



**HAL**  
open science

## Le champ critique de claquage de films d'oxyde de polyphénylène réalisés par voie électrochimique

B. Adohi, J. Gosse, B. Gosse

► **To cite this version:**

B. Adohi, J. Gosse, B. Gosse. Le champ critique de claquage de films d'oxyde de polyphénylène réalisés par voie électrochimique. *Journal de Physique III*, 1991, 1 (10), pp.1623-1646. 10.1051/jp3:1991216 . jpa-00248686

**HAL Id: jpa-00248686**

**<https://hal.science/jpa-00248686>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification

Physics Abstracts

52.80 — 72.00 — 77.50

## Le champ critique de claquage de films d'oxyde de polyphénylène réalisés par voie électrochimique

B. Adohi, J. P. Gosse et B. Gosse

LEMD, CNRS. Laboratoire associé à l'Université J. Fourier, 38042 Grenoble Cedex, France

*(Reçu le 19 novembre 1990, révisé le 27 mai 1991, accepté le 25 juin 1991)*

**Résumé.** — On a étudié le claquage électrique de films minces d'oxyde de polyphénylène de quelques microns d'épaisseur déposés par voie électrochimique sur un plan en acier inoxydable. L'étude a d'abord été faite en rampe de tension continue dans la géométrie d'électrodes sphère-plan, en fonction du milieu ambiant liquide ou gazeux. L'influence de la pression sur la rigidité diélectrique du matériau, les distributions statistiques de Weibull et les cratères formés au moment du claquage, dans les différents milieux et dans les deux polarités de l'électrode sphérique montrent que le claquage du matériau est causé par des décharges qui se produisent dans le milieu environnant. A partir de l'analyse quantitative de ces décharges, on propose comme critère de caractérisation de la rupture d'un matériau soumis aux décharges, le champ créé au moment de la rupture par les charges déposées à sa surface. On a réalisé ensuite des échantillons plans « autocatrisables » par dépôt de couches minces d'aluminium (quelques milliers d'Å d'épaisseur) sur le film de PPO. On étudie dans cette configuration la durée de-vie du matériau.

**Abstract.** — The electrical breakdown of thin films of polyphenylene oxide electrochemically deposited on stainless steel plane substrates has been studied. First it was examined the dependence of the medium surrounding the dielectric and the electrodes (nature, hydrostatic pressure) on the breakdown voltage and on its statistical distribution. Between sphere and plane electrodes, it appears that even for pressurified gases, breakdown of the film is caused by the gas breakdown. We have analysed the discharges occurring at atmosphere pressure in the test cell. Breakdown of the film occurred when the electric field due to the charge deposited on its surface was about 230 V/ $\mu\text{m}$ . We have also studied self-healing capacitors with PPO as a dielectric, and determined the life-time of this material.

### Introduction.

Par voie électrochimique, on peut recouvrir des surfaces métalliques avec des films possédant de bonnes caractéristiques mécaniques et isolantes [1]. C'est le cas de l'oxyde de polyphénylène [2], dont la conduction électrique et les caractéristiques diélectriques ont fait l'objet d'un précédent travail [3]. Nous donnons ici les résultats d'une étude du claquage de films minces de ce matériau. La difficulté bien connue de ce genre d'étude est que le claquage dépend des conditions expérimentales. Si l'on ne prend pas de précautions particulières, le claquage se produit en bordure des électrodes. Ce fait a été observé sur des films de matériau diélectrique

pris en sandwich entre deux électrodes planes à bords arrondis [4]. Chniba a étudié le percement de films relativement minces de polypropylène (10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), dans la géométrie sphère-sphère [5]. L'ensemble était plongé lors des expériences dans un liquide diélectrique. Il a montré que le claquage était consécutif à celui du liquide. Dans le même ordre d'idée, Bertein a étudié le percement de films de matériaux diélectriques relativement épais dont l'épaisseur est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de microns, la géométrie d'électrode était cône-plan [6]. Quel que soit le milieu dans lequel l'échantillon était testé, le claquage se produisait toujours hors du point de contact entre le cône et le plan du matériau.

Pour éviter ces phénomènes de contournement, une solution consiste à noyer l'échantillon à étudier et le système d'électrodes dans une résine [7]. On constate alors que la tension de claquage atteinte est nettement plus élevée, on suppose qu'elle est intrinsèque au matériau. Cependant, cette technique délicate et longue à réaliser n'est pas utilisable quand on veut relever un nombre de valeurs de tension de claquage suffisant pour une étude statistique significative du claquage du matériau.

Nous avons recherché une autre voie et étudié le mécanisme de rupture de films minces d'oxyde de polyphénylène dans la géométrie d'électrodes sphère-plan lorsque l'ensemble est plongé dans un milieu liquide ou gazeux à une pression de 1 à 40 bars.

Les films étant minces, leur tension de claquage est faible et compte tenu de la pression hydrostatique du milieu, le claquage intrinsèque du matériau pourrait survenir avant celui du milieu environnant.

Dans un deuxième temps, nous caractériserons la rupture de l'oxyde de polyphénylène dans la configuration des échantillons plans « autocicatrisables ».

### 1. Techniques expérimentales.

Le PPO est obtenu par oxydation électrochimique de l'allylphénol en présence d'allylamine dans une solution d'eau et de méthanol mélangés à 50 % en volume. Le rôle du méthanol est de permettre la dissolution de l'allylphénol dans la solution. La réaction est faite en milieu basique (en présence de NaOH). Les épaisseurs de film obtenu peuvent atteindre jusqu'à 15  $\mu\text{m}$  en fonction de la durée du passage du courant. Le matériau déposé sur un substrat d'acier inoxydable à structure austénitique Z1 CN 18-10 est recuit à 140 °C sous vide pendant 12 h. Il est alors insoluble dans les solvants organiques classiques (acétone, alcool...). Sa permittivité relative à 22 °C est environ 5,5 et sa résistivité à champ faible est  $10^{13} \Omega\text{m}$ . Sur l'électrode plane recouverte du film de PPO, on amène une électrode sphérique de 5 mm de diamètre. L'ensemble est plongé lors des essais dans un milieu diélectrique liquide (un mélange de mono et dibenzyltoluène, M/DBT) ou gazeux ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{N}_2$ ) soumis à une haute pression hydrostatique (1 à 40 b). L'intérêt d'une telle géométrie est que par simple déplacement de la bille, on peut tester le film en différents points pour une étude statistique significative.

Le circuit électrique utilisé pour mesurer la tension de claquage du film est constitué d'un générateur de rampe (HP 3310B) qui pilote une alimentation haute tension (Spellman). La vitesse de montée de la haute tension est 200 V/s. Les tensions de claquage sont relevées à l'aide d'un oscilloscope à mémoire, Tektronix 7623. Pour chacun des films, nous relevons au moins 30 valeurs de tension que nous traitons par la statistique de Weibull.

Le dispositif de mesure des décharges dans la cellule comprend un microordinateur pilotant l'alimentation haute tension (0-20 kV). Les décharges se produisant dans la cellule d'étude sont détectées à l'aide d'un circuit RC placé en série avec la cellule. Le dispositif de mise en forme des impulsions permet de stocker dans la mémoire de l'ordinateur, la tension d'apparition de chacune des décharges et la quantité de charge libérée.

La mesure du temps de retard au claquage après application d'une tension constante à l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un dispositif automatique qui commande la mise sous tension et relève les informations relatives au temps de retard au claquage, figure 1. Le système de détection est constitué essentiellement d'une diode Zener de 4,7 V dont la tension de coude détermine le seuil de détection. Les temps de retard au claquage sont mesurés par le micro-ordinateur au moyen d'une interface parallèle.

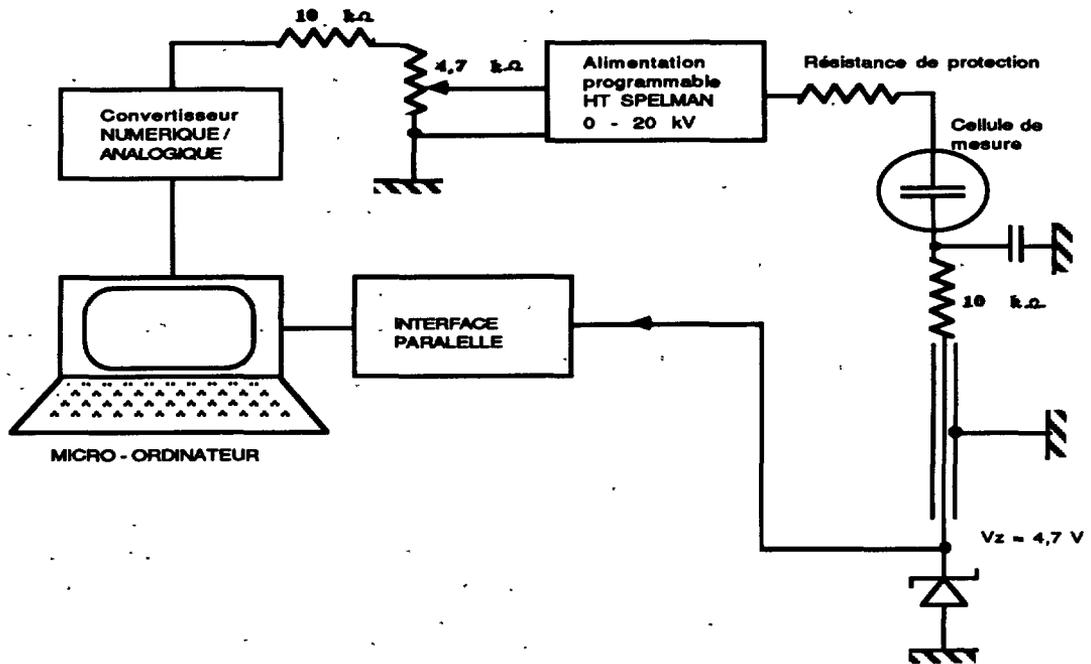


Fig. 1. — Dispositif automatique de mesure du temps de retard au claquage.

[Automatic device for the measurement of thre breakdown time-lag.]

## 2. Résultats expérimentaux.

2.1 CLAQUAGE DU PPO DANS LA GÉOMÉTRIE SPHÈRE-PLAN DES ÉLECTRODES. — Nous avons analysé la tension de claquage du PPO, la forme des cratères occasionnés dans le film par le claquage, les distributions des valeurs de la tension de claquage dans la statistique de Weibull, en fonction des conditions expérimentales : pression hydrostatique, milieu ambiant, polarité de l'électrode sphérique. Les films de PPO ont dans cette étude une épaisseur constante de  $3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ .

*La distribution statistique des tensions de claquage.* — Les valeurs expérimentales de la tension de claquage du PPO ont été analysées à l'aide de la statistique de Weibull: Le claquage diélectrique y est considéré comme un phénomène aléatoire à deux variables [8], le champ électrique  $E$  et le temps  $t$  de retard au claquage. Dans le cas d'une rampe de tension de vitesse  $V_r$ , le champ  $E$  est relié au temps  $t$  par la relation  $E = V_r t$ . La probabilité cumulée qu'il y ait rupture sous le champ  $E$  est donnée dans la statistique de Weibull par la relation :

$$P = 1 - e^{-CE^\beta} \quad (1)$$

$C$  englobe la vitesse de rampe  $V_r$ ,  $\beta$  est un paramètre caractéristique.

La relation (1) peut se mettre sous la forme :

$$\log [L_n(1/1 - P)] = \log C + \beta \log E. \quad (2)$$

Il apparaît alors que la courbe représentative de  $\log [L_n(1/1 - P)]$  en fonction de  $\log E$  est une droite de pente  $\beta$ .

Pour chaque valeur de la pression hydrostatique dans la cellule, une trentaine de valeurs de tension de claquage est relevée. La première étape du traitement de ces valeurs par la statistique de Weibull consiste à classer les  $N$  valeurs des tensions de claquage par ordre croissant et à compter le nombre  $n_i$  de claquages observés à la tension  $V_i$ . La probabilité cumulée qu'il y ait claquage à la tension  $V_i$ , calculée par la formule dite des rangs médians est :

$$P_i = \frac{0,69}{N} + \left( \sum_{j=1}^i n_j - 1 \right) \left( \frac{1}{N-1} - \frac{1,38}{N(N-1)} \right).$$

Sur la figure 2, le nombre de tensions de claquage apparaît bien inférieur à 30. Ceci signifie que le claquage s'est produit plusieurs fois pour la même valeur de tension.

A partir de l'étude paramétrique de la statistique de Weibull, on montre que le champ de claquage le plus probable  $E_n$  correspond à une probabilité cumulée  $P = 0,632$  soit encore à  $\log [L_n(1/1 - P)] = 0$ .

Ainsi, dans les conditions expérimentales de la figure 2, on déduit que la valeur la plus probable du champ disruptif décroît de 471 à 420 V/ $\mu\text{m}$  quand la pression croît de 1 à 15 bars.

On note aussi que les courbes représentatives ne sont pas des droites. Quand la distribution de Weibull des champs de claquage présente une courbure, Lacoste *et al.* [9] ont proposé de remplacer  $E$  dans l'expression (2) par  $E - E_s$ .  $E_s$  serait un champ seuil en dessous duquel la densité de probabilité pour qu'il y ait rupture est nulle. Sa détermination s'effectue par translation des points expérimentaux d'une valeur  $E_s$  telle que la courbe finale obtenue soit une droite. Physiquement l'existence de  $E_s$  signifierait que le mécanisme à l'origine du claquage ne peut s'amorcer aux champs faibles. En recherchant si un champ seuil  $E_s$  pouvait être déterminé à partir de nos expériences, nous avons noté les points suivants. Tout d'abord, il faut une grande précision sur la mesure de la tension de claquage, mieux que 1 %, pour pouvoir déduire de la faible courbure des distributions un champ seuil  $E_s$  avec une précision acceptable. Par exemple la courbe b, figure 2, qui est presque une droite, donne pourtant un champ seuil d'environ 100 V/ $\mu\text{m}$ , environ le quart du champ disruptif. D'autre part, comme par exemple sur la courbe c, figure 2, le programme ajustant les paramètres des courbes théoriques peut faire apparaître un champ seuil négatif. Ce cas ne s'explique pas par une précision insuffisante des mesures, mais peut-être par un déclenchement aléatoire du claquage suivant des mécanismes différents. Il nous semble donc que la notion de champ seuil doit être utilisée avec prudence, tant qu'elle n'a pas été vérifiée sur un type de claquage bien caractérisé.

*La rigidité diélectrique du PPO.* — A partir des distributions de Weibull des tensions de claquage, nous avons déterminé la valeur la plus probable de la tension de claquage  $V_{cn}$  du PPO dans la géométrie d'électrodes plan-sphère. Nous avons défini la rigidité diélectrique du PPO par l'expression  $E_n = V_{cn}/e$ . L'épaisseur du film  $e$  était  $3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ .

Nous avons regroupé sur la figure 3a les variations de la rigidité diélectrique en fonction de la pression hydrostatique du milieu, lorsque l'électrode sphérique est de polarité positive. Les allures dépendent du milieu environnant. Dans le M/DBT et dans le N<sub>2</sub>, la rigidité diélectrique augmente dans le domaine de pression compris entre 1 et 20 b. Au-delà de 20 b, elle tend vers une valeur asymptotique voisine de 600 V/ $\mu\text{m}$ . Dans le SF<sub>6</sub> au contraire, la

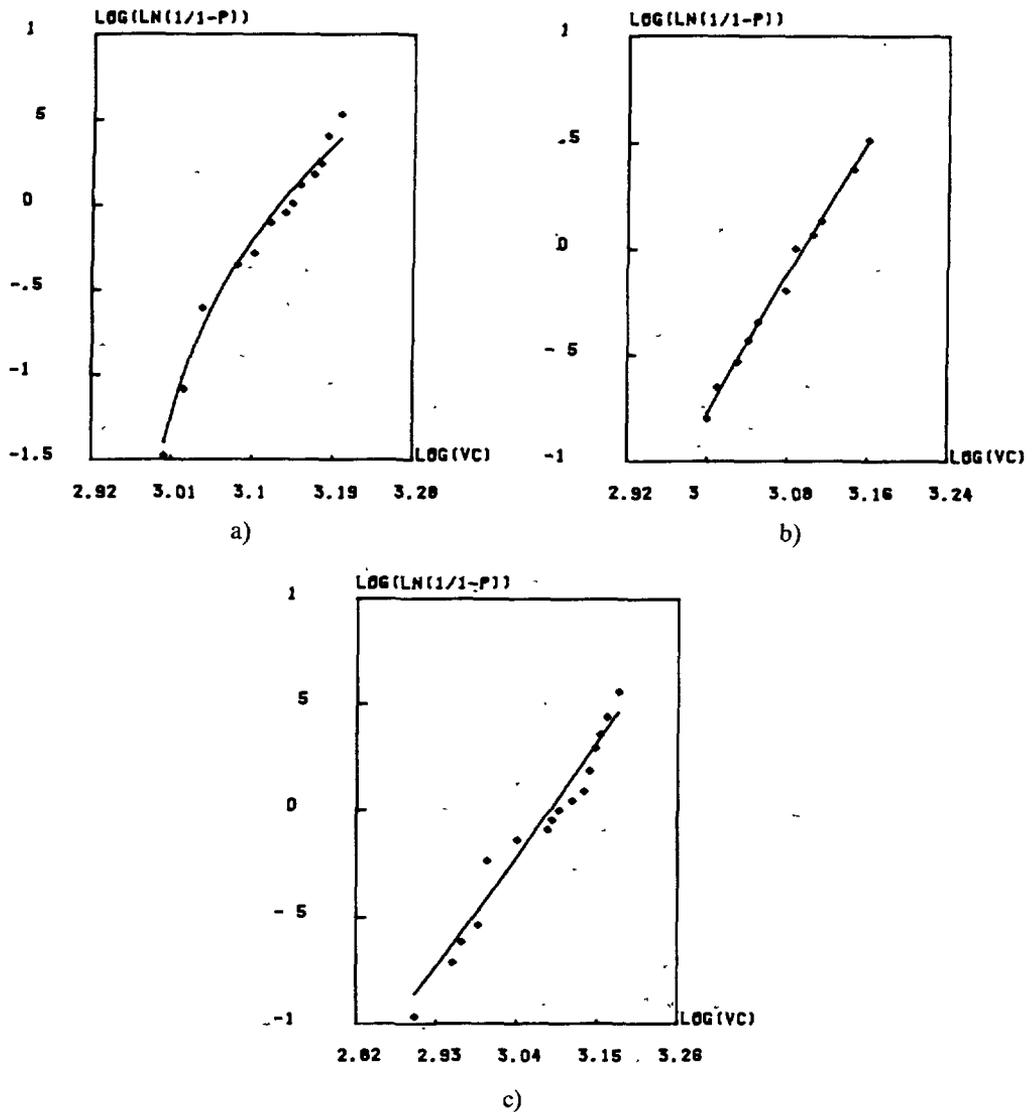


Fig. 2. — Influence de la pression sur la distribution des tensions de claquage, dans la statistique de Weibull ; milieu ambiant  $\text{SF}_6$  à la pression de 1 bar (courbe a), 10 bars (courbe b) et 15 bars (courbe c). Polarité positive de la sphère.

[Pressure dependence of the breakdown voltage distribution, in the Weibull statistics. Surrounding medium :  $\text{SF}_6$  ; a) 1 bar ; b) 10 bars ; c) 15 bars ; sphere positively polarized ; film thickness :  $3 \mu\text{m}$ .]

rigidité diélectrique décroît. En polarité négative de la sphère (Fig. 3b), la rigidité décroît quel que soit le milieu. Les valeurs obtenues dans le M/DBT et dans l'azote sont très voisines quelle que soit la pression, et bien supérieures à celles obtenues dans le  $\text{SF}_6$  (environ  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$  d'écart).

Ces évolutions de la rigidité diélectrique en fonction de la pression ne peuvent pas être attribuées à son influence sur la structure du polymère (rapprochement de chaînes macromoléculaires...) car la pression appliquée est relativement faible. En effet à titre

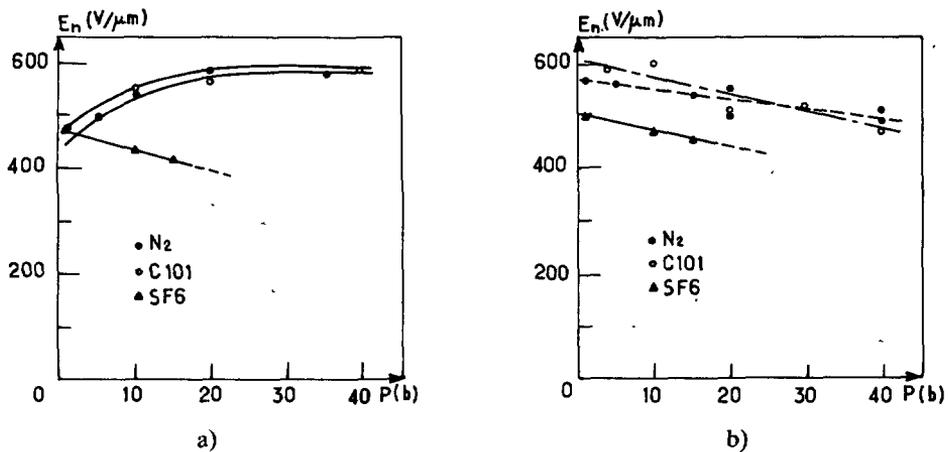


Fig. 3. — Evolution de la rigidité diélectrique avec la pression : polarité positive de la sphère (3a) ; polarité négative de la sphère (3b).

[Pressure dependence of the breakdown voltage of P.P.O. films with different surrounding media ; film thickness :  $3 \mu m$  ; a) positive polarity of the sphere ; b) negative polarity of the sphere.]

indicatif, un matériau comme le polypropylène ne subit une variation relative de volume que de 1 % pour une pression de 300 b [10], donc très élevée vis-à-vis de celles que nous avons appliquées à nos échantillons. Et des variations notables de conduction du polypropylène ne sont mesurées qu'à des pressions supérieures à des kbars [11].

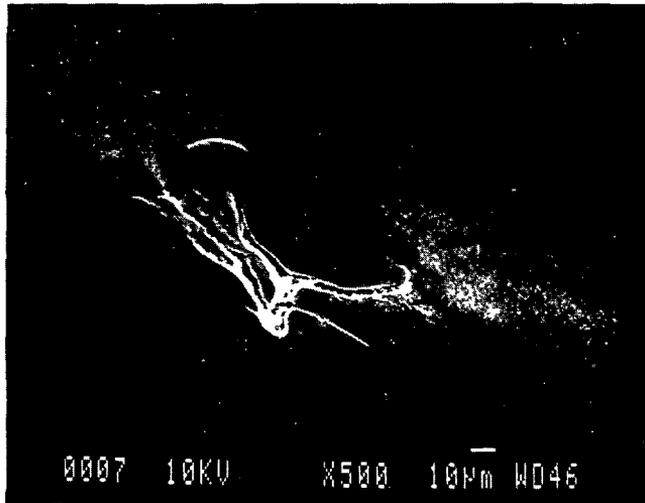
Nous avons observé au microscope électronique les cratères laissés dans le film par le claquage. Pour un milieu ambiant et une polarité de la sphère donnés, les cratères conservent la même forme mais diminuent en taille quand la pression du milieu augmente.

Dans l'azote, en polarité positive de la sphère, les cratères sont filamenteux. La figure 4a correspond à une pression de 10 bars. Pour la même pression, en polarité négative de la sphère, ils présentent une forme plus régulière, grossièrement arrondie, figure 4b. Dans le  $SF_6$ , c'est en polarité positive de la sphère que les cratères sont plutôt arrondis. En polarité négative, ils comportent quelques filaments.

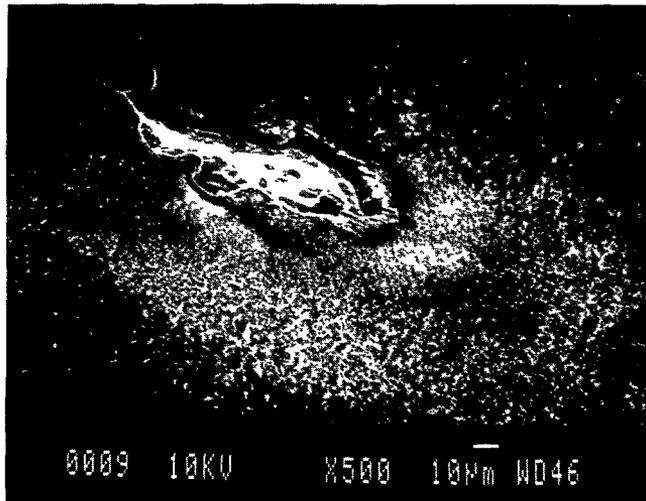
L'aspect des cratères est à rapprocher des figures de poudre (figures de Lichtenberg) que l'on obtient à la surface d'un isolant placé entre 2 électrodes cone-plan, ou cylindre-plan.

Ces figures caractérisent les parties de la surface de l'isolant sur lesquelles se sont déposées les charges électriques créées au cours de la décharge [12]. Elles ont été étudiées notamment par Bertein [13]. Dans l'azote, les figures de poudre ont la forme d'étoile très découpées, très filamenteuses lorsque l'électrode métallique en contact direct avec le milieu est anode. En polarité négative de cette électrode, les sites chargés de la surface de l'isolant sont pratiquement des cercles. Dans des gaz électronégatifs comme le  $SF_6$ , les sites chargés positifs et négatifs sont pratiquement des cercles, car la décharge ne peut se développer facilement à la surface de l'isolant en raison du piégeage rapide des électrons. Dans ce cas, les dégâts occasionnés au film lors du claquage doivent avoir une forme régulière. Par contre, dans l'air ou l'azote en polarité positive de la sphère, le cratère se trouvera à l'extrémité d'une décharge ayant couru à la surface de l'isolant, et présentera une forme filamenteuse.

Les résultats que nous venons de présenter, mettent en évidence l'influence du milieu ambiant sur la rupture du matériau. Le claquage du PPO tel que nous l'avons mesuré, est consécutif à celui du milieu dans lequel le matériau est immergé. Cette conclusion semble être



a)



b)

Fig. 4. — Cratère laissé dans le film par le claquage : polarité positive de la sphère (4a) ; polarité négative de la sphère (4b) ; pression de l'azote : 10 bars.

[Craters in the P.P.O. film caused by breakdown events ; surrounding medium :  $N_2$  at 10 bars ; a) positive polarity of the sphere ; b) negative polarity of the sphere.]

confirmée par les ressemblances qui existent entre les cratères et les figures de poudres observées dans des conditions semblables d'expérience. Les variations de la rigidité diélectrique avec la pression sont alors à rapprocher de la nature de la décharge critique (décharge de type Townsend ou streamer) et de l'évolution de la charge ou de l'énergie qu'elle transporte avec la pression appliquée pour chaque polarité. D'après Brunt *et al.* [14] les décharges positives dans les  $SF_6$  transportent une quantité de charge d'un ordre de grandeur plus importante que les décharges négatives ; ceci pourrait expliquer pourquoi la rupture dans ce milieu survient à des champs plus faibles en polarité positive qu'en polarité

négative. Les mêmes auteurs ont observé en polarité positive, une augmentation de la quantité de charge moyenne par impulsion avec la pression et par suite une augmentation de l'énergie électrostatique correspondante. Comme précédemment cela peut être la raison pour laquelle la rigidité diélectrique décroît avec la pression du  $\text{SF}_6$ . Pour l'azote nous ne saurions être très affirmatifs car leurs observations n'ont porté que sur des valeurs relativement faibles de la pression, 5 bars au maximum et sur des mélanges  $\text{SF}_6\text{-N}_2$ . Ils ont toutefois noté que pour des pressions analogues du gaz, l'amplitude des décharges est plus faible dans le mélange  $\text{SF}_6\text{-N}_2$  que dans le  $\text{SF}_6$  pur. Ceci est cohérent avec les valeurs de champ de claquage plus élevées dans  $\text{N}_2$  que dans  $\text{SF}_6$ . Quant au liquide M/DBT, aucun travail n'a été mené à notre connaissance sur la nature des décharges dans ce milieu. Toutefois les ressemblances observées sur l'évolution de la rigidité diélectrique avec la pression dans ce milieu et dans l'azote entraînent à penser qu'il pourrait y avoir des similitudes entre d'une part les répartitions des charges sur la surface de l'isolant dans ces deux milieux comme cela a été observé par Bertein dans l'huile de transformateur et dans l'air, et d'autre part les variations de quantité de charge libérée par les décharges avec la pression.

Nous allons maintenant analyser les décharges qui se produisent dans le milieu environnant le système d'électrodes dans le but d'établir un lien avec le claquage du matériau.

**2.2 ANALYSE DE DÉCHARGES.** — Nous avons analysé les décharges se produisant dans le système d'électrodes sphère-plan recouvert de PPO, en rampe de tension continue de vitesse de montée égale à 200 V/s dans les mêmes conditions que l'étude de la rigidité diélectrique. Dans cette partie de l'étude, les épaisseurs de matériau varient entre 6  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$ . En effet, en dessous de 5  $\mu\text{m}$ , il nous a été impossible de faire des mesures car peu de décharges ont été observées avant la rupture du matériau. L'étude a été essentiellement menée à pression atmosphérique pour la même raison. Trois milieux ont été étudiés : le  $\text{SF}_6$ , l'air et l'azote. Les décharges n'ont pu être mesurées dans le liquide M/DBT : elles ne s'y produisent pas ou sont inférieures au seuil de détection de notre appareillage.

Sur la figure 5, nous avons représenté l'aspect des pics de décharges tel qu'ils se répartissent sur un écran d'oscilloscope pendant la montée de la tension. Un ou deux grands pics consécutifs sont souvent suivis de pics secondaires de plus faible amplitude si bien que lorsque l'on reporte sur un graphique la quantité de charge  $Q_i$  transportée par la décharge de rang  $i$  en fonction de sa tension d'apparition  $V_i$ , les points expérimentaux obtenus sont éparés et l'allure réelle d'une telle distribution difficile à définir. Un exemple de courbes  $Q_i = f(V_i)$  est donné sur la figure 6.

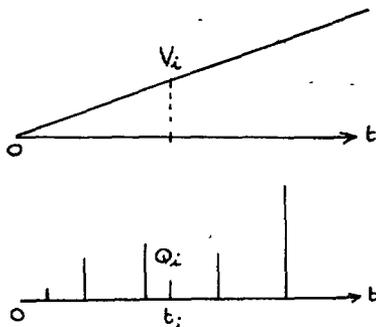


Fig. 5. — Décharges observées lors d'une montée progressive de la tension.

[Discharges detected during a continuous increase of the D.C. voltage.]

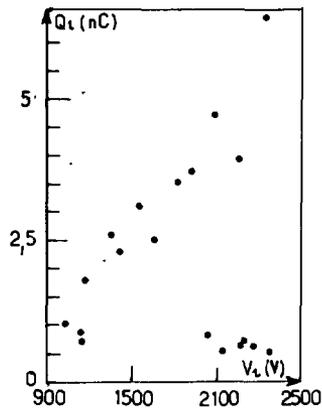


Fig. 6. — Charge apparente des décharges en fonction de leur tension d'apparition milieu :  $SF_6$  ; épaisseur du film :  $8 \mu m$ .

[Voltage dependence of the apparent charge of discharges in the sphere/plane system. Surrounding medium  $SF_6$  ; film thickness :  $8 \mu m$ .]

Par ailleurs, nous avons remarqué les faits suivants : les décharges sont plus nombreuses en polarité négative de la sphère qu'en polarité positive quel que soit le milieu ambiant. La courbe  $Q_i = f(V_i)$  est globalement croissante ; les décharges tendent à transporter une quantité de charge plus grande aux tensions plus élevées. Lorsque la quantité  $V_i - V_{i-1}$  est faible, c'est-à-dire que lorsque la décharge de rang  $i$  survient peu de temps après la précédente, la charge  $Q_i$  qu'elle transporte est faible. Par contre, lorsque  $V_i - V_{i-1}$  est grande,  $Q_i$  l'est aussi. On peut penser qu'il existe un lien entre les deux grandeurs.

Nous avons alors représenté sur un graphique, la quantité de charge  $Q_i$  libérée par la décharge de rang  $i$  en fonction de l'élévation de tension  $V_i - V_{i-1}$  subie par le gaz depuis la décharge précédente. Un exemple en est donné sur la figure 7. Pour un film d'épaisseur  $8 \mu m$  testé dans le  $SF_6$  en polarité positive de la sphère, les points expérimentaux se positionnent sur une droite passant par l'origine du repère. Sa pente qui a la dimension d'une capacité, vaut environ  $9 pF$  et l'on peut écrire

$$Q_i = C(V_i - V_{i-1}). \quad (3)$$

Il semble alors que les décharges successives  $Q_1, Q_2, \dots, Q_i$  chargent une capacité  $C$  indépendante de la tension appliquée et font varier son potentiel de la quantité  $\Delta V = V_i - V_{i-1}$ . Pour vérifier et étayer cette hypothèse, nous avons utilisé une représentation analogue à celle employée par Manley en tension alternative [15]. Nous avons représenté en fonction de la tension  $V_i$  d'apparition de la décharge de rang  $i$ , la somme des charges libérées par les décharges de rangs inférieurs ou égaux à  $i$ , soit  $\sum_{j=1}^i Q_j = f(V_i)$ .

Les distributions ainsi obtenues seront appelées courbes de décharges cumulées. Leur allure peut être auparavant prévue à partir de l'expression (3) écrite aux rangs  $1, 2, \dots, i$  pour chaque décharge.

L'addition membre à membre de ces expressions conduit à :

$$\sum_{j=1}^i Q_j = f(V_i - V_0).$$

La courbe représentative de  $\sum_{j=1}^i Q_j = f(V_i)$  devrait être une droite de pente  $C$  dont l'ordonnée à l'origine permettrait de déterminer la quantité  $V_0$ . Lorsque la tension appliquée est inférieure ou égale à  $V_0$ , il n'y a pas de décharge.  $V_0$  est donc un seuil d'apparition de décharges.

Sur la figure 8, nous avons représenté les courbes des décharges cumulées correspondant à la figure 7. Les pentes de ces deux droites sont pratiquement égales, 9 à 10 pF. Le seuil d'apparition des décharges déduit de la figure 8 est environ égal à 1 000 V. Dans le cas de l'azote où la courbe  $Q_i = f(V_i - V_{i-1})$  est constituée de deux droites passant par l'origine du repère (Fig. 9) la courbe des décharges cumulées présente deux portions linéaires de pentes égales à celles des droites  $Q_i = f(V_i - V_{i-1})$  (Fig. 10).

L'extrapolation de chaque portion linéaire jusqu'à l'axe des tensions permet de définir deux seuils  $V_{01} = 625$  V et  $V_{02} = 1375$  V correspondant à deux régimes de décharges. Ce phénomène a été observé dans l'azote et dans l'air quelles que soient l'épaisseur du film variant de 6 à 12  $\mu\text{m}$  et la polarité de la sphère. Dans le  $\text{SF}_6$ , un seul régime de décharges a été observé sur des films de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans les deux polarités. Le deuxième n'apparaît que lorsque le film est plus épais (10 à 11  $\mu\text{m}$  environ).

Pour vérifier la valeur de l'aire chargée par la décharge, nous avons capté la lumière émise au moment de la décharge à l'aide d'un intensificateur d'images (Fig. 11). A cette fin nous avons déposé une couche de PPO sur un substrat de verre recouvert d'un film d'oxyde d'Indium. Cette étude a été faite dans l'air à pression atmosphérique, en polarité négative de la sphère.

L'épaisseur du film de PPO était d'environ 5,5  $\mu\text{m}$  de manière à ce qu'il ne soit pas opaque à la lumière émise.

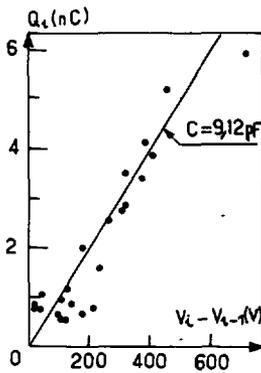


Fig. 7.

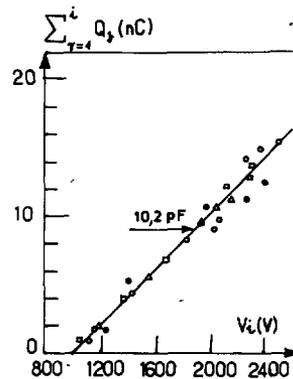


Fig. 8.

Fig. 7. — Variation de la charge apparente des décharges en fonction de l'élévation de la tension depuis la décharge précédente. Mêmes conditions que la figure 6.

[Variation of the apparent charge transferred by a discharge with the voltage increase between two discharges ; experimental conditions of figure 6.]

Fig. 8. — Variation de la charge cumulée en fonction de la tension appliquée. Mêmes conditions que figures 6 et 7.

[Voltage dependence of the total charge deposited on the film. Experimental conditions of figure 6.]

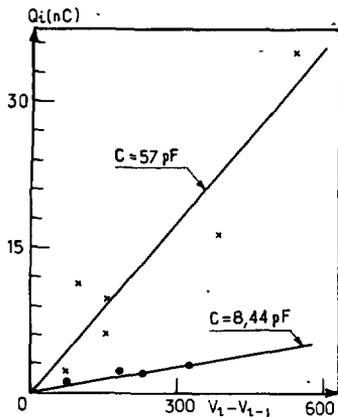


Fig. 9.

Fig. 9. — Variation de la charge apparente des décharges en fonction de l'élévation de la tension depuis la décharge précédente. Milieu : azote ; polarité positive de l'électrode sphérique ; épaisseur du film de PPO :  $8,5 \mu\text{m}$ . (x) décharges apparues à haute tension. (•) décharges apparues à basse tension.

[Variation of the apparent charge transferred by the discharges with the voltage increase between two discharges ; surrounding medium :  $\text{N}_2$  ; positively polarized sphere electrode ; film thickness :  $8.5 \mu\text{m}$ . (x) discharges detected at high applied voltages. (•) discharges detected at lower applied voltages.]

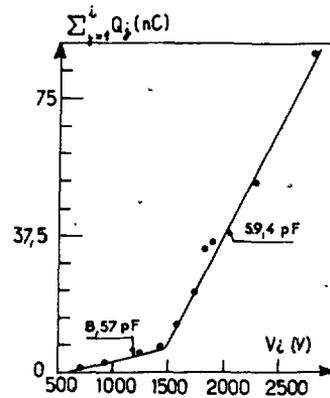


Fig. 10.

Fig. 10. — Variation de la charge cumulée en fonction de la tension appliquée. Mêmes conditions que figure 9.

[Voltage dependence of the total charge involved in the discharges. Experimental conditions of figure 9.]

Seules deux décharges ont été relevées avant le claquage qui s'est produit à la tension de  $1\ 600 \text{ V}$ . La première décharge s'est produite à  $1\ 150 \text{ V}$  environ et répartit sa charge sur une surface en forme de couronne centrée sur le point de contact entre l'électrode sphérique et le matériau (Fig. 11). Puis, à  $1\ 175 \text{ V}$  s'est produite la deuxième décharge. Celle-ci répartit sa charge sur la portion non chargée de la couronne précédente (Fig. 12) de manière à ce que la charge globale déposée par ces deux décharges se répartisse sur un cercle. Tout se passe comme s'il s'agissait d'une même décharge qui se produisait en deux temps aux bornes d'une couche de gaz d'épaisseur fixe.

La tension d'apparition de ces deux décharges est connue dans le domaine  $[500-1\ 450 \text{ V}]$  où se produit le premier régime de décharges pour une épaisseur de  $6 \mu\text{m}$  environ de PPO. Pour confirmer qu'elles correspondent bien au premier régime de décharges, nous avons comparé la surface totale chargée par ces deux décharges, calculée à partir de la figure 11 ( $2$  à  $2,5 \text{ mm}^2$ ) à la surface déduite de la courbe des décharges cumulées ( $1,6 \text{ mm}^2$ ). Les valeurs obtenues sont peu différentes l'une de l'autre.

Par ailleurs l'observation de la lumière émise lors des décharges montre que celle-ci ne provient ni de branches, ni de points lumineux localisés caractéristiques de streamers [16]. Les décharges de la première série mesurées dans l'air sont vraisemblablement des décharges de Townsend. Ce point reste à vérifier par la mesure des impulsions de courant correspondantes.

Un changement de régime a été observé aussi dans l'azote quelle que soit l'épaisseur de matériau. Dans le cas du  $\text{SF}_6$ , la transition n'a été constatée que pour les films dont l'épaisseur

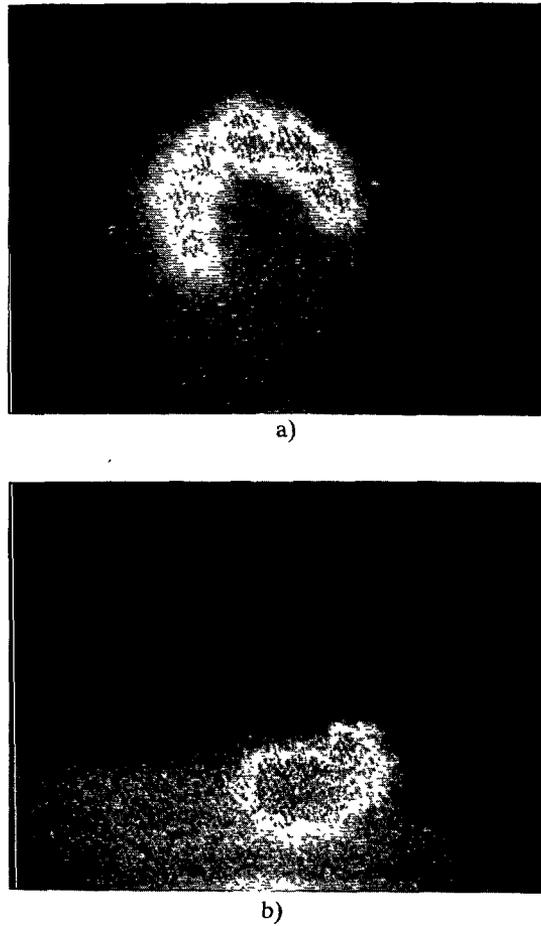


Fig. 11. — Lumière détectée lors de décharge à l'aide d'un dispositif intensificateur de lumière. Milieu : air ; polarité négative de la sphère ; décharges survenues à 1 150 V (a) et 1 175 V (b).

[Light emitted during two successive discharges ; surrounding medium : air ; positively polarized sphere ; discharges occurring at 1 150 V (a) and 1 175 V (b). P.P.O. film thickness : 5.5  $\mu\text{m}$ .]

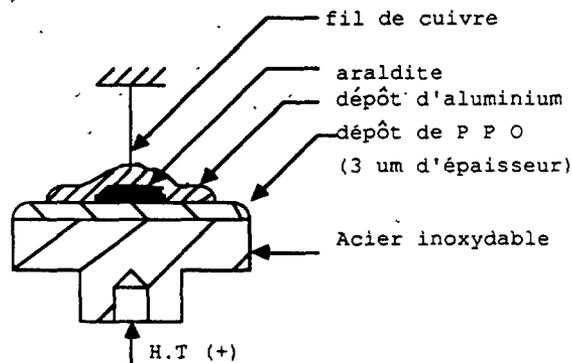


Fig. 12. — Echantillon autocicatrisable réalisé à partir d'un film de PPO.

[P.P.O. film prepared for the study of self-healing breakdown.]

est supérieure à 10  $\mu\text{m}$  environ. Pour les épaisseurs voisines de 8  $\mu\text{m}$  la courbe des décharges cumulées est une droite unique.

Les décharges de la seconde série dans l'air, ou dans un gaz non électronégatif sont vraisemblablement des décharges rampant à la surface de l'isolant, telles que celles observées par Berstein [17] à partir d'une certaine valeur de la tension. La surface chargée par les décharges est alors augmentée.

**2.3 RELATION AVEC LE CLAQUAGE DU FILM.** — Le percement des isolants solides sous l'effet des décharges se produisant dans le milieu ambiant a été étudié par Berstein [17]. Lorsqu'une rampe de tension alternative est appliquée entre deux électrodes (cône-plan) les décharges successives qui se produisent, répartissent leur charge sur des contours circulaires dont le rayon augmente avec la tension, centrés sur le point de contact entre le cône et le plan de la surface de l'isolant. Berstein a introduit le paramètre  $D_0$  qui est le rapport de l'énergie de la décharge  $W_d$  à la surface chargée  $S$  de l'isolant. L'expression de  $W_d$  est  $W_d = \frac{1}{2} Q \Delta U$ , où  $Q$  est la charge déposée par la décharge sur la surface  $S$ , et  $\Delta U$  est la variation de tension dans la décharge. Compte tenu du fait que la capacité gazeuse intéressée par la décharge est négligeable vis-à-vis de la capacité  $C$  correspondant du film, on a  $Q = C \Delta U$  et  $W_d = Q^2/2C$ . On en déduit  $D_0 = (Q/S)^2 e/2 \varepsilon_0 \varepsilon_r$  où  $e$  est l'épaisseur du film. Berstein a montré que la tension à laquelle se produit le percement de l'isolant est telle que la densité  $D_0$  superficielle d'énergie dissipée par la plus longue décharge produite sous cette tension est une caractéristique du matériau.

Nous avons cherché à étudier ce modèle dans le cas de nos échantillons testés dans la géométrie sphère-plan en tension continue. La surface  $S$  se déduit de la capacité, calculée à partir des courbes des décharges cumulées. Par contre, la quantité de charge critique doit être déduite par extrapolation de la courbe représentative de la charge d'une impulsion en fonction de sa tension d'apparition  $Q_i = f(V_i)$  (Fig. 6), jusqu'à la tension de rupture.

Les valeurs de  $D_0$ , calculée pour des films de 8  $\mu\text{m}$ , environ dépendent beaucoup de la nature du gaz. Ainsi par exemple, en polarité positive de la sphère, il vaut 1,7 mJ/cm<sup>2</sup> dans l'azote et 0,26 mJ/cm<sup>2</sup> dans l'air. Pour un même milieu,  $D_0$  dépend de la polarité de la sphère ; ainsi dans l'azote,  $D_0$  est 19 fois plus faible en polarité négative qu'en polarité positive. Il ne peut donc être considéré comme une caractéristique de la résistance du PPO à la perforation dans nos conditions expérimentales. Toutefois, il est à noter que les valeurs du paramètre  $D_0$  ne sont qu'indicatives car l'estimation de la charge critique comporte une imprécision non négligeable.

Dans notre cas les décharges semblent se produire à épaisseur de gaz constante et répartir leur charge sur une surface fixe du matériau (relation entre  $Q_i$  et  $V_i - V_{i-1}$ , capacité chargée constante). Au lieu de considérer les décharges individuelles  $Q_i$ , nous pouvons considérer la somme totale des charges déposées, soit

$$Q_{Ti} = \sum_{j=1}^i Q_j.$$

Connaissant la tension de claquage du matériau, il est possible de déterminer la charge totale  $Q_{Tn}$ , à partir de la courbe des décharges cumulées (Fig. 10). Nous avons regroupé dans le Tableau I pour des films de PPO de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ, le rapport  $Q_{Tn}/S$  dans différents milieux, que nous comparons à la charge individuelle à la rupture rapportée à la surface chargée  $Q_d/S$ .

On y remarque les faits suivants :

Quel que soit le milieu ambiant, la charge totale  $Q_{Tn}$  et la surface chargée sont plus faibles en polarité positive qu'en polarité négative. Les plus grands écarts sont observés dans l'azote.

Tableau I. — Influence du milieu ambiant et de la polarité de l'électrode sphérique sur les densités superficielles soit de charge déposée par la décharge critique soit de charge cumulée.

[Variations of the charge deposited on the film by the critical discharge and of the total deposited charge with the surrounding medium and the polarity of the spherical electrode.]

Milieu Ambiant	Polarité	Epaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	Surface chargée ( $\text{mm}^2$ )	Charge $Q_c(\text{nC})$	Charge cumulée $Q_{Tn}(\text{nC})$	$Q_c/S$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$Q_{Tn}/S$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
$\text{N}_2$	+	8,5	10	45	106	0,45	1,06
	-		43	40	417	0,09	0,97
Air	+	8	7	40	87	0,26	1,24
	-		12	37	140	0,075	1,17
$\text{SF}_6$	+	8	1,6	13	20	0,81	1,25
	-		2,9	8	38	0,27	1,31
$\text{N}_2$	-	12	18	139	190	0,77	1
Air	-	6	21,5	55	270	0,25	1,25
	-	10	38	106	400	0,28	1

On note par exemple que :

$$\left( \frac{Q_{Tn-}}{Q_{Tn+}} \right)_{\text{N}_2} \approx 4 \text{ tandis que } \left( \frac{Q_{Tn-}}{Q_{Tn+}} \right)_{\text{SF}_6} \approx 2.$$

Quelle que soit la polarité de la sphère,  $Q_{Tn}$  et  $S$  sont plus élevés si le gaz n'est pas électronégatif.

Par contre, le rapport  $Q_{Tn}/S$  ne semble dépendre ni du milieu ambiant, ni de la polarité de la bille, ni de l'épaisseur du film. Il est compris entre 0,97 et 1,31  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , on déduit l'ordre de grandeur du champ critique  $E_r$  dans l'intervalle 200 à 270  $\text{V}/\mu\text{m}$ . Cette dispersion résulte à la fois des imprécisions sur les valeurs de la rigidité diélectrique du matériau et des dispersions sur les valeurs mesurées des quantités de charge.

Les valeurs de  $E_r$  et de la rigidité diélectrique  $E_n = V_n/e$  du PPO sont comparées dans le tableau II. On y remarque que par exemple dans l'azote, sur un film de 8,5  $\mu\text{m}$ , l'écart entre les valeurs de la rigidité diélectrique mesurées dans les deux polarités est d'environ 106  $\text{V}/\mu\text{m}$  tandis que les champs critiques correspondants diffèrent de 18  $\text{V}/\mu\text{m}$ . Dans l'air, en polarité négative de la sphère, l'écart entre les valeurs de la rigidité diélectrique mesurées sur des films de 6  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  est de 110  $\text{V}/\mu\text{m}$  environ alors que les champs critiques diffèrent de 41  $\text{V}/\mu\text{m}$ . Par rapport à la rigidité diélectrique, le champ critique  $E_r$  peut donc être considéré comme constant. En considérant la moyenne des valeurs  $Q_{Tn}/S$  du tableau I,  $(Q_{Tn}/S)_{\text{moy}} = 1,14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , on obtient  $E_r = 234 \pm 36 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

*Discussion.* — Nous avons constaté que le critère proposé et vérifié par Bertein sur la perforation des films dans une géométrie cône-plan ne s'appliquait pas à nos expériences.

En effet, en tension alternative croissante, la surface chargée de film augmente lentement d'une alternance à une autre. Sur la grande partie de cette surface, les décharges déposent des

Tableau II. — Comparaison de la rigidité diélectrique  $E_n$  du PPO avec le champ critique  $E_r$ , pour différentes conditions expérimentales.

[Comparison of the dielectric strength  $E_n$  of the P.P.O. film with the critical field  $E_r$ , for different experimental conditions.]

Milieu Ambient	Polarité	Épaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	$E_n$ (V/ $\mu\text{m}$ )	$E_r$ (V/ $\mu\text{m}$ )
Air	—	6	507	258
	—	8	414	240
	+	8	360	256
	—	10	398	217
$\text{N}_2$	—	8,5	475	200
	+	8,5	369	218
	—	12	397	217
$\text{SF}_6$	—	8	410	270
	+	8	391	257

charges alternativement positives et négatives. En moyenne sur une période, le champ dans le film reste voisin de zéro. Le claquage du film se produit juste à l'extérieur de cette zone, sous l'effet d'une décharge unique, la plus longue parmi toutes celles se produisant à la tension de perforation et donc contenant le plus d'énergie.

Dans nos expériences réalisées en tension continue croissante, les décharges successives déposent des charges de même signe sur une même surface de film (valeur constante de la capacité chargée, relation entre  $Q_i$  et  $V_i - V_{i-1}$ ). Le champ électrique dans le film s'élève progressivement et le claquage du film peut survenir avant qu'il ne se produise sous l'effet d'une décharge individuelle.

Nous dégageons un certain nombre de remarques de nos résultats.

La première remarque concerne la surface de film chargée par les décharges. Elle est particulièrement importante, son ordre de grandeur est plusieurs  $\text{mm}^2$  ou plus. A titre de comparaison, l'aire du grand cercle de l'électrode sphérique est de  $20 \text{ mm}^2$ . Une telle surface ne peut être chargée par une décharge unique que si la charge déposée s'étale au contact de la surface isolante ou si la décharge individuelle mesurée à la tension  $V_i$  est la somme d'un grand nombre de décharges se produisant simultanément. Le premier cas a été observé par Devins [18]. A partir d'une tension-seuil que nous avons notée  $V_{O_2}$  survient un changement de régime. Il se produit vraisemblablement alors des décharges superficielles radiales qui élargissent considérablement la surface de l'isolant affectée par les décharges. Elles sont particulièrement développées dans des gaz non électronégatifs comme l'azote et en polarité positive dans des géométries d'électrode cône-plan ou tige cylindrique-plan [12]. Dans les gaz sous pression et dans les liquides, peu de décharges ont été observées avant la rupture du matériau et nous ne les avons pas analysées comme précédemment. Toutefois, il est vraisemblable que le claquage résulte d'une décharge unique. Quand on augmente la pression sur le milieu ambiant, gazeux ou liquide, la tension à laquelle se produisent les premières décharges, augmente ; la section du canal de la décharge diminue ; il s'ensuit une diminution

de la surface chargée. Si l'on se réfère aux travaux de Van Brunt *et al.* [14] qui ont observé en polarité positive d'une pointe dans le SF<sub>6</sub>, une augmentation de la quantité de charge moyenne transportée par la décharge avec la pression (jusqu'à 5 b), on comprend que la condition  $\left(\frac{Q}{S} \geq 1,14 \mu\text{c}/\text{cm}^2\right)$  peut être satisfaite par la première décharge.

Enfin, dans le tableau II, on constate que le champ moyen  $E_n$  appliqué au matériau dans la zone de contact est supérieur au champ critique  $E_r$ . Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce fait :

- A pression atmosphérique où l'aire de la surface chargée est plus grande que celle de la surface de contact entre la bille et le matériau, la probabilité d'avoir un point présentant un champ de rupture relativement faible est plus grande dans la zone chargée que dans la zone de contact. Cet effet est bien connu et le champ de claquage mesuré sur un échantillon d'une certaine surface est toujours plus faible que celui mesuré sur une surface plus petite.

- La deuxième hypothèse intéresse l'interface métal/isolant. En effet au niveau du point de contact, l'injection des porteurs du métal dans la bande de conduction du matériau ne se produit qu'à partir d'une certaine valeur du champ, après abaissement de la barrière de potentiel due à la force image. Par contre, dans la zone chargée, les charges déposées à la surface du matériau peuvent pénétrer à l'intérieur de celui-ci et par suite entraîner le claquage à des champs relativement faibles.

#### 2.4 TEMPS DE RETARD AU CLAQUAGE D'ÉCHANTILLONS AUTOCICATRISABLES DE PPO. —

Lorsque des dispositions sont prises pour éviter les décharges électriques, le claquage du matériau peut être consécutif d'un phénomène interfacial mais peut aussi prendre naissance en volume. Dans ce dernier cas, la rupture est qualifiée d'intrinsèque. Dans cette partie du texte, nous allons rechercher le mécanisme de rupture de l'oxyde de polyphénylène dans la configuration des échantillons plans « autocicatrisables », réalisés par dépôt de couches minces d'aluminium sur la surface du matériau, afin d'éviter les décharges. Nous étudions dans cette configuration, le temps de retard au claquage du matériau en fonction du champ et de la température.

L'étude a été faite en tension continue constante sur des échantillons plans « autocicatrisables » réalisés en quatre étapes : dépôt d'une couche de PPO de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur un substrat d'acier inoxydable (3 cm de diamètre) ; réalisation de surépaisseurs de 2 mm environ d'araldite et de 3 mm de diamètre sur le dépôt de PPO, et recuit de ces couches à 40 °C pendant 12 h ; dépôt d'un film d'Aluminium à bord diffus, de 4 mm de diamètre et de quelques milliers d'Å d'épaisseur par pulvérisation cathodique ; collage à la pâte d'argent d'un fil de cuivre sur la couche d'aluminium au niveau de la surépaisseur d'araldite.

Au total douze pastilles sont réalisées sur un même film de PPO. La surface utile d'une pastille est de 5,5 mm<sup>2</sup> environ (Fig. 12).

Etant donné que la couche d'aluminium est très fine, le métal situé au niveau du lieu du claquage s'évapore au moment du claquage et la tension peut rester appliquée à la zone non affectée de l'échantillon. On peut ainsi réaliser sur un seul film un grand nombre de ruptures électriques.

Pour chacune des 5 ou 6 valeurs du champ électrique, les temps de retard au claquage sont comptés entre le début de l'application de l'échelon de tension et l'instant d'apparition d'un claquage. Au moins 30 valeurs sont relevées par le micro-ordinateur et traitées ensuite par la statistique de Weibull. Pour chaque valeur du champ  $E$  appliqué, on obtient le temps  $t_n$  de retard au claquage le plus probable. Lorsqu'on reporte sur un graphique ce temps  $t_n$  en fonction du champ appliqué, la courbe obtenue est une branche d'hyperbole appelée courbe des durées de vie la plus probable. Le lissage numérique de cette courbe avec une fonction de la forme :  $t_n = K \cdot (E - E_c)^{-\alpha}$  comme le prévoit la statistique de Weibull, permet

de déterminer les trois constantes  $K$ ,  $\alpha$  et  $E_c$ . En dessous de la valeur  $E_c$  du champ, il ne peut y avoir de claquage du matériau.  $E_c$  est appelé « champ de rupture spécifique » [19]. Sur la figure 13, nous présentons un exemple de courbe des durées de vie la plus probable obtenue à 22 °C. Nous avons constaté que les points expérimentaux se plaçaient sur une courbe suivant les prévisions de la statistique de Weibull, et nous en avons déduit le champ de rupture spécifique. La valeur déduite de la figure 13 est  $E_c = 171 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

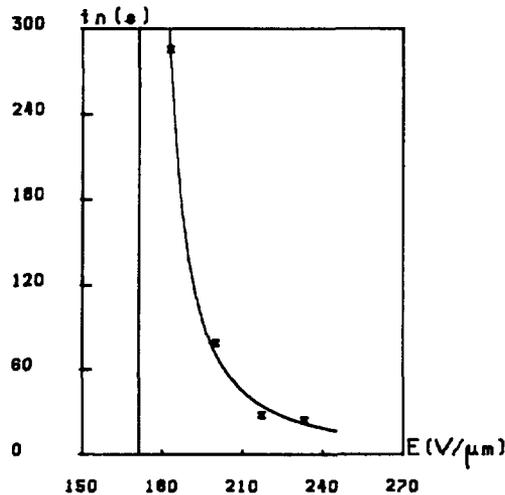


Fig. 13. — Variation du temps de retard au claquage le plus probable avec le champ électrique dans l'échantillon. Détermination du champ de rupture spécifique. Film de PPO de 3  $\mu\text{m}$ . Température : 22 °C.

[Electric field dependence of the breakdown time-lag. Determination of the specific breakdown field. Thickness of the P.P.O. films : 3  $\mu\text{m}$  ; temperature : 22 °C.]

Sur la figure 14, nous constatons que le champ de rupture spécifique ainsi obtenu décroît avec la température, entre 0 et 50 °C. Cette courbe nous permet d'évaluer à environ 140  $\text{V}/\mu\text{m}$  le champ de rupture spécifique à 22 °C, valeur inférieure de 20 % environ à la valeur déduite du temps de retard au claquage. Ceci est cohérent avec l'évaluation de la précision de la détermination de  $E_r$  à partir des variations de  $t_n$  (Fig. 13).

Le concept de champ de rupture spécifique présente l'intérêt de nous permettre de nous prononcer sur l'applicabilité du critère de champ critique dans la zone chargée que nous venons de présenter. En effet, le champ de rupture spécifique que nous avons déterminé à température ambiante sur des échantillons dont la surface est voisine de celle de la zone chargée est inférieur au champ critique  $E_r$ . Ce champ  $E_r$  est donc bien susceptible d'entraîner le claquage du matériau. De plus, reporté sur la courbe des durées de vie les plus probables, le champ critique  $E_r = 234 \text{ V}/\mu\text{m}$  se situe bien dans la zone des champs pour lesquels le temps de retard au claquage devient faible, 24 s. Le critère de champ critique et la notion de champ de rupture spécifique sont donc cohérents.

*Discussion : mécanisme du claquage.* — Différentes approches physiques ont été avancées pour expliquer le phénomène de rupture des isolants solides. Dans le cas de films de matériau étudiés dans la configuration des condensateurs plans où des dispositions sont prises pour éviter les décharges, seuls les phénomènes interfaciaux et volumiques sont envisageables.

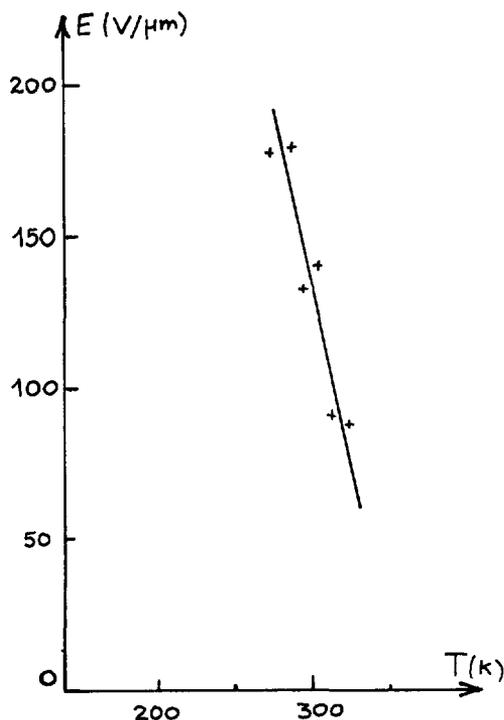


Fig. 14. — Evolution du champ de rupture spécifique avec la température.

[Temperature dependence of the specific breakdown electric field.]

Dans le cas général, le mécanisme de claquage est soit thermique, soit électronique et consécutif à une forte injection de porteurs dans la bande de conduction du matériau.

Dans le mécanisme dit thermique du claquage du matériau, le courant dans le matériau provoque un échauffement du matériau qui à son tour cause une augmentation de sa conductivité électrique. Il s'ensuit un renforcement de l'échauffement du matériau par effet Joule... Ce phénomène cumulatif entraîne une augmentation de la température du matériau jusqu'à une valeur destructive. Le claquage thermique survient alors.

A l'aide de moyens thermographiques, il a été montré [20] que l'apparition d'une petite zone à température croissante, plus élevée que le reste du film de polyéthylène sous tension s'accompagnait d'une augmentation dans le temps du courant de conduction. De même Klein et Burstein [21] puis Rackles [22] ont montré qu'à l'approche d'un claquage causé par un échauffement du matériau le courant augmentait de manière quasi exponentielle dans le temps.

Nous avons alors analysé les variations du courant traversant l'échantillon soumis à une tension constante dans le temps. Elles sont étroitement liées au champ et à la température de l'échantillon. Nous en avons donné un exemple sur la figure 15 pour une température de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . On y remarque les faits suivants : pour les champs relativement faibles, inférieurs à  $80\text{ V}/\mu\text{m}$ , le courant décroît légèrement puis reste constant. Aux valeurs supérieures à  $80\text{ V}/\mu\text{m}$  environ, le courant se met à croître d'autant plus rapidement que le champ est élevé. Enfin à  $200\text{ V}/\mu\text{m}$ , on observe des pics correspondant à des claquages du matériau.

Les courants ont été mesurés pendant un temps relativement long (300 s) vis-à-vis des temps de retard au claquage mesurés habituellement (quelques dizaines de secondes). Aux

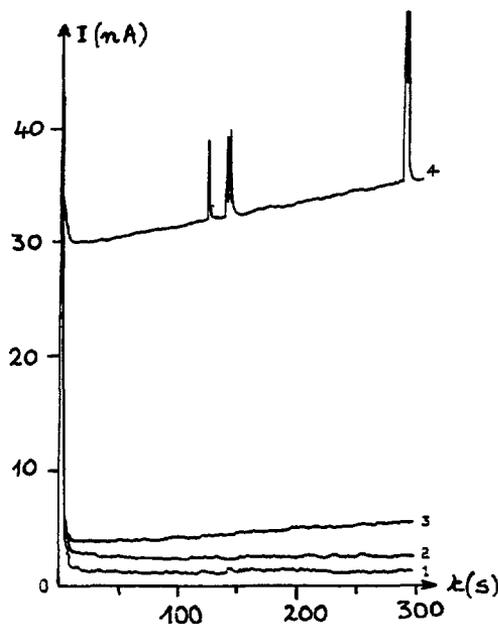


Fig. 15. — Variations dans le temps du courant de conduction dans l'échantillon de PPO. Température : 50 °C ; épaisseur : 3  $\mu\text{m}$  ; surface : 5,5  $\text{mm}^2$ . Champ dans le film : 47  $\text{V}/\mu\text{m}$  (1) ; 80  $\text{V}/\mu\text{m}$  (2) ; 100  $\text{V}/\mu\text{m}$  (3) ; 200  $\text{V}/\mu\text{m}$  (4).

[Time dependence of the conduction current ; temperature : 50 °C ; film thickness : 3  $\mu\text{m}$  ; surface : 5.5  $\text{mm}^2$  ; mean electric field in the film : 1) 47  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 2) 80  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 3) 100  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 4) 200  $\text{V}/\mu\text{m}$ .]

champs électriques relativement élevés nous n'avons jamais observé de palier horizontal avant l'augmentation du courant. Un tel palier correspondrait au temps de développement du phénomène physique responsable de cette augmentation de courant (conditionnement du matériau) et serait d'autant plus court que le champ est élevé. Au contraire dès que le champ devient supérieur à une valeur  $E_1$ , le courant se met à croître dès le début de l'application de la tension. Ceci est la preuve que le déclenchement du phénomène n'est pas lié à la durée de l'essai mais ne dépend que du champ. Le champ limite  $E_1$  à partir duquel le courant se met à croître a donc l'aspect d'un seuil en dessous duquel il ne peut y avoir de rupture ; nous le baptiserons « champ limite critique ». Nous comparons dans le tableau III sa valeur déterminée approximativement à partir des courbes  $I(t)$ , à celle du champ de rupture spécifique  $E_c$  qui répond aussi à la définition d'un seuil, pour différentes valeurs de la température.

Il ressort de ce tableau, à la précision des mesures près, que les deux grandeurs sont peu différentes l'une de l'autre et par suite, que le champ à partir duquel le courant se met à croître semble correspondre à la contrainte minimale au-dessus de laquelle le claquage peut survenir dans le matériau. Le phénomène à la base de l'augmentation du courant pourrait donc être responsable du claquage du matériau.

Une telle augmentation, trop lente, du courant ne peut caractériser un claquage thermique du matériau comme le décrivent Klein et Burstein. De plus lorsque l'électrode Al est positive (Fig. 16b), pour les mêmes puissances électriques, le claquage du matériau survient sans augmentation préalable du courant. Ceci est la preuve que le claquage du matériau ne prend pas naissance en volume mais est plutôt dû à un mécanisme interfacial.

Tableau III. — Comparaison du champ de transition  $E_t$  et du champ de rupture spécifique  $E_c$ , à diverses températures. Film de PPO de  $3 \mu\text{m}$ , surface de  $5,5 \text{ mm}^2$ .

[Comparison of the transition electric field  $E_t$  with the specific breakdown electric field  $E_c$ , for different temperatures. P.P.O. film thickness :  $3 \mu\text{m}$  ; surface :  $5.5 \text{ mm}^2$ .]

$T$ (K)	273	295	323
$E_c$ (V/ $\mu\text{m}$ )	177	140	87
$E_t$ (V/ $\mu\text{m}$ )	$\approx 163$	$\approx 143$	$\approx 80$

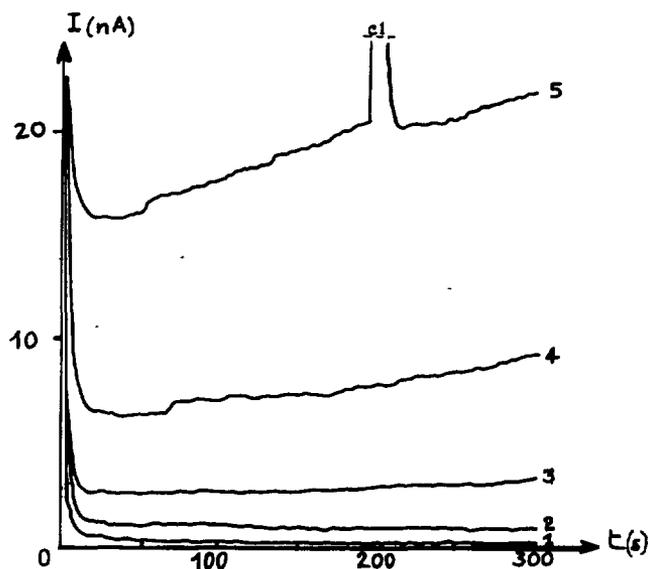
Quelques modèles s'appuyant sur des mécanismes interfaciaux ont été avancés notamment par O'Dwyer [23], Klein [24]... L'idée de base du modèle de Klein est la formation de charges d'espace positives à la cathode résultant d'une ionisation dans le matériau, puis le renforcement du champ à l'interface isolant/cathode suivi d'une forte injection de porteurs dans la bande de conduction du matériau. Ce modèle n'a pas reçu malheureusement de vérification expérimentale et est basé sur de nombreuses hypothèses dont la validité n'est pas connue. De plus son applicabilité aux isolants polymériques à structure cristallographique complexe notamment aux matériaux amorphes comme le PPO reste à démontrer. Il présente cependant l'intérêt de faire intervenir le temps de retard au claquage et d'être basé sur un concept statistique : l'injection de manière aléatoire de l'électron-germe dans la bande de conduction du matériau et la répétitivité du phénomène, condition du claquage. Suivant le mécanisme d'injection des porteurs (Fowler-Nordheim, Schottky...) le temps de retard au claquage a une formulation précise. Dans notre cas où les champs appliqués sont relativement faibles ( $< 5\text{-}600 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), seule une injection du type Schottky est envisageable et le temps de retard au claquage s'écrit :

$$T_n = A(E, T) \exp - \left\{ \frac{bE^{1/2}}{kT} [1 + (\beta_1^{1/2} + \beta_2^{1/2} + \dots + \beta_{n-1}^{1/2})(1 - S)] \right\}$$

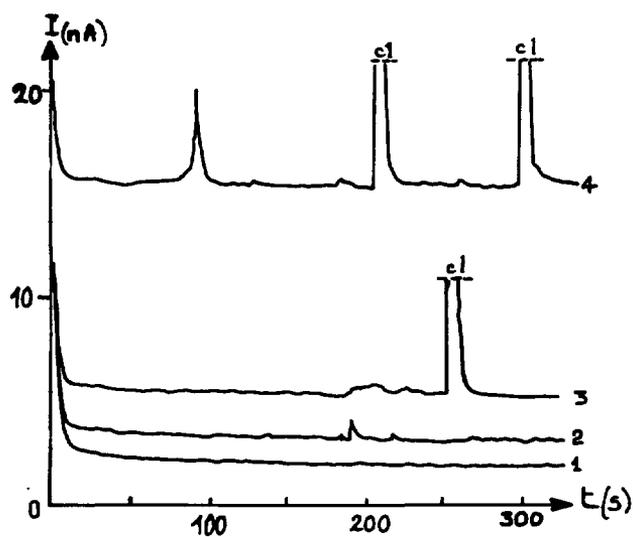
où  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{n-1}$  sont les facteurs de multiplication du champ à la cathode,  $S$  est une constante,  $b = \left( \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2}$  est la constante de Schottky.

Certains paramètres intervenant dans ce modèle étant inconnus, il est impossible de calculer  $t_n$  et de le comparer aux valeurs expérimentales. Nous pouvons toutefois vérifier ses variations avec le champ.

Si l'on néglige en première approximation les variations de  $A(E, T)$  vis-à-vis de celles du terme exponentiel, on voit que la représentation de  $L_n(t_n)$  en fonction de  $E^{1/2}$  est une droite décroissante de pente  $-\frac{b}{kT} \cdot L_t$  avec  $L_t = 1 + (1 - S) \sum_{i=1}^{n-1} \beta_i^{1/2}$ . Les valeurs de  $S$  et de  $\beta_i$  n'étant pas connues, tout ce que l'on peut dire est que la pente expérimentale prise en valeur absolue devra être au moins égale à  $\frac{b}{kT}$ , valeur minimale théorique. De plus elle devra décroître lorsque la température augmente si l'on suppose que  $\beta_i$  varie peu avec la température. Nous avons reporté dans le tableau IV, en fonction de  $T$ , les valeurs des pentes expérimentales calculées à partir des courbes de la figure 17 et théoriques  $\frac{b}{kT}$ , pour



a)



b)

Fig. 16. — Courant de conduction dans le film de PPO sous tension appliquée constante. Température : 22 °C ; épaisseur : 3  $\mu\text{m}$  ; surface : 5,5  $\text{mm}^2$ . b) polarité positive de l'aluminium ; courbes : 1) 170  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 2) 180  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 3) 225  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 4) 250  $\text{V}/\mu\text{m}$ . a) polarité négative de l'aluminium ; courbes : 1) 83  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 2) 117  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 3) 143  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 4) 167  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 5) 192  $\text{V}/\mu\text{m}$ .

[Conduction current in the P.P.O. film for a constant applied d.c. voltage ; temperature : 22 °C ; film thickness : 3  $\mu\text{m}$  ; surface : 5.5  $\text{mm}^2$ . b) Al layer positively polarized : 1) 170  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 2) 180  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 3) 225  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 4) 250  $\text{V}/\mu\text{m}$ . a) Al layer negatively polarized : 1) 83  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 2) 117  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 3) 143  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 4) 167  $\text{V}/\mu\text{m}$  ; 5) 192  $\text{V}/\mu\text{m}$ .]

Tableau IV. — Paramètres déduits du modèle du claquage électronique de Klein, suite à une émission de type Schottky.

[Parameters calculated from the avalanche breakdown model of Klein [24].]

$T$ (°C)	Pente expérimentale $(m/v)^{1/2}$	$\frac{b}{kT}$ $(m/v)^{1/2}$	$L_t$
0	$7,23 \times 10^{-4}$	$6,87 \times 10^{-4}$	$\approx 1$
20	$7,92 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	1,24
40	$10,2 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	1,77

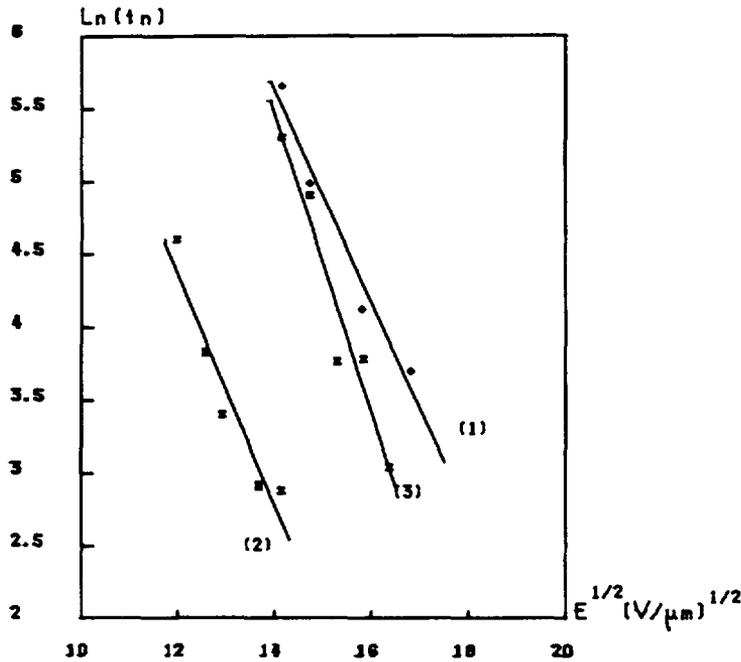


Fig. 17. — Variation du temps de retard au claquage avec le champ appliqué à l'échantillon, à différentes températures. 1) 0 °C ; 2) 20 °C ; 3) 40 °C.

[Electric field dependence of the breakdown time-lag, for different temperatures : 1) 0 °C ; 2) 20 °C ; 3) 40 °C.]

$\epsilon_r \approx 5,5$  et les valeurs de  $L_t$  qui d'après l'auteur permet d'estimer le nombre d'avalanches nécessaires à l'apparition des instabilités dans le matériau.

L'analyse de ce tableau montre que quelle que soit la température, la pente expérimentale est toujours supérieure ou égale à la valeur minimale théorique, du moins dans le domaine de température étudié. Ceci est en bon accord avec les prévisions théoriques. Cependant elle augmente avec la température, contrairement à la décroissance en  $1/T$  prévue par la théorie. L'expression générale de la pente montre qu'un tel phénomène est dû à une croissance relativement rapide du facteur  $L_t$  avec la température (degré supérieur à 1). Si nous nous

référons à son expression,  $S$  étant une constante d'après l'auteur, la croissance de  $L_t$  ne peut s'expliquer que par une croissance des facteurs  $\beta_i$  de renforcement de champ à la cathode ; en nous appuyant sur l'idée de base du modèle, cet effet est la preuve qu'à l'interface PPO/Al, il y a formation de charges d'espace positives renforçant le champ sur la cathode, et que cette accumulation de porteurs est d'autant plus forte que la température du matériau est élevée. Il est alors possible qu'il s'ensuive une forte injection de porteurs dans la bande de conduction du matériau. C'est probablement ce phénomène qui se manifeste dès que le champ dans le matériau excède le champ limite critique  $E_1$  et qui se traduit par une croissance du courant dans le temps.

### Conclusion.

L'influence du milieu ambiant, de la polarité de la sphère et de la pression sur la rigidité du PPO et sur l'aspect des cratères laissés sur la surface de l'isolant, a été décrite. Nous avons montré, en nous basant sur les connaissances actuelles sur le percement des isolants solides sous l'effet des décharges électriques, que le claquage mesuré était consécutif à celui du milieu ambiant quelle que soit la polarité de la sphère dans le SF<sub>6</sub> et en polarité négative dans le M/DBT et dans l'azote. Ceci constitue un résultat qui permet de lever le doute sur la nature du claquage dans le cas de films très minces pour lesquels la tension de claquage est faible et n'excède guère 1 ou 2 kV. Dans les cas particuliers du M/DBT et de l'azote en polarité positive de la sphère, au-delà de 20 b, la perforation du matériau se produit à une valeur qui est vraisemblablement la rigidité diélectrique intrinsèque du polymère.

Une analyse de la charge transportée par les décharges successives qui se produisent dans l'ensemble étudié a permis d'expliquer tout au moins qualitativement le processus de la rupture mesurée et de proposer comme critère le champ créé dans l'isolant par les charges déposées sur sa surface. Son ordre de grandeur est de  $234 \pm 36$  V/ $\mu$ m.

Nous avons aussi étudié la durée de vie du PPO sous échelon de tension dans la géométrie plan-plan, avec des échantillons « autocicatrisables ». Le temps de retard au claquage mesuré dans cette configuration varie avec le champ en accord avec le modèle statistique de Weibull. C'est ainsi que par exemple un champ de 234 V/ $\mu$ m entraîne la rupture du matériau en un temps raisonnable de 24 s. L'extrapolation de la courbe des durées de vie à un temps de retard au claquage infini nous a permis de déterminer la contrainte minimale appelée « champ de rupture spécifique » en dessous de laquelle il ne peut y avoir de claquage du matériau. Cette grandeur a été déterminée à différentes valeurs de la température (177 V/ $\mu$ m à 0 °C et 87 V/ $\mu$ m à 50 °C). A température ambiante le champ de rupture spécifique, de l'ordre de 140 V/ $\mu$ m est bien inférieur au champ créé dans l'isolant au moment de la rupture par les charges laissées à sa surface par des décharges électriques. Il existe donc un bon accord entre ces deux séries d'étude.

Nous avons enfin comparé ces résultats à ceux prévus par quelques théories du claquage des isolants solides. L'hypothèse d'un claquage thermique a été rejetée du fait de la conduction trop faible du PPO à l'approche du claquage et d'un désaccord entre les profils de courant observés et ceux prévus par Klein et Burstein.

Le modèle basé sur une injection locale de charges dans le matériau par effet thermoionique suivie d'avalanches proposé par Klein a été aussi analysé et semble expliquer qualitativement nos résultats expérimentaux. Cependant l'applicabilité de ce modèle relativement récent aux matériaux polymériques à structure cristallographique complexe comme le PPO est à vérifier.

### Remerciements.

Les auteurs remercient Mr Cl. Marteau qui a réalisé les dispositifs de mesure des décharges.

**Bibliographie**

- [1] MENGOLI G., *Adv. Polym. Sci.* **33** (1979) 1-31.
- [2] MENGOLI G., *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 459-471.
- [3] NEMAMCHA M., GOSSE B., GOSSE J. P., DENAT A., *Rev. Phys. Appl.* **22** (1987) 1055-1063.
- [4] DAKIN T. W., PHILOFSKY H. M., DIVENS W. C., *A.I.E.E. Trans.* **73** (1954) 155-162.
- [5] CHNIBA S., Thèse de Doctorat de l'I.N.P. Grenoble, mars 1989.
- [6] FALLOU B., BERTEIN H., BOUVIER B., *Bull. Inf. L.C.I.E.* **75** (1971) 1082-1086.
- [7] MAC KEOWN J. J., *Proc. IEEE* **112** (1965) 824-829.
- [8] OUDIN J. M., REROLLE Y., THEVENON H., *R.G.E.* **77** (1968) 430.
- [9] LACOSTE R., LOUDGHIRI E. S., MERIC M., « Journées d'Etudes Isolants Electriques », S.E.E. Gif/Yvette (1985).
- [10] GUERIN P., Thèse I.N.P. Toulouse, n 3117 (Décembre 1984).
- [11] SAITO S., SASABE H., NAKAJIMA T., YADA K., *J. Polym. Sci. A2* **6** (1968) 1297-1315.
- [12] MASON J. H., *IEEE Trans. El. Ins. EI* **13-4** (1978) 211-238.
- [13] BERTEIN H., *J. Phys. D. Appl. Phys.* **6** (1973) 1910-1916.
- [14] VAN BRUNT R. J., HILTEN J. S. and SILVERT D. P., « Gaseous Dielectrics II », L. G. Christophorou (Pergamon Press) p. 303-311.
- [15] MANLEY T. C., *Trans. Electrochem. Soc.* **84** (1943) 83.
- [16] BEZBORODKO P., Thèse INP Grenoble (novembre 1988).
- [17] BERTEIN H., *R.G.E.* **79** (1970) 497-505.
- [18] DEVINS J. C., *IEEE Trans. El. Ins. EI-19* (1984) 475-495.
- [19] VOUMBO-MATOUMONA L., Thèse de Doctorat, I.N.P. Toulouse, n 195 (mars 1984).
- [20] NAGAO M., KITAMURA T., MIZUMO Y., KOSAKI M., IEDA M., 3rd Int. Conf. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (Trondheim, Norway, -1989) p. 77-81.
- [21] KLEIN N. and BURSTEIN E., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 2728.
- [22] RACKLES J., 1st Int. Conf. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (Toulouse, 1983) p. 350.
- [23] O'DWYER J. J., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 3887.
- [24] KLEIN N., *Adv. Phys.* **21** (1972) 92, 605.