en or. Ces charges injectées ont rapidement migré à l'intérieur de l'échantillon,

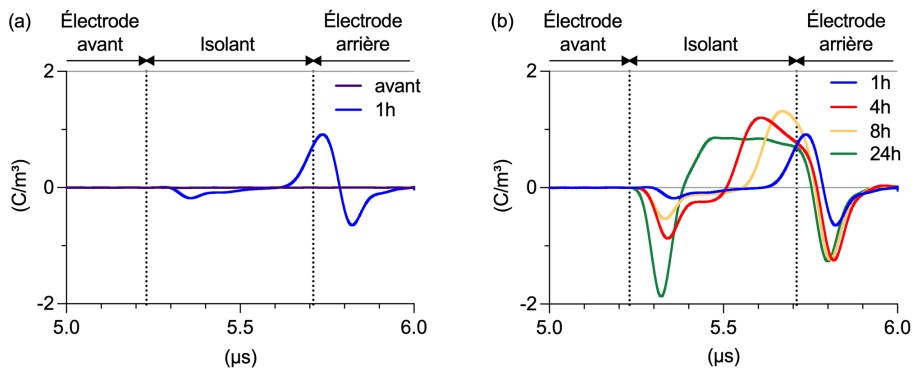


FIGURE 4.12 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE avec électrodes d'or sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison de l'état initial avant et après une heure. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

augmentant le champ électrique à l'autre électrode. En conséquence, cela a déclenché une nouvelle injection de charges non pas due à des dipôles d'interface, mais à des hétérocharges. Cette seconde injection est cependant minoritaire pour le cas des électrodes d'or. On peut ainsi supposer une injection en deux étapes, la première dépendant des dipôles d'interface et la seconde de l'accumulation d'hétérocharges.

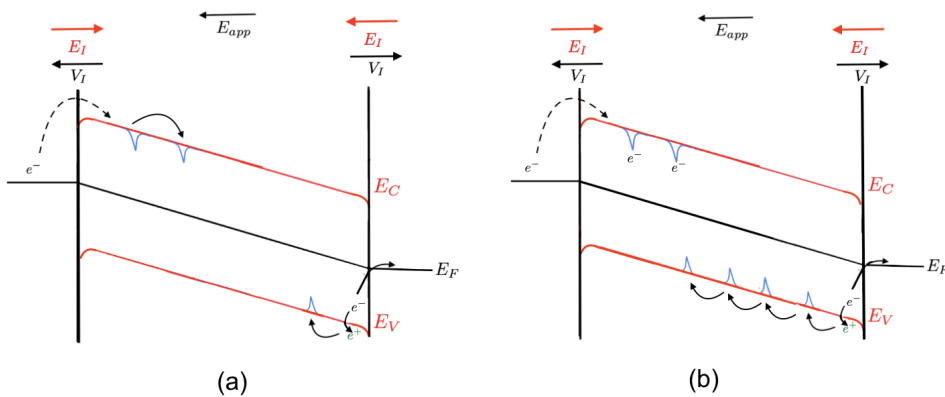


FIGURE 4.13 – Décalage des niveaux d'énergie et déplacement des charges pour le LDPE avec électrodes d'or : (a) au début du cycle, (b) à l'équilibre dynamique.

4.4.2 Analyse des mesures à 50 °C

Le même protocole a été suivi pour une température plus élevée où les phénomènes sont plus rapides. Les trois graphiques sur la Figure 4.14 présentent l'amplitude des

charges capacitives enregistrées pour des échantillons de LDPE sous tension à 50 °C, avec et sans électrodes.

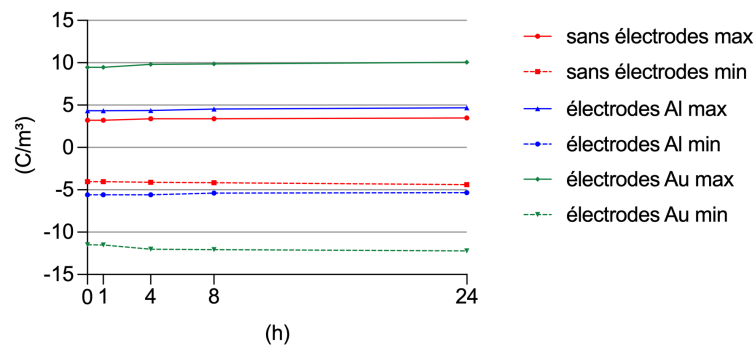


FIGURE 4.14 – Évolution des charges capacitives produit par la tension appliquée au cours du cycle de polarisation pour des échantillons de LDPE à 50 °C : sans électrodes ou avec des électrodes en aluminium ou en or.

La Figure 4.15 montre les profils de densité de charges pour l'échantillon de LDPE sans électrodes. Les différences observées dans les positions des interfaces sont attribuées aux effets thermiques sur la propagation, notamment la dilatation et le ramollissement qui jouent directement sur la vitesse du son. On observe que la mesure enregistrée après 1 h (Figure 4.15a) révèle l'injection d'électrons à la cathode et de trous à l'anode. La Figure 4.15b donne l'évolution de la densité de charges sur 24 h. On retrouve une situation similaire à celle à 22°C avec une dynamique beaucoup plus rapide. Cependant, si la forme des distributions est relativement similaire, la quantité de charges est beaucoup plus faible, de quasiment un facteur 10. Il ne s'agit donc pas d'un état d'équilibre statique des charges mais va plutôt dans le sens d'un état d'équilibre dynamique comme présumé précédemment. Les charges étant plus rapides de l'injection à l'extraction, il y en a moins qui résident dans le volume de l'isolant.

Les signaux pour l'échantillon de LDPE avec électrodes d'aluminium sont présentés sur la Figure 4.16. Après une heure sous tension (Figure 4.16a) on ne voit déjà plus que des charges positives. Elles proviennent d'une injection significative de charges positives à l'anode comme dans le cas à 22°C, mais avec une dynamique plus rapide (Figure 4.16b). La cassure observée entre les côtés anode et cathode qui disparaît au cours du cycle suggère une zone de recombinaison entre charges positives majoritaires et charges négatives minoritaires qui diminue au fur et à mesure du cycle. De même que le cas sans électrode, la densité de charges est moins importante ce qui peut s'expliquer par une moins longue période de piégeage dans l'isolant, la conduction par saut étant favorisée par la température.

Enfin, avec des électrodes d'or, si au bout d'une heure une distribution contenant des

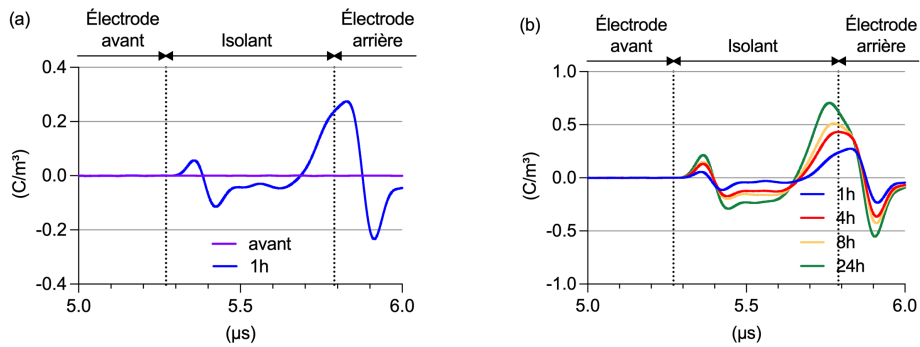


FIGURE 4.15 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE sans électrode sous 40 kV à 50 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

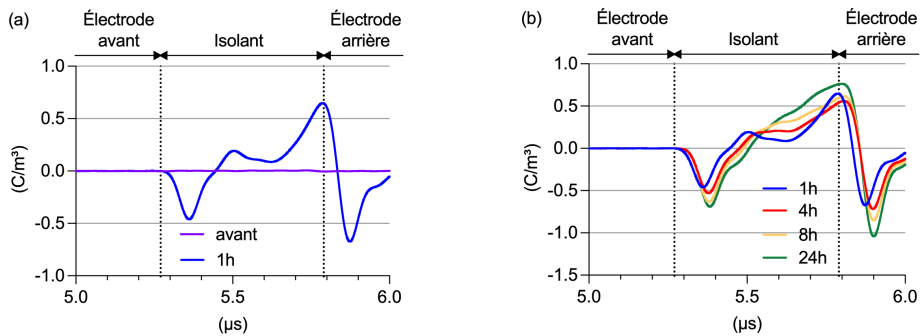


FIGURE 4.16 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE avec électrodes d'aluminium sous 40 kV à 50 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

charges majoritairement positives est obtenue comme à 22°C (Figure 4.17a) un basculement s'opère sur des temps plus long (Figure 4.17b). À 22°C, l'injection d'électrons à la cathode semblait bloquée par l'accroissement de la barrière de potentiel à cause du dipôle d'interface (Figure 4.13). L'activation thermique due à l'augmentation de température semble déclencher une injection par paquets (qui avait été supposée à 22°C) et un équilibre dynamique s'établit. Ici aussi la quantité de charges diminue avec l'augmentation de la température à cause de l'augmentation de la mobilité des charges.

Finalement pour tous les échantillons de LDPE, la quantité de charges stockée dans l'isolant à 50 °C est considérablement plus faible qu'à 22 °C. Si l'injection de charges est facilitée par l'activation thermique, leur déplacement est également plus rapide [86] ce qui conduit à un équilibre dynamique avec une quantité de charge moindre.

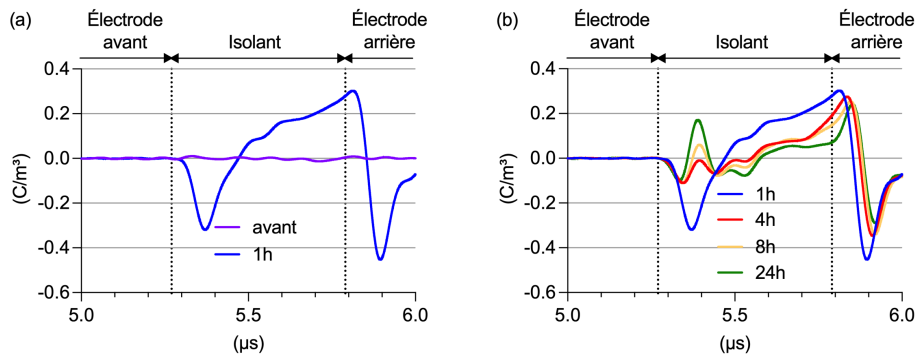


FIGURE 4.17 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE avec électrodes d'or sous 40 kV à 50 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

4.5 Résultats pour le HDPE

Le protocole de la Figure 4.4 est également utilisé pour le HDPE.

4.5.1 Analyse des mesures à 22 °C

La Figure 4.18 montre que l'étalonnage ne varie pas au cours du temps. Le temps de transit dans le HDPE est plus court que dans le LDPE du fait d'une vitesse du son plus rapide. Ainsi l'interface arrière arrive plus tôt.

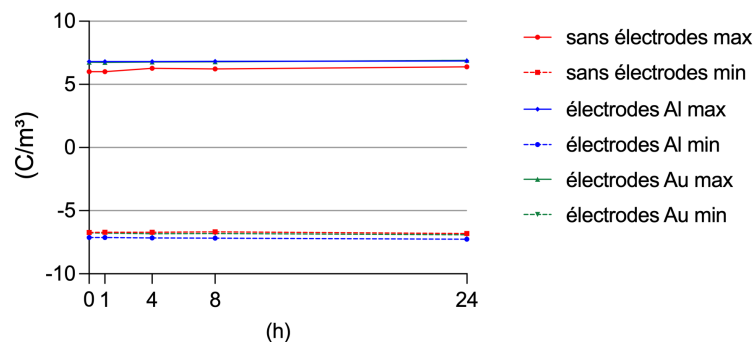


FIGURE 4.18 – Évolution des charges capacitives produit par la tension appliquée au cours du cycle de polarisation pour des échantillons de HDPE à 22 °C : sans électrodes ou avec des électrodes en aluminium ou en or.

Pour l'échantillon sans électrode, le comportement des charges est totalement différent de celui du LDPE. En effet, la Figure 4.19a montre un fort pic bipolaire à l'interface avant. L'amplitude du signal augmente progressivement avec le temps, ce qui signifie que plus de charges sont injectées. En revanche, le profil du signal qui est normalisé sur

la Figure 4.19b ne change pas, ce qui signifie que les charges ont atteint leur position relativement rapidement une fois la tension appliquée, mais n'ont pas été transportées en profondeur dans l'isolant.

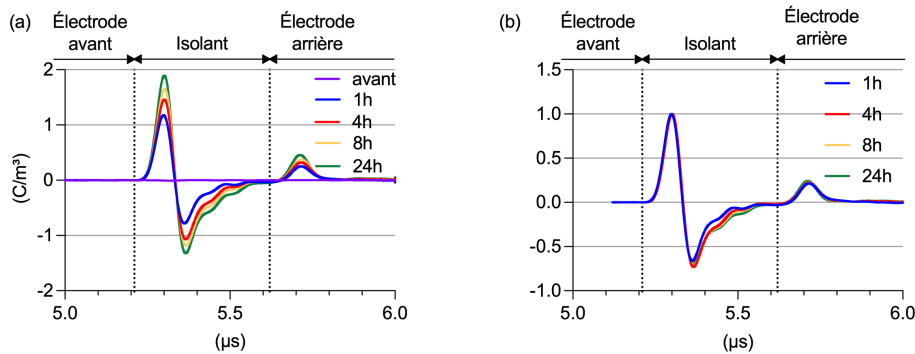


FIGURE 4.19 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de HDPE sans électrode sous 40 kV à 22 °C. (a) Évolution des charges sur 24 heures. (b) signaux normalisés.

La faible conductivité du HDPE [87, 88, 89] fait que les charges restent piégées à proximité de l'interface sans remplir tous les pièges et progresser davantage dans l'échantillon. À l'interface arrière, le signal présente une forme de pic parfaitement unipolaire. Aucune charge n'est injectée, la présence du pic étant uniquement due aux charges capacitives en raison des charges négatives dans le volume de l'isolant. Une telle situation suggère soit que le niveau de Fermi de l'électrode en polymère chargé en carbone est plus proche de la bande de conduction de l'isolant que de la bande de valence de l'isolant, soit que des états d'interfaces due aux particules de carbone facilitent l'entrée progressive des électrons. Le dipôle d'interface était négligeable (voir la Figure 3.18) ce qui ne déforme pas les bandes d'énergie. On a donc une situation telle que celle schématisée sur la Figure 4.20.

Avec des électrodes en aluminium, un signal similaire est observé, comme le montre la Figure 4.21a. Ce signal est dû à l'injection de charges à la cathode qui atteignent rapidement leur position à l'intérieur de l'échantillon sans se diffuser profondément. En effet, bien que l'amplitude du signal augmente progressivement avec le temps, indiquant que plus de charges sont injectées, la forme de la distribution évolue peu. À l'interface arrière, le signal ne présente qu'un pic unipolaire correspondant aux charges capacitives sur l'électrode dues aux charges négatives dans l'isolant. Aucune charge ne semble injectée à l'anode. Compte tenu du dipôle d'interface de cet échantillon (Figure 3.18), la bande de conduction devrait baisser pour aboutir à la situation de la Figure 4.21b et donc produire une injection plus soutenue que dans la situation sans

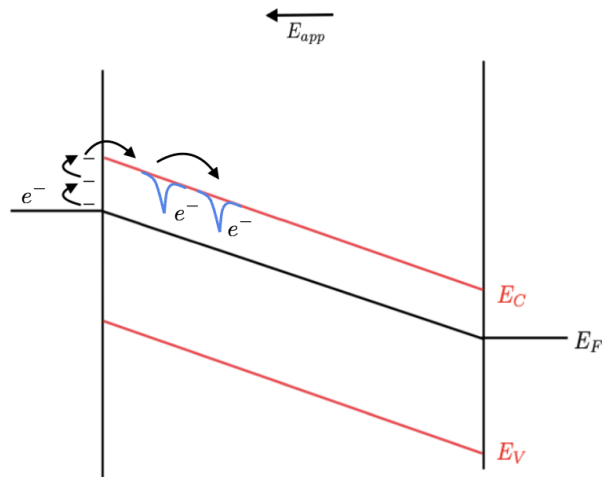


FIGURE 4.20 – Décalage des niveaux d'énergie et déplacement des charges pour le HDPE sans électrode. Le diagramme illustre le comportement des charges dans le matériau, sous l'effet d'un champ électrique appliqué E_{app} .

électrode. On constate cependant le contraire compte tenu de la quantité de charges détectée. Cela suggère que les niveaux d'interface dus aux particules de carbone jouent un rôle et que l'aluminium ne permet plus l'utilisation de ces états.

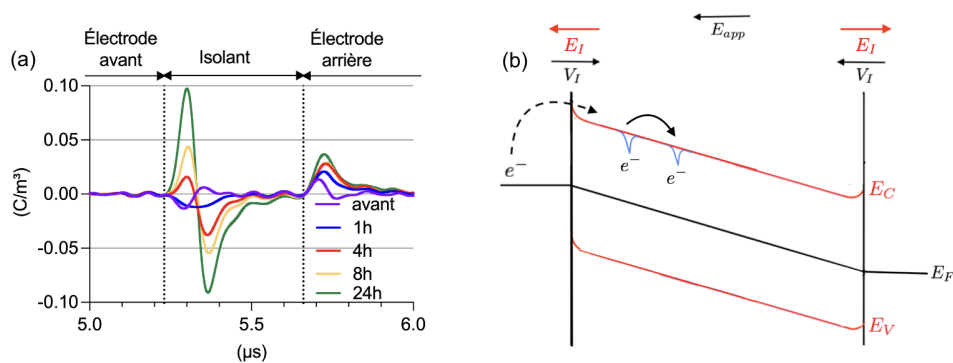


FIGURE 4.21 – (a) Évolution sur 24 h des signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de HDPE avec électrode d'aluminium sous 40 kV à 22 °C. (b) Le décalage des niveaux d'énergie et les déplacements des charges pour cet échantillon.

Pour des électrodes en or (voir la Figure 4.22a), les charges sont clairement injectées aux deux interfaces de l'échantillon et piégées à proximité de l'interface sans migration significative à l'intérieur de l'échantillon puisque les courbes sont quasi-homothétiques. Le dipôle d'interface augmente le niveau des bandes dans l'isolant ce qui réduit l'injection à la cathode mais l'augmente à l'anode. On constate effectivement une moins grande injection à la cathode que dans les deux cas précédents et une injection à l'anode

alors qu'elle était invisible dans les autres cas. Ici également, le temps semble augmenter la quantité mais pas la migration. Les électrons sont injectés depuis la cathode et restent à proximité. Simultanément, les électrons de la bande de valence quittent le matériau par l'anode compte tenu de l'abaissement Schottky de la barrière (1.30), ce qui est équivalent à une injection de trous.

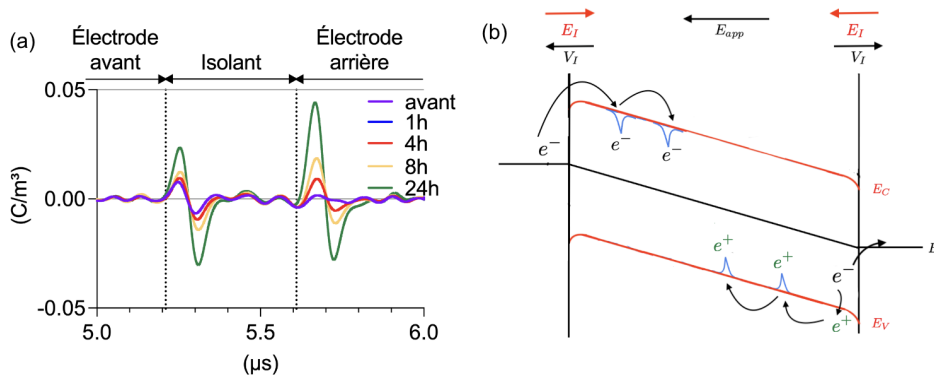


FIGURE 4.22 – (a) Évolution sur 24 h des signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de HDPE avec électrode d'or sous 40 kV à 22 °C. (b) Décalage des niveaux d'énergie et déplacement des charges pour cet échantillon.

4.5.2 Analyse des mesures à 50 °C

L'augmentation de la température permet d'ajouter de l'énergie aux charges qui peuvent par ce biais passer des barrières de potentiel plus élevées. La Figure 4.23 montre que l'étalonnage n'évolue pas significativement au cours du cycle de polarisation.

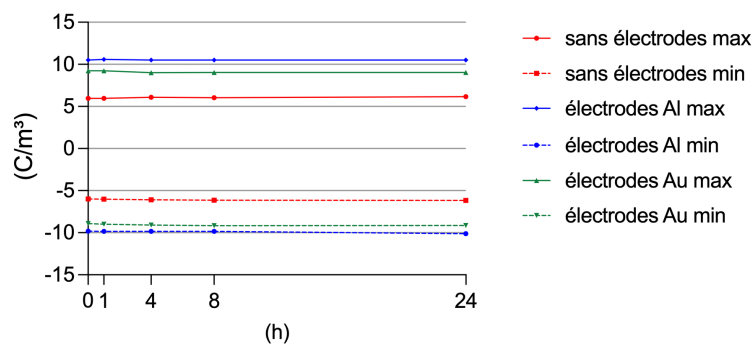


FIGURE 4.23 – Évolution des charges capacitives produit par la tension appliquée au cours du cycle de polarisation pour des échantillons de HDPE à 50 °C : sans électrodes ou avec des électrodes en aluminium ou en or.

La Figure 4.24 donne l'évolution de la distribution de charges dans les échantillons de HDPE pour les différents types d'électrodes. Dans chacun des cas, on observe un

comportement relativement similaire à la cathode sur la première heure que celui à 22 °C. En revanche, au delà d'une heure, la migration se fait plus avant dans le matériau. Ainsi l'injection par effet de champ commence à l'anode au delà d'une heure et les charges positives sont lentement transportées dans l'isolant contrairement aux charges négatives. Avec l'aluminium, l'injection commence plus tôt mais les charges ne sont pas transportées plus vite.

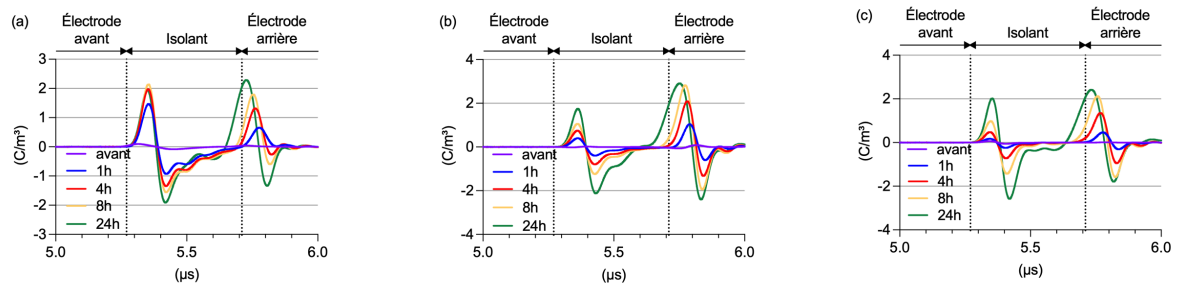


FIGURE 4.24 – Évolution des signaux hors tension pendant le cycle de polarisation des différents échantillons de HDPE sous 40 kV à 50 °C. (a) sans électrodes, (b) avec des électrodes en aluminium, et (c) avec des électrodes en or.

Contrairement au LDPE où l'augmentation de température résultait en une diminution de la quantité de charges piégées dans l'isolant du fait de l'augmentation de la conductivité, et donc établissant un équilibre dynamique plus bas, ici la quantité de charges a beaucoup augmenté avec la température. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'on avait un équilibre statique avec le HDPE à 22°C. La température augmente l'injection de charges, mais l'augmentation de la conductivité n'est pas suffisante pour évacuer les charges assez rapidement. Il s'ensuit une augmentation de la quantité de charges à l'intérieur de l'isolant.

4.6 Résumé

Ce chapitre a exploré les effets des dipôles d'interface sur les mécanismes d'injection des charges dans le polyéthylène basse densité (LDPE) et haute densité (HDPE) sous haute tension. Le départ de l'injection des charges est totalement compatible avec le dipôle d'interface. Au delà en revanche, les effets de champ dus aux accumulations de charges dominent la dynamique. À 22°C un équilibre dynamique s'établit avec le LDPE alors qu'il semble plutôt statique avec le HDPE. À 50°C, l'augmentation de la mobilité des charges réduit fortement la quantité de charge dans le LDPE et un équilibre dynamique se met en place avec le HDPE.

Chapitre 5

Effet d'un traitement de surface par fluoruration

Le chapitre précédent a montré l'influence du dipôle d'interface dans l'injection de charges. Le dipôle d'interface étant très dépendant de la nature de l'interface, un traitement de surface avant dépôt d'électrode devrait avoir une influence visible. Ainsi, plusieurs échantillons de LDPE sont comparés : sans traitement de surface, avec un traitement de surface par fluoruration de courte durée et un autre de plus longue durée.

5.1 Échantillons

Les échantillons ont été réalisés par Zhang Yewen à l'Université de Tongji (Shanghai, Chine) à partir de résine LDPE BASF. Si les échantillons sont issus de la même résine, ils n'ont cependant pas été issus de la même feuille et donc du même pressage. Il peuvent donc présenter des différences, au moins dans leur épaisseur. La tension appliquée est donc ajustée entre les échantillons pour conserver un champ électrique de 40 kV/mm. Au total, dix échantillons de LDPE sont disponibles, répartis en 3 groupes distincts en fonction de leur préparation et traitement spécifique.

Le premier groupe d'échantillons est sans fluoration. Un échantillon ne possède pas d'électrode et deux échantillons ont soit des électrodes d'aluminium ou d'or déposées sous vide sur chacune des faces.

Le second groupe est constitué d'échantillons traités par fluoration de courte durée (type 1). Un échantillon est sans électrode et les deux autres sont avec des électrodes d'aluminium ou d'or déposées.

Enfin le troisième groupe comprend des échantillons traités par fluoration de plus longue durée (type 2). De même que pour le type 1, un échantillon est sans électrode et deux échantillons sont avec des électrodes d'aluminium ou d'or déposées sous vide. Notez que les détails relatifs aux échantillons traités par fluoration sont confidentiels et n'ont pas été transmis.

5.2 Protocole de mesure

Les Figures 5.1 et 5.2 illustrent le protocole de mesure utilisé pour l'expérimentation. Avant d'appliquer la haute tension, trois mesures initiales sont prises en basse tension avec des valeurs de tension de [-30 V, 0 V, +30 V]. Cette phase préliminaire permet de caractériser les dipôles d'interface avant toute injection de charges. Seules ces mesures à basse tension sont effectuées avant amplificateur, toutes les autres sont effectuées avec un amplificateur pour éviter les distorsions de saturation. Après ces mesures préliminaires, le même protocole de 24 h est utilisé pour le cycle de polarisation. Toutes les mesures ont été réalisées à 22°C.

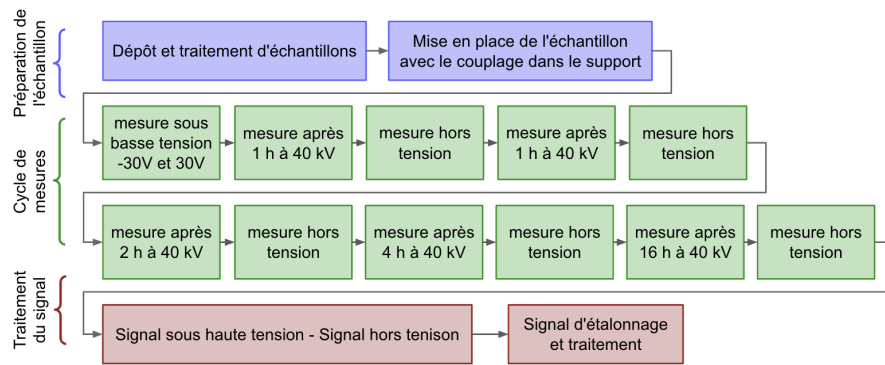


FIGURE 5.1 – Protocole de mesure avec les échantillons fluorés de LDPE. Une séquence de mesures à basse tension est ajoutée pour l'étalonnage des dipôles d'interface.

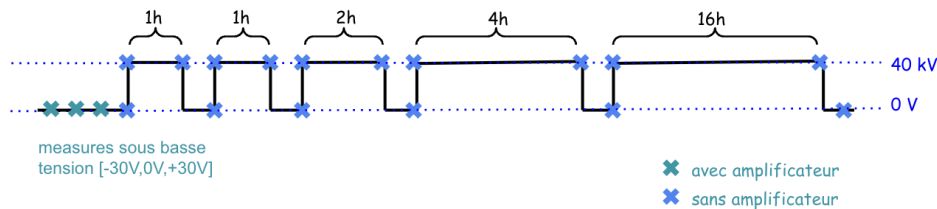


FIGURE 5.2 – Protocole de mesure. Seules les mesure pour les dipôles d'interface ont été faite avec amplificateur.

5.3 Analyse des résultats

5.3.1 LDPE non fluorés

La Figure 5.3 montre que l'étalonnage n'a pas significativement évolué lors du cycle de polarisation pour les échantillons fluorés. Les limites des interfaces sont clairement détectées.

La Figure 5.4 présente les signaux combinés et calibrés pour le dipôle d'interface des échantillons de LDPE) non fluorés. La polarité du potentiel de contact à la première interface est indiquée par des flèches. Les tensions d'interface estimées à partir de la double intégration dans le temps selon (2.11) sont de +5.8 V pour l'échantillon sans électrode, +2.77 V et -1.91 V pour les échantillons avec des électrodes en aluminium et en or respectivement. On remarque une orientation similaire aux échantillons commerciaux (Voir Figure 3.15) malgré la chaîne de mesure sous haute tension plus bruyante. Sans électrode ou avec des électrodes d'aluminium, le dipôle d'interface tend à abaisser les bandes d'énergie dans l'isolant alors que l'or tend à les élever au contraire.

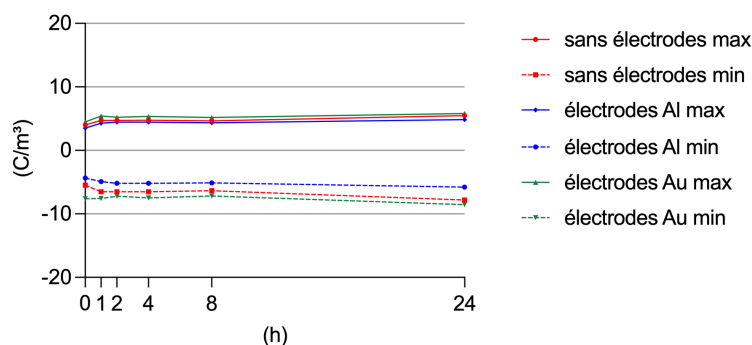


FIGURE 5.3 – Évolution des charges capacitives produit par la tension appliquée au cours du cycle de polarisation pour des échantillons de LDPE non fluorés : sans électrodes ou avec des électrodes en aluminium ou en or.

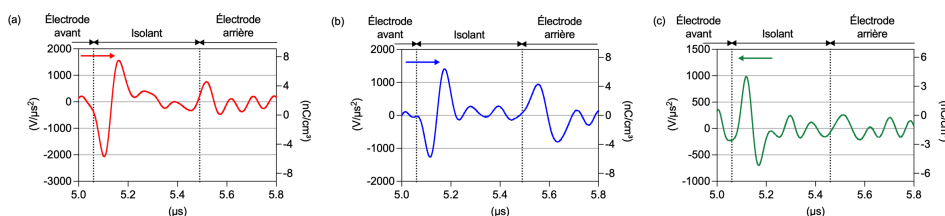


FIGURE 5.4 – Signaux combinés et calibrés pour le dipôle d'interface des échantillons de LDPE non fluorés : (a) sans électrodes, (b) avec des électrodes en aluminium, (c) avec des électrodes en or. La polarité du potentiel de contact à la première interface est indiquée par une flèche.

Lorsque l'échantillon sans électrode est mis sous tension (Figure 5.5), on remarque une injection de charges à la cathode et à l'anode mais également des oscillations au cœur de l'échantillon. Contrairement à la résine commerciale de Goodfellow, les charges négatives ne se déploient pas rapidement dans l'échantillon. Les charges positives progressent avec le temps jusqu'à inverser les charges capacitives à la cathode au bout de 24 h. Les nombreuses oscillations dans le signal d'amplitude très supérieure au niveau de bruit suggèrent une distribution par paquets.

Le sens du dipôle d'interface prévoyait plutôt une injection à la cathode. Il est possible que le contact direct avec l'huile silicone et l'électrode en polymère chargé en carbone présente de nombreux états d'interface, voir de petites zones non percolées avec l'électrode, qui se charges facilement sous tension et qui peuvent migrer relativement facilement dans l'isolant du fait de la divergence de champ produit par ces agrégats. Le chargement de tels agrégats a déjà été observé dans du papier carbone imprégné [90].

Avec des électrodes en aluminium (Figure 5.6), les mesures sont plus lisses, peut-être à cause d'une *étanchéité* accrue au niveau des interfaces ou d'une définition plus précise de l'interface du polymère. Il a déjà été constaté une diffusion relativement facile des

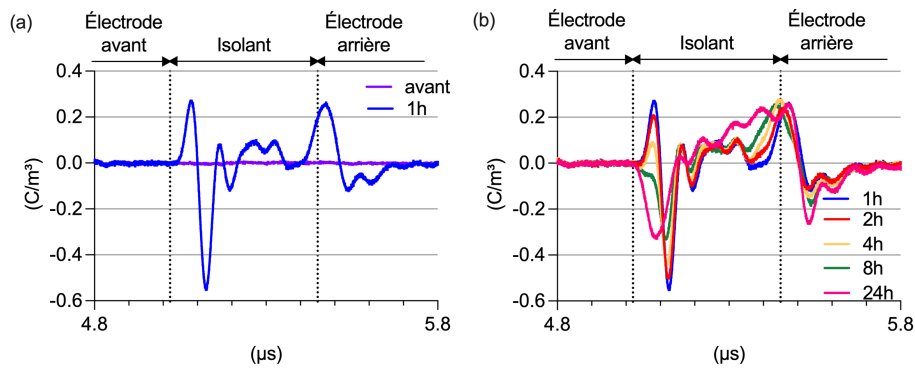


FIGURE 5.5 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE non fluoré sans électrodes sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

impuretés à partir de ces interfaces avec ces résines [91, 92, 93].

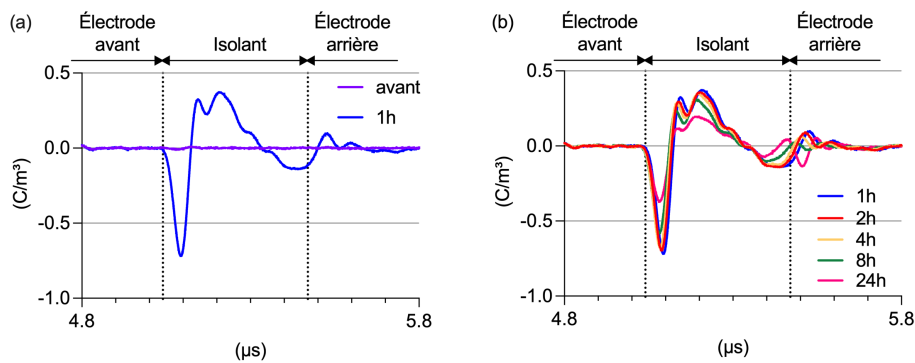


FIGURE 5.6 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE non fluoré avec des électrodes en aluminium sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

Les charges positives et négatives semblent s'injecter plus rapidement que dans le cas de LDPE commercial de Goodfellow, avec une accumulation d'hétérocharges à chaque interface, les charges positives étant majoritaires dans le matériaux. Au cours du temps, le champ d'interface diminue à la cathode sans doute à cause de l'injection de charges négatives qui viennent compenser l'accumulation de charges positives. À l'anode, la zone se décale et fait apparaître une injection de charges positives avec une inversion des charges capacitatives. Ici, il ne semble pas que les dipôles d'interface aient joué un grand rôle, ou alors sur des échelles de temps plus courtes.

Avec des électrodes en or (Figure 5.7), on retrouve à une heure une situation similaire à celle de l'aluminium bien qu'elle semble plus avancée en termes d'injection. Au delà d'une heure, l'injection à la cathode est plus rapide et les ondulations indiquent des

injections par paquets à la cathode et plus continues à l'anode. Les charges positives dominent l'échantillon.

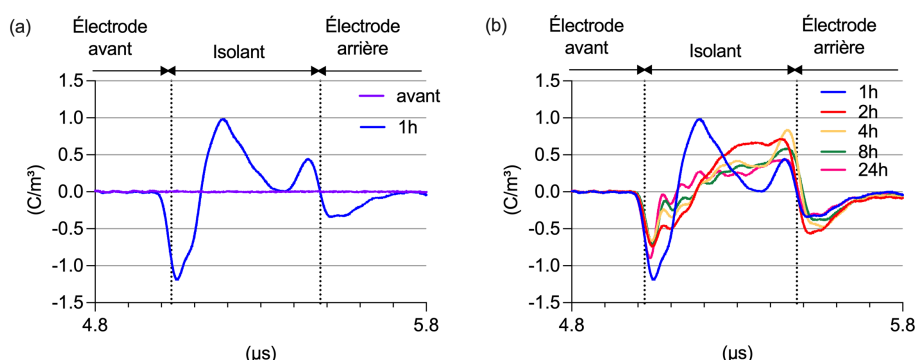


FIGURE 5.7 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE non fluoré avec des électrodes en or sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

5.3.2 LDPE avec courte fluoration

Par rapport aux échantillon non fluorés, les échantillon LDPE de type 1 ont subi une fluoration de courte durée, les caractéristiques de la fluoration n'ayant pas été communiquées. La Figure 5.8 montre qu'il n'y a pas d'évolution notable de l'étalonnage au cours du cycle.

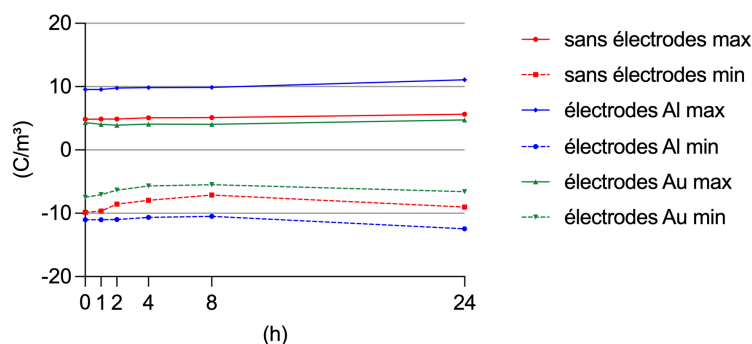


FIGURE 5.8 – Évolution des charges capacitives produit par la tension appliquée au cours du cycle de polarisation pour des échantillon de LDPE fluorés de type 1 : sans électrodes ou avec des électrodes en aluminium ou en or.

La Figure 5.9 présente les signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des différents échantillon de LDPE fluorés de type 1. Les tensions d'interface estimées à partir de la double intégration dans le temps selon (2.11) sont de -2.86 V, $+0.46$ V et -1.62 V pour les échantillon sans électrodes, avec électrodes en aluminium et avec

électrode en or respectivement. En comparaison avec les échantillons sans fluoration sur la Figure 5.4, on observe que la fluoration de type 1 du LDPE modifie de manière significative la réponse dipolaire du matériau. En ce qui concerne l'échantillon sans électrode, le dipôle diminue légèrement en amplitude et change de direction en s'orientant de l'isolant vers l'électrode. Cela devrait limiter l'injection d'électrons. Le dipôle d'interface de l'échantillon avec des électrodes en aluminium ne change pas d'orientation mais son amplitude est divisée par 4. Quant à l'échantillon avec des électrodes en or, le dipôle d'interface reste stable.

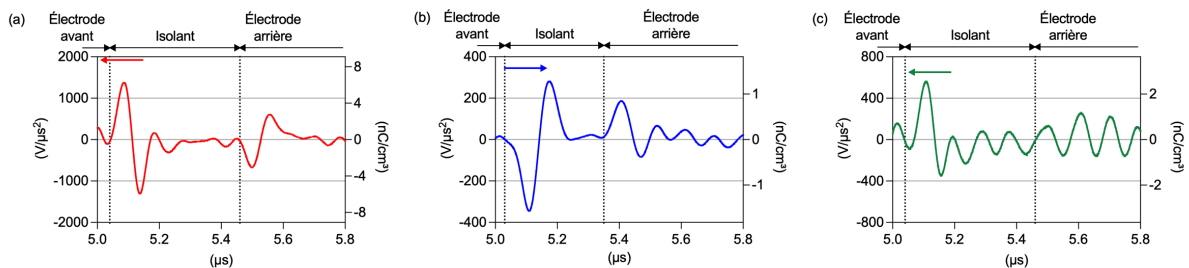


FIGURE 5.9 – Signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des échantillons de LDPE fluorés de type 1, (a) sans électrodes, (b) avec des électrodes en aluminium, et (c) avec des électrodes en or. La polarité du potentiel de contact à la première interface est indiquée par une flèche.

Lorsque l'échantillon sans électrode est mis sous tension (voir Figure 5.10), on voit une majorité de charges positives à la cathode et quelques charges négatives à l'anode. La situation est totalement différente de celle sans fluoration sans électrode mais relativement similaire à celle sans fluoration avec électrode. Ces résultats vont donc dans le sens d'une barrière d'interface évitant l'injection et la diffusion d'impuretés dans le matériau [93, 92]. Ces résultats sont aussi cohérents avec une augmentation de la barrière d'injection à la cathode et une diminution de celle-ci à l'anode tel que le prévoit les dipôles d'interface puisque les bandes sont décalées vers le haut dans l'isolant. Au fil du temps, l'injection à l'anode se poursuit.

La Figure 5.11 présente les signaux de l'échantillon de LDPE fluorisé de type 1 avec des électrodes en aluminium. Une situation quasi-similaire à celle sans fluoration est visible en une heure avec une accumulation de charges positives à la cathode et quelques charges négatives à l'anode. La quantité totale de charges est cependant beaucoup plus élevée. Cette distribution évolue peu avec le temps bien que les oscillations au cœur de l'échantillon suggèrent des injections épisodiques par paquets. Les dipôles d'interface étant d'amplitude plus faible que ceux sans fluoration, l'injection de trous à l'anode est moins impactée ce qui peut expliquer la présence de trous en plus grande quantité.

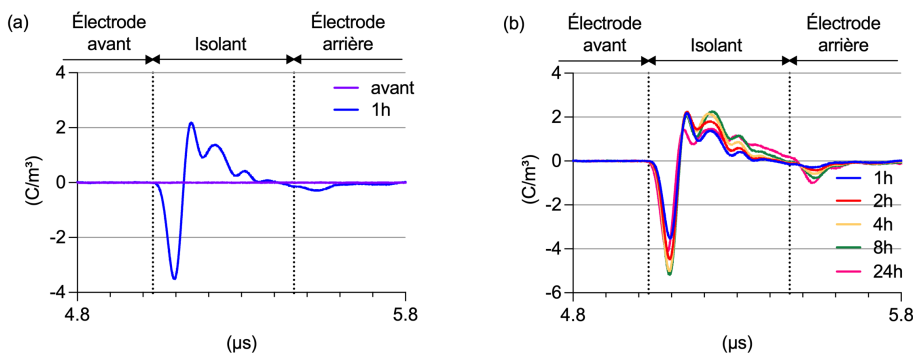


FIGURE 5.10 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE fluoré de type 1 sans électrodes sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison de l'état initial avant et après une heure. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

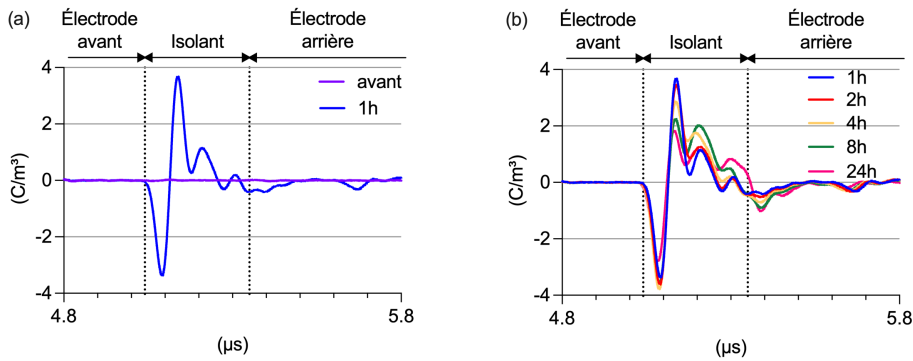


FIGURE 5.11 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE fluorisé de type 1 avec des électrodes en aluminium sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison de l'état initial avant et après une heure. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

Enfin avec des électrodes d'or (Figure 5.12), la situation est assez différente de celle sans fluoration. En effet la situation semble plus rapide puisque les oscillations de la distribution de charges indiquant des paquets est présente dès une heure et avec moins d'injection de charges négatives puisque la distribution est principalement positive. L'injection d'électrons à la cathode est donc défavorisées par rapport à l'injection de trous à l'anode bien que les bandes ne soient pas beaucoup par rapport au cas sans fluoration. La légère diminution du dipôle d'interface permet peut-être cependant l'injection d'électron par paquets.

5.3.3 LDPE avec longue fluoration

La fluoration de type 2 a été faite selon les mêmes paramètres que la fluoration de type 1, la seule différence étant une durée de fluoration plus longue sans autre précision

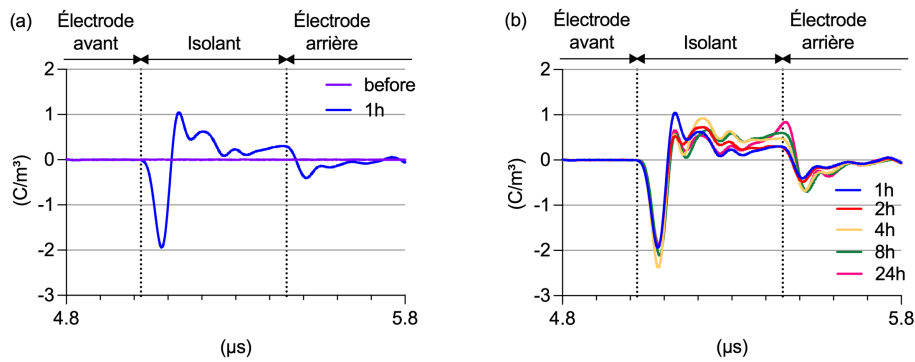


FIGURE 5.12 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE fluorisé de type 1 avec des électrodes en or sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison de l'état initial avant et après une heure. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

fournie. Les mesures d'étalonnage des échantillons fluorés de type 2 sont présentés sur la Figure 5.13. Aucune variation notable n'est constaté au cours du cycle de polarisation.

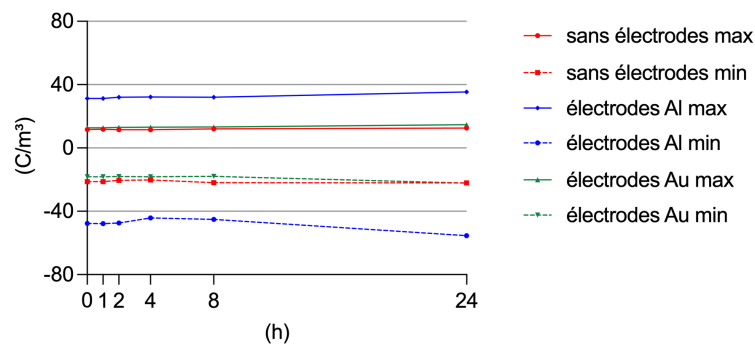


FIGURE 5.13 – Évolution des charges capacitives produit par la tension appliquée au cours du cycle de polarisation pour des échantillons de LDPE fluorés de type 2 : sans électrodes ou avec des électrodes en aluminium ou en or.

Les dipôles observés en début de cycle sont montré sur la Figure 5.14. On remarque que l'augmentation de la durée de fluoration a légèrement diminué le dipôle de l'échantillon sans électrode qui reste orienté de l'isolant vers l'électrode, fortement augmenté le dipôle de l'échantillon avec des électrode en aluminium toujours avec une orientation de l'électrode vers l'isolant et quasiment annulé le dipôle de l'échantillon avec des électrode en or. Les tensions d'interface estimées à partir de la double intégration dans le temps selon (2.11) sont de -1.85 V, $+5.51$ V pour l'échantillon sans électrode et celui avec des électrodes en aluminium respectivement. La tension d'interface pour l'échantillon avec des électrodes en or est difficilement quantifiable. Ainsi, Il ne devrait pas y avoir de changement notable du comportement de l'échantillon sans électrode, y avoir une injection plus importante d'électrons à la cathode et de trous à l'anode pour

l'échantillon avec électrodes d'aluminium et dans une moindre mesure pour celui avec électrode d'or.

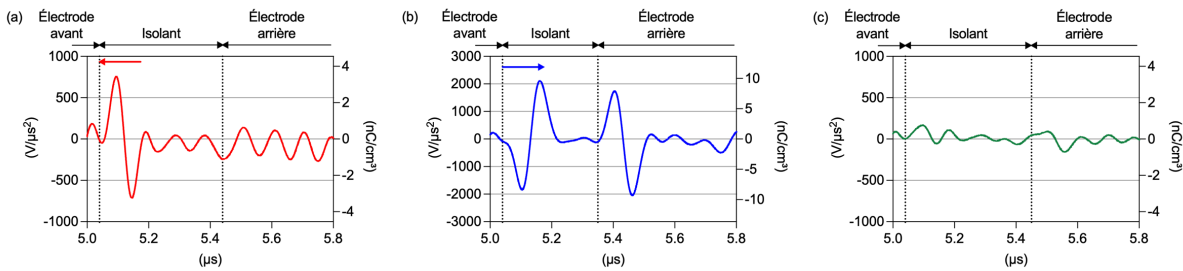


FIGURE 5.14 – Signaux combinés et calibrés pour les dipôles d'interface des échantillons de LDPE fluorés de type 2 : (a) sans électrodes, (b) avec des électrodes en aluminium, et (c) avec des électrodes en or. Les échantillons sont avec des électrodes en aluminium ou en or ou sans électrode. La polarité du potentiel de contact à la première interface est indiquée par une flèche.

Pour l'échantillon sans électrode, la Figure 5.15 montre effectivement un comportement similaire à celui de l'échantillon avec une fluoration de plus courte durée, avec cependant une plus grande quantité de charges. Les oscillations au cœur de l'échantillon suggèrent des injections de charges par paquets plus importants à la cathode ce qui est compatible avec la légère baisse du dipôle d'interface.

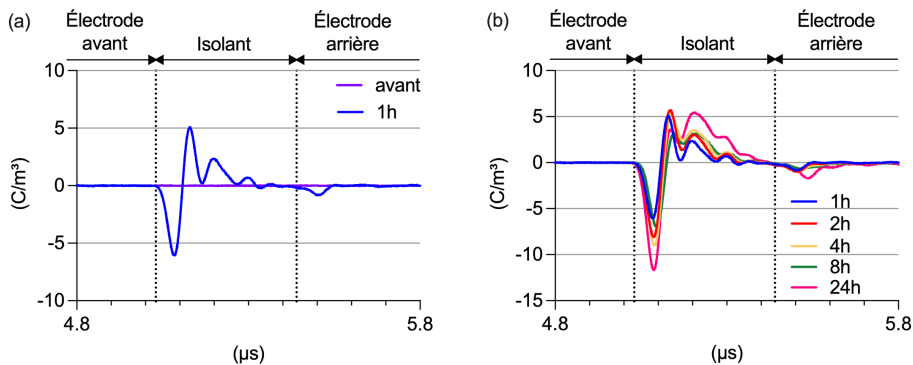


FIGURE 5.15 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE fluorisé de type 2 sans électrodes sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

Pour l'échantillon de LDPE fluorisé de type 2 avec des électrodes en aluminium (Figure 5.16), l'augmentation du dipôle s'accompagne d'une plus grande amplitude de charge. L'augmentation de charges positives dans l'échantillon ne stagne pas sur le cycle de 24 h. Comme on ne remarque pas d'injection de charges négatives significativement plus grande en proportion alors que le dipôle d'interface abaisse les bandes d'énergie,

on peut supposer que l'injection d'électrons à la cathode est plus difficile en raison de la profondeur du niveau d'interface.

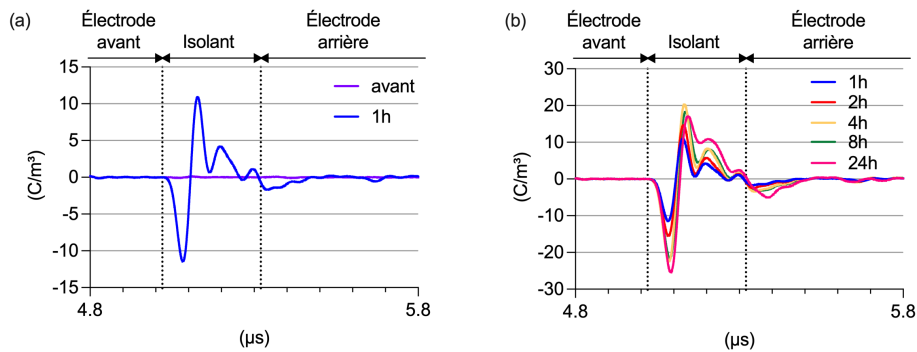


FIGURE 5.16 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE fluorisé de type 2 avec électrodes en aluminium sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

Avec des électrodes en or, les mesures pendant le cycle de polarisation ressemblent à celles avec électrode d'aluminium ou sans électrode bien qu'il y ait légèrement moins d'évolution (Figure 5.17). Les charges positives sont majoritaires. Le dipôle d'interface quasi-inexistant par rapport aux cas sans fluorisation ou avec fluorisation de courte durée rapproche la situation de celle de l'aluminium dont le dipôle d'interface est dirigé dans le sens opposé. C'est peut-être pour cela qu'on retrouve une distribution similaire.

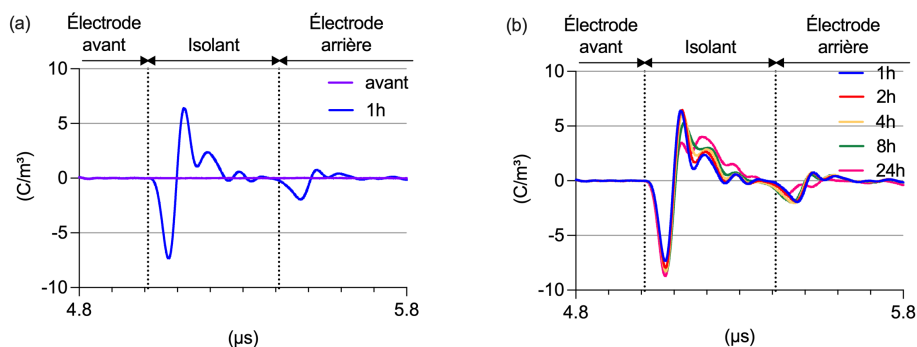


FIGURE 5.17 – Signaux hors tension pendant le cycle de polarisation de l'échantillon de LDPE fluorisé de type 2 avec électrodes en or sous 40 kV à 22 °C. (a) Comparaison avant et après une heure sous tension. (b) Évolution des charges sur 24 heures.

5.4 Mesures en temps réel

De nombreux phénomènes semblent se produire sur une échelle de temps beaucoup plus courte qu'initialement supposée à 22°C. Un échantillon de LDPE non fluoré sans électrodes est donc testé avec une cadence de 100 mesures par seconde sur une durée d'une heure sous 40 kV à 22 °C. Ces mesures ont été réalisées en utilisant le mode d'acquisition *Fast Frame* de l'oscilloscope. La fréquence d'échantillonnage est de 250 MS/s et chaque acquisition comprend 1064 points. Ainsi l'oscilloscope peut enregistrer 5 minutes en continu. Compte tenu du temps de transfert des données après chaque acquisition, il faut ainsi 9 acquisitions *Fast Frame* successives pour couvrir 1 h. Le protocole expérimental est détaillé sur la Figure 5.18. L'acquisition *Fast Frame* est lancée avant l'application de la haute tension pour capturer l'état initial de l'échantillon. Après 10 secondes, la haute tension est appliquée, atteignant 40 kV avec une rampe de 12 kV/s. Toutes les 5 minutes, les mesures sont sauvegardées sur un disque et une nouvelle acquisition *Fast Frame* est lancée jusqu'à atteindre la durée d'une heure, au bout de laquelle la haute tension est coupée pour revenir à 0 kV. Pour éviter la saturation du signal, les mesures sont effectuées avec un amplificateur de 40 dB d'Analog Module.

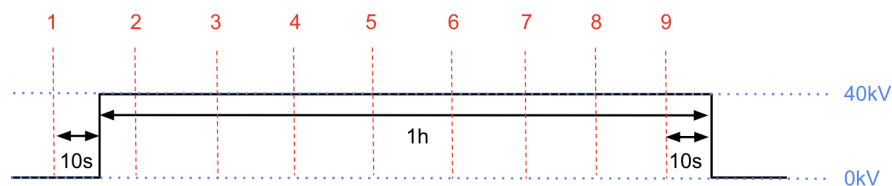


FIGURE 5.18 – Protocole d'acquisition par *Fast Frame* pour le suivi des charges dans un échantillon de LDPE non fluoré sous tension.

Le dipôle observé pour l'échantillon de LDPE non fluorés sans électrodes est montré sur la Figure 5.19. Le tension d'interface estimée à partir de la double intégration dans le temps selon (2.11) est de +1.16 V pour l'échantillon sans électrodes. On note un dipôle d'interface plus faible pour cet échantillon que celui présenté Figure 5.4a, bien qu'il soit dans le même sens. On s'attend donc à une injection de charges à la cathode puisque le dipôle d'interface abaisse les bandes d'énergie dans l'isolant ce qui augmente la réduction de la barrière Schottky.

La première acquisition *Fast Frame* est montrée sur la Figure 5.20. Chaque mesure est affichée verticalement, c'est-à-dire que la pression entre dans l'échantillon par le haut et

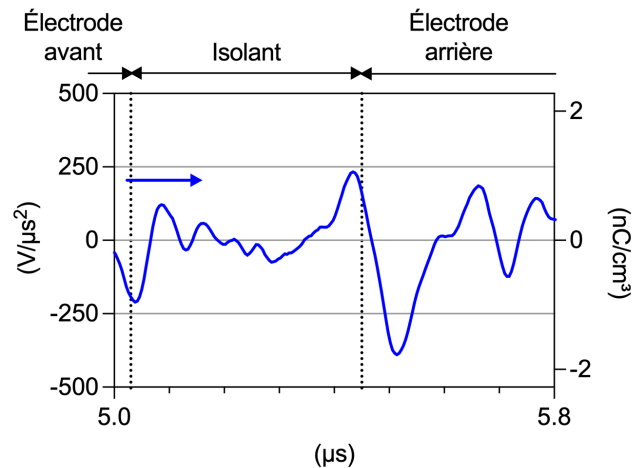


FIGURE 5.19 – Signal combiné et calibré pour le dipôle d'interface de l'échantillon de LDPE non fluorés sans électrodes.

en ressort par le bas. L'amplitude du signal est codé en fausses couleurs, bleu pour les charges négatives et rouge pour les charges positives. Les mesures sont mises les une à côté des autres ce qui permet de lire le temps horizontalement. On remarque clairement une zone bleutée au niveau de l'anode ce qui correspond à des hétérocharges.

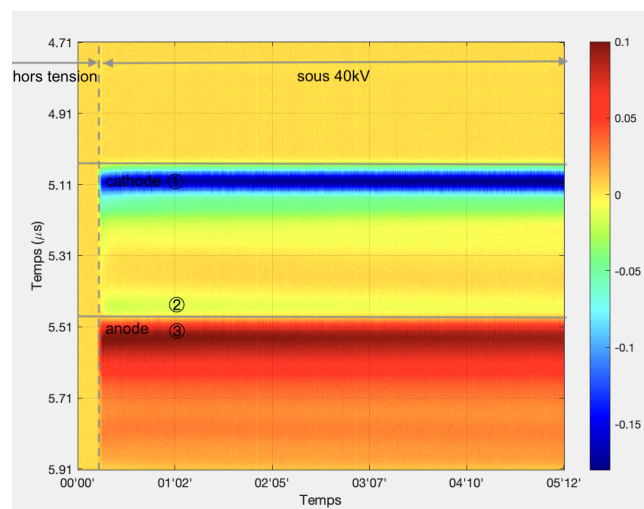


FIGURE 5.20 – Première acquisition *Fast Frame* du cycle de polarisation. La position dans l'échantillon est repérée verticalement, le temps est repéré horizontalement et l'amplitude du signal est codé en couleur, le bleu correspondant à un signal négatif et le rouge à un signal positif.

Les courbes au début de l'application de la tension montre clairement une injection rapide de charges négatives qui se retrouve à l'anode en quelques secondes. La Figure 5.21 montre l'évolution des pics de charges capacitives à la cathode et à l'anode ainsi que l'amplitude du signal juste avant l'anode. On voit bien que ce dernier signal n'est pas

proportionnel à la tension appliquée du fait du décalage temporel, il ne s'agit donc pas d'un artefact, mais bien de charges injectées et qui ont été transportées très rapidement. Cette injection était attendue compte tenu du dipôle d'interface.

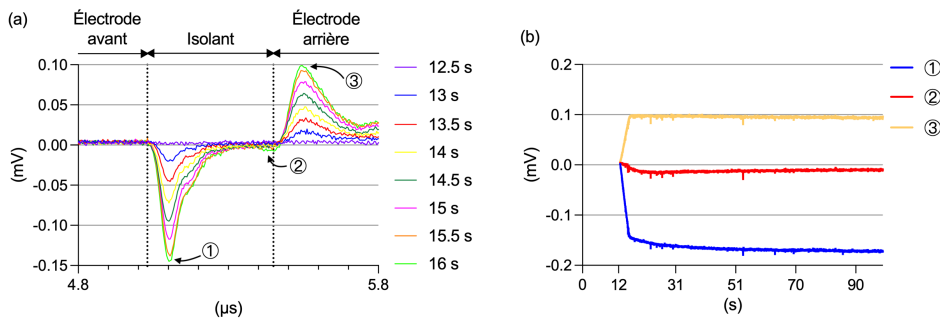


FIGURE 5.21 – (a) Signaux d'injection des charges pour l'échantillon de LDPE non fluorisé sans électrodes sous 40 kV à 22 °C lors du premier *Fast Frame*. (b) Évolution des amplitudes des pics au cours du temps. ① : Injection de charges à la cathode. ② : Accumulation d'hétérocharges à l'anode. ③ : Injection de charges à l'anode.

Le pic de charges capacitives ne permet pas de voir directement l'injection car les charges sont de même signe. Cependant une fois migrées dans l'échantillon, les charges ont une signature plus nette. En ce qui concerne les hétérocharges à l'anode, leur croissance est rapide et il s'ensuit une décroissance plus lente. Cela pourrait être occasionné par leur extraction, mais l'évolution du pic de charges capacitives montre qu'il se produit plutôt un injection de trous qui vont vers la cathode. En effet le pic de la cathode augmente ce qui traduit une augmentation du champ d'interface et donc la présence d'hétérocharges à la cathode et le pic de l'anode diminue légèrement malgré l'accumulation d'hétérocharges négatives ce qui est aussi compatible avec une injection de charges à l'anode.

La dernière acquisition *Fast Frame* est montrée sur la Figure 5.22, montrant l'évolution des signaux de charge dans un échantillon de LDPE non fluorisé sous une tension continue de 40 kV. Les axes et le code couleur utilisés restent identiques à la précédente Figure 5.20. Dans cette acquisition, il est clairement observé que les amplitudes des signaux restent constantes au fil du temps, confirmant que le système a atteint un équilibre sous cette haute tension, sans évolution notable des injections ou des accumulations de charges et ils sont montrés sur la Figure 5.23.

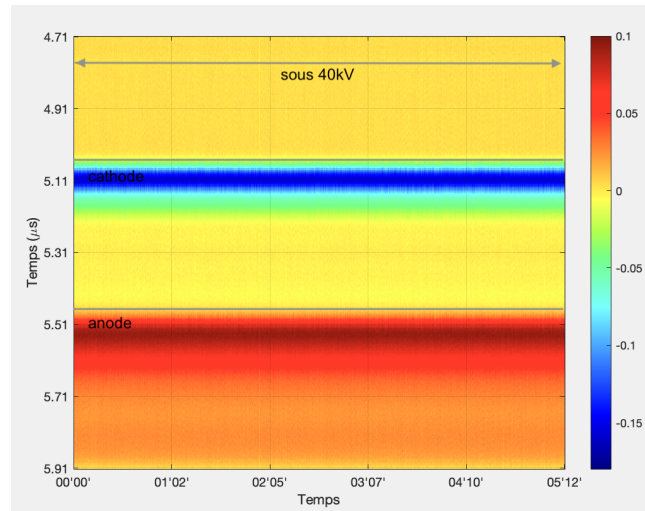


FIGURE 5.22 – Dernière acquisition *Fast Frame* du cycle de polarisation. La position dans l'échantillon est repérée verticalement, le temps est repéré horizontalement et l'amplitude du signal est codé en couleur, le bleu correspondant à un signal négative et le rouge à un signal positif.

5.5 Résumé

Les échantillons de polyéthylène d'un autre provenance montrent des dipôles d'interface similaire au polyéthylène commercial. En revanche, la fluoration de surface ne modifie pas significativement le comportement diélectrique du matériau, la barrière agissant plutôt comme un blocage de la diffusion d'impuretés plutôt par une blocage des charges.

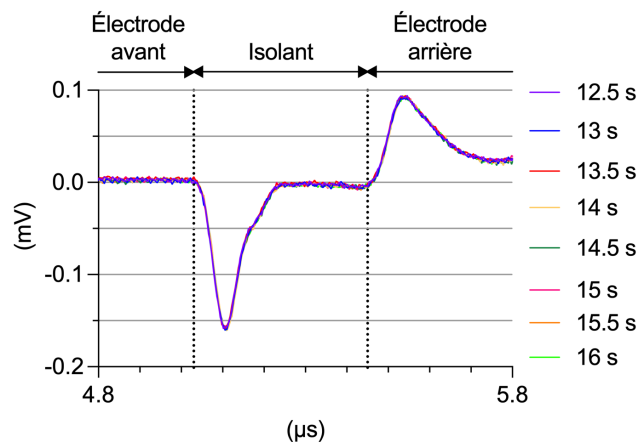


FIGURE 5.23 – Signaux d'injection des charges pour l'échantillon de LDPE non fluorisé sans électrodes sous 40 kV à 22 °C lors du dernier *Fast Frame*.

Conclusion

Les isolants sont généralement supposés parfaits au niveau de leur interface, notamment avec une électrode métallique. Ainsi leur longueur de Debye est considérée infinie. Avec l'utilisation de la méthode de l'onde de pression (PWP), on a montré dans le cadre de ce travail que ce n'était pas le cas et que des charges s'échangeaient à l'interface comme dans le cas des semi-conducteurs et que ces charges restaient relativement localisée à proximité de l'interface. Cela implique une longueur de Debye beaucoup plus petite que supposée, mais surtout un dipôle d'interface intrinsèque donnant naissance à un champ d'interface et une tension d'interface indépendants de la contrainte électrique appliquée à l'isolant. Le champ électrique localisé produit par le dipôle d'interface s'ajoute au champ électrique appliqué ce qui modifie la courbure des bandes d'énergie à l'interface et donc la façon dont les charges entrent ou sortent de l'isolant.

À la cathode, un dipôle d'interface dans le sens du champ appliqué remonte les bandes d'énergie dans l'isolant comme illustré sur la Figure 5.24. D'un côté, l'injection des électrons est donc plus difficile puisque la barrière est plus haute (Figure 5.24a). D'un autre côté, les charges négatives du dipôle proches de la bande de conduction pourraient sauter le pas plus facilement puisque la barrière est plus faible et seraient remplacées au fur et à mesure par d'autres charges en provenance de l'électrode pour rétablir l'équilibre de l'interface (Figure 5.24b). Les trous de la bande de valence qui s'accumuleraient à la cathode ont une barrière à passer pour s'extraire. Ils peuvent éventuellement se recombiner avec des charges négatives du dipôle d'interface (Figure 5.24c).

En revanche, un dipôle d'interface dans le sens contraire du champ appliqué descend les bandes d'énergie dans l'isolant. Les électrons bénéficient alors d'un abaissement Schottky de la barrière plus important ce qui facilite l'injection dans la bande de conduction (Figure 5.25a). L'extraction de trous est plus difficile compte tenu de l'augmentation de la barrière (Figure 5.25b), mais on peut également imaginer qu'ils sortent par l'intermédiaire de la charge positive du dipôle d'interface car la barrière est plus faible. La charge du dipôle se reconstitue a posteriori par l'équilibrage de l'interface (Figure 5.25c).

À l'anode, la situation s'inverse. Si le dipôle est dans le sens du champ appliqué, les

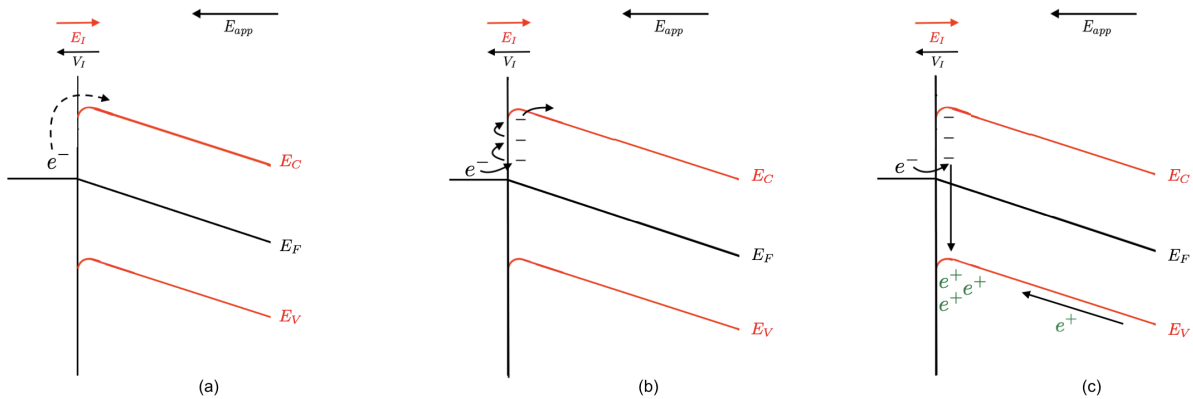


FIGURE 5.24 – Décalage des niveaux d’énergie et déplacement des charges pour un échantillon avec un dipôle d’interface dans le sens du champ appliqué.

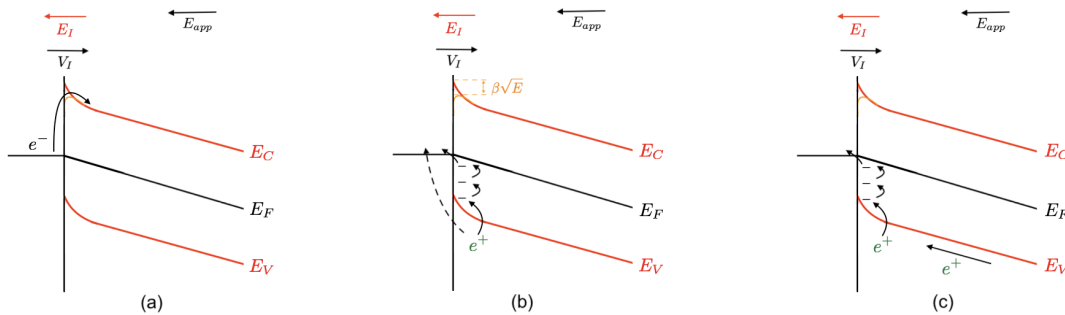


FIGURE 5.25 – Décalage des niveaux d’énergie et déplacement des charges pour un échantillon avec un dipôle d’interface dans le sens contraire du champ appliqué à la cathode.

bandes d’énergie de l’isolant descendent. Les électrons doivent passer une barrière de potentielle pour s’extraire ou éventuellement se recombiner avec des charges positives du dipôle d’interface. Ces charges positives se reconstituent a posteriori (Figure 5.26a). Les trous doivent franchir une barrière plus grande pour s’injecter dans la bande de valence. Une autre possibilité est que les charges positives du dipôle sont plus facilement entraînées par le champ électrique et que l’injection de trous se fait pour compenser la fuite de charges (Figure 5.26b).

Enfin si le dipôle d’interface est dans le sens opposé au champ appliqué, les électrons s’extraient assez facilement de la bande de conduction et les trous entre vers la bande de valence grâce à l’abaissement Schottky de la barrière comme schématisé sur la Figure 5.26c.

On voit ainsi que la présence d’un dipôle d’interface peut favoriser ou au contraire

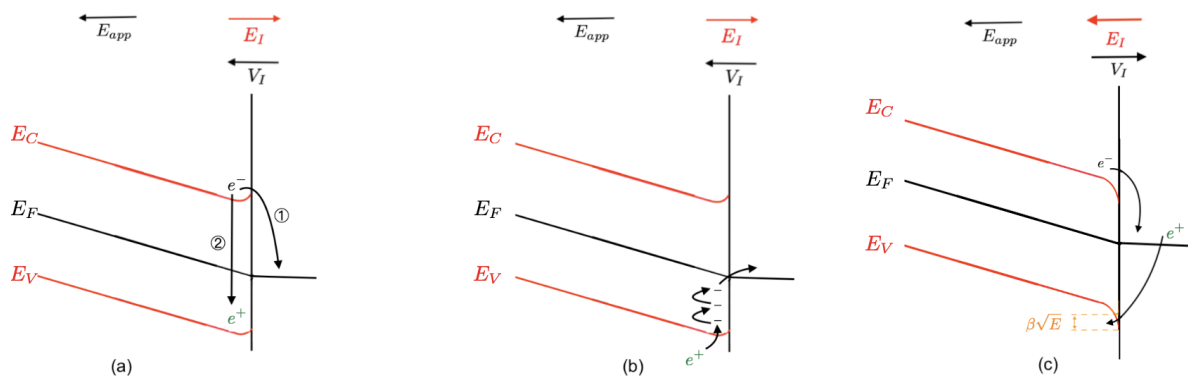


FIGURE 5.26 – Décalage des niveaux d'énergie et déplacement des charges pour un échantillon avec un dipôle d'interface (a,b) dans le sens du champ appliqué à l'anode, et (c) avec un dipôle d'interface dans le sens contraire du champ appliqué à l'anode.

limiter l'injection ou l'extraction de charges à travers l'interface. Des mesures sur du polyéthylène basse densité (LDPE) et haute densité (HDPE) montrent également l'influence notable de la condition d'interface. De manière inattendue, il est préférable d'utiliser un matériau sans électrode couplé par de l'huile silicone avec un polymère chargé en carbone pour avoir une condition d'interface similaire au cas avec électrodes collées par pression à chaud. Ainsi l'utilisation d'une électrode déposée sur l'isolant sous vide perturbe davantage l'interface de l'isolant. La présence d'aluminium avec de l'huile silicone produit un dipôle d'interface clairement dirigé vers l'isolant et donc abaisse les bandes d'énergie dans l'isolant. Le test d'un isolant directement couplé sur un guide d'onde en aluminium n'est donc peut-être pas si représentatif du cas industriel pour le transport de l'énergie où l'isolant est en contact avec une électrode en polymère chargée en carbone. Contrairement à l'aluminium, l'or a tendance à remonter les bandes d'énergie dans l'isolant et l'utilisation de gel semble avoir moins d'impact lorsque de l'aluminium est utilisé.

Une fois sous tension, on constate clairement l'influence du dipôle d'interface pour l'injection des premières charges, même si la dynamique ultérieure est davantage influencée par la façon dont les charges se déplacent dans le matériau isolant. La présence d'un traitement de surface modifie le dipôle d'interface, notamment pour le cas sans électrode ce qui montre l'influence du couplant. Cependant on ne constate pas spécialement d'amélioration de la dynamique des charges du fait de la présence du traitement de surface. On a pu remarquer également que les dipôles d'interface sont relativement variables d'un échantillon à un autre de même nature, notamment en amplitude, ce qui montre la difficulté de catégoriser de manière unique les phénomènes

d'injection de charges dans les matériaux de structure aussi complexe que les polymères. Pour que toutes ces mesures soient réalisables, des protocoles ont été établis, d'une part afin de déterminer et d'étalonner la tension d'interface produite par le dipôle d'interface et d'autre part pour suivre avec une bonne détection les injections de charges au cours du cycle de polarisation. À cette fin, la technique de coupure régulière de la tension appliquée s'est révélée efficace puisqu'elle permet aux charges injectées de ne pas être masquées par les charges capacitives dues à la tension appliquée. Des simulations FDTD de la méthode PWP ont également permis de bien comprendre comment les dipôles d'interface influençaient le signal. Ainsi, si la longueur de Debye dans l'isolant est supérieure à la résolution de la méthode, le pic bipolaire apparaissant dans le signal se dissymétrise ce qui a été observé par exemple avec des électrodes d'or sur un échantillon de polyéthylène avec antioxydant.

En conclusion, les dipôles d'interface et l'inflexion des niveaux d'énergie qu'ils provoquent jouent un rôle central dans la détermination des mécanismes d'injection des charges dans les matériaux isolants. Ces résultats et les méthodes expérimentales mises en œuvre offrent des perspectives prometteuses pour la compréhension et l'optimisation des isolants soumis à de forts champs électriques. Le contrôle des conditions de contact et des caractéristiques des interfaces est essentiel pour garantir la performance et la durabilité des systèmes isolants sous contrainte électrique.

Perspectives

Ce travail préliminaire permet de montrer la possibilité et l'intérêt de la mesure des dipôles d'interface. Il est cependant loin d'être complet et nécessite de nombreuses améliorations. D'un point de vue instrumental, on peut :

- Améliorer la chaîne de mesure sous haute tension pour lui donner une sensibilité accrue ou une meilleure résolution spatiale. En effet, on a pu constater que si un même échantillon était mesuré plusieurs fois, ils fournissait un signal équivalent. Des échantillons en principe similaires pouvaient avoir cependant des réponses aux interfaces avec des niveaux différents. Il faut donc pouvoir évaluer les dipôles d'interface et la dynamique de charges sur le même échantillon. L'amélioration de la résolution spatiale passe par un affinement de la céramique piézoélectrique, une amélioration d'un facteur 2 est envisageable ;
- Faire davantage de mesures en temps-réel. En effet, on a pu constater que des dynamiques de charges très rapides étaient présentes. Mettre en place de telles mesures n'est pas complexe dans le cas d'une tension continument appliquée, mais cela prive des coupures de tension pour la détection des charges injectées ;
- Découpler le rôle du couplant dans le dispositif qui a une influence notable sur le résultat, une partie du dipôle d'interface pouvant être due à une réaction chimique dans le couplant lui-même. L'utilisation d'une épaisseur plus grande pour découpler les interfaces pourrait être une piste. L'utilisation d'une méthode de mesure sans contact, par exemple avec une méthode thermique dans la mesure où un algorithme de déconvolution fiable serait accessible pourrait être une autre piste.

D'un point de vue étude on pourrait :

- Faire des mesures sur d'autres types d'isolants et d'autres types d'électrodes. Peu de configurations isolant-électrodes ont été testées dans cette étude, chaque mesure nécessitant un temps de préparation important. Du côté des isolants, le XLPE serait intéressant à étudier ainsi que des matériaux utilisés à plus haute

température (PEEK, résines, ...), mais aussi des oxydes très utilisés en micro-électronique (silice, nitrures, alumine, ...). Concernant les électrodes, le cuivre et l'argent sont des candidats intéressants, des empilements de plusieurs métaux également;

- La température jouant un rôle très important en physique du solide, faire des mesures du dipôle d'interface en fonction de la température pourrait apporter des informations précieuses sur sa nature.

Certaines mesures tests ont déjà été réalisées, par exemple avec des échantillons de silice qui ont montré des résultats intéressants. Sur la Figure 5.27, l'échantillon fait 3 mm d'épaisseur car la vitesse de propagation des ultrasons dans le verre est environ de 5400 m/s et donc le temps de transit est plus court. On détecte clairement un dipôle est positif à la première interface avec des électrodes en aluminium. en revanche en face arrière le signal est plus complexe à analyser à cause de la réflexion de la pression alors que l'échantillon est symétrique. Cela demande une analyse précise qui sera sans doute facilité par la simulation du signal par FDTD.

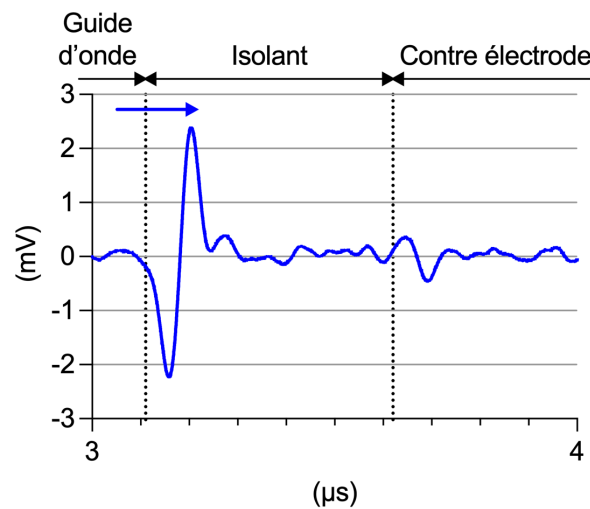


FIGURE 5.27 – Échantillon de silice de 3 mm d'épaisseur avec des électrodes en aluminium déposées sous vide sur chaque face. L'échantillon est directement couplé au guide d'onde en aluminium avec du gel. La polarité du potentiel de contact à la première interface est indiquée par une flèche.

Des mesures ont également été réalisées avec une épaisseur de couplant épais, tel que montré sur la Figure 5.28. Les interfaces du couplant sont clairement dissociées, mais là encore une étude plus approfondie est nécessaire pour ne pas tirer de conclusions hâtives.

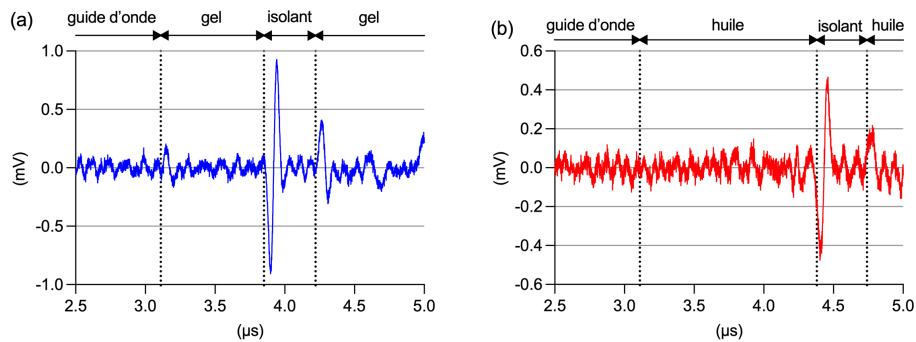


FIGURE 5.28 – Échantillons de silice de 2 mm d'épaisseur avec des électrodes en aluminium déposées sous vide sur chaque face. L'échantillon est couplé au guide d'onde en aluminium (a) avec du gel 1 mm devant et gel épais arrière, (b) avec de l'huile silicone 1 mm devant et huile silicone épais arrière.

Bibliographie

- [1] ADEME. Transition(s) 2050 - synthèse. Horizons, 11 2021. Reference ADEME : 011628. EAN : 9791029718892.
- [2] ADEME ILE-DE-FRANCE. Changement climatique et énergie. Hors collection, 03 2022. Reference ADEME : 011810. EAN : [Insert EAN here if available].
- [3] Günter Luttgens and Norman Wilson. *Electrostatic hazards*. Elsevier, 1997.
- [4] Mandana Taleb. *Phénomènes aux interfaces des isolants : mesure et simulation*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2011.
- [5] GNFZAGG Mokhtari, Ghavameddin Nourbakhsh, Firuz Zare, and Arindam Ghosh. Overvoltage prevention in lv smart grid using customer resources coordination. *Energy and buildings*, 61 :387–395, 2013.
- [6] Patricia Mestas and MC Tavares. Comparative analysis of techniques for control of switching overvoltages during transmission lines energization. *Electric power systems research*, 80(1) :115–120, 2010.
- [7] NS Othman, MNKH Rohani, WA Mustafa, CL Wooi, AS Rosmi, NFM Shakur, R Juliangga, Wan Khairunizam, I Zunaidi, ZM Razlan, et al. An overview on overvoltage phenomena in power systems. In *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, volume 557, page 012013. IOP Publishing, 2019.
- [8] TM Makhviladze and ME Sarychev. Interface instability of integrated circuit layers under electric current and mechanical stress. *Physical Mesomechanics*, 25(3) :214–220, 2022.
- [9] Richard Phillips Feynman. The feynman lectures on physics. (*No Title*), 1 :46, 1963.
- [10] Roland Coelho. R. coelho : Physics of dielectrics for the engineer, elsevier, amsterdam. *The Physical Society of Japan*, 35(4) :365, 1980.
- [11] John C Fothergill. Ageing, space charge and nanodielectrics : ten things we don't know about dielectrics. In *2007 IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, pages 1–10. IEEE, 2007.

- [12] Kwan Chi Kao. *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier, 2004.
- [13] Charles Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1958.
- [14] P Notingher, S Holé, Laurent Berquez, and G Teyssedre. An insight into space charge measurements. *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, 11(1) :26–37, 2017.
- [15] Stéphane Holé. Behind space charge distribution measurements. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19(4) :1208–1214, 2012.
- [16] Y. Li and T. Takada. Progress in space charge measurement of solid insulating materials in japan. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 10(5) :16–28, 1994.
- [17] Stephane Hole, Thierry Ditchi, and A Lewiner. Non-destructive methods for space charge distribution measurements : what are the differences? *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 10(4) :670–677, 2003.
- [18] B.S. Lang. Laser intensity modulation method (limm) : review of the fundamentals and a new method for data analysis. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 11(1) :3–12, 2004.
- [19] AS DeReggi, CM Guttman, FI Mopsik, GT Davis, and MG Broadhurst. Determination of charge or polarization distribution across polymer electrets by the thermal pulse method and fourier analysis. *Physical Review Letters*, 40(6) :413, 1978.
- [20] Yasuo Suzuoki, Hirotaka Muto, Teruyoshi Mizutani, and Masayuki Ieda. Investigation of space charge in high-density polyethylene using thermal-pulse response. *Japanese journal of applied physics*, 24(5R) :604, 1985.
- [21] P Laurenceau, J Ball, G Dreyfus, and J Lewiner. Une methode nouvelle de determination de la distribution spatiale des potentiels dans les dielectriques. 1976.
- [22] C Alquie, G Dreyfus, and J Lewiner. Stress-wave probing of electric field distributions in dielectrics. *Physical Review Letters*, 47(20) :1483, 1981.
- [23] GM Sessler, JE West, and R Gerhard. Measurement of charge distribution in polymer electrets by a new pressure-pulse method. *Polymer Bulletin*, 6 :109–111, 1981.
- [24] Reimund Gerhard-Multhaupt, Gerhard M Sessler, James E West, Karl Holdik, Martin Haardt, and Wolfgang Eisenmenger. Investigation of piezoelectricity distributions in poly (vinylidene fluoride) by means of quartz-or laser-generated pressure pulses. *Journal of applied physics*, 55(7) :2769–2775, 1984.
- [25] T. Maeno, H. Kushibe, T. Takada, and C. M. Cooke. Pulsed electro-acoustic method for the measurement of volume charges in e-beam irradiated pmma. In *Conference*

- on Electrical Insulation & Dielectric Phenomena - Annual Report 1985*, pages 389–397, 1985.
- [26] T. Maeno and K. Fukunaga. High-resolution pea charge distribution measurement system. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 3(6) :754–757, 1996.
- [27] Ying Li, M. Yasuda, and T. Takada. Pulsed electroacoustic method for measurement of charge accumulation in solid dielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1(2) :188–195, 1994.
- [28] Jacques Lewiner, Stephane Hole, and Thierry Ditchi. Pressure wave propagation methods : a rich history and a bright future. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12(1) :114–126, 2005.
- [29] Basil Salamé and Stéphane Holé. The pressure wave propagation method for the study of interface electric field. In *2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, pages 53–56. IEEE, 2015.
- [30] Sara Ronca. Polyethylene. In *Brydson’s plastics materials*, pages 247–278. Elsevier, 2017.
- [31] Alain Chovet and Pascal Masson. *Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique–université de Marseille*, 2004.
- [32] Michael F Ashby, Hugh Shercliff, and David Cebon. *Materials : engineering, science, processing and design*. Butterworth-Heinemann, 2018.
- [33] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc, 2005.
- [34] Charles Kittel and Herbert Kroemer. *Thermal physics*, 1998.
- [35] Zhen Zhang and John T Yates Jr. Band bending in semiconductors : chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical reviews*, 112(10) :5520–5551, 2012.
- [36] *Encyclopedia of applied electrochemistry*, 2014.
- [37] JG Simmons and GS Nadkarni. Stimulated-dielectric-relaxation currents in thin film al-ce f 3-al samples. *Physical Review B*, 6(12) :4815, 1972.
- [38] A. Goetzberger, E. Klausmann, and M. J. Schulz. Interface states on semiconductor/insulator surfaces. *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, 6(1) :1–43, January 1976.
- [39] Wai Kai Chen. *The electrical engineering handbook*. Elsevier, 2004.
- [40] T Prodromakis and C Papavassiliou. Engineering the maxwell–wagner polarization effect. *Applied Surface Science*, 255(15) :6989–6994, 2009.

- [41] Jean-Philippe Manceau. *Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
- [42] F Rogti and Marhoun Ferhat. Maxwell–wagner polarization and interfacial charge at the multi-layers of thermoplastic polymers. *Journal of Electrostatics*, 72(1) :91–97, 2014.
- [43] Séverine Le Roy. *Compréhension et modélisation des mécanismes physiques liés à la charge d'espace dans les polymères isolants sous contrainte électrique*. PhD thesis, Université Paul Sabatier (Toulouse 3), 2018.
- [44] Samuel Melle. *Analyse et modélisation des phénomènes de chargement de diélectriques dans les MEMS RF : application à la fiabilité prédictive de micro-commutateurs électromécaniques micro-ondes*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2005.
- [45] Christophe Guillermin. *Vieillesse électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2004.
- [46] Johannes Svensson and Eleanor EB Campbell. Schottky barriers in carbon nanotube-metal contacts. *Journal of applied physics*, 110(11), 2011.
- [47] Quentin Pelzer. *Étude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension" HTA"*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2019.
- [48] Anne-Charlotte Amiaud. *Modélisation du transport électronique et de l'accumulation de la charge dans les isolants en couches minces*. PhD thesis, Sorbonne université, 2018.
- [49] WR Harrell and J Frey. Observation of poole–frenkel effect saturation in sio₂ and other insulating films. *Thin solid films*, 352(1-2) :195–204, 1999.
- [50] Herbert P. Schroeder. Poole-frenkel-effect as dominating current mechanism in thin oxide films—an illusion?! *Journal of Applied Physics*, 117 :215103, 2015.
- [51] J Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. *Physical Review*, 54(8) :647, 1938.
- [52] J Frenkel. On the theory of electric breakdown of dielectrics and electronic semiconductors. *Tech. Phys. USSR*, 5(1) :938, 1938.
- [53] Robert Fournié and Roland Coelho. Diélectriques : bases théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 3(D2300) :2300–1, 2000.
- [54] Fu-Chien Chiu et al. A review on conduction mechanisms in dielectric films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 2014.

- [55] JYM Lee, FC Chiu, and PC Juan. The application of high-dielectric-constant and ferroelectric thin films in integrated circuit technology. *Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices*, 4 :159, 2009.
- [56] Sandor Füzesséry. Polyéthylènes basse densité. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, 2(A3310) :A3310–1, 1996.
- [57] Michel BARQUINS. Les polymères des matériaux nouveaux ou du nouveau dans les matériaux? *bulletin de l'union des physicien*, 86(743) :509–530, 1992.
- [58] Xingyi Huang, Qingquan Ke, Chonung Kim, Hanfang Zhong, Ping Wei, Genlin Wang, Fei Liu, and Pingkai Jiang. Nonisothermal crystallization behavior and nucleation of ldpe/al nano-and microcomposites. *Polymer Engineering & Science*, 47(7) :1052–1061, 2007.
- [59] David I Bower. *An introduction to polymer physics*, 2003.
- [60] CW Bunn. The crystal structure of ethylene. *Transactions of the Faraday Society*, 40 :23–25, 1944.
- [61] CW Bunn. Molecular structure and the crystallinity of long-chain polymers. *Journal of Applied Physics*, 25(7) :820–825, 1954.
- [62] Jose Andres Alvarado Contreras. *Micromechanical modelling of polyethylene*. PhD thesis, 2007.
- [63] P Noorunnisa Khanam and Mariam Al Ali AlMaadeed. Processing and characterization of polyethylene-based composites. *Advanced Manufacturing : Polymer & Composites Science*, 1(2) :63–79, 2015.
- [64] Dennis B Malpass. *Introduction to industrial polyethylene : properties, catalysts, and processes*. John Wiley & Sons, 2010.
- [65] Stéphane Holé, Thierry Ditchi, and Jacques Lewiner. Influence of divergent electric fields on space-charge distribution measurements by elastic methods. *Physical Review B*, 61(20) :13528, 2000.
- [66] V. A. Drebuschak. The peltier effect. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(1) :311–315, July 2007.
- [67] Andrei Cernomorcenca and Petru Notingher. Application of the thermal step method to space charge measurements in inhomogeneous solid insulating structures : A theoretical approach. *Applied physics letters*, 93(19), 2008.
- [68] P Notingher, S Agnel, and A Toureille. Thermal step method for space charge measurements under applied dc field. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 8(6) :985–994, 2001.

- [69] C Filloy-Corbrion, C Boue, E Géron, T Ditchi, J Lucas, S Hole, Petru Notingher, S Agnel, Didier Marty-Dessus, Laurent Berquez, et al. Surface temperature measurement for space charge distribution measurements with thermal methods. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22(3) :1506–1511, 2015.
- [70] E Motyl. Comparison between step and pulsed electroacoustic techniques using both pvdf and linbo3 transducers. *Journal of Electrostatics*, 51 :530–537, 2001.
- [71] T Takada, Y Tanaka, N Adachi, and Xiaokui Qin. Comparison between the pea method and the pwp method for space charge measurement in solid dielectrics. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 5(6) :944–951, 1998.
- [72] *Proceedings ISNPEDADM La Rochelle*, Oct 2023.
- [73] T. Paillat, L. Berquez, and P. Leblanc. New advancements in measuring the distribution of electric charges within liquids using pea. In *International Conference on Dielectrics*, 2024.
- [74] Lin Zheng and Stéphane Holé. Study of contact conditions at conductor/insulator interfaces used in space charge distribution measurements. *Physica Scripta*, 98(2) :025802, 2023.
- [75] R. Courant, K. Friedrichs, and H. Lewy. On the partial difference equations of mathematical physics. *IBM Journal of Research and Development*, 11(2) :215–234, 1967.
- [76] Jennifer L. Jordan, Rick L. Rowland, John Greenhall, Eric K. Moss, Rachel C. Huber, E. Cade Willis, Rostislav Hrubciak, Curtis Kenney-Benson, Brian Bartram, and Blake T. Sturtevant. Elastic properties of polyethylene from high pressure sound speed measurements. *Polymer*, 212 :123164, 2021.
- [77] L Piche. Ultrasonic velocity measurement for the determination of density in polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 24(17) :1354–1358, 1984.
- [78] signal processing. acoustic properties.
- [79] David R Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 85. CRC press, 2004.
- [80] Stéphane Holé and Jacques Lewiner. Design and optimization of unipolar pressure pulse generators with a single transducer. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 104(5) :2790–2797, 1998.
- [81] Assane Ndour, Stéphane Holé, Paul Leblanc, and Thierry Paillat. Direct observation of electric charges at solid/liquid interfaces with the pressure-wave-propagation method. *Journal of Electrostatics*, 109 :103527, 2021.
- [82] WR Harper. “contact and frictional electrification”, oxford university press, 1967.

- [83] AllenJ Bard. *Standard potentials in aqueous solution*. Routledge, 2017.
- [84] JR Dennison and Lee H Pearson. Pulsed electro-acoustic (pea) measurements of embedded charge distributions. In *Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments VII*, volume 8876, pages 298–308. SPIE, 2013.
- [85] D. Malec, V.H. Truong, R. Essolbi, and T.G. Hoang. Carrier mobility in ldpe at high temperature and pressure. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 5(2) :301–303, 1998.
- [86] WF Pasveer, Jeroen Cottaar, C Tanase, Reinder Coehoorn, PA Bobbert, PWM Blom, DM De Leeuw, and MAJ Michels. Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. *Physical review letters*, 94(20) :206601, 2005.
- [87] Asma Khouaja, Ahmed Koubaa, and Hachmi Ben Daly. Dielectric properties and thermal stability of cellulose high-density polyethylene bio-based composites. *Industrial Crops and Products*, 171 :113928, 2021.
- [88] GC Montanari, G Mazzanti, F Palmieri, A Motori, G Perego, and S Serra. Space-charge trapping and conduction in ldpe, hdpe and xlpe. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(18) :2902, 2001.
- [89] Liwei Zhou, Xuan Wang, Yongqi Zhang, Peng Zhang, and Zhi Li. An experimental study of the crystallinity of different density polyethylenes on the breakdown characteristics and the conductance mechanism transformation under high electric field. *Materials*, 12(17) :2657, 2019.
- [90] A. Marian, S. Holé, N. Lallouet, E. Marzahn, and C.E. Bruzek. Demonstration tests of a 320-kV-class DC superconducting cable for transmission of high powers. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 36 :30–40, 2020. DOI : 10.1109/MEI.2020.8932975.
- [91] M. Hao, A. Fazal, A. Vaughan, G. Chen, H. Wang, C. Zhang, and Y. Zhou. The effects of semicon on space charge behavior under different temperature conditions for hvdc cable insulation. In *2nd International Conference on HVDC - (HVDC2016) (25/10/16 - 27/10/16)*, October 2016.
- [92] Zhenlian An, Kang Chen, Wenbo Huang, Xin Wang, Feihu Zheng, and Yewen Zhang. Moisture barrier properties of silicone rubber surface layers fluorinated at different temperatures. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 28(1) :82–89, 2021.
- [93] Jiaping Pan, Mingshu Lyu, Zhenlian An, Feihu Zheng, and Yewen Zhang. Space charge accumulation in linear low-density polyethylene with surface fluorination of the semiconductive electrode. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 28(5) :1473–1479, 2021.

Annexes

Publications

- Lin Zheng, Stéphane Holé, “Space charge measurement under very low voltage for assessing interface effects due to measurement conditions”, IEEE 4th International Conference on Dielectrics (ICD), 7 July 2022, Palermo, Italy
- Lin Zheng, Stéphane Holé, “Study of contact conditions at conductor/insulator interfaces used in space charge distribution measurements”, Physica Scripta, Volume 98, Number 2, 2023
- Lin Zheng, Stéphane Holé, “Influence of interface dipole on charge build-up under high voltage”, 19th Annual International Symposium on Electrets (ISE19), 18 Sept 2023, Linz, Austria
- Valentin berry, Lin Zheng, Paul Leblanc, Stéphane Holé, Thierry Paillat. “Numerical study of the electric charge measurement by PWP method : application to the electrical double layer”, IEEE 22nd International Conference on Dielectric Liquids (ICDL), 25 June 2023, Worcester, MA, USA
- Lin Zheng, Stéphane Holé, “ Influence of interface voltage on charge build-up under high voltage”, accepté Physica Scripta. Manuscript reference : PHYSSCR-131418
- Valentin berry, Lin Zheng, Paul Leblanc, Stéphane Holé, Thierry Paillat. “Numerical investigation of electric charge measurement by PWP method at solid and liquid interfaces”, Soumis à Journal of Electrostatics. Manuscript Number : ELSTAT-D-24-00083

Code Matlab pour le calcul de la pression par FDTD

```
function [T,V] = pression(t,x,C,mv)
% t = vecteur temps
% x = vecteur position
% C = vecteur de raideur
% mv = vecteur de masse volumique
% T = contrainte calculée
% V = vitesse particulaire calculée

% nombre de points dans la simulation
nx = size(x,2);
% taille de la PML
n_pml = 400;
% pas temporel et spatial
dt = t(2)-t(1);
dx = x(2)-x(1);

% initialisation des grandeurs
V = zeros(nx-1,1);
T = zeros(nx,1);
% initialisation des PML
cv = ones(size(V));
ct = ones(size(T));
cv(1:n_pml-1) = 1-0.01/(n_pml-2)^2*(2-n_pml:0).^2;
ct(1:n_pml) = 1-0.01/(n_pml-1)^2*(1-n_pml:0).^2;

% forme de l'impulsion de pression
t0 = 6e-8; % décalage en seconde
sigma = 1e-8; % largeur en seconde
A = 1e6; % amplitude en Pascal
P = [0,A*exp(-(t-t0).^2/(2*sigma^2))]; % forme de la pression

% calcul de la propagation par FDTD
for it = 1:length(t)
    % propagation
```

```
T(:, it+1) = ct.*T(:, it)+dt/dx*C.*[0; diff(V(:, it));0];  
V(:, it+1) = cv.*V(:, it)+dt/dx*diff(T(:, it+1))./mv;  
% terme source  
V(n_pml, it+1) = V(n_pml, it)+dt/dx/mv(n_pml)*P(it);  
end
```

```
end
```


Code Matlab pour le calcul d'un exemple de signal

```
% pas temporel
dt = 50e-12; % s
% pas spatial
dx = 0.5e-6; % m
% vecteurs position
x = 0:dx:2e-3; % m
xb = (x(1:end-1)+x(2:end))/2;

% matériaux
C_HDPE = 5.67e9; % Pa
mv_HDPE = 960; % kg/m3
C_Al = 111e9; % Pa
mv_Al = 2700; % kg/m3
C = (C_Al*(x<0.5e-3)+C_HDPE*(x>=0.5e-3))';
mv = (mv_Al*(xb<0.5e-3)+mv_HDPE*(xb>=0.5e-3))';

% dipole à l'interface Al/HDPE
dipole = zeros(size(x));
pos = find(x<0.5e-3,1,'last'); % dernier point d'Al
dipole(pos) = -10; % C/m2
dipole(pos+1) = +10; % C/m2
% permittivité
ep = 20e-12; % F/m
VI = dipole(pos+1)*dx/ep; % tension d'interface en V

% vitesse et vecteur temps
vs = sqrt(0.5*(C(1:end-1)+C(2:end))./mv);
t = 0:dt:1.2*sum(dx./vs);

% calcul de la propagation (peut être fait une seule fois pour une structure)
[T,V] = pression(t,x,C,mv);

% calcul du signal
E = cumtrapz(dipole'/ep)*dx; % champ électrique en V/m
```

$C_0 = 10e^{-12}$; % capacitance de l'échantillon en F

$Q = 1.5 * C_0 * T' * (E./C) * dx$; % charges en C, $1.5=1-a/\epsilon_p$

$I = -diff(Q') / dt$;

Liste des symboles utilisés

a [F/m]	Coefficient électrostrictif
C_0 [F]	Capacitance de l'échantillon
C [F]	Capacitance du condensateur
C_i [F]	Capacité électrique d'un matériau i
C_{eq} [F]	Capacité électrique équivalente du système
A [A/V ²]	Coefficient de l'équation de Fowler-Nordheim, exprime l'amplitude du courant Fowler-Nordheim en fonction du champ électrique et du travail de sortie du métal
B [V/m]	Coefficient de l'équation de Fowler-Nordheim, qui apparaît dans l'exponentielle de l'équation de Fowler-Nordheim.
R_{12} []	Coefficient de réflexion à l'interface entre le matériau 1 et le matériau 2
T_{12} []	Coefficient de transmission à l'interface entre le matériau 1 et le matériau 2
$d(x)$ [s ⁻¹]	Coefficient d'amortissement spatial dans la couche parfaitement adaptée
d_i [s ⁻¹]	Coefficient d'amortissement pour un point spécifique i dans l'espace, dans le cadre de la couche parfaitement adaptée
i_m [A]	Courant mesuré
i_σ [A]	Courant généré par une distribution de charges surfaciques σ sur les électrodes
i_{cal} [A]	Courant d'étalonnage
i_π [A]	Courant généré par un dipôle
$J_{Schottky}$ [A/m ²]	Courant Schottky
$J_{Fowler-Nordheim}$ [A/m ²]	Courant Fowler-Nordheim
k_B [J/K]	Constante de Boltzmann
T [N/m ²]	Contrainte mécanique
T_i^k [N/m ²]	Contrainte mécanique à la position discrète x_i et au temps discret t_k , i est l'indice de position et k est l'indice de temps
\vec{E} [V/m]	Champ électrique
e [C]	Charge de l'électron
J [A/m ²]	Densité de courant
J_c [A/m ²]	Densité Courant de conduction
J_{cn} [A/m ²]	Densité Courant de conduction pour les électrons

J_{cp} [A/m ²]	Densité Courant de conduction pour les trous
J_d [A/m ²]	Densité de courant de diffusion
J_{dn} [A/m ²]	Densité de courant de diffusion pour les électrons
J_{dp} [A/m ²]	Densité de courant de diffusion pour les trous
J_{total} [A/m ²]	Densité de courant total
S []	Déformation
n [1/m ³]	Densité des électrons dans un semi-conducteur
n_0 [1/m ³]	Densité des électrons dans un semi-conducteur au potentiel nul
p [1/m ³]	Densité des trous dans un semi-conducteur
p_0 [1/m ³]	Densité des trous dans un semi-conducteur au potentiel nul
N [1/m ³]	Densité des molécules polarisables
N_A [1/m ³]	Densité des impuretés accepteuses dans un semi-conducteur
N_D [1/m ³]	Densité des impuretés donneuses dans un semi-conducteur
f [N/m ³]	Densité de force source
f_i^k [N/m ³]	Densité de force source à la position discrète x_i et au temps discret t_k , i est l'indice de position et k est l'indice de temps
$u(x, t)$ [m]	Déplacement de matière
\vec{D} [C/m ²]	Déplacement électrique
δl [m]	Distance de séparation entre les charges opposées
l [m]	Distance entre les sites ioniques
x_s [m]	Distance à partir de la jonction métal-semi-conducteur jusqu'à la fin de la région de déplétion
D_n [m ² /s]	Diffusivité thermique des électrons
D_p [m ² /s]	Diffusivité thermique des trous
d [m]	Épaisseur du matériau
d_i [m]	Épaisseur du matériau i
E [eV]	Énergie de l'électron
E_C [eV]	Énergie de la bande de conduction
E_V [eV]	Énergie de la bande de valence
E_F [eV]	Énergie du niveau de Fermi
E_{FM} [eV]	Énergie du niveau de Fermi du métal

E_{FS} [eV]	Énergie du niveau de Fermi du semi-conducteur
E_G [eV]	Énergie de la bande interdite (Gap)
E_0 [eV]	Énergie du niveau du vide
l_p [m]	Espacement de deux sites de saut proches
G	Fonction de Green
$u_k(\vec{r})$	Fonction périodique
$e\phi_B$ [eV]	Hauteur de la barrière de la jonction
(h, k, l) []	Indices de Miller
$V(t)$ [V]	Impulsion de tension en fonction du temps t
P [N/m ²]	Impulsion de pression source
L_D [m]	Longueur de Debye
(a, b, c) [m]	Longueurs des vecteurs de la maille élémentaire
m [kg]	Masse de l'électron
m_v [kg/m ³]	Masse volumique du matériau
$e\phi_{lp}$ [eV]	Niveau d'énergie de piégeage
Δx [m]	Pas spatial
Δt [s]	Pas temporel
$P_i(x, t)$ [N/m ²]	Pression incidente en fonction de la position x et du temps t
P'_i [N/m ²]	Pression initial réfléchi à la première surface du matériau
$P_r(x, t)$ [N/m ²]	Pression réfléchi en fonction de la position x et du temps t
$P_t(x, t)$ [N/m ²]	Pression transmise en fonction de la position x et du temps t
$P_{tr}(x, t)$ [N/m ²]	Pression est transmise à la première interface entre les deux matériaux et réfléchi à la dernière surface du matériau
P_{tt} [N/m ²]	Pression est transmise à la première interface entre les deux matériaux et transmise à la dernière surface du matériau
$f_n(E)$ []	Probabilité de présence d'un électron à un niveau d'énergie donné E
$\Delta T(x, t)$ [K]	Profil de température dans l'échantillon à une position donnée x et à un instant donné t , par rapport à une température de référence
P [C/m ²]	Polarisation du matériau
$V(\vec{r})$ [V]	Potentiel cristallin à la position \vec{r}
V [V]	Potentiel électrique

V_I [V]	Potentiel d'interface
V_T [V]	Potentiel total
V_0 [V]	Potentiel uniforme
$e\phi_i$ [eV]	Potentiel d'ionisation
x [m]	Position
x_0 [m]	Position spécifique
x_o [m]	Position du transducteur
p [Pa]	Pression
c [N/m]	Raideur
R [Ω]	Résistance
R_i [Ω]	Résistance du matériau i
R_c [Ω]	Résistance de contact
R_σ [Ω]	Résistance dépendant de la conductivité
R_χ [Ω]	Résistance dépendant de la variation de la polarisation
A [m ²]	Surface de l'échantillon
$e\phi$ [eV]	Travail de sortie
$e\phi_M$ [eV]	Travail de sortie du métal
$e\phi_S$ [eV]	Travail de sortie du semi-conducteur
T [K]	Température
t [s]	Temps
t_1 [s]	Temps de transit que prend l'onde de pression pour parcourir la distance d_1 , d_1 est l'épaisseur du matériau 1
V_{app} [V]	Tension appliquée
v_m [V]	Tension mesurée
δV [V]	Variation de la tension
δx_s [m]	Variation de la largeur de la zone de déplétion
δQ [C]	Variation de la quantité de charges
δE [V/m]	Variation du champ électrique
\vec{r} [m]	Vecteur position
\vec{k} [rad/m]	Vecteur d'onde de la fonction d'onde

v_s [m/s]	Vitesse du son, qui est la vitesse à laquelle la forme de l'onde se déplace à travers le milieu
v_{max} [m/s]	Vitesse du son maximale dans les matériaux
$V(x, t)$ [m/s]	Vitesse particulaire, qui est la vitesse à laquelle les particules se déplacent
V_i^k [m/s]	Vitesse à la position discrète x_i et au temps discret t_k , i est l'indice de position et k est l'indice de temps
χ_s [eV]	Affinité électronique du semi-conducteur
χ_d [eV]	Affinité électronique du diélectrique
\mathcal{A} [A/m ²]	Constante de Richardson
\hbar [J.s]	Constante de Planck
α [1/K]	Constante de variation thermique globale
α [C.m ² /V]	Polarisabilité d'un matériau
ϕ [V]	Potentiel électrique
α_d [1/K]	Constante de variation thermique de la permittivité
α_ϵ [1/K]	Constante de dilatation thermique linéaire
β_s [eV $\sqrt{m/V}$]	Constante de Schottky
τ [s]	Constante de temps de relaxation
τ_i [s]	Constante de temps de relaxation du matériau i
τ_{eq} [s]	Constante de temps de relaxation équivalente du système
κ [F/m]	Coefficient : $\kappa = A(1 - a/\epsilon)$
σ_e [1/ Ω /m]	Conductivité électrique
σ_i [1/ Ω /m]	Conductivité électrique du matériau i
σ_{eq} [1/ Ω /m]	Conductivité électrique équivalente du système
ρ [C/m ³]	Densité volumique de charge
σ [C/m ²]	Densité de charges superficielle
π [C.m]	Dipôle électrique
$\Psi(\vec{r})$	Fonction d'onde à la position \vec{r}
$\delta(x)$	Fonction de Dirac
ϕ_B [V]	Hauteur de la barrière de potentiel
ϕ'_B [V]	Hauteur de la barrière de potentiel Schottky modifiée
μ_n [m ² /V/s]	Mobilité des électrons

μ_p [m ² /V/s]	Mobilité des trous
ϵ_0 [F/m]	Permittivité du vide
ϵ_r []	Permittivité relative du matériau
ϵ [F/m]	Permittivité du milieu
ϵ_i [F/m]	Permittivité du matériau i
ϕ_{bi} [eV]	Potentiel intégré à travers la couche de déplétion est donné par la différence entre l'énergie de Fermi du métal et celle du semi-conducteur
ψ [V]	Potentiel d'activation thermique
ω [rad/s]	Pulsation
ρ_e [Ω .m]	Résistivité électrique
χ_e []	Susceptibilité électrique
τ_d [s]	Temps de relaxation diélectrique pour que la charge induite à l'origine soit réduite à 36.7 %
δ_{eq} []	Tangente de perte équivalente