



**HAL**  
open science

# Mesure et modélisation du comportement de matériaux diélectriques irradiés par faisceau d'électrons

Mallys Elliazar Banda

► **To cite this version:**

Mallys Elliazar Banda. Mesure et modélisation du comportement de matériaux diélectriques irradiés par faisceau d'électrons. Physique Numérique [physics.comp-ph]. UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2017. Français. NNT: . tel-02182489

**HAL Id: tel-02182489**

**<https://hal.science/tel-02182489>**

Submitted on 12 Jul 2019

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

---

Présentée et soutenue le *01/12/2017* par :

**Mallys Elliazar BANDA GNAMA MBIMBIANGOYE**

**Mesure et modélisation du comportement de matériaux diélectriques  
irradiés par faisceau d'électrons.**

---

---

### JURY

OMAR JBARA

GILES DAMAMME

THIERRY PAILLAT

DAVID MALEC

GILBERT TEYSSÈDRE

VIRGINIE GRISERI

SÉVERINE LEROY

Professeur, Université de Reims

Ingénieur CEA, CEA-Grammat

Professeur, Université de Poitiers

Professeur, UT3-Paul Sabatier

Directeur de Recherche, CNRS

MCF, UT3-Paul Sabatier

Chargée de Recherche, CNRS

Rapporteur

Rapporteur

Examinateur

Examinateur

Directeur de thèse

Co-encadrante

Invité

---

**École doctorale et spécialité :**

*GEET : Génie Electrique*

**Unité de Recherche :**

*Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie -LAPLACE-(UMR 5213)*

**Directeur(s) de Thèse :**

*Gilbert TEYSSÈDRE, Séverine LE ROY et Virginie GRISERI*

**Rapporteurs :**

*Omar JBARA et Gilles DAMAMME*



*À toutes les personnes victimes d'injustices,  
quelle que soit la nature de celles-ci, je dédie ce travail.*



*Malgré toutes ses insuffisances, ce travail n'aurait pu aboutir sans l'encadrement de qualité qu'il a bénéficié, c'est indéniablement le fruit d'une collaboration scientifique que je salue de gratitude. Que mes encadrants trouvent donc ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la direction de ces travaux de recherche.*

*J'ai une pensée particulière pour Séverine auprès de qui j'ai amélioré mon attrait pour la modélisation.*

*À mes deux rapporteurs, j'adresse de même mes remerciements pour avoir évalué ce travail et, par leurs pertinents apports, contribué à son amélioration. Ces remerciements vont aussi à l'endroit de mes deux examinateurs dont la participation à ce jury de thèse m'a particulièrement honoré.*

*De par son accueil et les conditions de travail qui m'y ont été offertes, le LAPLACE a fortement enrichi cette expérience de recherche, tant intellectuellement qu'humainement. C'est la raison pour laquelle, je reste reconnaissant à de nombreuses composantes et personnes de ce laboratoire d'accueil. Qu'il s'agisse des membres de l'équipe DSF, des collègues enseignant(e)s de la FSI, du personnels d'aide à la recherche que des doctorant(e)s avec lesquels j'ai tissé des liens indéfectibles, je leur exprime mon amicale gratitude ;*

*Enfin, à tous ceux qui de près ou de loin accompagnent et inspirent ma détermination à réussir, malgré tout, je réitère ma reconnaissance.*



---

# Table des matières

---

Table des matières .....	i
Nomenclature.....	iv
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre 1 De la génération au transport de charges dans le PEbd irradié .....</b>	<b>3</b>
1.1. Structure et propriétés des polymères .....	4
1.1.1. Structure chimique .....	4
1.1.2. Propriétés physico-chimiques des polymères.....	6
1.1.3. Propriétés électriques.....	6
1.2. Irradiation électronique des diélectriques polymères.....	7
1.2.1. Phénomène radiatif.....	7
1.2.2. Interaction des rayonnements ionisants avec la matière.....	9
1.2.3. Dose ionisante et pouvoir d'arrêt.....	11
1.3. Comportement du PEbd sous irradiation .....	12
1.3.1. Synthèse des études expérimentales sur les diélectriques irradiés .....	12
1.3.2. Intérêt de l'irradiation du PEbd .....	15
1.3.3. Irradiation et vieillissement du PEbd.....	15
1.3.4. Facteurs influençant le comportement du PEbd irradié.....	16
1.4. Mécanismes de génération et de transport de charges dans le PEbd .....	17
1.4.1. Charge d'espace et conductivité dans les diélectriques solides .....	17
1.4.2. Diagramme de bandes et niveaux d'énergie dans le PEbd.....	19
1.4.3. Mécanismes de génération à l'interface électrode-diélectrique.....	20
1.4.4. Mécanismes de transport dans le volume du diélectrique.....	23
1.4.5. Courant transitoire sous polarisation.....	26
1.5. Modélisation de la génération et du transport de charges dans le PEbd.....	27
1.5.1. Caractéristiques des modèles de transport des isolants polymères.....	28
1.5.2. Formulation mathématique.....	30
1.6. Synthèse.....	33
1.7. Références bibliographiques du chapitre 1.....	34
<b>Chapitre 2 Matériau d'étude et méthodologie expérimentale .....</b>	<b>39</b>
2.1. Matériau d'étude.....	40
2.1.1. Choix du PEbd sans additif.....	40
2.1.2. Mise en œuvre des substrats par thermomoulage.....	40
2.1.3. Technique de métallisation Au.....	42

2.2.	Irradiation sous faisceau d'électrons.....	42
2.2.1.	Banc expérimental d'irradiation.....	42
2.2.2.	Canon à électrons.....	43
2.2.3.	Dispositifs de mesures in-situ.....	44
2.3.	Techniques de caractérisation électriques.....	46
2.3.1.	Mesures de charges d'espace.....	46
2.3.2.	Principe de la méthode Electro-Acoustique Pulsée (PEA).....	46
2.3.3.	Dispositif PEA 'classique' ex-situ.....	50
2.3.4.	Dispositif PEA in-situ sous irradiation.....	52
2.3.5.	Mesure de courant et d'Electroluminescence.....	53
2.4.	Techniques de caractérisation physico-chimiques.....	54
2.4.1.	Photoluminescence.....	55
2.4.2.	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	56
2.4.3.	Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	59
2.5.	Synthèse.....	61
2.6.	Références bibliographiques du chapitre 2.....	62
<b>Chapitre 3</b>	<b>Caractérisation du PEbd irradié par faisceau d'électrons.....</b>	<b>64</b>
3.1.	Caractérisations électriques du PEbd irradié par faisceau d'électrons.....	65
3.1.1.	Comportement du PEbd durant l'irradiation.....	65
3.1.2.	Comportement du PEbd irradié sous polarisation continue.....	73
3.1.3.	Courant et électroluminescence.....	81
3.2.	Caractérisations physico-chimiques du PEbd irradié par faisceau d'électrons.....	85
3.2.1.	Mesure de photoluminescence (PL).....	85
3.2.2.	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	87
3.2.3.	Analyse Enthalpique différentielle (DSC).....	88
3.3.	Synthèse sur la caractérisation du PEbd irradié par faisceau d'électrons.....	89
3.4.	Références bibliographique du chapitre 3.....	92
<b>Chapitre 4</b>	<b>Modélisation de la génération et du transport de charges dans le PEbd irradié.....</b>	<b>94</b>
4.1	Résolution du modèle.....	95
4.1.1	Hypothèses physiques du modèle.....	95
4.1.2	Méthode des éléments finis.....	96
4.1.3	Implémentation du modèle sous CM.....	102
4.1.4	Solveurs.....	106
4.1.5	Post-traitement et résultats.....	108
4.2	Analyse de la sensibilité des paramètres du modèle.....	113
4.2.1	Sensibilité des paramètres d'irradiation.....	113
4.2.2	Sensibilité des paramètres du transport.....	119
4.2.3	Synthèse.....	123

4.3	Optimisation des paramètres du modèle.....	124
4.3.1	Paramètres constants.....	124
4.3.2	Optimisation de la barrière de hopping.....	125
4.3.3	Barrières d'injection.....	126
4.3.4	Coefficients de piégeage.....	127
4.4	Confrontation du modèle aux mesures expérimentales.....	129
4.4.1	Paramètres optimisés.....	129
4.4.2	Comportement électrique sous irradiation.....	131
4.4.3	Comportement électrique après irradiation.....	133
4.5	Synthèse et pistes d'évolutions du modèle.....	136
4.6	Références bibliographiques du chapitre 4.....	138
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>140</b>



# Nomenclature

Symbole	Désignation	Valeur	Unité
$q$	Charge élémentaire	$1.6 \times 10^{-19}$	[C]
$A$	Constante de Richardson-Dushman	$1.2017 \times 10^6$	[A.m <sup>-2</sup> .K <sup>-2</sup> ]
$h$	Constante de Plank	$6.6261 \times 10^{-34}$	[J.s]
$k_B$	Constante de Boltzmann	$1.3806 \times 10^{-23}$	[J.K <sup>-1</sup> ]
$\epsilon_0$	Permittivité du vide	$8.8542 \times 10^{-12}$	[F.m <sup>-1</sup> ]
$\epsilon_r$	Permittivité relative du diélectrique	2.3 (PEbd)	
$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$	Permittivité du matériau		
$V$	Tension électrique		[V]
$E$	Champ électrique		[V. m <sup>-1</sup> ]
$T$	Température		[K]
$G_0$	Coefficient de génération de paires électrons/trous		[C.m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\mu_k$	Mobilité de l'espèce k		[m <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$B_k$	Coefficient de piégeage de l'espèce k		[s <sup>-1</sup> ]
$N_{0,k}$	Densité maximale de pièges de l'espèce k		[C.m <sup>-3</sup> ]
$W_k$	Barrière d'injection de l'espèce k		[eV]
$W_{tr,k}$	Barrière de dépiégeage de l'espèce k		[eV]
$\phi_{a,k}$	Barrière hopping pour l'espèce k		[eV]
$S_0$	Coefficient de recombinaison entre électrons piégés/trous piégés		[m <sup>3</sup> .C <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$S_1$	Coefficient de recombinaison entre électrons mobiles/trous piégés		[m <sup>3</sup> .C <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$S_2$	Coefficient de recombinaison entre électrons piégés/trous mobiles		[m <sup>3</sup> .C <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]

$S_3$	Coefficient de recombinaison entre électrons mobiles/trous mobiles		$[m^3.C^{-1}.s^{-1}]$
$s_k$	Terme source de l'espèce k		$[C.m^3.s^{-1}]$
$n_k$	Densité de charge de l'espèce k		$[C.m^{-3}]$
$\rho$	Densité nette de charge		$[C.m^{-3}]$
$\nu$	Fréquence de saut	$\frac{k_B T}{h}$	$[s^{-1}]$
$\lambda$	Distance inter-piège		$[m]$
$\Delta x$	Pas dans l'espace		$[m]$
$\Delta t$	Pas dans le temps		$[s]$
$J$	Densité de courant		$[A.m^{-2}]$
$D_k$	Coefficient de diffusion d'Einstein pour l'espèce k	$\mu_k \frac{k_B T}{q}$	$[m^2.s^{-1}]$

---

# Introduction générale

---

Qu'il s'agisse de sa production, de son transport, de sa conversion ou lors de sa consommation terminale, l'énergie électrique transite principalement par des matériaux isolants, supports de son cheminement d'un matériau conducteur à l'autre. Ces matériaux isolants (ou diélectriques) sont dotés, entre autres caractéristiques, d'une conductivité électrique suffisamment faible pour limiter la conduction de charges électriques entre deux zones conductrices d'électricité. En plus de ce rôle d'isolant, ils doivent souvent assurer une tenue mécanique et évacuer, par conduction thermique, la chaleur produite par lesdits conducteurs.

Dans leurs usages courants, les isolants sont aussi bien constitutifs des câbles de transport d'énergie, des circuits de commande et de conversion de puissance, que des composants (micro)électroniques, des machines électriques (transformateurs, alternateurs, machines industrielles...), des systèmes embarqués (revêtement thermique des satellites, accumulateurs...) etc. L'exigence du confinement de ces dispositifs, couplée à leurs impératifs d'utilisation sous des champs électriques de plus en plus importants rendent aujourd'hui complexes la fiabilité de leurs performances sous contraintes environnementales variables (rayonnement, température, humidité, champ électrique...). L'amplitude de certaines de ces contraintes, en plus du temps d'exposition du matériau à celles-ci, peut engendrer une accumulation irréversible de charges électriques en leur sein, favorable à un accroissement local du champ électrique qui peut provoquer le vieillissement prématuré de l'isolant, voire la détérioration de ses propriétés fondamentales, dont sa rigidité électrique. De ce fait, la compréhension des mécanismes responsables de la génération et du transport de charges électriques au sein des matériaux diélectriques soumis à diverses contraintes, dont celles radiatives et électriques, se trouve être un enjeu technologique majeur.

Dans le cas des diélectriques organiques solides, l'un des moyens communément utilisé pour étudier les mécanismes de génération et de transport des charges, est la détection de la distribution spatio-temporelle des charges d'espace au sein du matériau, lorsque celui-ci est soumis à une différence de potentiel. Cependant, cette méthode n'offre pas encore toutes les satisfactions pour clairement discriminer les contributions provenant, d'une part, de la génération des charges (par injection aux interfaces électrodes-diélectriques par exemple), et celles dues aux phénomènes de transport au sein du volume du matériau, d'autre part. Alternativement, l'implantation des charges par faisceau d'électrons au sein du diélectrique se trouve être un moyen original de pallier cette insuffisance. A partir d'une énergie de faisceau et d'un flux d'électrons maîtrisés, des charges peuvent être déposées dans le volume du diélectrique à une position et en quantité suffisamment contrôlées. Disposant d'une connaissance théorique et expérimentale de leur densité, il est alors plus aisé, en suivant le comportement de ces charges déposées par irradiation, de mieux dissocier les phénomènes qu'induisent leur présence et ainsi caractériser leur comportement électrique afin d'identifier les principaux mécanismes influençant distinctement leur génération et leur transport sous contrainte électrique continue.

Par ailleurs, l'irradiation revêt aussi un second intérêt dans cette étude. Il n'est pas rare que ces matériaux, conçus pour ne pas conduire de charges ou très faiblement, en soient déjà pourvus dès leur conception, ou se chargent par ionisation au cours de leurs processus de fabrication ou d'utilisation. Ainsi, volontairement ou involontairement, suivant les applications, certains diélectriques fonctionnent dans des environnements radiatifs, soumis directement ou indirectement à des rayonnements électromagnétiques ionisants ou non-ionisants. C'est par exemple le cas des diélectriques assurant l'isolation thermoélectrique dans les centrales de production d'électricité

nucléaire (milieu radioactif), ceux fonctionnant sous environnement spatial chargeant (irradiation solaire, cosmique), ou encore, ceux naturellement irradiés (radioactivité naturelle), exposés (irradiation médicale, industries nucléaires, ondes électromagnétiques ambiantes, MEB<sup>1</sup>...), ou perturbés (PEM<sup>2</sup>, déchets nucléaires, lignes Hautes-Tensions...) etc.

La motivation majeure de ce travail est de concilier ces deux attraits : l'étude du comportement des charges au sein des diélectriques solides organiques, à travers l'un des plus utilisés d'entre eux, le PolyEthylène basse densité (PEbd), et la prise en compte de leurs utilisations particulières sous environnement radiatif. Ce double intérêt vise ainsi à améliorer la compréhension générale des mécanismes gouvernant la génération et le transport de charges au sein des matériaux diélectriques solides mais surtout de mieux cerner ceux-ci lorsqu'ils sont soumis, en plus des contraintes électriques, à une source d'irradiation électronique continue. Aussi bien à travers une approche expérimentale originale qu'à partir d'un modèle mathématique tentant de reproduire ces comportements expérimentaux, ce travail présente une contribution pour l'amélioration de la compréhension particulière et la prédiction du comportement de la charge d'espace, sous contraintes électriques et radiatives.

En se basant sur le comportement physico-chimique du PEbd en environnement radiatif, nous présenterons, dans le premier chapitre, les phénomènes de génération et de transport de charges généralement identifiés au sein des diélectriques polymères irradiés. Nous nous intéresserons ensuite, dans le deuxième chapitre, aux différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et électriques sur lesquels ont reposé toutes les études expérimentales présentées dans ces travaux. Le troisième chapitre exposera ensuite un éventail de résultats issus des caractérisations expérimentales du polyéthylène sous contrainte électrique continue avec et sans irradiation électronique. Les résultats de ces caractérisations expérimentales serviront comme données d'entrée pour nourrir le modèle numérique développé simultanément sous COMSOL Multiphysics®. Enfin, à travers le dernier chapitre de cette étude, nous déboucherons sur une confrontation des résultats issus des simulations numériques aux mesures expérimentales de charge d'espace et de courant, en vue de cerner les mécanismes responsables du comportement observé sur le PEbd irradié par faisceau d'électrons et polarisé sous champ électrique continue.

---

<sup>1</sup> Microscopie Electronique à Balayage

<sup>2</sup> Perturbations ElectroMagnétiques

---

# Chapitre 1

## De la génération au transport de charges dans le PEbd irradié

---



Dans le but d'étudier les mécanismes de génération et de transport de charges électriques au sein du PEbd irradié par faisceau d'électrons, ce premier chapitre abordera d'abord les principales caractéristiques des matériaux polymères, famille de matériaux dont fait partie le polyéthylène, en vue de décrire succinctement leur structure, et donc indirectement celle du PEbd. Prenant appui sur leurs principales propriétés électriques et physico-chimiques, nous exposerons ensuite le comportement de cette famille de matériaux sous contraintes radiatives et électriques. Enfin, en nous basant sur ces informations comportementales, nous présenterons les différents modèles de conduction et les hypothèses physiques qu'implique leur adaptation au PEbd irradié par faisceau d'électrons.

## 1.1. Structure et propriétés des polymères

Aussi bien à travers des emballages plastiques, des fibres textiles, des objets électroménagers, des produits d'hygiène, de peinture, d'équipements sportifs, de pièces de véhicules (roues, pneus...) ou encore de circuits électroniques, les matériaux polymères, communément appelés «*matières plastiques*» rythment notre consommation vestimentaire, cosmétique, énergétique et même parfois alimentaire.

L'intérêt manifeste de nombreuses études sur les matériaux polymères se justifie donc en partie par leur place dans notre environnement. Certains d'entre eux, en raison de leur faible coût, leur faible densité volumique, leur accessibilité et la diversité de leurs propriétés thermiques, électriques et mécaniques, sont utilisés comme isolants électriques et thermiques dans divers systèmes électriques et électroniques. L'un d'eux, le polyéthylène, est particulièrement omniprésent dans l'isolation et le gainage des câbles électriques et de télécommunication. La stabilité de nombreuses installations électriques, et par conséquent de nombreux dispositifs de conversion et de stockage d'énergie, en est, de fait, tributaire.

Intéressons-nous d'abord à la structuration physico-chimique de ce matériau avant d'envisager son utilisation finale comme diélectrique. Dans la suite de ce travail, nous nous focaliserons par défaut, sauf indication contraire, sur les matériaux polymères organiques utilisés comme diélectriques solides et dont le PEbd sera pris pour modèle d'étude.

### 1.1.1. Structure chimique

#### 1.1.1.1. Structure moléculaire

Les polymères désignent des macromolécules obtenues à partir d'une répétition (jusqu'à 100 000 fois) d'une unité de molécules fondamentales appelée 'monomère', de masse moléculaire relativement faible. Les polymères sont obtenus grâce à un procédé de polymérisation en chaîne pouvant déboucher sur un homopolymère ou un copolymère. Dans le premier cas, le polymère final est constitué d'une répétition d'un même motif de monomères ; dans le second cas, ces motifs monomères peuvent différer.

Bien que naturellement présents dans notre environnement (végétaux, animaux), la plupart des polymères sont issus de la synthèse de molécules organiques, constituées principalement de carbone (C) et d'hydrogène (H). Le polyéthylène est l'un d'entre eux, de la famille des polyoléfines. Sa structure chimique est donnée par :  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ .

Avec  $n$  : le degré de polymérisation.

La macromolécule de polyéthylène à la base de notre étude est issue de la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous des pressions de 1 à  $3,5 \times 10^3$  bars, à des températures de 150 °C à

300°C, comme illustré dans la Figure 1.1. Les masses volumiques généralement obtenues sont comprises entre 0,91 et 0,93 g/cm<sup>3</sup>. Du fait de sa forte industrialisation, les procédés de synthèse du PEbd sont largement décrits dans la littérature [1, 2].

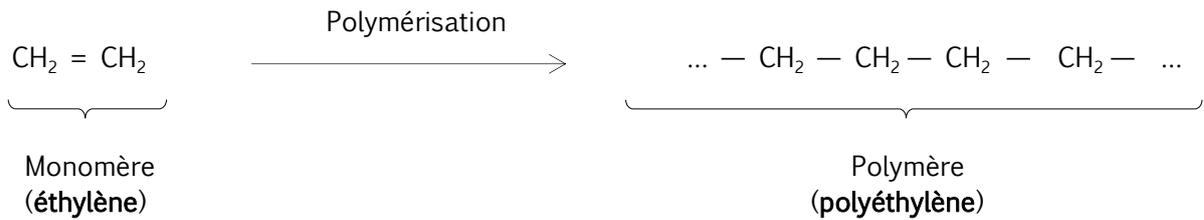


Figure 1.1 : Réaction chimique de polymérisation du polyéthylène.

Les matériaux polymères sont donc un long enchaînement de motifs monomères. Bien que les plus longues chaînes polymériques mesurent quelques micromètres, ils demeurent tout de même immenses, rapportés aux dimensions atomiques. Au cours de leur synthèse moléculaire, les monomères peuvent s'enchaîner linéairement, ce qui est généralement souhaitable, ou bien se ramifier ou se réticuler (ce qui est généralement le cas). Dans le cas du PEbd, la structure réelle prend alors la forme décrite dans la Figure 1.2 :

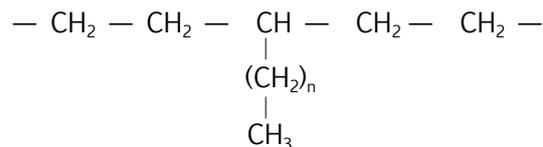


Figure 1.2 : Structure chimique 'réelle' du PEbd.

Nous mettrons en évidence, dans le troisième chapitre, ces défauts structuraux à partir des mesures de caractérisations physico-chimiques de nos échantillons de PEbd.

### 1.1.1.2. Morphologie du PEbd

Suivant l'échelle considérée, la structure du PEbd présente divers aspects. A l'échelle atomique (quelques angströms), une succession d'atomes de carbone rattachés chacun à deux atomes d'hydrogène se succèdent sur la chaîne polymérique via des liaisons covalentes (Figure 1.3Ⓐ). A l'échelle nanométrique, le PEbd présente une structure cristalline formant des cristallites séparées chacune par des zones amorphes contraintes. D'une vue micrométrique, la structure laisse apparaître une organisation en sphérolites constituée d'une alternance de zones amorphes non-contraintes et cristallines (Figure 1.3Ⓑ) [3, 1]. En raison de cette morphologie alternant zones cristallines et amorphes, la structure du PEbd est considérée comme 'semi-cristalline'. Apprécions à présent quelques propriétés de ce polymère semi-cristallin.

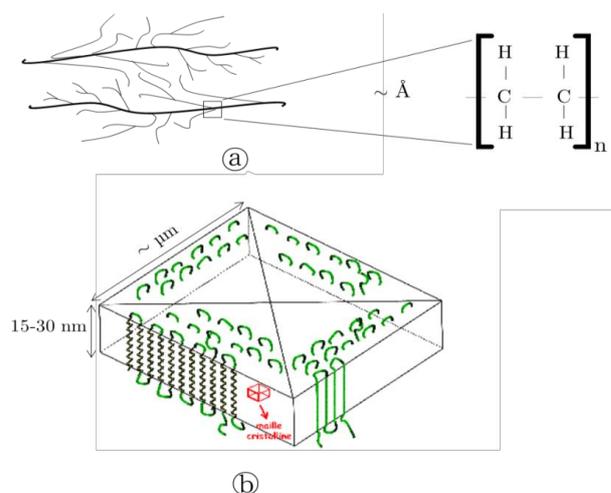


Figure 1.3 : Organisation structurale du PEbd. Adapté de [3].

## 1.1.2. Propriétés physico-chimiques des polymères

Les propriétés physico-chimiques évoquées ici regroupent l'ensemble des réponses comportementales permettant d'évaluer la sensibilité des matériaux à une sollicitation physique (thermique, mécanique, électrique...). De nombreuses propriétés sont attribuées aux matériaux polymères [2]. Certaines ont pu être mises en évidence dans cette étude :

### 1.1.2.1. Propriétés thermiques

D'un point de vue thermique, les polymères réagissent principalement de deux manières lorsqu'ils sont soumis à un gradient de chaleur : soit en fondant, soit en durcissant. Dans le premier cas, on parle de thermoplastiques (ex. : PEbd, polyamides, polyesters insaturés...) alors que dans le second cas on parlera de polymères thermodurcissables (résines de polyépoxydes, polyuréthanes, certains polyesters...). Les thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Du fait de la faiblesse de leurs liaisons inter-chaînes, ils se ramollissent rapidement à la chaleur ; ce qui n'est pas le cas des polymères thermodurcissables, constitutifs de chaînes linéaires réticulées et fortement liées entre elles [1]. Leurs réseaux tridimensionnels en font des polymères quasi-insolubles et infusibles. Nous mettrons en œuvre, dans le troisième chapitre, ces températures caractéristiques de fusion et de cristallinité dans le cas du polyéthylène, polymère thermoplastique.

### 1.1.2.2. Propriétés mécaniques

Soumis aux sollicitations mécaniques, les polymères présentent la particularité d'être facilement déformables, du fait de leur élasticité. Suivant les applications, ils conviendront pour leur stabilité dimensionnelle (polyesters aromatiques), leur bonne capacité d'absorption aux chocs mécaniques, du fait de leur élasticité (élastomères), ou encore pour leur résistance à la rupture mécanique. Suivant qu'ils sont en dessous, au-dessus ou très éloignés de leur température de vitrification (transition vitreuse), les polymères se durcissent, croissent en souplesse ou atteignent un état caoutchouteux. Ces propriétés dépendent principalement de leur composition moléculaire et de la cristallinité du polymère considéré.

### 1.1.2.3. Propriétés optiques

Les matériaux polymères sont aussi dotés de propriétés optiques utiles à l'optoélectronique (composants optiques, guides d'ondes...) ou à la photonique (câblage optique, laser...). Ces applications sont rendues possibles grâce aux propriétés de transparence, de translucidité, d'opacité ou de coloration de certains polymères dont le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

A ces propriétés thermique, mécanique et optique, les polymères sont aussi dotés de propriétés électriques particulièrement intéressantes pour certaines applications. Trois d'entre elles sont évoquées ci-après.

## 1.1.3. Propriétés électriques

### 1.1.3.1. Permittivité et polarisation dans les polymères

La permittivité d'un matériau exprime la réponse intrinsèque de celui-ci à une sollicitation électrique. C'est une grandeur caractéristique des matériaux diélectriques, tel le polyéthylène. Elle peut être scalaire ou complexe. Lorsque ce matériau est le vide, on parle de permittivité du vide  $\varepsilon_0$ . Dans le cas d'un matériau autre que le vide, par exemple un polymère, on parle de permittivité relative (par rapport au vide)  $\varepsilon_r$ . Le produit de ces deux grandeurs donne la permittivité absolue du diélectrique ( $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ). Dans le cas du polyéthylène utilisé dans cette étude, la permittivité est considérée constante ( $\varepsilon = 2.3 \varepsilon_0$ ) pour les fréquences d'utilisation de 50 Hz à 1 kHz, à température ambiante (19-26 °C).

Soumis à l'application d'un champ électrique, les molécules possédant un moment dipolaire ou au moins une liaison hétéro-atomique réagiront par des mécanismes de déformation des charges électriques qui les constituent. C'est le phénomène de polarisation, créé par l'orientation des moments dipolaires au sein du matériau. La polarité peut participer à limiter la mobilité des chaînes polymériques, à accroître leur rigidité mais aussi à impacter certaines propriétés dont la température de transition vitreuse, la cristallisation ou leur élasticité [4]. Quatre types de polarisations moléculaires se distinguent (cf. Figure 1.4) : la polarisation électronique, atomique, d'orientation et interfaciale. Le polyéthylène est généralement considéré comme un polymère apolaire.

### 1.1.3.2. Résistivité et rigidité diélectrique

Les polymères utilisés comme isolants électriques sont aussi appréciés pour leur grande résistivité transversale ( $\sim 10^{10} - 10^{21} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ou inversement pour leur très faible conductivité électrique ( $< 10^{-6} \text{ S/m}$ ) à basse ou haute fréquence. Sous contrainte continue, ils peuvent atteindre des rigidités diélectriques supérieures à 150 kV/mm, et jusqu'à  $\sim 300 \text{ kV/mm}$  pour le PEbd, pour des usages à 25 °C, à pression atmosphérique. Dans d'autres circonstances d'utilisation, cette rigidité diélectrique dépendrait aussi de la sensibilité des polymères aux variations électriques, mais aussi thermiques ou électromécaniques [4], de leur environnement d'utilisation.

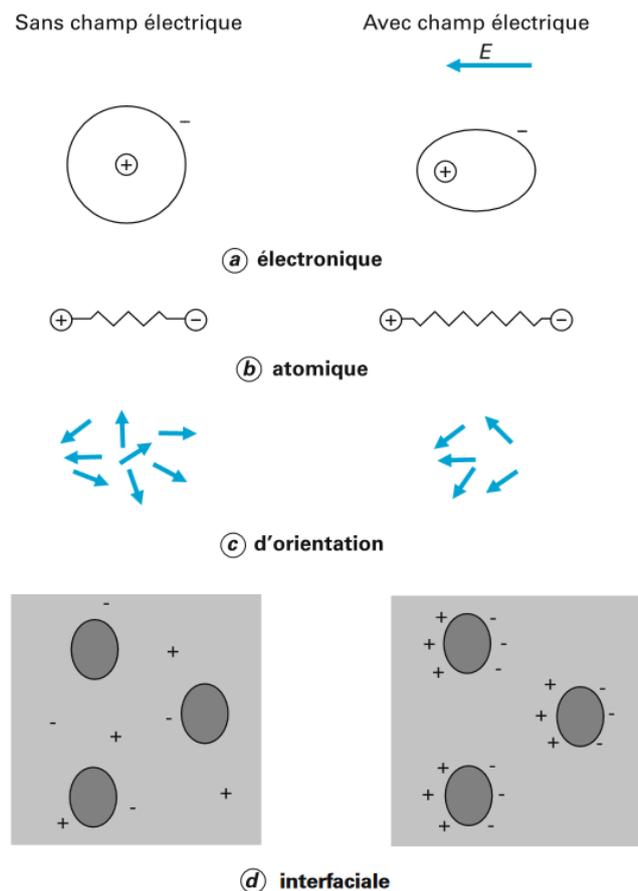


Figure 1.4 : Différents types de polarisation moléculaire [2].

## 1.2. Irradiation électronique des diélectriques polymères

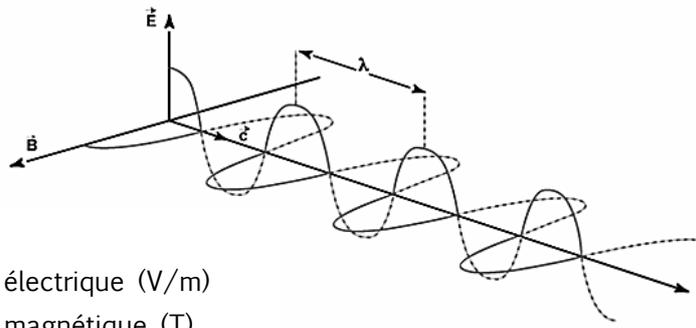
Dès lors, avant d'appréhender le comportement du PEbd soumis à une irradiation électronique, cernons d'abord les concepts fondamentaux régissant les milieux radiatifs.

### 1.2.1. Phénomène radiatif

Lorsque l'énergie peut être transférée d'une source d'émission quelconque vers un élément de matière sous forme d'ondes électromagnétiques ou de faisceau de particules chargées, il s'agit d'un transfert d'énergie par rayonnement (ou radiation). Nous distinguons deux types de rayonnements : le rayonnement ondulatoire (ou électromagnétique) et le rayonnement particulaire (ou corpusculaire). Le rayonnement électromagnétique est principalement présent lors du déplacement des photons suivant un rayon déterminant la direction de propagation [5]. Lorsqu'elle

se déplace dans le vide, cette onde électromagnétique correspond à un rayonnement chromatique caractérisé, comme décrit dans la Figure 1.5, par sa vitesse de propagation dans le vide  $c$ , sa fréquence d'émission  $\nu$  et sa longueur d'onde  $\lambda$  tel que :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.1)$$



$\vec{E}$  : champ électrique (V/m)  
 $\vec{B}$  : champ magnétique (T)  
 $c$  : célérité de la lumière (m/s)  
 $\lambda$  : longueur d'onde (m)  
 $\nu$  : fréquence d'onde (Hz)

Figure 1.5 : Description de la propagation d'une onde électromagnétique [5].

La théorie quantique admet la dualité onde-corpuscule du rayonnement électromagnétique (Einstein 1905). De fait, l'énergie est propagée de façon discrète à travers une onde électromagnétique constituée des photons de masse et de charge électrique nulle, dotés de quanta d'énergie  $E$  proportionnelle à la fréquence  $\nu$  de l'onde émise :

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

Où  $h = 6,626 \times 10^{-34} [J.s]$  est la constante de Planck.

Des particules chargées, de masse ( $m$ ) non nulle au repos et animées d'un mouvement cinétique de vitesse ( $\nu$ ) inférieure à la célérité de la lumière dans le vide, engendrent un rayonnement particulaire. Il peut s'agir aussi bien d'un faisceau d'électrons, de protons ou de neutrons. L'énergie  $E$  liée à leur mouvement depuis le repos vaut :

$$E = \frac{1}{2} m\nu^2 \quad (1.3)$$

Induisant de même une longueur d'onde caractéristique [6] :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{1.4}$$

Partant des équations (1.2) et (1.3), l'énergie transportée par un rayonnement sera d'autant plus importante que sa fréquence ou sa vitesse le sera. Lorsque cette énergie est suffisante pour éjecter un électron d'une couche atomique cible, on parle de rayonnement ionisant. En pratique, les ondes radioélectriques, Infra-rouges (IR), visibles et Ultra-Violet (UV) sont considérées comme non-ionisantes car insuffisamment énergétiques pour perturber la stabilité atomique de la matière. En revanche, les rayonnements X, gamma ( $\gamma$ ) et particulaires sont à même d'impacter l'équilibre atomique. La Figure 1.6 donne un aperçu des différentes caractéristiques du rayonnement électromagnétique en fonction de la fréquence et de la longueur d'onde d'émission.

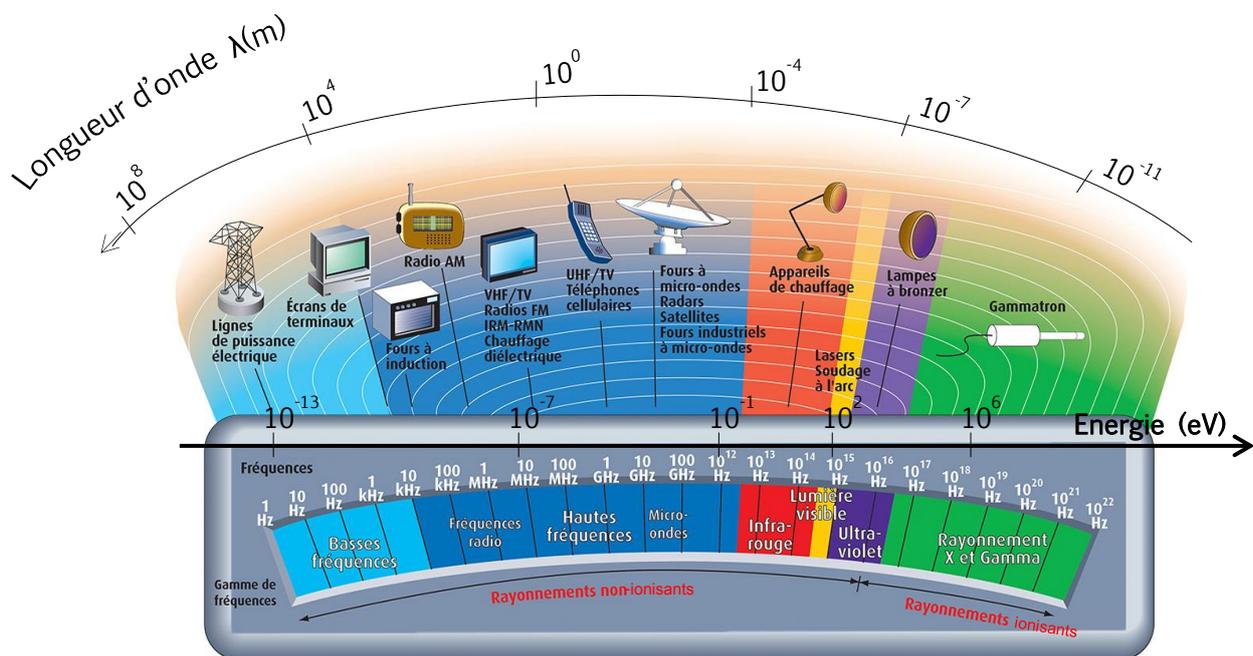


Figure 1.6 : Spectre électromagnétique (© INRS).

Pour notre part, notre travail ayant porté sur l'irradiation par faisceau d'électrons, nous nous intéressons dès lors au rayonnement ionisant ainsi qu'aux effets de son interaction avec la matière.

### 1.2.2. Interaction des rayonnements ionisants avec la matière.

Lorsqu'un rayonnement ionisant (électrons, X ou  $\gamma$ ) pénètre un milieu matériel, il interagit avec les électrons des atomes ou molécules dudit milieu et, quand l'énergie d'ionisation est suffisamment importante, directement avec les protons et neutrons du noyau atomique. Une part suffisante de cette énergie des particules incidentes est cédée à la matière en moins de  $10^{-15}$  s. Les molécules ou atomes impactés sont excités et les électrons des couches orbitales superficielles sont éjectés. Lorsque l'énergie fournie par le rayonnement est totalement transférée à l'électron éjecté, celui-ci peut à son tour la transférer à d'autres électrons et en éjecter d'autres, appelés électrons secondaires. Cette réaction va se répéter jusqu'à ce que l'énergie du dernier électron impacté soit

insuffisante pour poursuivre la réaction en chaîne. Dans le même temps, si l'électron primaire ne perd qu'un quanta d'énergie, il continue à transférer son énergie jusqu'à sa thermalisation<sup>1</sup>.

A présent, abordons quelques types d'interactions spécifiques du rayonnement avec la matière.

### 1.2.2.1. Interaction photon-matière

Suivant l'énergie du rayonnement et le type de matériau, un photon-incident impactera de trois manières un élément de matière au cours de sa trajectoire : soit en engendrant l'éjection d'un électron de la couche périphérique de l'atome (effet photoélectrique), soit en éjectant à la fois un électron et en émettant de la lumière, soit en créant une paire électron/positron<sup>2</sup> (trou). Ces trois principaux effets sont illustrés dans la Figure 1.7.

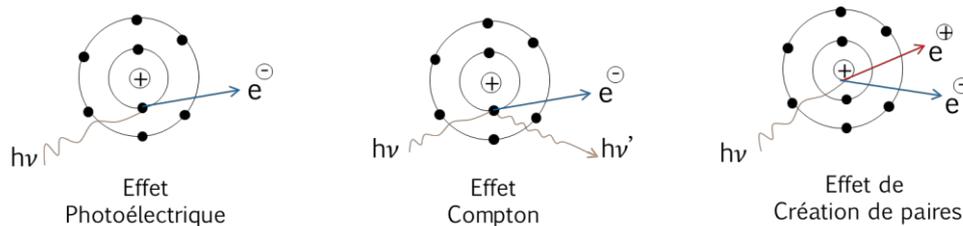


Figure 1.7 : Schématisation des différents effets de l'interaction photon-matière.

Dans les polymères en particulier, lorsque l'énergie du photon absorbé excède l'énergie d'ionisation des atomes ou des molécules, des réactions chimiques dues à la formation d'états électroniques excités sont induites. L'électron éjecté d'une couche périphérique du nuage électronique induira un déséquilibre de l'atome ou de la molécule hôte qui, sous l'effet de la force coulombienne, se stabilisera en se recombinant avec des molécules ou atomes voisins, engendrant une réaction chimique en chaîne pouvant altérer la stabilité structurale du matériau. Un atome excité regagnera son état stable en émettant un photon.

### 1.2.2.2. Interaction électron-matière

Du fait de l'attraction coulombienne, les électrons interagissent continûment avec les particules chargées de la matière. Suivant l'énergie du faisceau et l'épaisseur du matériau impacté, les électrons incidents peuvent être rétrodiffusés (ou réfléchis), absorbés, diffusés, transmis et/ou peuvent émettre un rayonnement et engendrer des électrons secondaires dans le milieu (cf. Figure 1.8). Deux principaux types de transfert résument cette interaction électron-matière : (i) les collisions élastiques et (ii) les collisions inélastiques.

- Collision élastique

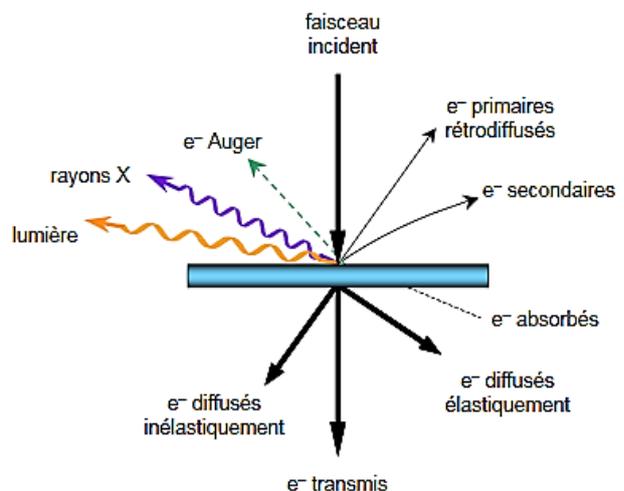


Figure 1.8 : Trajectoires des électrons interagissant avec la matière.

<sup>1</sup> Processus de retour à un équilibre thermodynamique à l'issue de plusieurs collisions.

<sup>2</sup> Antiparticule de l'électron. De même masse mais de charge élémentaire opposée ( $+1.602 \times 10^{-19}$  C).

Lorsque l'énergie cinétique de l'électron primaire incident ne subit pas de modification lors de son interaction avec le milieu atomique ( $E < 30$  meV), le transfert d'énergie est de type élastique (avec conservation d'énergie primaire). La trajectoire de l'électron primaire incident est modifiée sans toutefois impacter l'énergie interne de l'atome. Cependant sous des collisions élastiques répétées, un électron primaire peut ressortir du matériau cible et être rétrodiffusé.

- Collision inélastique

En revanche, les collisions inélastiques se caractérisent par une non-conservation de l'énergie primaire. Au cours de ce processus de transfert, une partie de l'énergie cinétique de l'électron primaire est cédée aux électrons de la matière. Dotés d'une énergie excédentaire suffisante, ces derniers pourraient migrer vers des orbitales de plus haute énergie, l'électron est dit dans un état "excité". Pour un atome cible isolé, dans le cas où l'énergie de transfert reçue de l'électron incident est suffisante, l'électron cible peut être éjecté de l'atome. Ce dernier devient alors un cation<sup>1</sup>. Dans le cas d'une molécule, par exemple le polyéthylène, ce cation est une fraction de la molécule cible. Ce processus traduit "l'ionisation". De même, se trouvant dans un état excité, un atome peut retrouver sa stabilité lorsqu'un électron regagne le cortège orbital initial, cet électron émettra un photon, généralement caractéristique d'un rayonnement X.

Par ailleurs, un électron de couche superficielle, peu lié au noyau atomique, peut acquérir une part importante d'énergie d'interaction et s'éjecter avec une énergie moins importante que celle des électrons primaires. Ce sont les électrons secondaires ou électrons delta. Pour des énergies incidentes convenables, un électron primaire incident peut, en entrant en collision avec les électrons du nuage atomique, entraîner l'éjection d'un électron et ainsi créer une vacance d'électron sur la couche orbitale concernée. Un électron de couche orbitale supérieure vient alors combler ce vide, entraînant l'éjection d'un électron dit "Auger". A défaut, l'atome se trouve instable et peut favoriser l'ionisation en chaîne d'autres atomes avant sa thermalisation.

Enfin, en interagissant avec le champ électrique du noyau atomique, un faisceau d'électrons pourrait également être freiné et dévié de sa trajectoire cinétique. Cette énergie de freinage est réémise sous forme de rayonnement X ou gamma ( $\gamma$ ), lorsque l'énergie incidente est suffisante. Ce phénomène est désigné par rayonnement de freinage ou "Bremsstrahlung".

Les mesures d'irradiation, de photoluminescence et d'électroluminescence, qui seront exposées dans le troisième chapitre, permettront de mesurer les effets induits par l'interaction électron-matière et photon-matière évoqués ci-avant.

### 1.2.3. Dose ionisante et pouvoir d'arrêt

- Dose ionisante (ou dose absorbée)

Pour évaluer la quantité d'énergie d'ionisation (ou quantité de rayonnement) absorbée ( $E$ ) par unité de masse soumise à un faisceau de rayonnement ondulatoire ou corpusculaire, on définit une grandeur  $D$  ( $\text{J.kg}^{-1}$  ou Gy) correspondant à la dose d'énergie déposée par un faisceau de particules radiatives, par kilogramme de matière cible :

$$D(x) = \frac{\phi(x)}{\rho} \left( \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right) \quad (1.5)$$

Avec :  $\phi(x)$  [ $\text{m}^{-2}$ ] le flux surfacique de particules et  $\rho$  [ $\text{kg.m}^{-3}$ ] la masse volumique du matériau cible.

<sup>1</sup> Atome ayant perdu un électron.

En pratique, il est courant de prendre en compte la dose ionisante déposée par unité de temps, encore appelée ‘débit de dose’ [ $\text{J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ou  $\text{Gy.s}^{-1}$ ], exprimée par :

$$\dot{D}(x, t) = \frac{\partial D(x)}{\partial t} \quad (1.6)$$

- Pouvoir d’arrêt

On définit également le terme  $\partial E(x)/\partial x$  ci-dessus comme le ‘pouvoir d’arrêt’ d’un faisceau de particules. C’est la grandeur correspondant à la perte d’énergie cinétique des particules incidentes les plus rapides par unité de profondeur du matériau traversé, généralement exprimée en MeV/cm ou keV/ $\mu\text{m}$ . On parle aussi de ‘pouvoir de pénétration’.

Trois principaux types de pouvoir d’arrêt sont généralement identifiés [7] :

- Le *pouvoir d’arrêt électronique*, qui traduit l’interaction des électrons primaires incidents avec les électrons des atomes cibles ;
- Le *pouvoir d’arrêt nucléaire*, qui désigne l’interaction des électrons primaires incidents avec les noyaux des atomes cibles ;
- Et le *pouvoir d’arrêt de rayonnement*, qui traduit l’émission de Bremsstrahlung due à l’interaction des particules chargées avec le champ électrique des atomes cibles.

Le pouvoir d’arrêt total est la somme de toutes ces contributions :

$$\left. \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right)_{\text{Total}} = \left. \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right)_{\text{électronique}} + \left. \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right)_{\text{nucléaire}} + \left. \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right)_{\text{rayonnement}} \quad (1.7)$$

Se basant sur ce rappel des principales notions de l’effet du rayonnement ionisant sur la matière, décrits dans cette section, ressortons à présent les avancées majeures à la suite desquelles s’inscrit ce travail, tant pour leur contribution à la compréhension des phénomènes induits par l’interaction du rayonnement ionisant avec les diélectriques polymères en général que sur la réponse comportementale du PEbd vis-à-vis de l’irradiation électronique en particulier.

## 1.3. Comportement du PEbd sous irradiation

### 1.3.1. Synthèse des études expérimentales sur les diélectriques irradiés

La recherche de l’impact du rayonnement ionisant sur les propriétés électriques des matériaux diélectriques est active depuis les travaux de Thomson [8] à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Dès lors, un nombre considérable de travaux portant sur l’étude des diélectriques irradiés a contribué à cerner le comportement expérimental des isolants organiques opérants sous environnement radiatif. Une part significative de ces travaux a d’abord permis de mettre en évidence l’impact du rayonnement ondulatoire sur les propriétés des diélectriques [9, 10], avant de s’intéresser spécifiquement ou simultanément à la compréhension des effets de l’irradiation électronique sur lesdites propriétés dont celles électriques [11, 12]. Qu’il s’agisse des études axées sur la compréhension des phénomènes d’accumulation de charges dans les diélectriques irradiés en général [13, 14] ou de celles ressortant les principaux facteurs influençant leur génération et/ou leur transport au sein des polymères irradiés [15, 16], diverses approches expérimentales ont été développées et constituent d’incontestables ressources dans le positionnement de notre étude.

Relevons l'apport, sur le plan essentiellement expérimental, des plus marquantes d'entre elles avant de positionner notre étude en regard de celles-ci.

### 1.3.1.1. Etudes sur les diélectriques polymères irradiés

La manifestation des effets induits par l'irradiation sur les matériaux diélectriques a très tôt suscité la curiosité des spécialistes à travers l'étude des mécanismes de rupture diélectrique des isolants préalablement irradiés ou soumis à un environnement radiatif [17, 18] avant de s'accroître spécifiquement autour des phénomènes de chargement et de transport sous champ électrique [19].

Dans le cours des années 70, les équipes de Gross et Sessler expérimentent d'abord les phénomènes d'accumulation, de stockage et de dissipation de charges au sein de films de polymères irradiés par faisceau d'électrons monoénergétiques (<50keV) et partiellement pénétrants [20, 21]. Ils permettent ainsi d'amorcer les études sur les effets de l'irradiation sur la conduction à travers les mécanismes macroscopiques du transport des charges dans le diélectrique qui y seraient soumis. Ils soutiendront successivement que le mouvement de charges est principalement gouverné par la conductivité induite par irradiation (ou RIC<sup>1</sup>) dans la zone irradiée du diélectrique, en raison de la prépondérance d'électrons secondaires et le piégeage des électrons primaires. Ces observations seront confirmées plus tard par les travaux de Matsuoka et al. [22] dans le polyéthylène irradié avec des électrons de plus haute énergie ( $\approx 1$  MeV). Il expérimenta d'abord l'effet de la dose d'irradiation sur la RIC, avant que Taylor [23] ne vienne proposer une adaptation du concept clé de RIC en EBIC<sup>2</sup>, montrant par des expérimentations et des corrélations théoriques que le seuil d'énergie accumulée ainsi que les phénomènes induits par l'irradiation dépendraient aussi de la mobilité effective des porteurs injectés de la zone irradiée (IR) vers la zone non-irradiée (NIR) de l'isolant.

La décennie d'étude suivante intensifie cet intérêt croissant à cerner le comportement des principaux isolants électriques utilisés sous environnement radiatif. C'est ainsi qu'en 1981, Hazelton [24] expérimente l'impact de l'irradiation par faisceau d'électrons sur les propriétés et les caractéristiques de chargement de trois principaux isolants polymères utilisés en environnement spatial : le Polytetrafluoroéthylène (PTFE), le Polyimide (PI) et la Silice. Parallèlement à ces avancées, des techniques de mesure s'améliorent progressivement en vue de compléter les outils de caractérisations expérimentales des diélectriques irradiés, participant ainsi à donner une meilleure interprétation de la distribution de charges au sein desdits matériaux [25, 26]. Dès lors, de nombreuses recherches en quête de compréhension des mécanismes d'accumulation et de transport de charges au sein des diélectriques polymères irradiés paraissent plus régulièrement. En Allemagne, Tingji et Sessler [27] mesurent en 1991 la distribution de charge au sein d'un polymère non-polaire, le Polypropylène (PP), irradié par des électrons via une surface mise en potentiel flottant et montrent que la dynamique des charges sous irradiation est encouragée par le champ électrique créé par les charges implantées, la conductivité induite par irradiation et la densité limite des pièges remplissables au sein du diélectrique irradié. Ils sont rejoint la même année dans leurs hypothèses par l'équipe Russe d'Arkhipov et al. [14] qui confirme que le chargement du diélectrique sous faisceau d'électrons sera d'autant plus important dans la zone irradiée si l'électrode en contact avec la face irradiée du matériau est mise à la masse. De même, l'observation de la dynamique de chargement sous irradiation au sein de polymères de haute résistivité tels que le copolymère FEP(FluoroEthylènePropylène), le PI et le PP par Sessler [28] un an plus tard expose le rôle fondamental que jouent aussi bien la mobilité des porteurs que la densité de pièges, dans la dynamique de chargement pendant et immédiatement après l'irradiation des isolants polymères irradiés. Cet apport se renforce aussi avec Yang [29] autour du concept de la DRIC<sup>3</sup>, qui, en se basant sur l'aboutissement des précédents travaux sur la RIC, étudia la

<sup>1</sup> Radiation-Induced-Conductivity

<sup>2</sup> Electron-Beam-Induced-Conductivity

<sup>3</sup> Delayed-Radiation-Induced-Conductivity.

dynamique des charges en post-irradiation en variant les sources (électrons, ions,  $\gamma$  et X) et les paramètres d'irradiation (limite de pénétration, exposition, énergie, dose...). D'autres études se développent aussi en Italie [9] en vue, par exemple, d'exploiter les effets de l'irradiation  $\gamma$  sur la réticulation des matériaux polymères en vue d'améliorer la performance des électrolytes chimiques ; mais se renforcent aussi en Russie et en Allemagne en vue de maîtriser les modifications des propriétés électriques des polymères irradiés [16, 30] ou  $\gamma$ -irradiés.

Plus récemment, des études affluent à la suite de celles précédemment soulignées. Aussi bien à travers des études mettant en relief l'influence des paramètres électriques sur les propriétés des diélectriques irradiés [31, 32] que celles axées sur la réponse électrique [12, 33] et physico-chimique [34, 35] de ces propriétés sous l'action du rayonnement ionisant. Cet attrait revêt un considérable écho dans les études portant sur les polymères utilisés en environnement spatial, du fait de leur exposition continue aux rayonnements cosmiques. C'est le cas des études conduites récemment sur l'influence des charges induites sous l'effet de l'irradiation électronique des polymères par les équipes de Kikuchi et Tomite [36, 37], celles menées par l'ONERA<sup>1</sup> sur l'étude de la variation des propriétés électriques sous irradiation corpusculaire ou ondulatoire [38, 39], les études portant sur les dégradations structurelles des polymères soumis à un faisceau d'électrons [40, 41] ou celles renforçant les effets de charge sous faisceau électronique de basse énergie [42].

### 1.3.1.2. Récentes études sur le PEbd irradié

Il est bien évident que les résultats portant sur les effets de l'irradiation des diélectriques organiques solides en général reportés plus haut, sont, dans une grande proportion, aussi valable pour le polyéthylène irradié. Bien qu'il soit vrai que dans sa spécificité de polymère organique thermofusible, apolaire et semi-cristallin, le polyéthylène basse densité est moins adapté aux contraintes du rayonnement cosmique et est de fait très peu, voire pas du tout, utilisé comme isolant dans les applications spatiales, quelques études lui reconnaissent néanmoins une utilité de plus en plus grande pour des applications opérant sous environnement ionisant.

Au titre des études concernant particulièrement le comportement du PEbd irradié notons celle de Chen et al. [43] en 1991 qui explorèrent l'effet combiné de l'irradiation gamma sur la conduction thermostimulée du PEbd. Leur travail mettait déjà en lumière les effets des entités polaires, induites par l'oxydation du PEbd irradié à l'air, sur la conduction à faible température du PEbd irradié et celui de la dose sur l'altération des propriétés chimiques du diélectrique dont sa réticulation à haute température ; de même qu'ils montrèrent, un an après, l'effet du rayonnement gamma dans la création de pièges susceptibles d'être ensuite remplis par des charges injectées aux électrodes sous polarisation [11, 44]. L'évolution des outils de mesure de charges d'espace au sein des diélectriques solides a également favorisé l'expansion des études de caractérisation électrique dans le PEbd à la fin des années 90, visant, entre autres, à explorer la conduction électrique dans les diélectriques solides en se basant sur ce polymère connu. Ce fut par exemple le cas à travers l'étude des courants transitoires de charge/décharge dans le PEbd irradié [45]. L'effet de l'irradiation sur la distribution des pièges dans le PEbd irradié est quant à lui pertinemment relevé par Wysocki [46] en 1995 en montrant que la distribution des pièges dans un PEbd irradié dépend aussi bien de la dose implantée que de la température du PEbd, avec une prévalence de la conduction par sauts au sein des pièges très profonds.

En s'inspirant de ce contexte de recherche, notre travail se propose de compléter ces nombreuses études en vue de contribuer à l'amélioration, à travers le PEbd, de la compréhension du comportement des diélectriques polymères irradiés et utilisés sous contrainte électrique. Cette spécificité pourrait se rapprocher des travaux de Chen et al. [44] à l'originalité près que nous étudions une source d'irradiation électronique. De cette manière, partant d'une analyse de charges implantées au sein du matériau par irradiation [47], il est alors possible, d'une part, d'étudier

<sup>1</sup> Office Nationale d'Etude et de Recherche Aérospatiale.

l'impact de l'irradiation sur la modification des propriétés physico-chimiques du PEbd [46, 48], et, de caractériser son comportement électrique à travers de mesures de charges d'espace [49] ou de conduction [45] pendant et après irradiation, sous vide et à l'air, d'autre part.

Pour ce faire, apprécions quelques intérêts factuels d'étudier l'irradiation du PEbd, polymère encore peu utilisé en environnement radiatif spatial (en raison de sa faible résistance thermique).

### 1.3.2. Intérêt de l'irradiation du PEbd

Suivant les intérêts applicatifs, l'irradiation présente des avantages ou des inconvénients. Les capacités d'ionisation dues à l'irradiation et la formation des radicaux libres qui en découlent favorisent l'amorçage de divers processus chimiques tels que la rupture de chaînes, la réticulation ou la polymérisation. Ces réactions sont largement utilisées dans l'industrie chimique pour la réticulation ou la dégradation de plastiques (recyclage), en environnement agro-alimentaire pour la stérilisation alimentaire ou en milieu médical pour la désinfection etc. [34]. L'irradiation présente de plus en plus d'attrait dans le traitement et revêtement de surface de matériaux, la soudure industrielle, la synthèse des composites fibrés, ou simplement à des fins d'oxydation des chaînes polymériques [50].

De même les matériaux polymères à base de polyéthylène sont de plus en plus étudiés sous irradiation pour leur capacité à mieux dissiper les dommages d'ionisation dus aux rayonnements cosmiques [51]. Ce qui en fait des matériaux de choix dans l'amélioration des équipements de protection contre le rayonnement, aussi bien en environnement spatial que terrestre.

Pour des besoins d'isolation électrique, les apports de l'irradiation électronique présentent d'importants inconvénients. Les électrons étant des particules chargées, leur présence accroît la conductivité du PEbd et dégrade ses propriétés isolantes. C'est précisément en vue de prédire cet effet néfaste sur les diélectriques solides qu'il est intéressant d'implanter, au moyen d'un faisceau d'électrons, des charges électroniques au sein du matériau, à une position et pour une quantité d'énergie maîtrisées, et de suivre le comportement de celles-ci dans le temps et dans l'espace au sein d'un diélectrique dont le comportement sans irradiation est bien connu. Il serait alors possible de mieux discriminer les effets dus, d'une part, à leur génération et ceux issus des phénomènes de transport qu'ils induisent. Sous l'action d'un champ électrique continu, ces charges déposées par le faisceau d'électrons vont, en plus d'ioniser le milieu, favoriser la création des paires de charges qui vont migrer à leur tour vers les électrodes de signes opposés, se dissocier et se recombiner entre elles ou avec les charges initialement présentes au sein du matériau et ainsi affecter la distribution globale des charges en son sein.

Ces réarrangements électrochimiques, qui affectent la fiabilité des systèmes dont ces matériaux assurent l'isolation électrique, ne sont pas totalement cernés. Les outils de mesure électrique, axés sur la localisation de ces charges étant insuffisants pour déceler simultanément tous ces processus physiques au moment où ils se produisent.

Identifions dès lors les effets de l'irradiation sur les propriétés du PEbd, habituellement reportés dans la littérature.

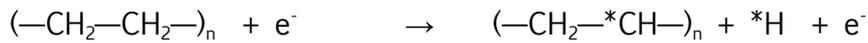
### 1.3.3. Irradiation et vieillissement du PEbd

Une dégradation de manière irréversible des propriétés physico-chimiques ou électriques d'un matériau traduit son vieillissement. Un matériau peut atteindre ce seuil critique d'altération de ces propriétés initiales sous l'action d'une irradiation.

#### 1.3.3.1. Modifications des propriétés physico-chimiques

- Modifications chimiques

Les signes du vieillissement du PEbd sous rayonnement ionisant peuvent s'observer à travers la modification de sa structure chimique lors des transformations des liaisons macromoléculaires. Du fait de sa constitution moléculaire formée d'atomes de carbones quaternaires et d'hydrogènes, ses liaisons covalentes deviennent plus vulnérables aux ruptures de chaînes et aux réarrangements moléculaires sous l'effet du rayonnement ionisant [52, 53]. Pour des doses supérieures à la dizaine de kGy, leurs longues chaînes polymériques peuvent aisément être rompues en recevant une énergie suffisante (de l'ordre du MeV) qui causera des dégradations dans la structure chimique du polymère [54, 55]. Ils deviennent ainsi plus sensibles aux processus de greffage ou de polymérisation. Cette réaction de décomposition peut se traduire par la création d'un cation (ionisation) [52, 56], suivant la réaction chimique suivante :



Dès lors, la formation de ces radicaux libres sous l'effet de l'irradiation, ainsi que les phénomènes successifs d'ionisation engendrés, vont amorcer de nombreuses autres réactions au sein du polymère. Celles-ci peuvent altérer ses propriétés intrinsèques dont son taux de cristallinité [57, 58], car ses zones amorphes sont plus sensibles aux réticulations par rapport aux zones cristallines qui sont dotées d'une structure figée, susceptible de limiter l'association de radicaux libres induits par l'irradiation [40, 59].

- Modifications mécaniques

Suivant la dose d'irradiation, la résistance mécanique du matériau, son élasticité, sa dureté ou encore sa tenue au choc peuvent être modifiées [60, 61].

- Modifications thermiques

Du fait de son appartenance à la famille des polymères thermoplastiques, le PEbd n'est pas à l'abri de modifications de ces propriétés thermiques sous l'effet du rayonnement. L'ionisation puis la réticulation provoquées par le rayonnement tendent à améliorer son infusibilité et sa stabilité thermique, repoussant ainsi sa température limite d'usage [53, 60].

- Modifications optiques

Sur un plan optique, une recoloration du matériau irradié par faisceau d'électron peut être observée, suivant sa composition chimique initiale. Ce changement d'aspect est particulièrement renforcé avec un plus grand taux d'électrons piégés ou de doubles liaisons conjuguées, créées durant l'irradiation [61].

### 1.3.3.2. Modifications des propriétés électriques

L'interaction des électrons primaires issus de l'irradiation avec le PEbd favorise la création d'un grand nombre d'ions et d'électrons libres au sein du matériau. Ceux-ci engendrent un accroissement significatif de la conductivité du matériau qui, en fonction de la dose reçue, le modifierait irréversiblement. Aussi, un excès de porteurs de charges non-thermalisés, ou l'abondance d'états excités ou ionisés, induits par les électrons de faibles énergies, suffiraient à provoquer un vieillissement prématuré des diélectriques soumis aux forts champs électriques [62].

Ces nombreux effets dus à l'interaction électron-matière peuvent subvenir simultanément ou distinctement au cours de l'irradiation. Toutefois ils dépendent aussi de nombreux facteurs.

### 1.3.4. Facteurs influençant le comportement du PEbd irradié

Au nombre des facteurs influençant le comportement du polyéthylène irradié par faisceau d'électrons figurent en premier les paramètres de l'irradiation elle-même, à savoir le flux surfacique des électrons incidents, l'énergie du faisceau d'électrons, l'épaisseur du matériau, mais

principalement le débit de dose reçu par le matériau. A ces paramètres s'ajoute aussi l'environnement d'irradiation et/ou de caractérisation du matériau irradié, de température ainsi que de pression. Suivant que l'irradiation se fait sous vide, dans un gaz rare ou à l'air (présence d'oxygène), les propriétés du polymère y seront plus ou moins densément affectées.

La structure du polymère sera aussi indicative de sa potentielle sensibilité aux ruptures et réarrangements moléculaires induits par l'irradiation. De par sa longue séquence de  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ , le polyéthylène présente une structuration élémentaire certes moins sensible à la radiolyse mais optimale pour réticuler sous rayonnements ionisants. De même, les additifs utilisés en vue de renforcer certaines propriétés du PEbd (antioxydant, stabilisants thermiques...) peuvent anticiper des dégradations en se consommant prématurément dans le matériau irradié, créant ainsi des radicaux libres et diminuant la résistance au vieillissement du matériau.

Le taux de cristallinité du matériau est aussi un important facteur d'influence. En effet, à partir de dose d'énergie le permettant, les cristallites du PEbd peuvent être rompues et les zones amorphes pourraient dès lors devenir dominantes. La dégradation et la réticulation du PEbd étant influencées par son taux de cristallinité, sa diminution sous l'effet de l'irradiation augmenterait ces deux processus ainsi que la mobilité des radicaux libres.

Pour étudier les phénomènes de transport des charges générées au sein du PEbd irradié, il est courant que ce dernier soit mis en contact avec deux électrodes conductrices et maintenu sous une différence de potentiel continue. Ce contact diélectrique-conducteur est le siège de divers mécanismes de conduction. Il est donc utile de compléter les informations relevées plus haut sur le comportement physique du PEbd irradié, avec les différents mécanismes de conduction engendrés lors de sa mise en contact avec un matériau solide conducteur. Pour ce faire, après une présentation des phénomènes majeurs de charge d'espace et de transport, nous partirons de la considération microscopique de la structure chimique du PEbd pour décrire les principaux mécanismes de conduction de charges identifiés dans les diélectriques solides organiques.

## 1.4. Mécanismes de génération et de transport de charges dans le PEbd

### 1.4.1. Charge d'espace et conductivité dans les diélectriques solides

Toute particule chargée, positivement ou négativement, occupant l'espace matériel (surface, volume) d'un diélectrique est qualifiée de charge d'espace. Elle caractérise la non-neutralité électrique du milieu. La conductivité ( $\sigma$ ), due à la présence de charges d'espace dans un matériau diélectrique, s'exprime généralement par :

$$\sigma(x, t) = n(x, t) \cdot \mu(x, t) \quad (1.8)$$

Où :  $n(x, t)$  et  $\mu(x, t)$  expriment respectivement la densité de charge des porteurs mobiles et leur mobilité sous l'action du champ électrique ( $E$ ).

Les charges d'espace peuvent avoir diverses origines au sein des matériaux diélectriques. Dans les diélectriques polymères, les charges d'espace peuvent provenir de la dissociation d'impuretés (ions) issues des opérations successives de mise en œuvre des polymères, des phénomènes d'électrodissociation ou encore des processus d'injection d'électrons ou de trous aux interfaces électrodes-isolants. Exposé à un environnement radiatif ionisant, l'interaction rayonnement-matière est aussi favorable à la création de charges au sein du diélectrique à travers divers processus d'ionisation évoqués dans la section 1.2.2. Ces principaux processus à l'origine de la détection des charges d'espace dans les diélectriques en général sont décrits dans la Figure 1.9.

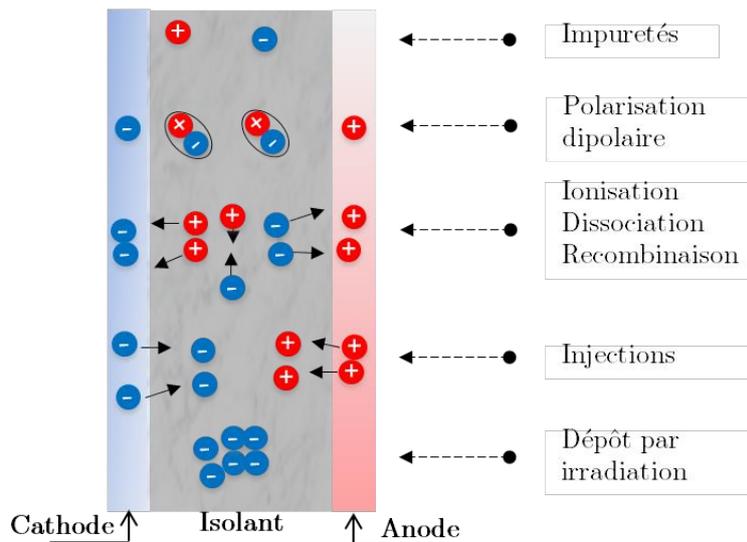


Figure 1.9 : Description des différents processus de création de charges d'espace.

Les charges d'espace ont pour principal effet d'affecter la distribution interne du champ électrique [63]. Comme illustré dans la Figure 1.10, lorsqu'aucune tension électrique n'est préalablement appliquée aux interfaces d'un diélectrique peuplé de charges d'espace de densité nette  $\rho$ , un champ électrique interne  $E(z)$ , dû à la présence de ces charges d'espace, est induit dans le matériau suivant l'équation de Poisson :

$$\nabla E = \frac{\rho(z)}{\varepsilon} \quad (1.9)$$

$\varepsilon$  étant la permittivité diélectrique du milieu et  $z$  sa profondeur.

Lorsqu'un champ électrique externe est ensuite appliqué au diélectrique chargé (via deux électrodes planes mises sous tension continue), le champ électrique interne du matériau adopte deux comportements distincts, dépendant du signe de la tension appliquée. La présence d'homocharges<sup>1</sup> à l'interface électrode-isolant accroît significativement le champ électrique interne du diélectrique alors que son champ interfacial tend à s'affaiblir. En reproduisant l'expérience inverse avec des hétérocharges<sup>2</sup>, on observe un comportement symétrique entre champ volumique et interfacial : le champ électrique interfacial augmente alors que celui au sein du volume diminue. Ces deux comportements sont mis en œuvre dans le cas des phénomènes d'injection de charges aux électrodes et lors des phénomènes d'accumulation de charges internes migrantes aux interfaces sous l'action du champ électrique.

<sup>1</sup> Charges de polarité identique à celle de l'électrode en contact.

<sup>2</sup> Charges de polarité opposée à celle de l'électrode en contact.

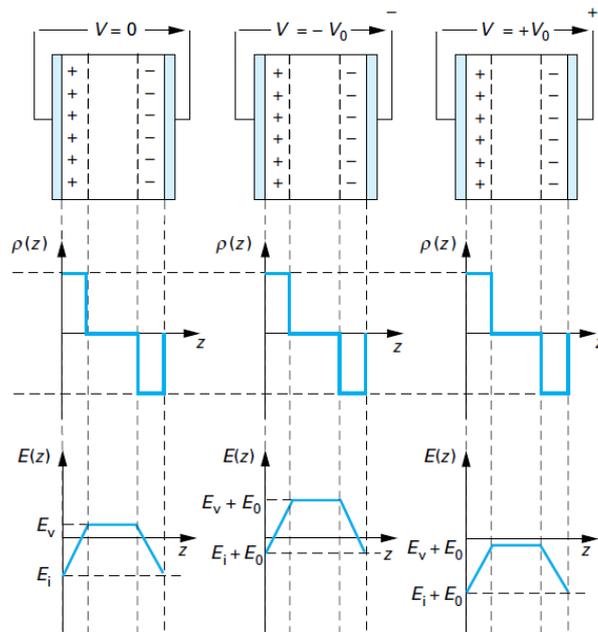


Figure 1.10 : Effet des charges d'espace sur le champ électrique interne [63].

#### 1.4.2. Diagramme de bandes et niveaux d'énergie dans le PEbd

Comme la plupart des diélectriques polymères semi-cristallins, le PEbd bénéficie d'une conformation structurelle alternant zones cristallines et amorphes. La prépondérance des zones ordonnées localement en son sein rend applicable la théorie des bandes d'énergie inspirée de la physique des matériaux semi-conducteurs. Celle-ci permet de répartir les niveaux d'énergie dans le PEbd entre les bandes de conduction et de valence [64] comme décrit à la Figure 1.11.

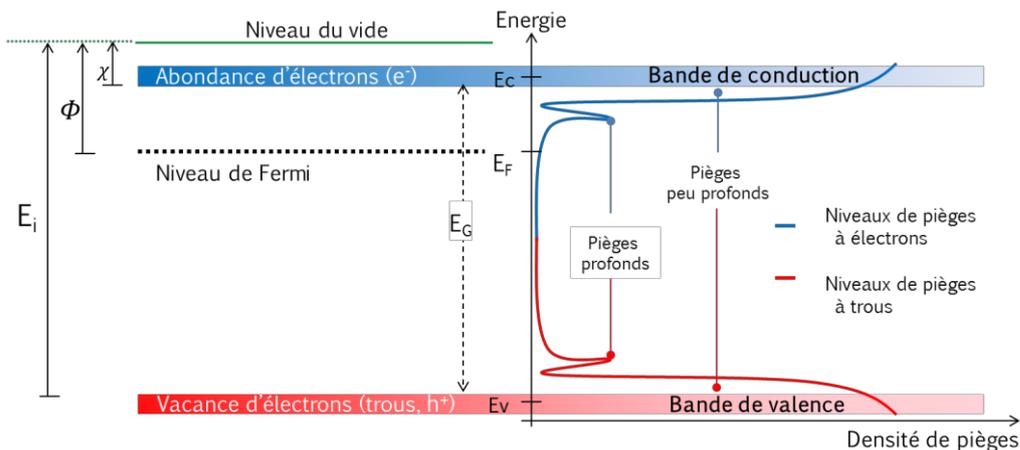


Figure 1.11 : Diagramme de bande et répartition des niveaux d'énergie dans le PEbd.

En considérant qu'en raison de multiples imperfections dues aux défauts structuraux ou aux impuretés chimiques initiales, il est courant de représenter le polyéthylène réel avec des niveaux de pièges délocalisés existants entre la bande de valence ( $E_v$ ) où les trous (absence d'électrons) sont mobiles et celle de conduction ( $E_c$ ) qui est peuplée d'électrons mobiles. Dès lors, l'application d'un champ électrique intense (polarisation) sur le matériau est susceptible de faire peupler ces niveaux d'énergie intermédiaires avec des porteurs de charges intrinsèques ou extrinsèques au

matériau. Les charges intrinsèques émaneraient des ions initialement présents dans le matériau ou générés par divers processus d'ionisation, d'électrodissociation ou dues aux rayonnements ionisants. Les charges intrinsèques délocalisées pourraient entraîner une ionisation précoce des molécules adjacentes, et affecter l'équilibre électrostatique du matériau. L'énergie d'activation nécessaire à la libération d'un porteur de charge s'en trouve réduite. Les charges extrinsèques quant à elles proviendraient, d'une part, des électrons et/ou trous injectés à l'interface électrode-diélectrique, ainsi que d'ions diffusés des électrodes vers le matériau, d'autre part.

Plus le piège sera profond et plus l'énergie de dépiégeage, nécessaire pour faire participer un porteur de charge à la conduction, sera importante. Pour passer d'une bande à l'autre, les porteurs doivent franchir un gap d'énergie ( $E_G$ ). Contrairement aux matériaux conducteurs pour lesquels ce gap est quasi-inexistant et les semi-conducteurs qui disposent d'un gap d'énergie avoisinant 1 à 2 eV, les matériaux isolants présentent un gap supérieur à 5 eV, jusqu'à 8 eV pour le PEbd [65]. Lorsqu'ils sont déjà à un niveau d'énergie intermédiaire (au-dessus du niveau de Fermi ( $E_F$ )), les porteurs n'ont besoin que d'une énergie minimale ( $\phi - \chi$ ) pour atteindre le niveau de conduction. Dans le cas particulier du PEbd, dont la bande de conduction est estimée au-dessus du niveau du vide [66], les électrons aux portes de la bande de conduction pourront tout aussi bien atteindre le niveau du vide en libérant une énergie ( $\chi$ ) correspondant à l'affinité électronique du matériau, négative dans ce cas. Toutefois, certains calculs *ab initio* prévoient une bande de conduction du PEbd inférieure au niveau du vide [66].

Dès lors, les mécanismes de conduction de ces charges peuvent se répartir entre ceux intervenant à l'interface électrode-diélectrique et ceux se déroulant au sein du volume du diélectrique. Les premiers sont associés aux mécanismes de génération et les seconds aux mécanismes de transport.

### 1.4.3. Mécanismes de génération à l'interface électrode-diélectrique

En mettant en contact un diélectrique et une électrode, il se crée naturellement une interface électrode-isolant laissant apparaître trois possibilités de pénétration des charges extrinsèques de l'électrode vers le volume de l'isolant sous l'application d'un champ électrique, ainsi que décrit à la Figure 1.12.

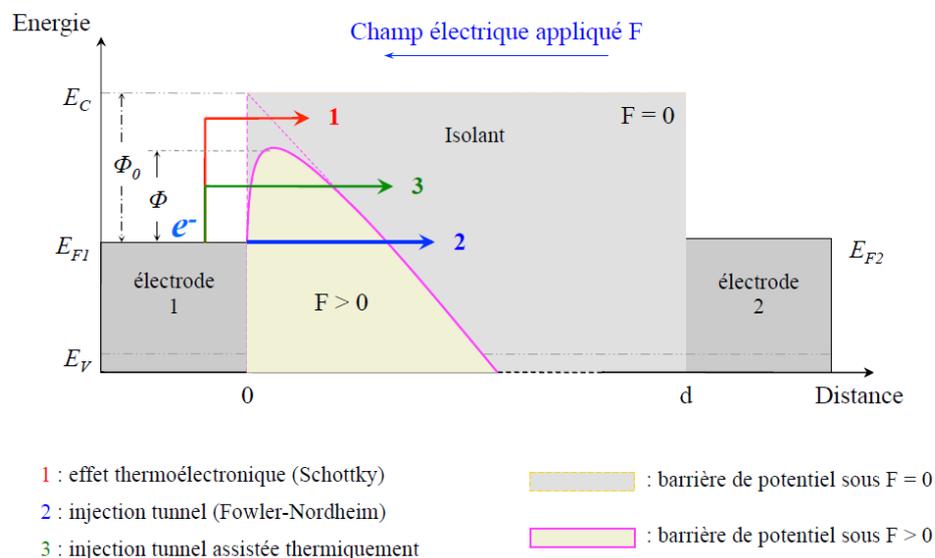


Figure 1.12 : Description des mécanismes d'injection à l'interface électrode-isolant.

### 1.4.3.1. Injection par effet Schottky

Sans application d'un champ électrique externe, un électron dans le métal, doté d'une énergie potentielle conséquente ( $\phi_0$ ), peut franchir la barrière de potentiel électrode-isolant.

Mais, sous l'action du champ électrique ( $E$ ), une force de Coulomb est exercée par l'électrode conductrice sur l'électron présent dans l'isolant. Celui-ci est alors soumis au potentiel électrostatique dû au champ électrique appliqué et à celui dû à la charge image qu'il induit dans le métal. Ces deux contributions diminuent l'énergie potentielle ( $\phi$ ) nécessaire à l'injection de la charge du conducteur vers l'isolant, définie par [67, 68] :

$$\phi(x) = -qE x - \frac{q^2}{16 \pi \epsilon x} \quad (1.10)$$

La distance  $x_d$  (en valeur absolue) à laquelle cette barrière de potentiel diminuée est minimale est obtenue en recherchant  $\partial \phi(x) / \partial x = 0$ , soit :

$$\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -qE x - \frac{q^2}{16 \pi \epsilon x} \right) = 0 \Leftrightarrow x_d = \frac{1}{4} \left( \frac{q}{\pi \epsilon E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

La diminution d'énergie potentielle ( $\Delta \phi$ ) due à l'application du champ électrique en  $x_d$  vaut alors :

$$\Delta \phi = \frac{1}{2} \left( \frac{q^3 E}{\pi \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

La nouvelle barrière de potentiel ( $\phi_F$ ), équivalent à la différence entre celle sans ( $\phi_0$ ) et avec application du champ électrique ( $\Delta \phi$ ), devient :

$$\phi_F = \phi_0 - \frac{1}{2} \left( \frac{q^3 E}{\pi \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} = \phi_0 - \beta_s E^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

Où  $\beta_s$  est la constante de Schottky définie par :

$$\beta_s = \frac{1}{2} \left( \frac{q^3}{\pi \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

$q$  : Charge élémentaire ;

Tous les électrons parvenant à la jonction électrode-diélectrique ne parviennent pas pour autant à franchir cette nouvelle barrière de potentiel ; seuls ceux disposant d'une énergie suffisante le pourront. Ce mouvement des charges aptes à traverser par activation thermique la barrière de

potentiel électrode-isolant traduit le courant de Schottky [68, 69] qui s'exprime en densité de courant ( $J$ ) par :

$$J = AT^2 \exp \left( - \frac{q\phi_0 - \beta_s E^2}{k_B T} \right), \quad (1.15)$$

Où

$k_B$  : Constante de Boltzmann ;

$T$  : Température ;

$A$  : Constante de Richardson donnée par :

$$A = \frac{4\pi q m k_B^2}{h^3} \quad (1.16)$$

$m$  : Masse d'un électron ;

$h$  : Constante de Planck ;

### 1.4.3.2. Injection par effet Fowler-Nordheim

L'autre mécanisme de génération interfaciale de charges dans l'isolant en contact avec une électrode conductrice est l'effet Fowler-Nordheim. Celui-ci repose sur la considération quantique que la probabilité de passage des électrons à travers la barrière de potentiel reste non nulle ; de sorte que munie d'une énergie constante ou après gain d'énergie conséquente, un électron peut franchir directement la barrière de potentiel entre le métal et l'isolant. Le courant d'injection obtenu par ce mécanisme, prépondérant à fort champ électrique et indépendant de la température, contrairement au mécanisme de type Schottky, peut s'écrire [68, 70] :

$$J = \beta_1 E^2 \exp \left( - \frac{\beta_2}{E} \right) \quad (1.17)$$

Avec :

$$\beta_1 = \frac{1}{8} \left( \frac{q^3}{\pi h \phi_0} \right), \quad \beta_2 = \frac{4}{3} \left( \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi_0^{\frac{3}{2}}}{q} \right) \quad (1.18)$$

Et,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  la constante de planck réduite ;

Lorsqu'elle n'est pas soutenue thermiquement, cette injection s'effectue suivant le chemin 2 de la Figure 1.12, mais reste limitée par la largeur de la barrière ; et suivant le chemin 3 lorsqu'elle est assistée par la température. Dans ce cas on assiste à une combinaison des effets Schottky et Fowler-Nordheim.

### 1.4.4. Mécanismes de transport dans le volume du diélectrique

Sous l'action continue du champ électrique, de la température ou de la densité de pièges dans le PEbd, les mécanismes d'injection décrits ci-dessus vont libérer des charges qui migreront dans le volume du diélectrique. Suivant leur densité et leur nature (électrons, ions), il impacteront plus ou moins la répartition globale des charges au sein du matériau et donc la distribution du champ électrique interne. Les modèles décrivant la conduction volumique dans les diélectriques distinguent les contributions du transport dues aux charges électroniques (conduction électronique) de celles dues aux ions (conduction ionique).

#### 1.4.4.1. Transport électronique

Les porteurs de charges injectés dans le volume du diélectrique peuvent être transportés suivant divers mécanismes. Nous limiterons notre étude à la conduction par saut (ou Hopping) à l'échelle microscopique et à la conduction limitée par charge d'espace à l'échelle macroscopique.

- **Conduction de type Hopping**

Une fois parvenus dans le volume du matériau, les porteurs de charges peuvent se mouvoir de site en site par sauts entre les états d'énergie délocalisés dans la bande interdite, au voisinage de la bande de conduction. Lorsque la densité de ces états délocalisés devient importante, il est alors possible de détecter un courant apparent de porteurs de charges, si le transport dans la bande de conduction n'est pas prépondérant [67]. Ce courant, décrit par Mott [71], traduit une conductivité par saut entre sites. En supposant des puits de potentiel de profondeur identique, la densité de courant de type "Hopping" s'exprime par [72] :

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \frac{-\phi_a}{k_B T} \right) \right] \sinh \left( \frac{q \lambda E}{2 k_B T} \right) \quad J_0 = 2 n_\mu \lambda \nu \quad (1.19)$$

Où  $\phi_a$  la barrière de hopping ;

$\nu = k_B T / h$  la fréquence de saut ;

$n_\mu$  la densité de charge mobiles (électrons et trous) ;

$\lambda$  la distance inter-piège ;

Le transport électronique dans le volume du diélectrique sera d'autant plus important par ce mécanisme que le champ électrique appliqué le sera.

- **Courant limité par charge d'espace (SCLC)**

L'injection de charges dans le volume du PEbd peut être aussi soutenue à l'échelle macroscopique par le mécanisme de courant limité par charge d'espace. Du fait de leur charge, les porteurs injectés dans le matériau isolant impacteront la distribution locale du champ électrique moyen. Soumis à une différence de potentiel  $V$ , le diélectrique délivre un champ électrique ( $E$ ), tel que :

$$E = -\nabla V \quad (1.20)$$

La Figure 1.13 décrit, en coordonnées logarithmiques, la caractéristique théorique de la densité de courant limitée par charge d'espace en fonction du champ électrique appliqué. Deux champs de seuil marquent en générale cette caractéristique, un premier champ de seuil en fin de régime

ohmique ( $E_{tr}$ ) et un second champ de seuil  $E_{TFL}$  correspondant à la limite de remplissage total des pièges du matériau (ou "Trap-filled limit").

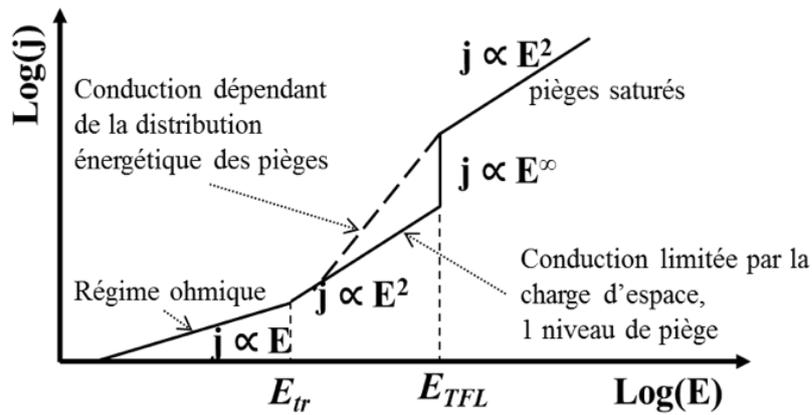


Figure 1.13 : Caractéristique théorique du mécanisme de conduction limitée par charge d'espace.

A faible champ électrique appliqué, et pour une densité de porteurs injectés négligeable devant la densité des porteurs intrinsèques  $n_0$ , le produit des équations (1.8) et (1.20) conduit à une densité de courant ohmique donnée par :

$$J_{cond} = \sigma(x, t) \cdot E(x, t) = n_0(x, t) \cdot \mu(x, t) \cdot E(x, t) \tag{1.21}$$

Ce courant ohmique est essentiellement dû aux porteurs intrinsèques  $n_0$ , qui s'expriment par [68, 67] :

$$n_0 = N_c \exp \left[ - \frac{(E_c - E_f)}{k_B T} \right] \tag{1.22}$$

Avec  $N_c$  : la densité d'état dans la bande de conduction ;

$E_c$  : l'énergie de la bande de conduction ;

$E_f$  : l'énergie de Fermi ;

A mesure que le champ électrique appliqué s'intensifie, l'injection des charges aux électrodes devient importante. Dès lors, la densité de courant au sein du diélectrique dépend du niveau, de la distribution énergétique et de la densité intrinsèque des porteurs. En considérant un seul niveau de piège au sein de l'isolant et en restant dans le cas du transport unipolaire avec l'hypothèse d'un champ nul à l'électrode d'injection, la résolution des équations couplées de Poisson et de conservation d'énergie permet d'estimer le courant limité par les charges d'espace parvenant dans le volume du diélectrique [67, 71] :

$$J = \frac{9}{8} \left( \frac{\mu \theta \varepsilon E^2}{d} \right) \tag{1.23}$$

$\theta = \frac{n_\mu}{n_t}$  étant le rapport entre la densité des porteurs libres  $n_\mu$  (participant librement à la conduction) et la densité des porteurs piégés  $n_t$  (immobilisés dans les puits de potentiel). Elle

correspond à une densité de courant limité par charge d'espace de porteurs de mobilité  $\mu$ , traversant un échantillon d'épaisseur  $d$ , de permittivité  $\varepsilon$ , sous l'action d'un champ électrique appliqué  $E$ .

En égalisant les équations (1.21) et (1.23), on obtient le champ électrique seuil  $E_{tr}$  séparant le régime ohmique du régime de conduction quadratique, pour un unique niveau de pièges :

$$E_{tr} = \frac{8n_0d}{9\theta\varepsilon} \quad (1.24)$$

Lorsque le courant atteint le seuil de champ électrique  $E_{TFL}$ , le courant croît alors brusquement vers le niveau de conduction sans pièges (ou à pièges saturés). Dès lors, si tous les pièges sont occupés par les porteurs injectés, et que le champ électrique croît continuellement, les sites de piégeage ne sont donc plus actifs pour capturer de nouveaux porteurs. Les porteurs vont alors librement participer à la conduction. C'est le régime de pièges saturés. Dans ce cas, l'expression du courant retrouve une forme de conduction quadratique sans pièges :

$$J = \frac{9}{8} \left( \frac{\mu\varepsilon E^2}{d} \right) \quad (1.25)$$

Le champ électrique  $E_{TFL}$  correspondant à cette transition peut s'écrire, en résolvant l'équation de Poisson [67] :

$$E_{TFL} = \frac{qN_t d}{\varepsilon} \quad (1.26)$$

$N_t$  étant la densité totale des porteurs dans le matériau.

#### 1.4.4.2. Transport ionique

En dehors des électrons et des trous qui sont à la base de la conduction électronique, les ions peuvent aussi contribuer à la conduction dans les matériaux isolants, suivant les conditions énergétiques. En raison de leur importante masse (plus de 1000 fois plus lourds que les électrons), leur mouvement sous l'action du champ électrique reste relativement faible par rapport à celui des électrons, sans toutefois être nul. La conduction ionique peut être intrinsèque (due par exemple aux processus de dissociation entre chaînes moléculaires) ou extrinsèque (en raison par exemple d'ions ayant d'autres origines que ceux issus de la structure du matériau, l'apport ionique de l'irradiation dans notre cas...). Quelles que soient leurs origines, les ions vont participer à la conduction en réalisant des sauts entre sites au-dessus de la barrière de potentiel par activation thermique ou sous l'action du champ électrique externe. La densité de courant due au transport d'ions sous champ électrique ( $E$ ) s'exprime par [68] :

$$J_{ion} = 2n_{ion} \lambda v \left[ \exp \left( - \frac{\Delta G}{k_B T} \right) \sinh \left( \frac{q \lambda E}{2k_B T} \right) \right] \quad (1.27)$$

Où  $n_{ion}$  représente la densité d'ions et  $\Delta G$  l'énergie libre de Gibbs.

Dans le cas du PEbd, la contribution du courant ionique à la conduction globale dans le matériau sera considérée comme négligeable.

Les mécanismes de génération et de transport, dont nous venons d'exposer les plus marquants pour notre étude, demeurent toutefois influencés par de nombreux facteurs dont l'amplitude du champ électrique appliqué, la température du matériau, la nature des électrodes en contact avec le PEbd, la structure et l'épaisseur du matériau, la densité des charges intrinsèques... de même que l'exposition aux gaz, l'absorption d'eau ou la pression hydrostatique auront un impact non-négligeable sur ces mécanismes [72] .

Tous ces mécanismes de conduction sont généralement mis en évidence à travers des mesures de courant au sein de l'isolant placé entre deux électrodes planes sous champ électrique continu, de sorte à recueillir les contributions du courant circulant dans un circuit extérieur fermé.

### 1.4.5. Courant transitoire sous polarisation

Sous l'application d'un champ électrique continu, un courant est recueilli dans le circuit extérieur d'un échantillon diélectrique polarisé entre deux armatures planes. Ce courant est l'empreinte de plusieurs contributions microscopiques qui se distinguent en un courant de conduction ( $I_{conduction}$ ) dû aux mouvements des porteurs de charges (transport électronique et ionique) et un courant transitoire dû aux phénomènes d'absorption ( $I_{absorption}$ ) et résorption ( $I_{résorption}$ ) au sein du matériau polarisé, comme décrit dans la Figure 1.14.

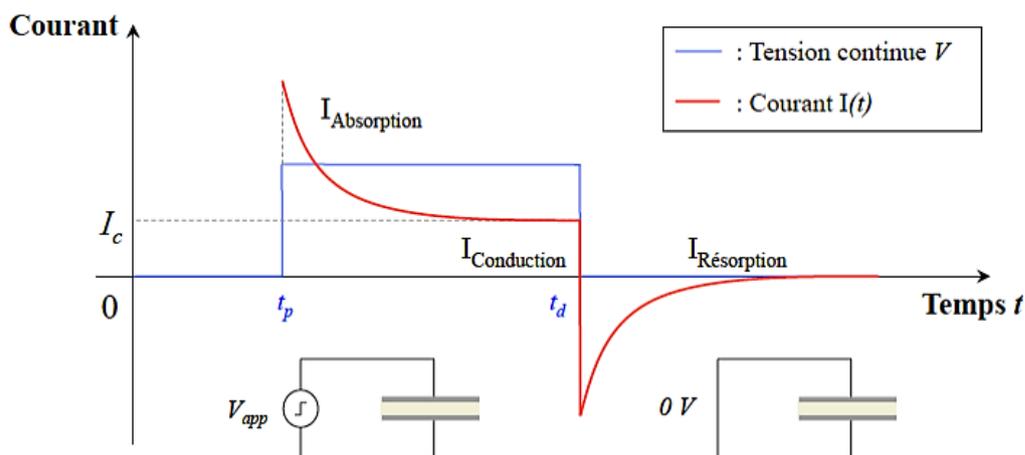


Figure 1.14 : Courants transitoires sous polarisation/dépolarisation.

La densité de courant total ( $J_{tot} = J_{cond} + J_{trans}$ ) dans un diélectrique soumis à une différence de potentiel s'écrit :

$$J_{tot} = n(x, t) \cdot \mu(E, t) \cdot E(x, t) - qD_n \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial D(x, t)}{\partial t} \quad (1.28)$$

Avec,  $n(x, t)$  : La densité des porteurs à l'abscisse  $x$  à l'instant  $t$  ;

$\mu(E, t)$  : La mobilité des porteurs à l'abscisse  $x$  à l'instant  $t$  ;

$E(x, t)$  : Le champ électrique appliqué des porteurs à l'abscisse  $x$  à l'instant  $t$  ;

$D_n$  : Le coefficient de diffusion, donnée d'après la relation d'Einstein :

$$D_n = \mu \frac{k_B T}{q} \quad (1.29)$$

$D$  : L'induction électrique, donnée par :

$$D(x, t) = \varepsilon_0 E(x, t) + P(x, t) \quad (1.30)$$

$P(x, t)$  : La polarisation à l'abscisse  $x$  à l'instant  $t$  ;

Le courant transitoire qui en résulte est constitué :

- d'un courant de diffusion ( $J_{diff}$ ) dû au mouvement de charges sous l'effet de leur gradient de concentration :

$$J_{diff} = -D_n \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (1.31)$$

- d'un courant d'induction ( $J_{ind}$ ) dû à la variation temporelle de l'induction électrique ( $D$ ) :

$$J_{ind} = \frac{\partial D(x, t)}{\partial t} = \varepsilon_0 \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \quad (1.32)$$

Le courant d'induction comprend quant à lui le courant de déplacement engendré par la variation locale du champ électrique et le courant de polarisation induit par l'orientation des entités polaires dans le sens du champ électrique [67, 73]. Dans notre cas, le champ appliqué étant continu, la contribution du courant de déplacement est nulle.

Au cours de la dépolarisation (mise en court-circuit de l'échantillon), la contribution du courant de conduction devient nulle (absence de champ électrique appliqué). Il reste cependant un courant lié à la charge résiduelle. On obtient un courant de résorption dû aux phénomènes de relaxation.

Le polyéthylène étant considéré comme un matériau apolaire, nous nous intéressons particulièrement aux courants de conduction mesurés ou modélisés au sein du PEbd polarisé sous champ électrique continu. Dans cette quête, de nombreux modèles mathématiques tentent toujours de cerner l'ensemble des phénomènes microscopiques dus aux mouvements de toutes espèces chargées (électrons, trous, ions, protons...) sous l'action du champ électrique. En nous basant sur l'un d'eux, nous nous proposons de modéliser la génération et le transport d'électrons et trous au sein du PEbd irradié par faisceau d'électrons puis polarisé sous champ électrique continu.

## 1.5. Modélisation de la génération et du transport de charges dans le PEbd

Il est courant de rechercher une description mathématique (ou modèle) d'un comportement physique reposant sur des mesures expérimentales. Au-delà de leur validation par des résultats expérimentaux fiables, la simulation (résolution du modèle) peut aussi être un pertinent indicateur en vue de prédire certains comportements physiques lorsque les conditions spatio-temporelles expérimentales ne le permettraient plus ou deviendraient onéreuses. Notre étude s'intéresse spécifiquement au comportement physique d'un PEbd irradié par faisceau d'électrons et soumis à une contrainte électrique continue.

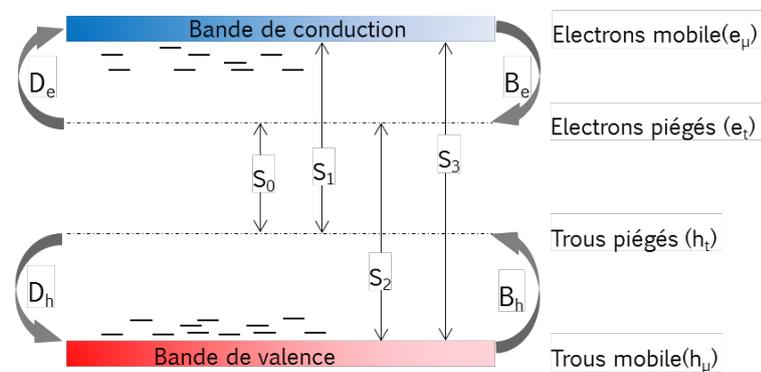
### 1.5.1. Caractéristiques des modèles de transport des isolants polymères

La simulation du comportement expérimental du PEbd irradié n'étant qu'une particularité d'un problème plus global lié à la modélisation des phénomènes de transport de charges au sein de diélectriques polymères, il revient à juste titre de reconsidérer notre étude numérique en regard des évolutions progressives discutées ces dernières décennies.

#### 1.5.1.1. Les considérations physiques des modèles usuels

La modélisation du transport de charges dans les isolants solides s'appuie sur les résultats expérimentaux obtenus au fur et à mesure du développement des outils de caractérisation électrique des diélectriques solides, ainsi que nous le rapportons plus haut dans la section 1.3.1.

Basés sur les avancées liées au transport de charges dans les diélectriques, des modèles analytiques [74, 75] et numérique [21, 76] ont émergé au cours des décennies précédentes en recherchant les uns macroscopiquement, les autres microscopiquement, à mieux élucider les principaux mécanismes gouvernant la conduction des charge dans les matériaux diélectriques. Partant de ces évolutions progressives, Alison et Hill [77] publient un modèle plus avancé tentant de reproduire nombre d'observations expérimentales réalisées au sein du polyéthylène réticulé (XLPE). Ce modèle, reproduit dans la Figure 1.15, considère une conduction supportée par des charges de signes opposés pouvant être libres ou piégées : les électrons et les trous. Les porteurs libres peuvent se mouvoir dans la bande de conduction (électrons) et de valence (trous) à l'aide d'une mobilité effective constante avec possibilité de se piéger dans un niveau d'énergie unique et localisé dans la bande interdite du diélectrique; cette approche initiale ne prend pas encore en compte le dépiégeage des porteurs. La génération des charges est assurée par l'injection à travers les électrodes en y imposant une densité de charges initiale. Les coefficients de recombinaison ( $S_i$ ) entre charges mobiles et piégées ainsi que ceux définissant le piégeage des porteurs mobiles ( $B_{e,h}$ ) sont déduits à partir de mesures expérimentales.



$B_e, B_h$  : coefficients de piégeage des électrons et trous, respectivement ;

$D_e, D_h$  : coefficients de dépiégeage des électrons et trous, respectivement ;

$S_n$  : coefficients de recombinaison entre électrons et trous, libres et piégés ;

Figure 1.15 : Description du modèle de conduction et de piégeage au sein d'un isolant solide.

Dans la même année, le modèle proposé par Fukuma et al [78, 79] considère aussi un seul niveau de piège mais peu profond et en quantité limitée. Il n'inclut pas l'extraction de charges aux électrodes et considère une génération par injection de type Schottky. L'innovation avec le modèle

précédent est surtout dans la prise en compte d'une mobilité des porteurs fonction du champ électrique appliqué aux électrodes, ou conduction de type Hopping. Ce dernier modèle est testé par Kaneko et al [80] qui lui préféreront en plus un transport fonction du piégeage dont des coefficients sont définis pour les niveaux de pièges accepteurs et intermédiaires. Dans cette approche complémentaire, l'extraction de charge n'est pas considérée, comme dans le modèle proposé par Alison et al.

Faisant une synthèse de toutes ces diverses considérations, LeRoy et al [81] proposent en 2004 une nouvelle approche basée cette fois-ci sur la combinaison des apports d'Alison et Fukuma. Un seul niveau de piège profond est considéré ; le transport est exclusivement assuré par les porteurs libres munis d'une mobilité effective constante avec possibilité d'être piégés. Une barrière de dépiégeage inclut la possibilité d'une participation des charges piégées au transport par activation thermique. La génération est assurée par l'injection de type Schottky aux électrodes avec possibilité d'extraction des charges aux électrodes. Les processus de recombinaison entre charges libres et piégées ainsi que le piégeage sont pris en compte à travers des coefficients constants. L'ensemble de ces contributions, jusqu'ici, n'intègre pas encore l'irradiation.

En partant des observations expérimentales sur la génération et le transport au sein de diélectriques irradiés que Sessler et al. [82] initient la prise en compte de l'irradiation dans les modèles usuels de transport décrits ci-avant. Ils exposent deux approches fondamentales pour distinguer deux grands groupes d'hypothèses physiques :

- La Radiation-Induced-Conductivity (RIC) :

Elle se base sur un transport unipolaire de charges uniquement négatives (électrons), libres ou piégées. Elle s'appuie sur l'hypothèse physique d'une non-recombinaison entre porteurs de charges. Le cœur de cette approche de modélisation repose sur la scission du diélectrique entre zone irradiée (IR) et non-irradiée (NIR), séparée par une frontière localisée à une distance  $R_{csda}$  qui correspond à la distance d'implantation maximale des charges par le faisceau d'électrons au sein du matériau. Une conductivité induite par irradiation est alors considérée dans la zone irradiée en plus de celle induite par les phénomènes de transport.

- La Generation-Recombinaison (GR) :

Le mode de transport est bipolaire (électrons et trous). Les électrons peuvent être mobiles et piégés alors que les trous ne peuvent que se mouvoir sans possibilité de se piéger. Les charges proviennent de l'injection aux électrodes, de l'implantation d'électrons primaires par le faisceau d'électrons et de la création de paires électrons/trous par celui-ci. Dans cette approche, la recombinaison entre charges est prise en compte.

S'inspirant des travaux de Sessler et al. [82], de nombreux travaux de modélisation dans les isolants électriques polymères irradiés ont connu un essor considérable ces dernières années. Certains en intégrant à la RIC la contribution de l'émission d'électrons secondaires [83, 84], avec un accent particulier sur le piégeage des charges sous émission secondaire [85]. D'autres sur les processus chimiques s'opérant durant l'irradiation [86], en adaptant les acquis du transport bipolaire à la GR [87, 88] ou en développant des nouvelles hypothèses prenant en compte le potentiel de surface dans le cas des polymères à fort chargement surfacique [89].

### 1.5.1.2. Apports complémentaires de notre étude

Notre modèle de base s'inscrit dans la continuité de ceux développés par Le Roy et al. depuis 2004 aussi bien sur le polyéthylène non irradié [90, 91] qu'irradié par faisceau d'électrons [92, 87], auxquels nous adapterons les hypothèses de la GR proposées par Sessler et al. pour prendre en compte l'irradiation par faisceau d'électrons. L'originalité de notre apport s'appuie sur la reformulation de certaines hypothèses physiques pour adapter le modèle au contexte d'un PEbd

polarisé sous champ électrique continu après irradiation par faisceau d'électrons. Nous considérons ainsi :

- Un modèle bipolaire ;
- Une génération de charge, en plus de l'injection Schottky, par irradiation via un faisceau d'électrons. Ce qui impliquerait une redistribution de charges initiales libres et piégées en volume et induirait un champ électrique interne non nul avant l'application du champ électrique externe ;
- Une mobilité des charges de type Hopping, fonction du champ électrique et de la température ;
- Un modèle de type GR, avec une conduction bipolaire (électrons, trous) prenant en compte aussi bien le piégeage et dépiégeage fonction de l'énergie d'activation, que l'extraction des charges aux électrodes suivant le signe du champ électrique ;
- Une recombinaison de type 'Langevin' (i.e. coefficients de recombinaison fonction de la mobilité) ;
- Et des termes sources intégrant la dose d'irradiation et la génération de paires électrons-trous dans le volume du diélectrique.

En vue de leur simulation, ces hypothèses physiques sont d'abord formulées mathématiquement.

## 1.5.2. Formulation mathématique

### 1.5.2.1. Formulation usuelle

Quelles que soient les descriptions ou les hypothèses considérées, la modélisation usuelle des phénomènes de transport de charges au sein des matériaux diélectriques est généralement gouvernée par les équations de transport issues de la mécanique des fluides (équations de transport et de continuité) couplées à celle de Poisson.

Dans une considération microscopique unidimensionnelle (1D), suivant la coordonnée spatiale de l'épaisseur du matériau, le problème est formulé par :

- L'équation de transport, donnant la densité de courant instantané  $j(x, t)$  de chaque espèce transportée, en négligeant la diffusion :

$$j(x, t) = n(x, t) \cdot \mu(E, t) \cdot E(x, t) \quad (1.33)$$

$n$  [ $\text{C.m}^{-3}$ ] est la densité de charge de chaque porteur mobile (électrons et trous mobiles) ;

$E$  [ $\text{V.m}^{-1}$ ] le champ électrique ;

$\mu$  [ $\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ] la mobilité des porteurs en fonction du champ électrique appliqué ;

- L'équation de continuité, valable pour chaque type de porteur :

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = s(x, t) \quad (1.34)$$

Où,  $\rho$  [ $\text{C.m}^{-3}$ ] est la densité nette de charges (somme algébrique des densités de charges  $n$  de chaque porteur) :  $\rho = n_{eq} + n_{et} + n_{hp} + n_{ht}$  ;

$n_{e\mu}$ ,  $n_{e\sigma}$ ,  $n_{h\mu}$ ,  $n_{h\sigma}$ , les densités respectives des électrons mobiles, électrons piégés, trous mobiles et trous piégés ;

$s(x, t)$  regroupe les termes sources prenant en compte tous les phénomènes physiques autres que ceux liés au transport : piégeage, dépiégeage, recombinaison...

- L'équation de Poisson, exprimant la distribution du champ électrique total au sein du matériau en fonction de la densité nette de charge :

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \frac{\rho(x, t)}{\varepsilon} \quad (1.35)$$

La génération des charges, quant à elle, est généralement supposée provenir de l'injection de type Schottky aux interfaces électrodes-isolant, tel qu'établie à l'équation (1.15). Cependant, afin d'annuler toute contribution de courant d'injection à champ électrique nul (avant application de la tension électrique), il est usuel de considérer une version modifiée de la loi Schottky pour laquelle  $J(E = 0) = 0$  [93, 94] :

- A l'interface cathode-isolant ( $x = 0$ ), on a un flux d'injection des électrons donné par :

$$J_e(0, t) = AT^2 \exp\left(-\frac{qW_{e,h}}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{q}{k_B T}\right) \sqrt{\frac{qE(0, t)}{4\pi\varepsilon}} - 1 \right] \quad (1.36)$$

- Et à l'interface Anode-isolant, ( $x = d$ ), un flux d'injection des trous donné par :

$$J_h(d, t) = AT^2 \exp\left(-\frac{qW_{e,h}}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{q}{k_B T}\right) \sqrt{\frac{qE(d, t)}{4\pi\varepsilon}} - 1 \right] \quad (1.37)$$

Avec,

$W_{e,h}$  [eV] la barrière d'injection des électrons (trous) à la cathode (anode) ;

$d$  l'épaisseur du matériau ;

$k_B$  et  $A$  les constantes de Boltzmann et Richardson, respectivement ;

Pour ce qui est de l'extraction des charges aux électrodes, nous considérons :

- A l'anode, un flux d'extraction  $j_e(d, t)$  des électrons mobiles tel que :

$$j(d, t) = n_{e\mu}(x, t) \cdot \mu_{e\mu}(E, t) \cdot E(d, t) \quad (1.38)$$

- A la cathode, un flux d'extraction  $j_h(0, t)$  des trous de mobilité tel que :

$$j(0, t) = n_{h\mu}(x, t) \cdot \mu_{h\mu}(E, t) \cdot E(0, t) \quad (1.39)$$

### 1.5.2.2. Adaptation au PEbd irradié par faisceau d'électron

En prenant en compte nos hypothèses physiques listées en section 1.5.1.2, à ces équations de transport et de génération de charges usuelles, s'ajoutent les contributions prenant en compte une mobilité de type Hopping, des coefficients de recombinaison de type 'Langevin', fonction du champ électrique, et des termes sources intégrant les paramètres d'irradiation par faisceau d'électrons.

La mobilité de type Hopping est établie en combinant les équations (1.19) et (1.33) :

$$\mu(E, t) = \frac{2\lambda\nu}{E(x, t)} \left[ \exp \left( - \frac{\phi_a}{k_B T} \right) \right] \sinh \left( \frac{q\lambda E(x, t)}{2k_B T} \right) \quad (1.40)$$

Les coefficients de recombinaison entre espèces mobiles et/ou piégées sont considérés de type 'Langevin', fonction de la mobilité des électrons ( $\mu_e$ ) et des trous ( $\mu_h$ ) [82] :

$$S_0 = 0, S_1 = \frac{\mu_e}{\varepsilon}, S_2 = \frac{\mu_h}{\varepsilon}, S_3 = \frac{\mu_e + \mu_h}{\varepsilon} \quad (1.41)$$

Les termes sources sont ensuite exprimés pour chaque espèce (électrons mobiles et piégés, trous mobiles et piégés) transportée, de manière à intégrer les trois principales contributions qu'implique le transport de charge dans le PEbd irradié par faisceau d'électrons : (i) un terme de densité de courant dû aux électrons issus de l'irradiation par faisceau d'électrons, (ii) un terme dû à la création de paires qu'engendre leur implantation dans le PEbd et (iii) un terme de recombinaison adapté du modèle usuel, basé sur des coefficients de type 'Langevin'. Les autres contributions des termes sources, à savoir le piégeage et le dépiégeage des charges, étaient déjà pris en compte dans le modèle ordinaire. L'expression générale des termes sources de chaque espèce se formule alors comme suit [82] :

- Terme source pour les électrons mobiles :

$$s_{e\mu}(x, t) = \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{\frac{\partial J_0(x)}{\partial x}}_{\text{faisceau d'électrons}} + \underbrace{G(x)}_{\text{génération des paires électrons / trous}} - \overbrace{B_e \cdot n_{e\mu} \left( 1 - \frac{n_{et}}{N_{0,et}} \right)}^{\text{piégeage}} \\ + \underbrace{n_{et} \cdot \nu \exp \left( - \frac{Wtr_e}{k_B T} \right)}_{\text{dépiégeage}} - \overbrace{S_1 \cdot n_{e\mu} \cdot n_{ht} - S_3 \cdot n_{e\mu} \cdot n_{h\mu}}^{\text{recombinaison}} \end{array} \right. \quad (1.42)$$

- Terme source pour les électrons piégés :

$$s_{et}(x, t) = \left\{ \begin{array}{l} \overbrace{B_e \cdot n_{e\mu} \left( 1 - \frac{n_{et}}{N_{0,et}} \right)}^{\text{piégeage}} - \underbrace{n_{et} \cdot \nu \exp \left( - \frac{Wtr_e}{k_B T} \right)}_{\text{dépiégeage}} \\ - \overbrace{S_0 \cdot n_{et} \cdot n_{ht} - S_2 \cdot n_{et} \cdot n_{h\mu}}^{\text{recombinaison}} \end{array} \right. \quad (1.43)$$

- Terme source pour les trous mobiles :

$$s_{h\mu}(x, t) = \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{G(x)}_{\substack{\text{génération des paires} \\ \text{electrons / trous}}} - \underbrace{B_h \cdot n_{h\mu} \left( 1 - \frac{n_{ht}}{N_{0.ht}} \right)}_{\text{piégeage}} \\ + \underbrace{n_{ht} \cdot \nu \exp \left( -\frac{Wtr_h}{k_B T} \right)}_{\text{dépiégeage}} - \underbrace{S_2 \cdot n_{et} \cdot n_{h\mu} - S_3 \cdot n_{e\mu} \cdot n_{h\mu}}_{\text{recombinaison}} \end{array} \right. \quad (1.44)$$

- Terme source pour les trous piégés :

$$s_{ht}(x, t) = \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{B_h \cdot n_{h\mu} \left( 1 - \frac{n_{ht}}{N_{0.ht}} \right)}_{\text{piégeage}} \\ - \underbrace{n_{ht} \cdot \nu \exp \left( -\frac{Wtr_h}{k_B T} \right)}_{\text{dépiégeage}} - \underbrace{S_0 \cdot n_{et} \cdot n_{ht} - S_1 \cdot n_{e\mu} \cdot n_{ht}}_{\text{recombinaison}} \end{array} \right. \quad (1.45)$$

Avec, pour tous les termes sources :

- $Wtr_e$  et  $Wtr_h$  : les hauteurs de barrière de dépiégeage des électrons et trous piégés, respectivement ;
- $\nu = k_B T / h$  : la fréquence de dépiégeage ;
- $N_{0.et}$  et  $N_{0.ht}$  : la densité maximale des pièges profonds des électrons et trous, respectivement ;
- $G(x) = G_0 \cdot D(x)$ , et  $G_0$  : le coefficient de génération de paires électrons/trous,  $D(x)$  la dose d'irradiation définie par l'équation (1.5).

## 1.6. Synthèse

Les bases conceptuelles sur lesquelles s'appuieront les résultats de ce travail viennent ainsi de couvrir ce premier chapitre. L'observation de la structure chimique et la mise en exergue des propriétés fondamentales du PEbd, par l'entremise de la famille des matériaux polymères, nous a permis de positionner le comportement physico-chimique et électrique de ce matériau en regard des attentes expérimentale et numérique que nourrit notre étude. La prise en compte de la modification de ce comportement sous rayonnement électronique et la mise en lumière des facteurs qui l'influencent nous prédispose à aborder la particularité de leur étude sous irradiation par faisceau d'électrons. En vue de cerner les mécanismes de conduction se produisant au sein du PEbd irradié, nous avons présenté les principaux modèles théoriques sur lesquels se base notre étude en couvrant les hypothèses physiques les plus adaptées à notre contexte de modélisation numérique des phénomènes de génération et transport de charges dans le PEbd. Nous disposons ainsi du set complet des équations qui régiront le transport des charges dans le PEbd irradié par faisceau d'électrons. Dans le quatrième chapitre, nous détaillerons leur résolution en les associant aux conditions aux limites et initiales que nous définirons en concordance avec les résultats expérimentaux discutés au chapitre 3.

## 1.7. Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] D. Rémi et B. Lestriez, Introduction aux matériaux polymères, 2nd Edition, Lavoisier TEC&DOC, ISBN 2743020288, 2016.
- [2] J.-M. Bureau, «Propriétés diélectriques des polymères,» *Technique de l'ingénieur, Réf. : E1850 v4*, 2016.
- [3] A. M. Boudet, Voyage au cœur de la matière plastique: les microstructures des polymères, Editions CNRS, ISBN : 9782271061607, 2003.
- [4] J. G. Drobny, Polymers for electricity and electronics : materials, properties, and applications, John Wiley & Sons, ISBN 9780470455531, 2012.
- [5] F. Bonn et G. Rochon, Précis de Télédétection, Volume 1 : Principes et méthodes, Edicef, ISBN : 2841295605, 1992.
- [6] L. V. Broglie, «Ondes et quanta,» *CR Acad. Sci. Paris*, vol. 177, p. 507, 1923.
- [7] J. E. Turner, Atoms, radiation, and radiation protection, 3rd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, ISBN : 9783527406067, 2007.
- [8] S. J. J. Thomson et J. A. McClelland, On the Leakage of Electricity Through Dielectrics Traversed by Röntgen Rays, University Press, 1896.
- [9] P. Ferloni, A. Magistris, G. Chiodelli, A. Faucitano et A. Buttafava, «Effects of gamma-radiation on the polymer electrolyte P (EO) 8-LiClO<sub>4</sub>,» *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 40, pp. 365-367, 1992.
- [10] E. Suljovrujić, D. Kostoski, Z. Kačarević-Popović et J. Dojčilović, «Effect of gamma irradiation on the dielectric relaxation of uniaxially oriented low density polyethylene,» *Polymer International*, vol. 48(12), pp. 1193-1196, 1999.
- [11] G. Chen, H. M. Banford et A. E. Davies, «Space charge formation in gamma-irradiated low density polyethylene,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 5, pp. 51-57, 1998.
- [12] U. A. Sevil, O. Güven, A. Kovacs et I. Slezsak, «Gamma and electron dose response of the electrical conductivity of polyaniline based polymer composites,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 67, pp. 575-580, 2003.
- [13] B. Gross, J. A. Giacometti et G. F. L. Ferreira, «Charge storage and transport in electron-irradiated and corona-charged dielectrics,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 28, pp. 4513-4522, 1981.
- [14] V. I. Arkhipov, A. I. Rudenko et G. M. Sessler, «Space-charge distribution in electron-beam charged dielectrics,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 24, pp. 731-737, 1991.
- [15] K. Labonte, «Radiation-induced charge transport in polymer electrets,» *Proc. IEEE First International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, pp. 119-123, 1983.
- [16] G. M. Sessler et G. M. Yang, «Charge dynamics in electron-irradiated polymers,» *Brazilian Journal of Physics*, vol. 29, pp. 233-240, 1999.
- [17] B. Gross, «Irradiation effects in Plexiglas,» *Journal of Polymer Science*, vol. 27, pp. 135-143, 1958.
- [18] K. Kubo, «Dielectric Breakdown in LiF Crystals Bombarded by Electrons,» *Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp. 4722-4728, 1966.
- [19] B. Gross, Electrets-Chap.4 : Radiation-induced charge storage and polarization effects, Springer, ISBN : 9783540173359, pp. 217-284, 1987.
- [20] B. Gross, G. M. Sessler et J. E. West, «Charge dynamics for electron-irradiated polymer-foil electrets,» *Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 2841-2851, 1974.
- [21] L. Nunes de Oliveira et B. Gross, «Space-charge-limited currents in electron-irradiated dielectrics,» *Journal of Applied Physics*, vol. 46, pp. 3132-3138, 1975.
- [22] S. Matsuoka, H. Sunaga, R. Tanaka, M. Hagiwara et K. Araki, «Accumulated charge profile in

- polyethylene during fast electron irradiations,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 23, pp. 1447-1452, 1976.
- [23] D. M. Taylor, «Electron-beam-induced conductivity in thin insulating films,» *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, vol. 13, pp. 209-221, 1979.
- [24] R. C. Hazelton, E. J. Yablowsky, R. J. Churchill et L. W. Parker, «Effect of material parameters on the charging characteristics of irradiated dielectrics,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 28, pp. 4541-4546, 1981.
- [25] T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe, T. Takada et C. M. Cooke, «Measurement of spatial charge distribution in thick dielectrics using the pulsed electroacoustic method,» *IEEE transactions on Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 433-439, 1988.
- [26] C. M. Cooke, K. A. Wright, N. Takasu, J. B. Bernstein et E. Gollin, «Calibration of volume charge measurements by use of electron beam implantation,» *Proc. IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 435-441, 1989.
- [27] L. Tingji et G. M. Sessler, «An experimental study of charge distributions in electron-beam irradiated polypropylene films,» *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 26, pp. 228-235, 1991.
- [28] G. M. Sessler, «Charge dynamics in irradiated polymers,» *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 27, pp. 961-973, 1992.
- [29] G. M. Yang et G. M. Sessler, «Radiation-induced conductivity in electron-beam irradiated insulating polymer films,» *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 27, pp. 843-848, 1992.
- [30] V. V. Gromov, «Electric charge in irradiated dielectrics, and their properties,» *Russian Chemical Reviews*, vol. 62, pp. 991-1003, 1993.
- [31] F. Vila et G. M. Sessler, «Influence of electron-beam irradiation on electric parameters of dielectric materials,» *Journal of Electrostatics*, vol. 51, pp. 146-152, 2001.
- [32] F. Vila, G. M. Sessler et H. Sykja, «The influence of electron-beam irradiation on the volume resistivity of polyethylene and kapton,» *Journal of Electrostatics*, vol. 63, pp. 749-754, 2005.
- [33] T. Singh, K. Siddappa et S. V. Bhat, «Large enhancement of the ionic conductivity in an electron-beam-irradiated [poly (ethylene glycol)] xLiClO<sub>4</sub> solid polymer electrolyte,» *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 42, pp. 1299-1311, 2004.
- [34] M. R. Cleland, L. A. Parks et S. Cheng, «Applications for radiation processing of materials,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 208, pp. 66-73, 2003.
- [35] M. S. Akhtar, D.-J. Choi, S.-K. Lee et O.-B. Yang, «Effect of electron beam irradiation on the electrochemical properties of heteropolyacid--polyethylene oxide composite electrolyte for dye-sensitized solar cell,» *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. 161-164, 2010.
- [36] Y. Kikuchi, S. Kashiwagi, T. Takada, H. Miyake et Y. Tanaka, «Space charge accumulation and degradation in electron beam irradiated dielectrics for spacecraft,» *Proc. IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, pp. 744-747, 2013.
- [37] N. Tomite, Y. Arai, Y. Ohki, H. Nakamura, T. Hinata et M. Washio, «Space charges induced in polymers by electron beam irradiation and their decay profiles,» *Proc. IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, pp. 736-739, 2013.
- [38] R. Hanna, T. Paulmier, P. Molinié, M. Belhaj, B. Dirassen, D. Payan et N. Balcon, «Radiation induced conductivity in space dielectric materials,» *Journal of Applied Physics*, vol. 115 (033713), 2014.
- [39] T. Paulmier, B. Dirassen, D. Payan et M. Arnaout, «Analysis of Charge Transport and Ionization Effect in Space-Used Polymers Under High-Energy Electron Irradiation,» *Proc. IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 45(8), 2017.
- [40] S. Raghu, S. Kilarkaje, G. Sanjeev, G. K. Nagaraja et H. Devendrappa, «Effect of electron beam irradiation on polymer electrolytes: Change in morphology, crystallinity, dielectric constant and AC conductivity with dose,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 98, pp. 124-131, 2014.
- [41] E. Plis, D. P. Engelhart, D. Barton, R. Cooper, D. Ferguson et R. Hoffmann, «Degradation of

- polyimide under exposure to 90 keV electrons,» *Physica Status Solidi (b)*, vol. 254 (1600819), 2017.
- [42] O. Jbara, S. Fakhfakh, M. Belhaj et S. Rondot, «Charge implantation measurement on electron-irradiated insulating materials by means of a SEM technique,» *Microscopy and Microanalysis*, vol. 10(6), pp. 697-710, 2004.
- [43] G. Chen, R. A. Fouracre, H. M. Banford et D. J. Tedford, «The effects of gamma-irradiation on thermally stimulated discharge current spectra in low-density polyethylene,» *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 37, pp. 523-530, 1991.
- [44] G. Chen, A. E. Davies et H. M. Banford, «Influence of radiation environments on space charge formation in gamma-irradiated LDPE,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 6, pp. 882-886, 1999.
- [45] H. M. Banford, R. A. Fouracre, G. Chen et D. J. Tedford, «Electrical conduction in irradiated low-density polyethylene,» *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 40, pp. 401-410, 1992.
- [46] S. Wysocki, S. Karolczak, L. Mazurek et J. Kroh, «The energy distribution function of excess electrons trapped in the pulse irradiated low density polyethylene (LDPE),» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 45, pp. 79-84, 1995.
- [47] C. Perrin, V. Griseri, C. Inguibert et C. Laurent, «Analysis of internal charge distribution in electron irradiated polyethylene and polyimide films using a new experimental method,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41(205417), 2008.
- [48] K. A. Murray, J. E. Kennedy, B. McEvoy, O. Vrain, D. Ryan et C. L. Higginbotham, «The effects of high energy electron beam irradiation on the thermal and structural properties of low density polyethylene,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 81, pp. 962-966, 2012.
- [49] M. Yasuda, Y. Kainuma, H. Kawata, Y. Hirai, Y. Tanaka, R. Watanabe et M. Kotera, «Time-dependent charge distributions in polymer films under electron beam irradiation,» *Journal of Applied Physics*, vol. 104(124904), 2008.
- [50] R. L. Clough, «High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 185, pp. 8-33, 2001.
- [51] A. F. Barghouty et S. A. Thibeault, «The Exploration Atmospheres Working Group's Report on Space Radiation Shielding Materials,» NASA, 2006.
- [52] H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, U. Wagenknecht et D. Jehnichen, «Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low-and high-density polyethylene,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 75, pp. 78-86, 2006.
- [53] S. Rouif, «Modifications physico-chimiques des polymères par ionisation,» *Techniques de l'ingénieur, Ref. : AM3039v2*, 2008.
- [54] T. Czikovszky, «Degradation effects in polymers,» *Advances in Radiation Chemistry of Polymers*, vol. 14(20), pp. 91-102, 2004.
- [55] A. Chapiro, «Radiation chemistry of polymers,» *Radiation Research Supplement*, vol. 4, pp. 179-191, 1964.
- [56] J. P. Luongo et R. Salovey, «Infrared spectra of irradiated polyethylene,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, pp. 2307-2318, 1963.
- [57] F. Ziaie, M. Borhani, G. Mirjalili et M. A. Bolourizadeh, «Effect of crystallinity on electrical properties of electron beam irradiated LDPE and HDPE,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, pp. 1684-1687, 2007.
- [58] M. Źenkiewicz, M. Rauchfleisz et J. Czupryńska, «Comparison of some oxidation effects in polyethylene film irradiated with electron beam or gamma rays,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 68, pp. 799-809, 2003.
- [59] S. J. Zhen, «The effect of chain flexibility and chain mobility on radiation crosslinking of polymers,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 60, pp. 445-451, 2001.

- [60] R. L. Clough et S. W. Shalaby, *Radiation effects on polymers*, ACS Publications, 1991.
- [61] P. Dardenne et W. Schietecatte, «Etude critique de l'application industrielle des rayonnements gamma dans le domaine de la réticulation des polymères,» 1973.
- [62] C. Ferradini et J.-P. Jay-Gerin, *Excess electrons in dielectric media*, CRC press, 1991.
- [63] C. Laurent, *Diélectriques solides et charge d'espace*, Ed. Techniques Ingénieur, Réf : D2305 v2, 1999.
- [64] T. J. Lewis, *The micro-physics of charge in solid dielectrics*, The Dielectrics Society, Leicester, ISBN : 095335380X, 1998.
- [65] H.-H. Kausch, *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, presses polytechniques, ISBN : 9782880744151, 2001.
- [66] M. S. Hybertsen et S. G. Louie, «Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies,» *Physical Review B*, vol. 34, p. 5390, 1986.
- [67] R. Coelho et B. Aladenize, *Les diélectriques: propriétés diélectriques des matériau isolants*, Hermes, ISBN 9782866013837, 1993.
- [68] L. A. Dissado et J. C. Fothergill, *Electrical degradation and breakdown in polymers*, vol. 9, IET edition, ISBN : 9780863411960, 1992.
- [69] C. B. Duke, *Tunneling in solids*, vol. 167(3922), NY Academic Presse, ISBN :16739221244, 1970.
- [70] R. H. Fowler et L. Nordheim, «Electron emission in intense electric fields,» *Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 119, pp. 173-181, 1928.
- [71] N. F. Mott et E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline solids*, Clarendon Press, ISBN : 9780199645336, 1979.
- [72] N. F. Mott et R. W. Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, Clarendon Press, ISBN : 0486611833, 1948.
- [73] P. Morin, J. Lewiner, C. Alquie et T. Ditchi, «Study of space charge dynamics in solid dielectrics by simultaneous measurement of external current and space charge distributions,» *In Dielectrics Society Meeting*, vol. 7, p. 9, 1997.
- [74] K. Labonte, «Radiation-induced charge dynamics in dielectrics,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 29, pp. 1650-1653, 1982.
- [75] V. I. Arkhipov, A. I. Rudenko et G. M. Sessler, «Radiation-induced conductivity and charge storage in irradiated dielectrics,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 26, p. 1298, 1993.
- [76] D. A. Berkley, «Computer simulation of charge dynamics in electron-irradiated polymer foils,» *Journal of Applied Physics*, vol. 50, pp. 3447-3453, 1979.
- [77] J. M. Alison et R. M. Hill, «A model for bipolar charge transport, trapping and recombination in degassed crosslinked polyethene,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 27, pp. 1291-1299, 1994.
- [78] M. Fukuma, M. Nagao et M. Kosaki, «Computer analysis on transient space charge distribution in polymer,» *Proc. IEEE Properties and Applications of Dielectric Materials*, vol. 1, pp. 24-27, 1994.
- [79] M. Fukuma, M. Nagao et M. Kosaki, «Numerical analysis on transient space charge distribution in XLPE,» *Proc. IEEE 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, pp. 139-143, 1995.
- [80] K. Kaneko, T. Mizutani et Y. Suzuoki, «Computer simulation on formation of space charge packets in XLPE films,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 6, pp. 152-158, 1999.
- [81] S. Le Roy, P. Segur, G. Teysedre et C. Laurent, «Description of bipolar charge transport in polyethylene using a fluid model with a constant mobility: model prediction,» *Journal of physics D: Applied Physics*, vol. 37, pp. 298-305, 2003.
- [82] G. M. Sessler, M. T. Figueiredo et G. F. L. Ferreira, «Models of charge transport in electron-beam irradiated insulators,» *EEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 11,

pp. 192-202, 2004.

- [83] M. Touzin, D. Goeriot, C. Guerret-Piécourt, D. Juvé, D. Tréheux et H.-J. Fitting, «Electron beam charging of insulators: A self-consistent flight-drift model,» *Journal of applied physics*, vol. 99(114110), 2006.
- [84] G.-B. Feng, M. Cao, L.-P. Yan et H.-B. Zhang, «Combined effects of sample parameters on polymer charging due to electron irradiation: A contour simulation,» *Micron*, vol. 52, pp. 62-66, 2013.
- [85] G. Damamme, N. Ghorbel, A. S. Ahmed, K. Said et G. Moya, «Modeling of secondary electron emission and charge trapping in an insulator under an electronic beam,» *Proc. IEEE Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, pp. 408-411, 2016.
- [86] A. P. Tyutnev, R. S. Ikhsanov, V. S. Saenko et E. D. Pozhidaev, «Effect of dose on radiation-induced conductivity in polymers,» *High Energy Chemistry*, vol. 41, pp. 438-443, 2007.
- [87] S. Le Roy, F. Baudoin, V. Griseri, C. Laurent et G. Teyssedre, «Space charge modeling in electron-beam irradiated polyethylene: Fitting model and experiments,» *Journal of Applied Physics*, vol. 112(23704), 2012.
- [88] S. Li, C. Zhao, D. Min, S. Pan et Y. Yu, «Simulation of low-energy electron beam irradiated PTFE based on bipolar charge transport model,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 3016-3025, 2016.
- [89] R. Pacaud, T. Paulmier et P. Sarrailh, «1-D Physical Model of Charge Distribution and Transport in Dielectric Materials Under Space Radiations,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 45(8), 2017.
- [90] S. Le Roy, «Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique,» *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, 2004.
- [91] S. Le Roy, G. Teyssedre, C. Laurent, G. C. Montanari et F. Palmieri, «Description of charge transport in polyethylene using a fluid model with a constant mobility: fitting model and experiments,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39(1427), 2006.
- [92] S. Le Roy, F. Baudoin, V. Griseri, C. Laurent et G. Teyssedre, «Charge transport modelling in electron-beam irradiated dielectrics: a model for polyethylene,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43(315402), 2010.
- [93] F. Boufayed, G. Teyssedre, C. Laurent, S. Le Roy, L. A. Dissado, P. Segur et G. C. Montanari, «Models of bipolar charge transport in polyethylene,» *Journal of Applied Physics*, vol. 100(104105), 2006.
- [94] T. Christen, «The effect of injection properties of contacts on the dynamics of unipolar space-charge limited currents,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 3712-3724, 2016.



---

# Chapitre 2

## Matériau d'étude et méthodologie expérimentale

---



Ce deuxième chapitre traitera de la réalisation des films de PEbd ainsi que des divers outils expérimentaux utilisés en vue, d'une part, de leur irradiation et, d'autre part, de leur caractérisation électrique et physico-chimique. Partant des granules de PEbd, les différentes étapes conduisant à la préparation des échantillons, avec et sans métallisation de surface, seront d'abord détaillées, avant une présentation des composantes majeures de la chambre d'irradiation. Une description particulière de la mesure de charges d'espace par la méthode Electro-Acoustique Pulsée (PEA), et notamment de ses deux configurations, 'classique' et 'sans contact', sera faite. Les méthodes de mesures de courant et d'électroluminescence seront ensuite présentées. Nous terminerons ce chapitre en exposant les différentes techniques et conditions de mesures de photoluminescence (PL), de spectroscopie infrarouge (FTIR) et d'analyse enthalpique différentielle (DSC).

## 2.1. Matériau d'étude

### 2.1.1. Choix du PEbd sans additif

Ce travail de thèse repose sur deux principaux défis : (i) celui de proposer un moyen alternatif de génération de charges au sein d'un matériau diélectrique, à travers l'implantation de celles-ci par irradiation à l'aide d'un faisceau d'électrons incident ; (ii) celui d'évaluer l'impact de l'énergie du faisceau d'électrons sur la dégradation des propriétés dudit diélectrique irradié. Ces défis ont été menés aussi bien à travers des mesures expérimentales que par modélisation/simulation numérique.

Le choix fondamental du PEbd comme support de ces objectifs est motivé, d'une part, par la bonne connaissance de ce matériau, du fait de l'abondance d'études portant sur ce polymère ; d'autre part, la stabilité de ses propriétés électriques et thermomécaniques sous diverses contraintes d'utilisation et son faible coût en font aussi un matériau de référence dans l'étude des diélectriques solides organiques. Dans sa forme granulaire, il a aussi l'avantage d'être facile à mettre en œuvre pour correspondre à des formes et des épaisseurs quelconques. Le choix du PEbd sans additifs est particulièrement motivé par l'avantage de pouvoir réaliser cette étude en éludant l'impact de potentiels additifs issus des processus de polymérisation et de réticulation. De cette manière, il nous est alors possible de concentrer notre apport sur l'analyse de l'impact des charges générées par l'irradiation sur le comportement du matériau et d'alimenter le modèle numérique à partir de données les plus représentatives du comportement expérimental du matériau.

### 2.1.2. Mise en œuvre des substrats par thermomoulage

#### 2.1.2.1. Granules de base et préparation

Les substrats sont préparés à partir de granules de pur PEbd de forme cylindrique, de volume unitaire moyen avoisinant  $85 \text{ mm}^3$  et d'aspect blanc, comme montré dans la Figure 2.1. Ces granules de PEbd sont synthétisés et distribués par l'industriel BOREALIS<sup>1</sup>. Les granules sont préalablement pesées afin d'estimer l'épaisseur finale équivalente du film à presser (entre 0.41 mg et 1.3 g pour des films



Figure 2.1 : Photographie des granules de Polyéthylène basse densité.

<sup>1</sup> [www.borealisgroup.com](http://www.borealisgroup.com)

d'épaisseur finale comprise entre  $100\ \mu\text{m}$  et  $300\ \mu\text{m} \pm 10\ \mu\text{m}$ , pour un diamètre d'entretoise constant de  $75\ \text{mm}$ ). La quantité massique des granules mesurée est ensuite disposée dans un moule en inox de  $7\ \text{cm}$  de diamètre, entre deux films de  $50\ \mu\text{m}$  de Polyimide (Kapton®), ainsi que présenté sur le montage de la Figure 2.2. Les films de Kapton® intercalés entre les granules de PEbd et les parois d'inox sont choisis pour la faible rugosité de ce polymère, sa propriété antiadhésive qui facilite le démoulage des substrats et sa résistivité thermique par rapport au PEbd. L'ensemble de la préparation est ensuite placé entre les deux plateaux chauffants de la presse hydraulique, intercalés d'égaliseurs de pression en Pacopad®, avant l'application du protocole de thermomoulage décrit à la Figure 2.3.

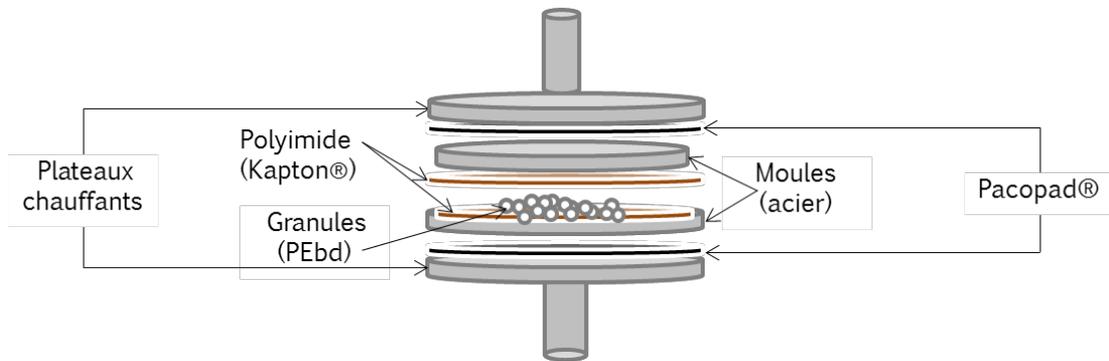


Figure 2.2 : Montage expérimental du thermomoulage des films de PEbd.

### 2.1.2.2. Protocole de thermomoulage

La température des plateaux chauffants est d'abord montée à  $160^\circ\text{C}$ , soit largement au-dessus de la température de fusion  $T_f$  ( $85\text{-}121^\circ\text{C}$ ) du PEbd. Les plateaux sont ensuite maintenus à  $160^\circ\text{C}$  afin de s'assurer de l'homogénéité de la température des granules. Une pression de 3 tonnes est ensuite appliquée sur la préparation durant 25 minutes avant de diminuer la température appliquée, tout en maintenant la pression à 3 tonnes, jusqu'à la température ambiante. Lorsque la température du moule avoisine la température ambiante, une dépression est appliquée sur le substrat. Suivant les épaisseurs de films souhaitées, la pression appliquée sera plus ou moins intense (par exemple entre 2.5 et 5 tonnes pour des épaisseurs finales de films comprises entre 300 et  $100\ \mu\text{m}$ , respectivement).

Des précautions sont prises afin de limiter la pollution des films après démoulage (humidité, graisses...). Après avoir mesuré l'épaisseur 'moyenne' de l'échantillon à l'aide d'un micromètre (palmer), les films sont conditionnés dans un sachet de polyéthylène transparent, conservés à l'air ambiant et à la pression atmosphérique. Une part d'entre eux sera ensuite métallisée.

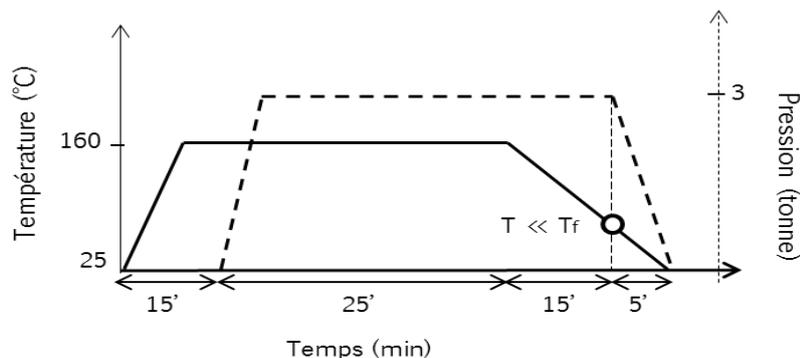


Figure 2.3 : Protocole de thermomoulage des films de PEbd.

### 2.1.3. Technique de métallisation Au

La réalisation des mesures de courant et d'électroluminescence nécessite de déposer une couche de métallisation sur les surfaces des films de PEbd afin d'améliorer le contact électrique entre les électrodes en laiton et les surfaces desdits films (mesures de courant). Ces électrodes doivent cependant être semi-transparentes à la surface du matériau afin de permettre la collecte de la lumière dans le domaine UV-visible (mesure d'électroluminescence).

Pour ces raisons, une métallisation or est déposée sur les deux faces de certains échantillons. Les films thermomoulés sont placés dans une enceinte sous vide primaire d'Argon (0.15 mbar) où ils sont exposés à une pulvérisation plasma d'une vitesse de dépôt de 0.1 nm/s durant 300 s par face. Durant la métallisation, le courant et la tension sont respectivement maintenus à 10 mA et 1 kV. Le dépôt final correspond à une métallisation d'or d'une épaisseur comprise entre 25 nm, sur les bords, et 30 nm au centre, pour une surface de métallisation d'environ 20 cm<sup>2</sup>. La Figure 2.4 donne un aperçu des films métallisés après thermomoulage.

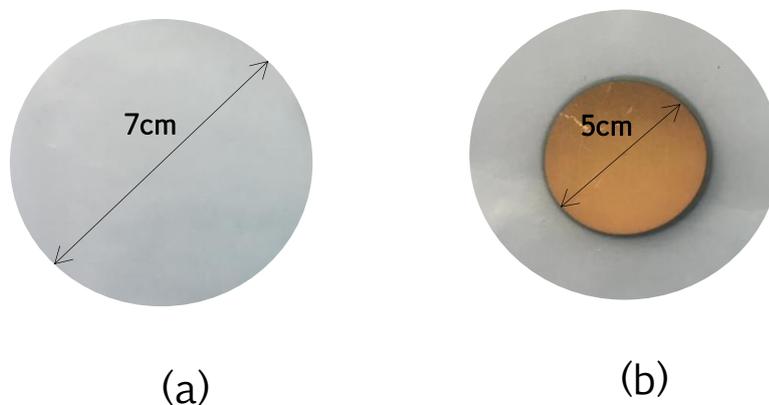


Figure 2.4 : Exemple de films de PEbd (a) préparé par thermomoulage et (b) métallisé or (30 nm) par pulvérisation plasma.

## 2.2. Irradiation sous faisceau d'électrons

Dans le but de caractériser sous irradiation les matériaux isolants électriques, une enceinte d'irradiation, nommée 'Matspace', susceptible de reproduire partiellement les conditions de rayonnement en environnement spatial, a été mise au point au sein du laboratoire [1]. Ce dispositif étant central dans cette étude, nous présentons son banc expérimental ainsi que les dispositifs de mesures in-situ ayant servi à l'irradiation des films de PEbd.

### 2.2.1. Banc expérimental d'irradiation

La chambre d'irradiation 'Matspace' regroupe deux principales parties : le canon à électrons et l'enceinte d'irradiation. L'enceinte est constituée d'une partie fixe et d'une partie mobile. La partie fixe se compose de l'enceinte d'irradiation et est surmontée du canon à électrons. La partie mobile est solidaire du plateau de mesure (porte échantillon) et coulisse sur une glissière. Elle comprend une cellule de mesure PEA pour la mesure de charge d'espace, une cavité de Faraday pour la mesure du courant du faisceau incident, et d'autres dispositifs de caractérisation in-situ. La Figure 2.5 présente une vue d'ensemble de la chambre d'irradiation ainsi que celle du plateau de mesures. Deux pompes solitaires permettent de réaliser successivement un vide primaire puis secondaire de l'enceinte, jusqu'à 10<sup>-7</sup> mbar.

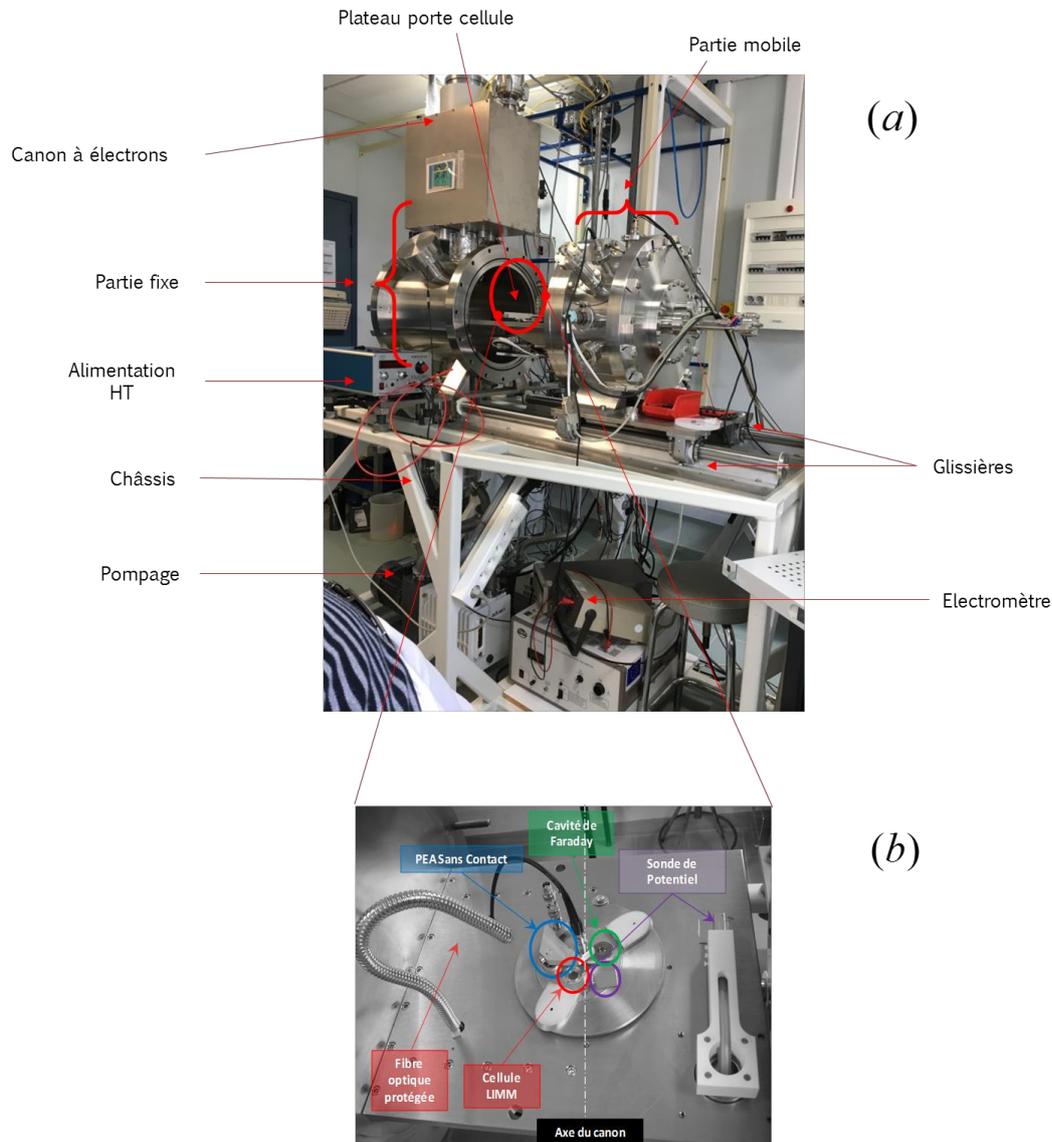


Figure 2.5 : (a) Vue d'ensemble de la chambre d'irradiation 'Matspace' et (b) de son plateau de mesures in-situ.

## 2.2.2. Canon à électrons

L'enceinte d'irradiation est surmontée d'un canon à électrons, à émission thermoionique, générant un flux d'électrons allant de quelques dizaines de  $\text{pA}/\text{cm}^2$  jusqu'à quelques  $\text{nA}/\text{cm}^2$ , pour une énergie cinétique comprise entre 10 keV et 100 keV. En plus de sa très bonne tenue en température, le tungstène est doté d'un travail de sortie (ou énergie d'extraction des électrons) appréciable ( $W_s = 4,5 \text{ eV}$ ), faisant de lui un matériau de choix comme source de faisceau d'électrons. Les électrons incidents sont émis dans le vide en faisant passer un courant cathodique à travers un filament de tungstène chauffé à 2000 °K. L'expression de cette densité de courant obéit à l'équation de Richardson-Laue-Dushman [2, 3] :

$$J(T) = AT^2 \exp\left(\frac{-\varphi_s}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Avec  $\varphi_s$  : le travail de sortie du métal [eV].

Le principe de fonctionnement d'un canon à électrons thermoïonique est illustré en Figure 2.6. Le filament de tungstène est préalablement chauffé en étant traversé par un courant compris entre 0 et 3 A (limité à 1,8 A dans cette étude). Des électrons sont ensuite arrachés au métal et précipités dans toutes les directions spatiales. Une électrode cylindrique (Wehnelt) polarisée négativement force ensuite la convergence des particules chargées dans l'axe du faisceau au point dit de 'cross-over'. Le champ électrique généré en dessous de ce point de convergence assure l'accélération des particules chargées vers la cible. A des fins de variation du diamètre de faisceau incident, une lentille électromagnétique est disposée au pied du faisceau pour réguler le flux des électrons. Pour prévenir des risques liés aux rayonnements X lors du contact entre un électron et une portion métallique de l'enceinte, un épais blindage de plomb (5 à 8 cm) recouvre le canon à électrons.

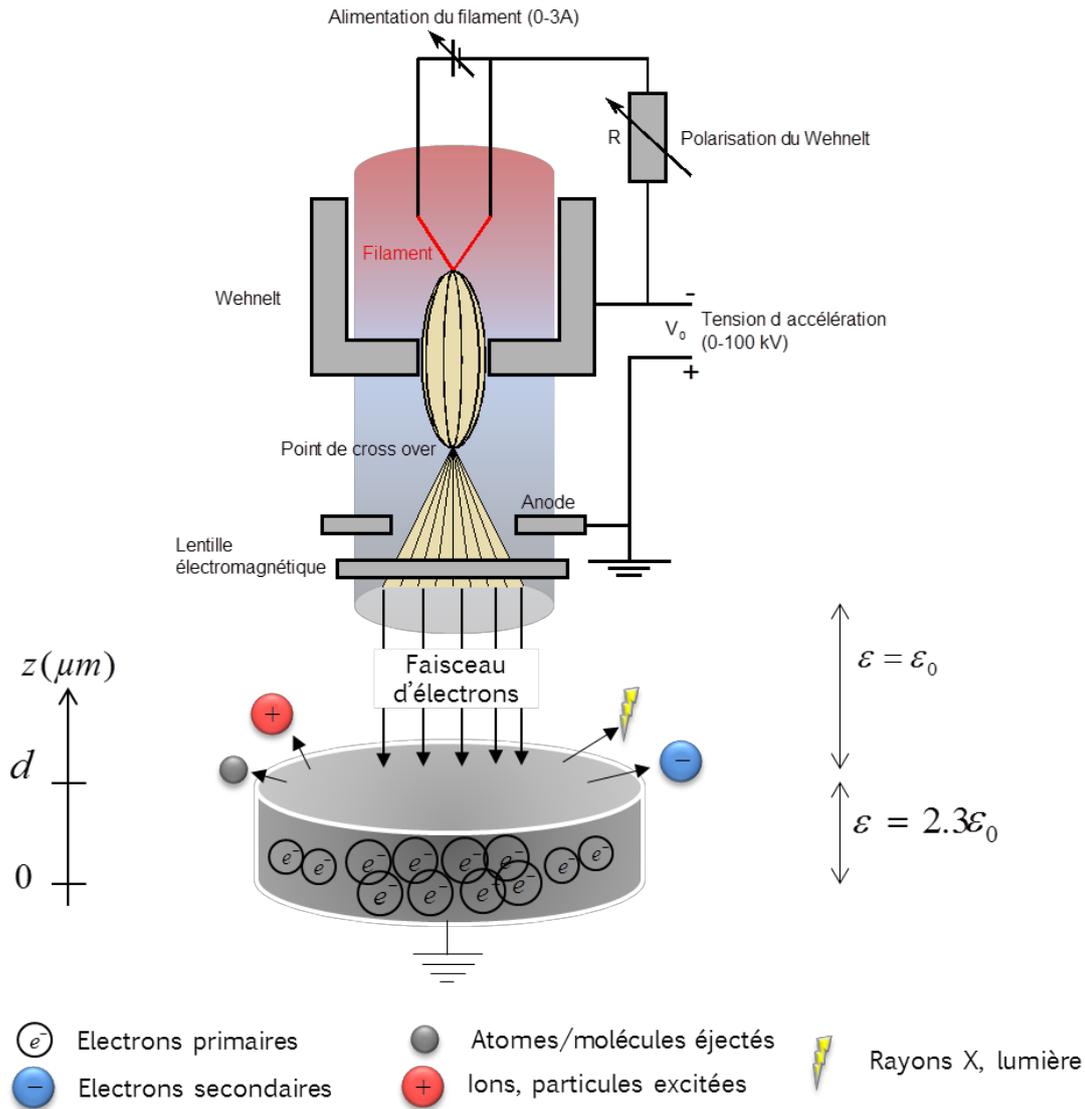


Figure 2.6 : Schématisation du principe d'opération du canon à électrons thermoïonique.

### 2.2.3. Dispositifs de mesures in-situ

L'intérêt majeur de l'enceinte Matspace est de pouvoir y irradier et caractériser des matériaux diélectriques. Divers dispositifs de mesures y sont-ils implantés (Figure 2.5b) à des fins de mesures électriques in-situ sur des échantillons irradiés. Parmi ceux utilisés dans notre étude, figurent :

- Le capteur de courant :

Positionné dans l'axe du faisceau, c'est une cavité de Faraday (Figure 2.7a) permettant de collecter le flux de particules chargées incidentes sur le plateau et directement relié à un électromètre numérique (Keithley 487) permettant de relever et mesurer la valeur du courant (Figure 2.7b) avec une constante d'environ 10 ms.

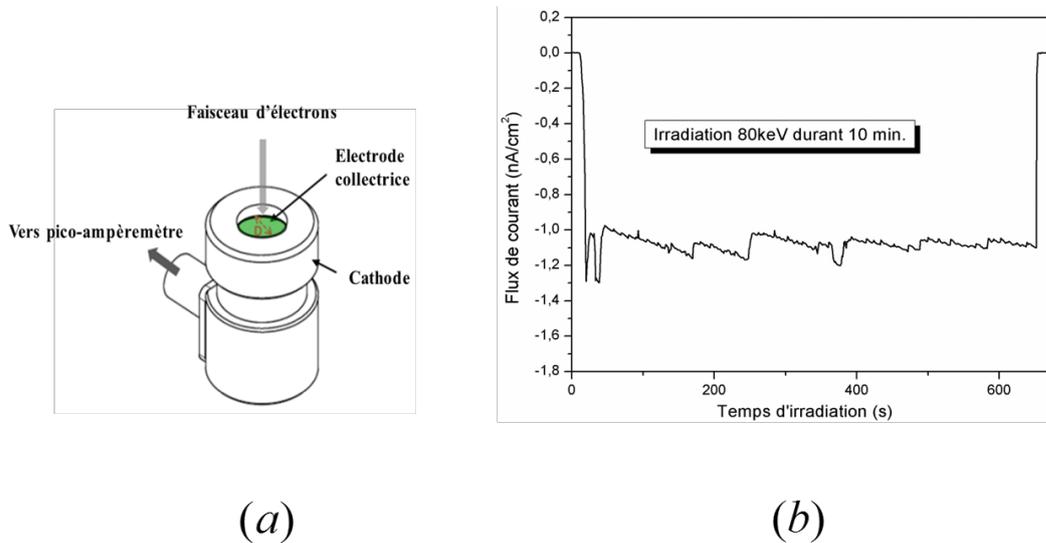


Figure 2.7 : (a) Cavité de Faraday de la chambre d'irradiation 'Matspace' et (b) exemple de courant collecté pendant 10 minutes d'irradiation à 80keV.

La densité électronique qui est récupérée via ce capteur est calculée à partir de la quantité de charges délivrée par le faisceau de particules impactant le matériau cible, en fonction du temps. Ceci correspond à une densité  $J$  de courant total collecté, donné par :

$$J = \frac{I_{moy}}{S} = \frac{1}{S(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt \quad (2.2)$$

Où :

$I_{moy}$  (A) et  $S$  (cm<sup>2</sup>) : le courant moyen collecté et la surface de l'électrode de collection, respectivement ;

$t_1$  et  $t_2$  : les temps de début et fin d'irradiation, respectivement ;

En raison d'une surface unitaire du capteur de courant (1 cm<sup>2</sup>), le courant mesuré par l'électromètre correspond directement à la densité de courant dans notre cas (Figure 2.7b).

- La mesure de charge d'espace :

Il a aussi été possible de caractériser électriquement nos échantillons irradiés à l'aide du dispositif de mesure de charges d'espace installé dans la chambre d'irradiation. Cet outil de mesure in-situ de la distribution de charges d'espace est plus largement décrit dans la prochaine section.

## 2.3. Techniques de caractérisation électriques

Pour étudier la réponse aux sollicitations électriques des films de PEbd irradiés par faisceau d'électrons, divers types de caractérisation électrique ont été sélectionnés dans ce travail. D'une part, les mesures de charges d'espace visent à informer sur le comportement des charges implantées au sein du diélectrique, d'autre part les mesures de courants transitoires cherchent à mettre en évidence les mécanismes de conduction intervenant en son sein après l'irradiation électronique. Pour leur part, les mesures d'électroluminescence renseigneront sur les phénomènes de recombinaison de charges au sein du matériau sous l'action du champ électrique après irradiation.

### 2.3.1. Mesures de charges d'espace

De nombreuses méthodes de mesure de charge d'espace existent [4]. Elles se regroupent généralement sous deux catégories :

- Les méthodes sans résolution spatiale ou méthodes indirectes :

Elles ont en commun la particularité de mesurer une grandeur physique macroscopique (courant, température...) et de remonter, par traitement mathématique, à la quantité des charges globalement présente au sein du matériau. Elles n'offrent donc pas de précision sur la localisation de celles-ci. Cette technique concerne par exemple la méthode de mesure de potentiel de surface [5] et la méthode des courants-thermo-stimulés (TSC) [6].

- Les méthodes avec résolution spatiale ou méthodes directes :

Elles se distinguent des méthodes précédentes en ce qu'elles permettent une localisation précise de la distribution de charges au sein du diélectrique. Ces méthodes non intrusives diffèrent les unes des autres, suivant que leur source d'excitation initiale soit thermique, électrique ou acoustique. Parmi les méthodes thermiques, citons la méthode 'Laser Intensity Modulated Method' (LIMM) [7], la méthode 'Focused Laser Intensity Modulated Method' (FLIMM) [8] ou encore la méthode de l'onde thermique (MOT) [9]. Les méthodes acoustiques utilisent une perturbation externe (piézo-électrique ou impact laser sur une cible) dans les isolants solides pour créer un gradient de pression sur les charges présentes dans le volume du diélectrique traversé par l'onde. En raison de la faiblesse des amplitudes de variations desdites charges, un moyennage important du signal acoustique est opéré pour minimiser le bruit. Une onde acoustique peut soit être directement appliquée sur l'échantillon diélectrique et entraîner un mouvement des charges à son passage, c'est le mode d'opération des méthodes acoustiques de types 'Piezoelectrically Induced Pressure Wave Propagation' (PIPWP) et 'Laser Induced Pressure wave Propagation' (LIPP) [10]. L'onde acoustique peut aussi être obtenue en appliquant des impulsions électriques, c'est le cas de la méthode Electro-Acoustique-Pulsée (PEA) [11]. Cette dernière ayant été celle exclusivement utilisée dans ce travail pour mesurer la distribution des charges d'espace au sein des films de PEbd irradiés, son principe de fonctionnement sera particulièrement présenté dans la section suivante.

### 2.3.2. Principe de la méthode Electro-Acoustique Pulsée (PEA)

#### 2.3.2.1. Généralité de la méthode PEA

La méthode de mesure de charge d'espace PEA consiste à positionner un échantillon diélectrique entre une électrode d'excitation et une électrode de détection, puis d'y appliquer des impulsions électriques répétitives de 5 à 10 ns, afin d'engendrer un mouvement des charges présentes dans le volume du matériau, qui génèrent des ondes de pression acoustiques élémentaires caractéristiques des charges détectées.

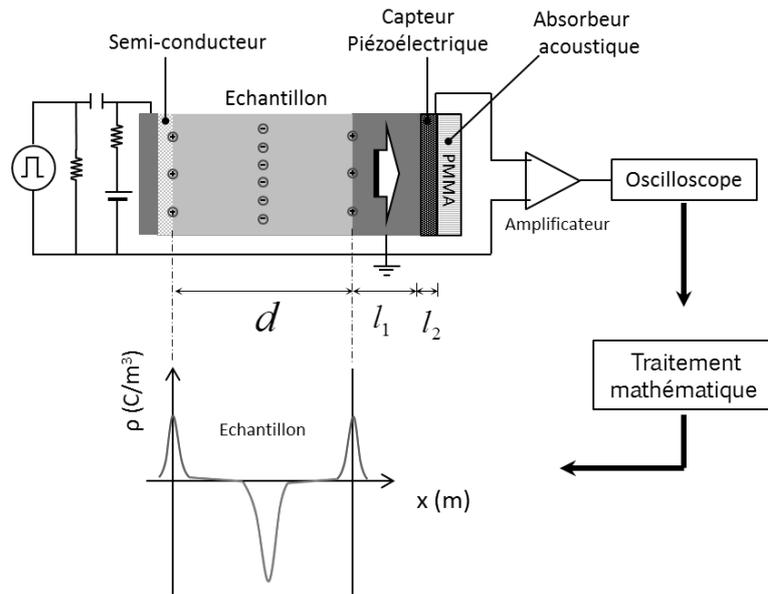


Figure 2.8 : Description du principe de la méthode de mesure de charge d'espace PEA (classique), cas d'un échantillon préalablement chargé.

La Figure 2.8 présente une description schématique de la technique PEA mise au point par Maeno et al [11] en 1985. Si des charges négatives sont présentes dans le volume, elles induisent des charges positives en surface du diélectrique. Suivant son intensité et sa fréquence de répétition, l'impulsion de tension électrique appliquée sur l'une des faces de l'échantillon va engendrer un déplacement des charges dans le volume. En réponse à cette excitation, ces charges généreront une onde acoustique qui se propagera dans le matériau et créera un gradient de pression proportionnel à la densité de charges. Cette onde est convertie en signal électrique à l'aide d'un transducteur constitué d'un capteur piézo-électrique. En raison de la faiblesse de son amplitude initiale, ce signal électrique est préalablement amplifié avant de subir un traitement mathématique [12, 13] afin de remonter au profil de densité de charges présente dans le volume du matériau. Un absorbeur, généralement en Polyméthacrylate de méthyl (PMMA) est placé après le capteur afin de limiter la réflexion des ondes acoustiques au sein du capteur.

### 2.3.2.2. Détails de la mesure PEA

De nombreux travaux traitent suffisamment de la technique de mesure de charge d'espace PEA dans la littérature courante [12, 14]. Ressortons les principales caractéristiques de cette méthode de mesure de charge d'espace de type acoustique.

Supposons que nous souhaitons mesurer la densité de charge d'espace au sein d'un matériau PEbd d'épaisseur  $d$ , préalablement chargé (irradié par des électrons), constitué d'une infinité de couches élémentaires homogènes et indéformables  $\Delta x$ , comme présenté dans la Figure 2.8. La densité de charges négatives  $\rho$  positionnée à la profondeur  $x$  induit par influence des charges images  $\rho_0$  et  $\rho_d$  aux surfaces respectives des électrodes d'excitation et de détection, telles que :

$$\rho_d = \left(-\frac{x}{d}\right)\rho \quad \text{et} \quad \rho_0 = \left(-\frac{d-x}{d}\right)\rho \quad (2.3)$$

Par effet coulombien, l'application de la tension d'excitation sur l'échantillon engendre un mouvement transitoire des charges autour de leur position d'équilibre  $x$ . Des ondes de pression élémentaires  $\Delta p(x, t)$  se propagent alors dans le matériau et parviennent jusqu'au transducteur ; d'abord à la vitesse du son dans le PEbd ( $v_p$ ) puis à celle du son dans l'électrode de détection ( $v_a$ ). Notons  $l_1$  et  $l_2$  les épaisseurs respectives de l'électrode de détection et du piézo-électrique.

Chaque plan de charge  $\rho$ , de surface  $S$  subit une force transitoire  $f_\Delta(x, t)$  sous l'action du champ électrique  $\Delta E(t)$  appliqué par ces impulsions :

$$f_\Delta(x, t) = \rho(x) \cdot \Delta x \cdot S \cdot \Delta E(t) \quad (2.4)$$

En faisant l'hypothèse que la propagation de chaque onde de pression élémentaire  $\Delta p(x, t)$  se fait sans dissipation ni dispersion dans le milieu matériel, la pression élémentaire résultante s'écrit :

$$\Delta p(x, t) = \frac{f_\Delta(x, t)}{S} = \rho(x) \cdot \Delta x \cdot \Delta E(t) \quad (2.5)$$

Or, la pression perçue par le capteur piézo-électrique prend en compte le temps de parcours de l'onde acoustique aussi bien dans le matériau que dans l'électrode détectrice avant l'atteinte du piézo-électrique. Ce qui correspond à une pression dans les deux milieux traversés par l'onde acoustique exprimée par :

$$\Delta p(x, t) = \rho(x) \cdot \Delta x \cdot \Delta E \left( t - \frac{l_1}{v_a} - \frac{x}{v_p} \right) \quad (2.6)$$

Par sommation, l'ensemble des pressions élémentaires conduit à l'expression de la pression incidente totale  $p(t)$  telle que :

$$p(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta p(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) \cdot \Delta E \left( t - \frac{l_1}{v_a} - \frac{x}{v_p} \right) \Delta x \quad (2.7)$$

En posant  $\tau = \frac{x}{v_p}$  le temps de propagation de l'onde de pression au sein du diélectrique, on peut aussi écrire que :

$$\Delta \tau = \frac{\Delta x}{v_p} \Leftrightarrow \Delta x = \Delta \tau \cdot v_p \quad (2.8)$$

La densité de charge  $\rho(x)$  devient :

$$\rho(\tau v_p) = r(\tau) \quad (2.9)$$

En injectant les équations (2.8) et (2.9) dans l'équation (2.7), la pression acoustique totale générée prend la forme d'un produit de convolution :

$$p(t) = v_p \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta E \left( t - \frac{l_1}{v_a} - \tau \right) \Delta \tau \cdot r(\tau) \quad (2.10)$$

L'application de la transformée de Fourier ( $FFT$ ) à l'équation (2.10) donne un produit simple dans le domaine fréquentiel :

$$P(\omega) = FFT [p(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_p \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta E \left( t - \frac{l_1}{v_a} - \tau \right) \Delta \tau \cdot r(\tau) \exp(-j\omega t) dt \quad (2.11)$$

Soit :

$$P(\omega) = v_p \cdot R(\omega) \cdot E(\omega) \exp \left( -j\omega \cdot \frac{l_1}{v_a} \right) \quad (2.12)$$

D'autre part, une fonction de transfert fréquentielle  $H(\omega)$  lie l'entrée  $P(\omega)$  et la sortie  $V_{trans}(\omega)$  du transducteur piézo-électrique et de l'ensemble de la chaîne de mesure :

$$V_{trans}(\omega) = H(\omega) \cdot P(\omega) \quad (2.13)$$

Pour déterminer la densité volumique des charges présente dans le matériau, il suffit de prendre la transformée de Fourier inverse de  $R(\omega)$  dans l'équation (2.12). Mais celle-ci n'est mathématiquement possible qu'en connaissant l'expression totale de l'onde de pression  $P(\omega)$  traversant le matériau, donc indirectement la fonction de transfert du transducteur piézo-électrique. Cette dernière peut être connue en réalisant une calibration du système en vue d'obtenir un signal de référence  $p_{ref}(\omega)$  à partir d'un échantillon non chargé maintenu dans les mêmes conditions de mesures. Pour ce faire, une tension de polarisation  $U$  est d'abord appliquée sur la surface de l'échantillon vierge de permittivité  $\varepsilon$  constante et d'épaisseur  $d$ . Une densité surfacique de charge  $\sigma_{surf}$  est alors obtenue aux électrodes :

$$\sigma_{surf} = \frac{\varepsilon \cdot U}{d} \quad (2.14)$$

Ce qui correspond à une pression de référence  $p_{ref}(\omega)$  équivalente à :

$$p_{ref}(\omega) = \sigma_{surf} \cdot E(\omega) \exp \left( -j\omega \cdot \frac{l_1}{v_a} \right) \quad (2.15)$$

Donnant une fonction de transfert de référence  $V_{ref}(\omega)$  telle que :

$$V_{ref}(\omega) = H(\omega) \cdot p_{ref}(\omega) \Leftrightarrow H(\omega) = \frac{V_{ref}(\omega)}{p_{ref}(\omega)} \quad (2.16)$$

L'intégration de l'équation (2.16) dans (2.13) puis dans (2.12) permet ensuite d'extraire la densité de charge en prenant une transformée de Fourier inverse :

$$\rho(x) = FFT^{-1}(R(\omega)) = FFT^{-1} \left( \frac{\sigma_{surf}}{v_p} \frac{V_{trans}(\omega)}{V_{ref}(\omega)} \right) \quad (2.17)$$

Connaissant la distribution de charges au sein du diélectrique, il est ensuite possible, à l'aide de l'équation de Poisson, de remonter par intégration, au champ électrique  $E(x)$  et par double intégration au potentiel  $V(x)$ , qu'elles induisent :

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( - \frac{\partial V(x,t)}{\partial x} \right) = \frac{\rho(x,t)}{\varepsilon} \quad (2.18)$$

Avant la transformée inverse du signal, un filtre gaussien est appliqué au profil fréquentiel de la densité de charge pour faire apparaître les charges surfaciques avant la phase de déconvolution du signal. Les profils des trois grandeurs électriques, habituellement recueillis au cours d'une mesure PEA, sont représentés dans la Figure 2.9.

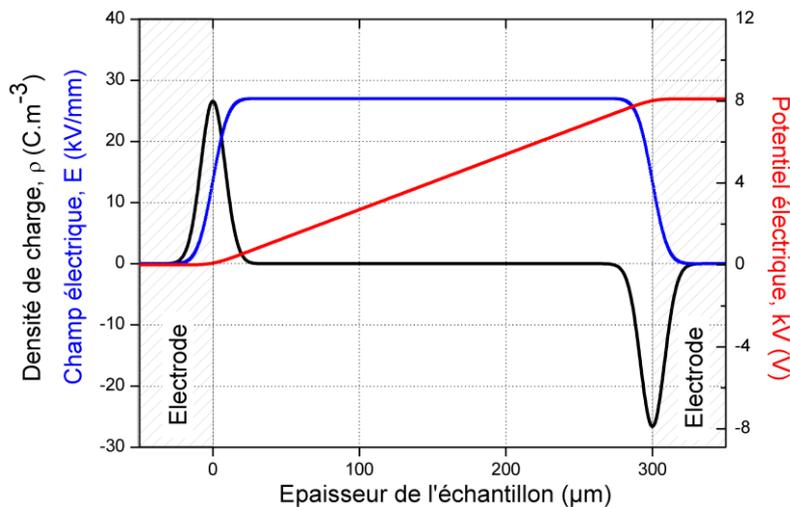


Figure 2.9 : Profils théoriques de charge d'espace (noir), de champ électrique (bleu) et de potentiel appliqué (rouge) obtenus à partir d'une mesure PEA, pour un PEbd vierge de 300 µm polarisé sous 8 kV.

Il existe différents types de configuration PEA dans la littérature. Dans ce travail deux types de configurations PEA ont été utilisées : (i) la PEA dite 'classique' et (ii) la PEA 'sans-contact'. Dans notre cas, la première est positionnée à l'extérieur de l'enceinte d'irradiation, tandis que la seconde est intégrée au sein de l'enceinte d'irradiation. Ainsi, il est possible de caractériser électriquement nos échantillons à l'intérieur de l'enceinte d'irradiation, maintenue sous vide (in-situ), ou en dehors de celle-ci après l'irradiation et remise à l'air (ex-situ). Nous présentons distinctement chacune de ces méthodes.

### 2.3.3. Dispositif PEA 'classique' ex-situ

#### 2.3.3.1. Banc expérimental

Le dispositif de mesure PEA classique offre l'intérêt de pouvoir réaliser des mesures PEA en configuration 'classique', c'est-à-dire en maintenant un échantillon entre deux électrodes et en lui appliquant une contrainte (ici continue). De cette manière, il est possible d'acquérir des informations sur la distribution des charges au sein du matériau tout en évaluant les mécanismes de génération et de transport au sein du matériau.

Ce banc de mesure est constitué d'une électrode supérieure sur laquelle est appliquée la tension d'excitation provenant d'un générateur d'impulsion délivrant des impulsions de largeur à mi-

hauteur avoisinant 8 ns, d'amplitude réglable entre 300 et 1500 V et de fréquence 1 kHz. Il est relié à une entrée de l'oscilloscope sur lequel il synchronise son signal. Sur cette même électrode supérieure est aussi connecté un générateur de haute tension (-35/+35 kV) piloté à partir d'un bus GPIB. Une résistance de 1 M $\Omega$  disposée dans la tête d'excitation limite la propagation du champ impulsionnel vers le générateur haute-tension continu (HTDC) et un condensateur de 220 pF isole le générateur d'impulsion des tensions délivrées par le générateur HTDC. L'électrode supérieure, de diamètre 1 cm, est un semi-conducteur à base de polymère dopé de noir de carbone. L'électrode inférieure quant à elle est une plaque d'aluminium de 8 cm de diamètre et 1 cm d'épaisseur. Cette dernière est connectée en permanence à la masse durant les mesures. L'ensemble des signaux issus des mesures est conditionné à l'aide d'un oscilloscope numérique, de marque Lecroy (204xi), doté d'une capacité d'échantillonnage de 10<sup>9</sup> points/seconde et capable de maximiser significativement le rapport signal/bruit en moyennant un grand nombre de fois les signaux acquis. Un PC, muni d'un logiciel local PEADC (v2.1)® développé sous Matlab® [15] permet ensuite un traitement numérique des résultats des mesures. La Figure 2.10 livre une description du banc de mesure ayant permis la réalisation des mesures PEA sous polarisation DC après irradiation. Ce banc de mesure est disposé dans une enceinte climatique. Dans notre cas, les mesures ont toutes été réalisées à température ambiante.

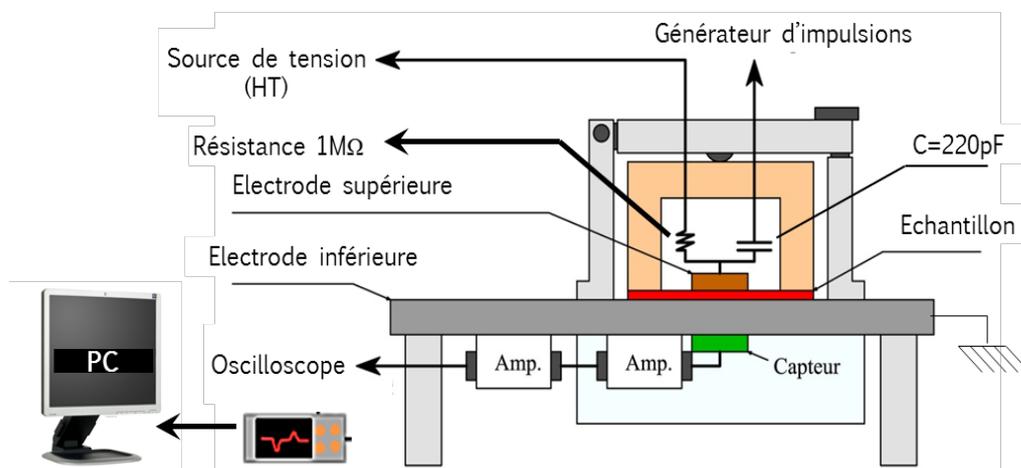


Figure 2.10 : Description de la mesure PEA 'classique'.

### 2.3.3.2. Protocole expérimental et résultat type

Aussitôt après l'extinction du faisceau d'électrons, l'échantillon est retiré de l'enceinte d'irradiation, remis à l'air et transféré dans l'enceinte de mesure PEA classique. Bien que cette phase s'effectue le plus rapidement possible (entre 2 et 5 min), la remise à l'air après irradiation pourrait amorcer une réorganisation interne des charges implantées au sein du diélectrique [16]. Une fois positionné dans l'enceinte de mesure PEA classique, l'échantillon est d'abord mis en court-circuit pendant 5 minutes, afin de s'assurer de l'implantation effective des charges, leur quantité et leur positionnement au sein du matériau.

Un champ électrique de - 40 kV/mm est ensuite appliqué sur le matériau pendant une heure suivi d'une heure de dépolarisation à 0 kV/mm. La polarisation vise à mettre en évidence les phénomènes de transport des charges implantées, sous l'action du champ électrique appliqué. L'amplitude du champ électrique est choisie à cette fin. Un équilibre est recherché entre un champ électrique suffisamment intense pour mouvoir les charges sans toutefois que ce dernier ait un impact sur l'amorçage d'une rupture diélectrique du matériau ou, une injection massive des charges. Les données de mesures sont recueillies sous forme de matrice correspondant aux

valeurs de tensions électriques issues du transducteur piézo-électrique de la cellule PEA. Ces valeurs sont ensuite traitées numériquement (cf. section 2.3.2.2) pour correspondre aux densités de charges détectées dans le matériau. En raison de la grande quantité des mesures enregistrées au cours du temps, les données sont représentées sous forme de cartographie montrant la distribution des charges en fonction de l'épaisseur du matériau et du temps. Deux électrodes pressent le matériau : (i) l'électrode supérieure (en semi-conducteur), positionnée en haut de l'échantillon, sert à la fois à appliquer la tension et les impulsions électriques ; (ii) l'électrode inférieure ou collectrice (en aluminium), positionnée en bas de l'échantillon, est reliée à la masse de la cellule PEA. Un exemple de cartographie illustrant un résultat de mesure de charge d'espace par méthode PEA 'classique' est présenté en Figure 2.11. Le temps est représenté en abscisse (5 minutes de court-circuit, 1 heure de polarisation, 1 heure de dépolarisation), l'épaisseur de l'échantillon est représentée en ordonnée, et la densité nette de charge est représentée par un code de couleurs. Les charges négatives sont représentées en bleu et les charges positives en rouge. Cette cartographie est théoriquement représentative de la densité nette de charge au sein du matériau, i.e. la somme algébrique des charges positives et négatives. Il est aussi possible de représenter le potentiel et le champ électrique, produit d'intégration et de double intégration de la densité de charges respectivement, sous forme de cartographie. La Figure 2.11 présente d'une part le protocole expérimental utilisé pour la PEA 'classique' et la cartographie d'une mesure réalisée sur un échantillon de PEbd vierge.

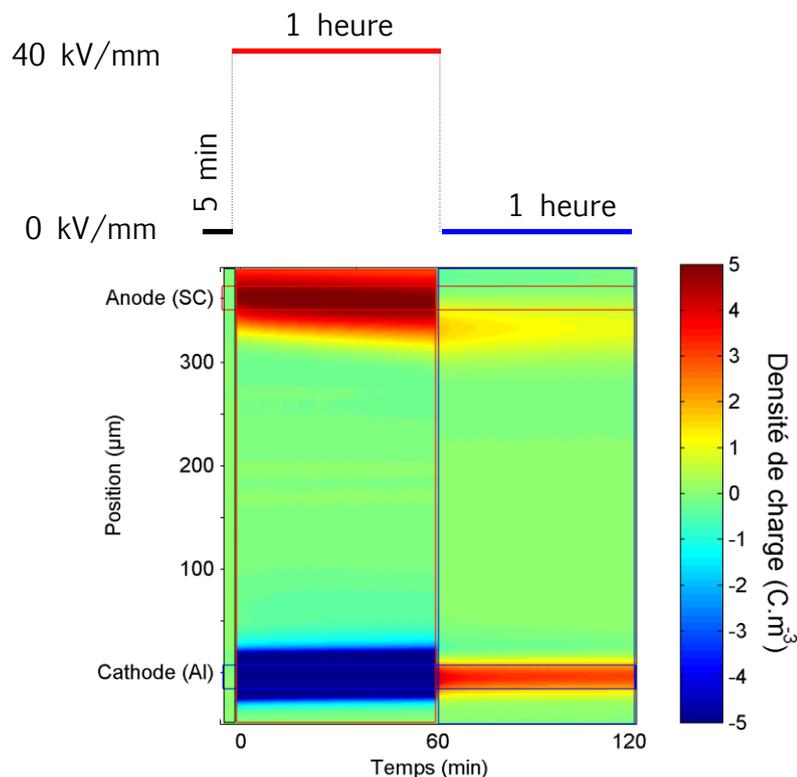


Figure 2.11 : Protocole et type de résultats obtenus à partir de mesures PEA ex-situ sous polarisation DC. Cas d'un film de PEbd vierge (non-irradié) de 350  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### 2.3.4. Dispositif PEA in-situ sous irradiation

La chambre d'irradiation est équipée d'un dispositif de mesure PEA 'sans-contact' (ou in-situ) [17, 18] à partir duquel sont effectuées les mesures de charges d'espace sous vide pendant l'irradiation. Cette configuration correspond partiellement à la PEA 'classique' présentée ci-avant à l'exception que l'électrode excitatrice n'est pas en contact avec l'échantillon. De cette manière, il est possible de ne pas perturber l'état de charge du matériau pendant l'irradiation.

L'électrode excitatrice est installée à environ 1 mm de la surface irradiée du diélectrique. Cette électrode est escamotable, c'est-à-dire qu'elle est positionnée au-dessus de l'échantillon uniquement lors de la mesure, et est déplacée pendant l'irradiation en dehors de la surface de l'échantillon à l'aide d'un moteur. La surface inférieure de l'échantillon est mise en contact avec l'électrode en aluminium reliée à la masse. Le capteur de la cellule de mesure PEA est disposé en dessous de cette électrode inférieure et est connecté à un amplificateur qui transmet le signal issu du transducteur piézo-électrique à l'oscilloscope. Cette configuration PEA (Figure 2.12) a déjà permis de réaliser des mesures entre deux périodes d'irradiation [19, 20]. Cependant, cette configuration oblige à arrêter temporairement le faisceau d'électrons (1 min) afin de réaliser la mesure. D'autres configurations d'électrodes permettent de mesurer la charge sans arrêter le faisceau, mais n'ont pas été utilisées lors de ce travail [21].

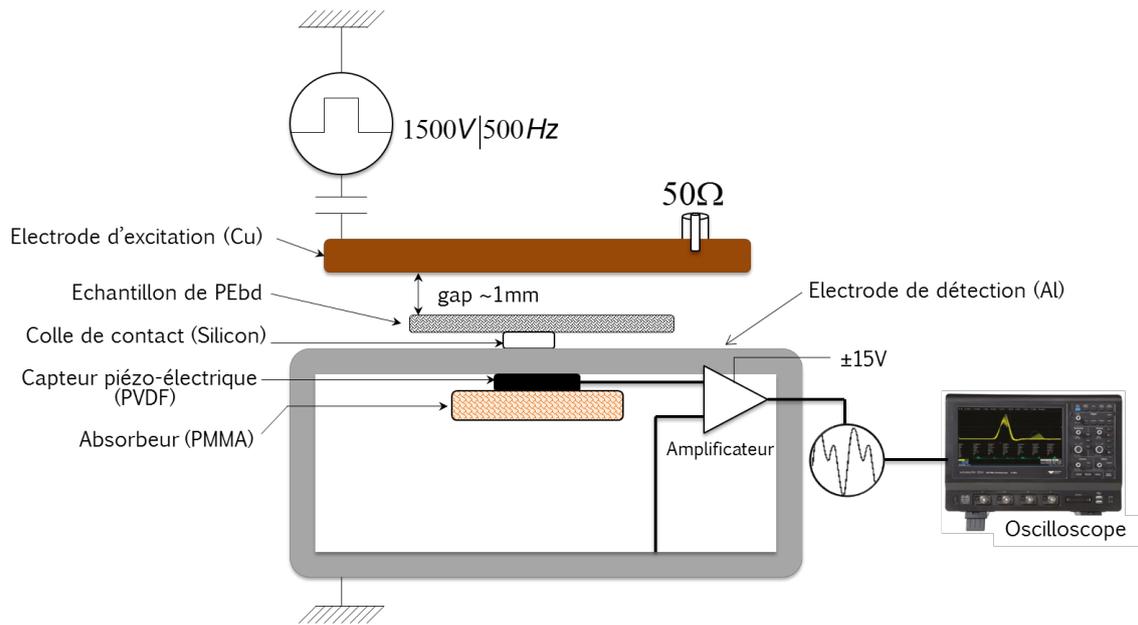


Figure 2.12 : Description de la mesure PEA 'sans-contact' installée dans la chambre d'irradiation Matspace.

### 2.3.5. Mesure de courant et d'Electroluminescence

La seconde méthode de caractérisation électrique sélectionnée pour cette étude regroupe les mesures de courant et d'électroluminescence. Ces deux mesures sont réalisées simultanément à partir du même dispositif expérimental, tel que schématisé sur la Figure 2.13a. Les mesures d'électroluminescence permettent de caractériser des dégradations (chimiques, structurales...) intervenant au sein des diélectriques polymères, à travers l'évaluation des mécanismes d'excitation/ionisation dus aux porteurs excités ou aux phénomènes de recombinaison entre charges bipolaires évoluant sous contrainte électrique [22, 23].

Dans un premier temps, l'échantillon préalablement métallisé d'or sur les deux faces (évaporation cathodique), est positionné dans l'enceinte de mesure, entre une électrode inférieure cylindrique de 40 mm de diamètre et une électrode supérieure en forme d'anneau (de diamètre intérieur 20 mm). Les deux électrodes sont en laiton. Afin d'éviter toute décharge durant les mesures, la chambre de mesure est maintenue sous vide secondaire durant la mesure ( $>10^{-6}$  mbar), grâce à une pompe turbo-moléculaire. Suivant le protocole souhaité, un champ électrique est ensuite appliqué à

l'échantillon afin de mesurer le courant extérieur à l'aide d'un électromètre connecté à l'électrode de collection (électrode inférieure). Simultanément, un photomultiplicateur collecte les photons émis par le matériau sous application du champ électrique. Deux types de résultats peuvent ainsi être obtenus : (i) l'électroluminescence (en coups ou coups/s), en fonction du temps, et (ii) le courant de conduction, en fonction du temps. Un exemple illustrant ces deux résultats est montré à la Figure 2.13b, pour le cas d'une application d'un échelon de tension électrique continue.

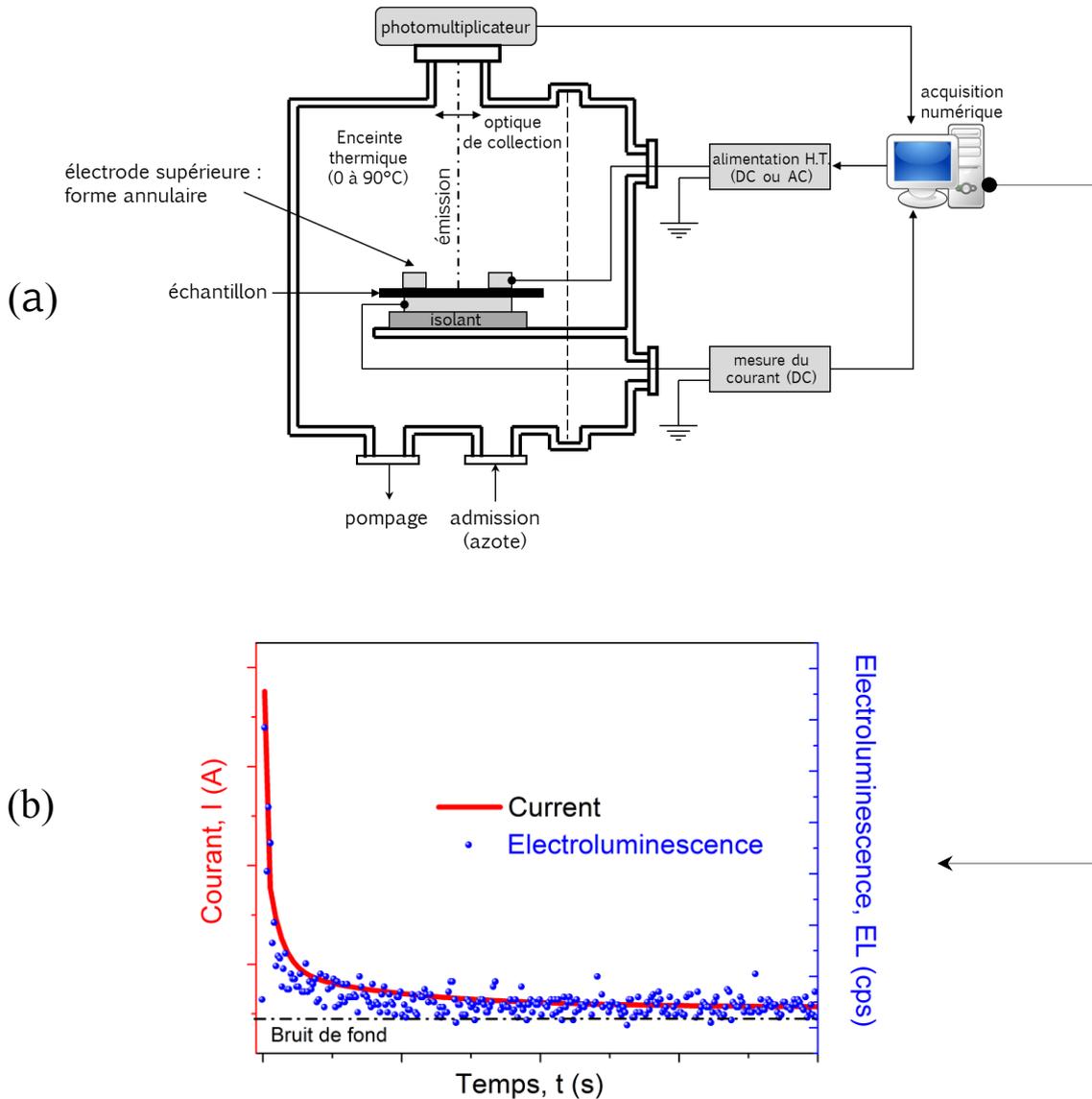


Figure 2.13 : (a) Schématisation du dispositif expérimental des mesures de courant et d'électroluminescence. (b) Résultats types obtenus après une mesure de courant et d'électroluminescence sur un échantillon de PEbd vierge.

## 2.4. Techniques de caractérisation physico-chimiques

L'analyse du comportement des matériaux diélectriques passe aussi par une caractérisation physique et chimique de ses principales propriétés. C'est particulièrement le cas lorsqu'il s'agit d'appréhender celles-ci après une irradiation qui engendre un dépôt important de charges dans le matériau, susceptibles d'impacter ses propriétés voire sa structure. Les propriétés thermiques,

structurales, chimiques et optiques du PEbd ont ainsi été analysées avant et après irradiation par faisceau d'électrons. Nous présentons chacune des techniques et protocoles de caractérisation l'ayant permis.

### 2.4.1. Photoluminescence

La technique de mesure par photoluminescence (PL) diffère principalement de la technique d'électroluminescence (EL), présentée plus haut, par la différence de source d'excitation utilisée. La PL utilise des photons pour exciter la matière cible. La Figure 2.14 décrit le dispositif de mesure de PL ainsi que ses principaux composants.

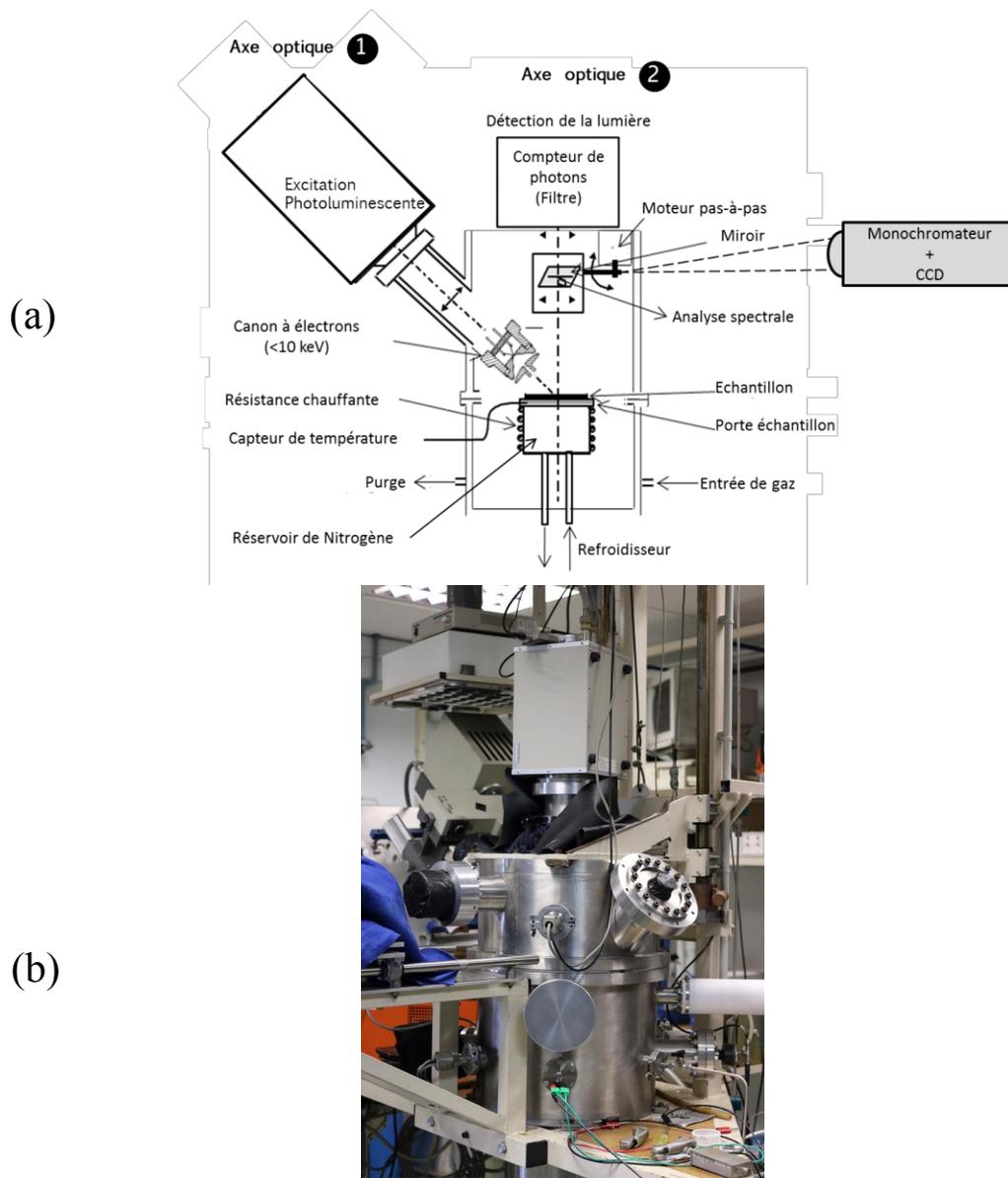


Figure 2.14 : (a) Schéma et (b) photographie du dispositif expérimental de Photoluminescence.

Le principe de mesure de PL repose sur une excitation de l'échantillon cible par un faisceau de photons de fréquences comprises dans le spectre électromagnétique ultra-violet (entre 230 nm et 300 nm). Le dispositif expérimental [25] comprend une source d'excitation à photons positionnée sur le premier axe optique du banc, dirigée vers la cible à exciter. Le second axe optique comprend le photomultiplicateur qui détecte et collecte les photons émis par la surface du matériau cible sous excitation UV. Un monochromateur de 4.5 nm de résolution, basé sur un

système dispersif à réseau, couplé à un réservoir d'azote liquide et une camera CCD travaillant à température contrôlée de  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , constituent le dispositif d'analyse spectrale des mesures dans la gamme des longueurs d'ondes comprise entre 230 nm et 840 nm.

L'échantillon à analyser est d'abord disposé dans la chambre de mesure, à température ambiante, puis excité optiquement par une lampe Xenon de 150 W de puissance et d'une largeur de bande de 4 nm. La longueur d'onde d'excitation est fixée par l'opérateur entre 200 nm et 700 nm. De même que la largeur de bande de la fenêtre d'irradiation peut être ajustée entre 0.2 nm et 4 nm. Les lentilles internes permettent le couplage sur un axe, via un chemin optique, entre l'échantillon, la source Xenon et la camera CDD. Les mesures sont ensuite réalisées à la température de l'azote liquide. Le spectre d'émission pour chaque longueur d'onde d'excitation est obtenu en intégrant plusieurs acquisitions sur le temps d'exposition de la camera CDD (10-300 s) à haute résolution. La Figure 2.15 donne un aperçu du type de spectre obtenu après une mesure de PL sur un film de PEbd vierge.

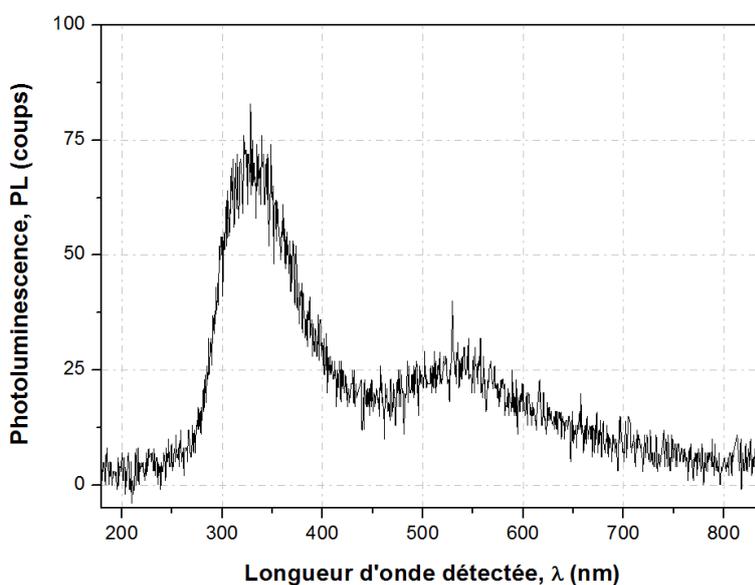


Figure 2.15 : Exemple de spectre issu d'une mesure de Photoluminescence sur un échantillon de PEbd vierge. Longueur d'onde d'excitation égale à 260 nm. Temps d'intégration de 10 s.

## 2.4.2. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La FTIR est une technique de mesure basée sur l'interaction entre un rayonnement infra-rouge incident et les molécules de la matière. A travers cette interaction, la structure de la matière est sondée et des informations sur sa composition chimique sont extraites pour des fréquences (énergies) caractéristiques des vibrations de ses liaisons moléculaires.

### 2.4.2.1. Description

Les molécules organiques sont généralement animées de mouvements quantiques translationnels, rotationnels, vibrationnels et de transitions électroniques, correspondant à des états ou niveaux d'énergies quantiques caractéristiques d'une absorption, d'une émission ou d'une diffusion de photons d'énergies spécifiques [26]. La spectroscopie s'intéresse en général à la quantification de

ces différences de niveaux d'énergies moléculaires entre un état moléculaire stable (fondamental) et un état excité (Figure 2.16). En dehors des mouvements translationnels, qui couvrent tous les niveaux d'énergie possibles, les mouvements rotationnels, vibrationnels et les transitions électroniques correspondent à des niveaux d'énergie bien déterminés ou quantifiés ('quanta').

Les transitions électroniques correspondent à des variations d'énergies très importantes, elles sont étudiées par spectroscopie ultra-violette. Les transitions d'énergie rotationnelle sont les plus faibles et s'étudient dans les micro-ondes. Les transitions vibrationnelles correspondent à des niveaux d'énergie intermédiaires et s'observent aisément dans l'infra-rouge. La spectroscopie infra-rouge utilisée dans cette étude s'intéresse donc à l'évaluation des vibrations moléculaires des liaisons chimiques, dues à l'interaction entre une excitation radiative infra-rouge et la matière, en vue de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans la structure des molécules organiques. Chacune de ses liaisons vibre à une fréquence propre dépendant aussi bien de la nature des liaisons atomiques que de leur environnement fonctionnel. Dans notre étude, c'est donc la spectroscopie infrarouge (FTIR), basée sur l'évaluation des vibrations des liaisons moléculaires du PEbd, qui a servi pour la caractérisation optique de nos échantillons.

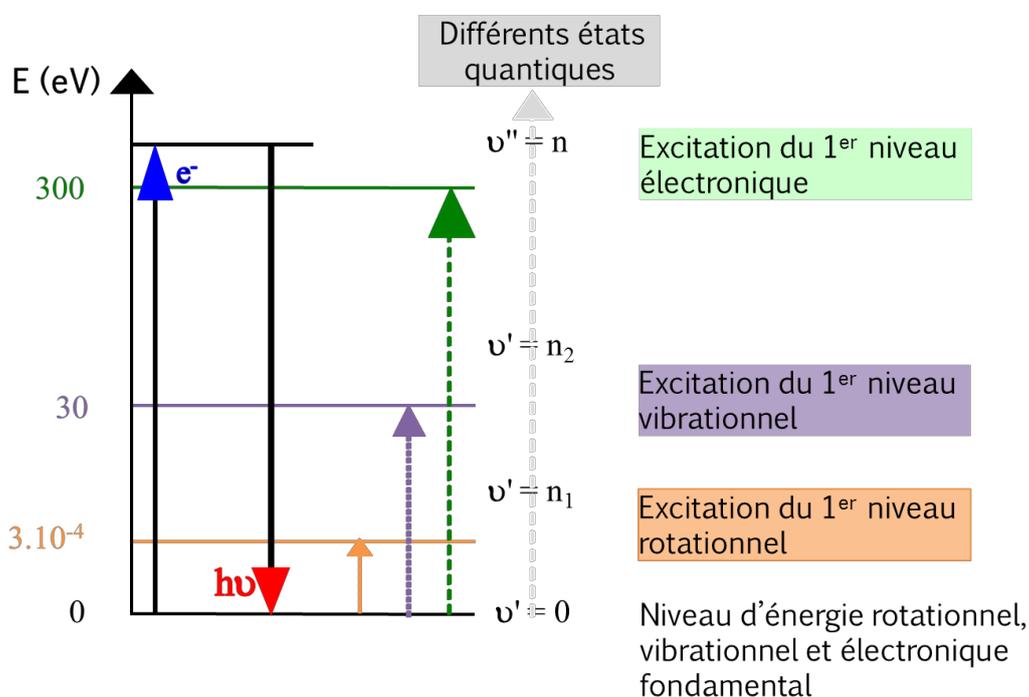


Figure 2.16 : Diagramme caractéristique des niveaux d'énergie d'excitations moléculaires ou atomiques.

En raison de la fluctuation continue des positions relatives des atomes dans une molécule, il est courant de considérer chaque liaison interatomique comme un oscillateur harmonique de  $\nu$  (Hz) tel que [26] :

$$\nu \text{ (Hz)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.19)$$

$k$  (N/m) : Constante de force de la liaison atomique considérée comme un ressort ;

$\mu$  (N/m) : La masse réduite des deux atomes de ladite liaison ;

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.20)$$

$m_i$  (N.m<sup>-1</sup>) : La masse de l'atome  $i$  ;

Ces liaisons atomiques peuvent vibrer par :

- **Elongation** ('Stretching') : caractéristique d'une déformation symétrique ou asymétrique de la distance interatomique ;
- Et **déformations ou flexions** ('Bending') : caractéristique d'une déformation angulaire entre deux liaisons d'une même molécule ;

#### 2.4.2.2. Méthodologie expérimentale

La finalité de la caractérisation par FTIR d'échantillon de matériau organique est de ressortir une transcription de sa structure moléculaire à partir de spectres d'absorption ou de transmission issus de l'interaction entre l'onde infra-rouge incidente et les molécules de l'échantillon.

Après un conditionnement de l'appareil de mesure, une mesure de référence est préalablement réalisée en vue de constituer une ligne de base et une référence par rapport au niveau du bruit. Elle peut être indéfiniment répétée en vue d'améliorer le rapport signal sur bruit.

L'échantillon à étudier est ensuite positionné sur le diaphragme du réceptacle de l'appareil FTIR, sous environnement dégazé. Après 15 à 20 minutes de conditionnement, un faisceau infra-rouge de fréquences électromagnétiques comprises entre 780 nm et 50  $\mu$ m traverse le matériau dans sa profondeur. Le faisceau incident entraîne des vibrations des moments dipolaires des liaisons du matériau, ce qui participe à l'établissement d'un champ électrique interagissant avec celui de l'onde incidente. Pour toutes les fréquences de l'onde incidente équivalentes aux fréquences de résonance naturelles des molécules impactées, ces dernières acquièrent l'énergie caractéristique incidente et accèdent à des niveaux d'énergie supérieurs. Ainsi, connaissant les fréquences caractéristiques des vibrations de certaines liaisons moléculaires, il est possible de détecter la présence de certaines molécules dans ledit matériau, donc de remonter indirectement à sa composition moléculaire.

Cette information est retranscrite sous forme de raies spectrales correspondant aux nombres d'ondes<sup>1</sup>  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) caractéristiques desdites liaisons, en fonction de la transmittance (absorbance) du faisceau incident :

$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.21)$$

$c \approx 3.10^8$  (m.s<sup>-1</sup>) : La célérité de la lumière dans le vide ;

La Figure 2.17 présente un aperçu du type de résultats obtenus à partir d'une mesure de FTIR sur un échantillon de film de PEbd. Chaque pic détermine une liaison moléculaire spécifique identifiable par un nombre d'onde caractéristique et pour une transmittance arbitraire donnée. Les pics sont attribués en référence à la littérature [27].

<sup>1</sup> Inverse de la longueur d'onde

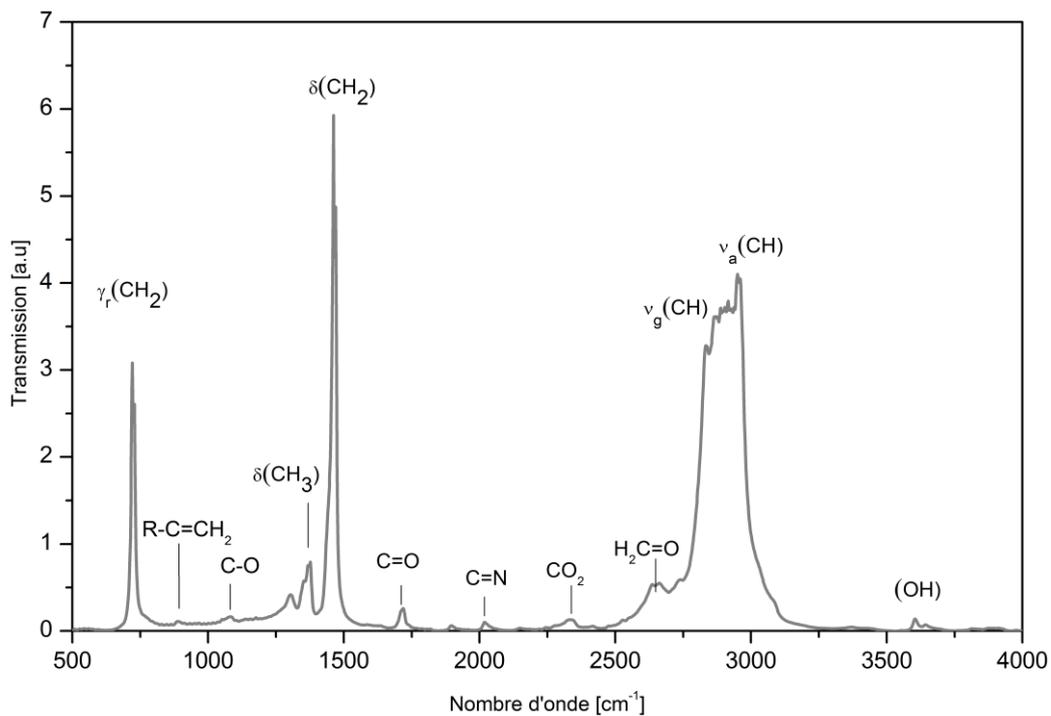


Figure 2.17 : Spectre Infra-Rouge (FTIR) mesuré sur un film PEbd vierge (non-irradié) de 200 µm d'épaisseur. Mesure réalisée en transmission.

### 2.4.3. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

#### 2.4.3.1. Principe de la mesure DSC

L'Analyse enthalpique différentielle ou 'Differential Scanning Calorimetry' (DSC) est une technique de caractérisation thermique basée sur la mesure du flux de chaleur associée aux transitions thermiques intervenant au sein d'un matériau soumis à une variation de température dans un environnement contrôlé [28]. Elle livre des informations quantitatives et qualitatives sur les changements physico-chimiques du matériau, ses variations structurales (cristallinité, fusion) ainsi que les processus endothermiques et exothermiques reflétant des changements dans sa capacité thermique.

La mesure consiste à relever la différence d'énergie calorifique (J/Kg) entre un échantillon de référence et l'échantillon d'étude, en fonction de la température, pendant l'échauffement contrôlé des deux substances. La Figure 2.18 montre une vue de coupe du principe de la mesure.

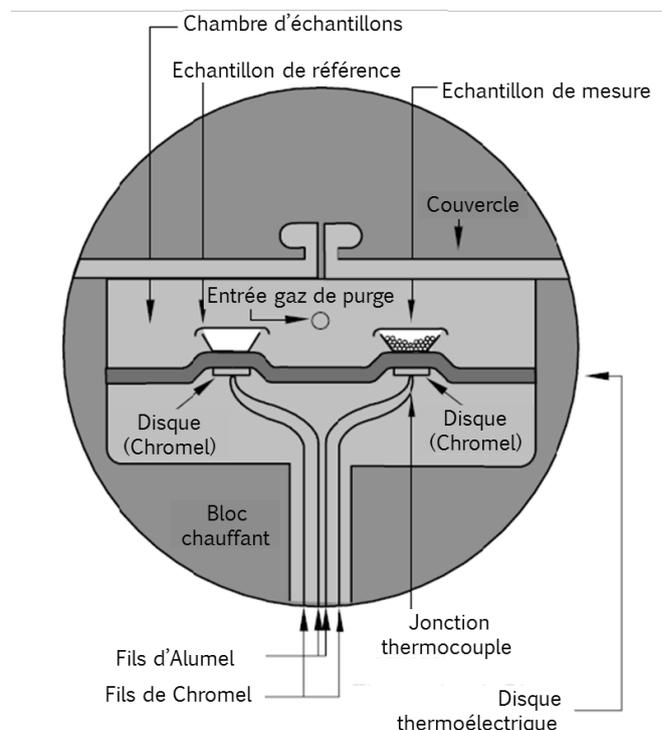


Figure 2.18 : Schéma du dispositif de mesure DSC.

### 2.4.3.2. Protocole et méthodologie expérimentale

Avant tout, une mesure de référence est initialement réalisée en vue d'assurer la calibration du dispositif de mesure. Elle consiste à réaliser, dans les conditions expérimentales identiques, une mesure à vide (sans échantillon) en vue de régler la ligne de base de la mesure, la calibration en température, et en capacité thermique. De même, elle permet de définir pour une même masse d'échantillon, la vitesse de chauffage, l'étalonnage de refroidissement et la nature du gaz de balayage (l'Azote dans notre cas). Le choix de la référence est fait en minimisant son impact sur les zones de température à étudier. L'indium se prête le mieux à cette exigence.

Les modifications structurales sont ensuite identifiées en définissant un protocole thermique de refroidissement et d'échauffement du matériau. Dans notre cas, deux vitesses de balayage ont été étudiées, l'une à 40°C/min et l'autre à 10°C/min. Le matériau est d'abord refroidi de la température ambiante jusqu'à -150°C, puis chauffé jusqu'à 190°C. Ces plages de température sont usuelles dans le cas du PEbd [29, 30] et permettent une mise en évidence des variations de la structure du matériau sous l'effet des variations de température.

Les résultats de l'analyse sont exploitables sous forme de thermogrammes comme représenté sur la Figure 2.19.

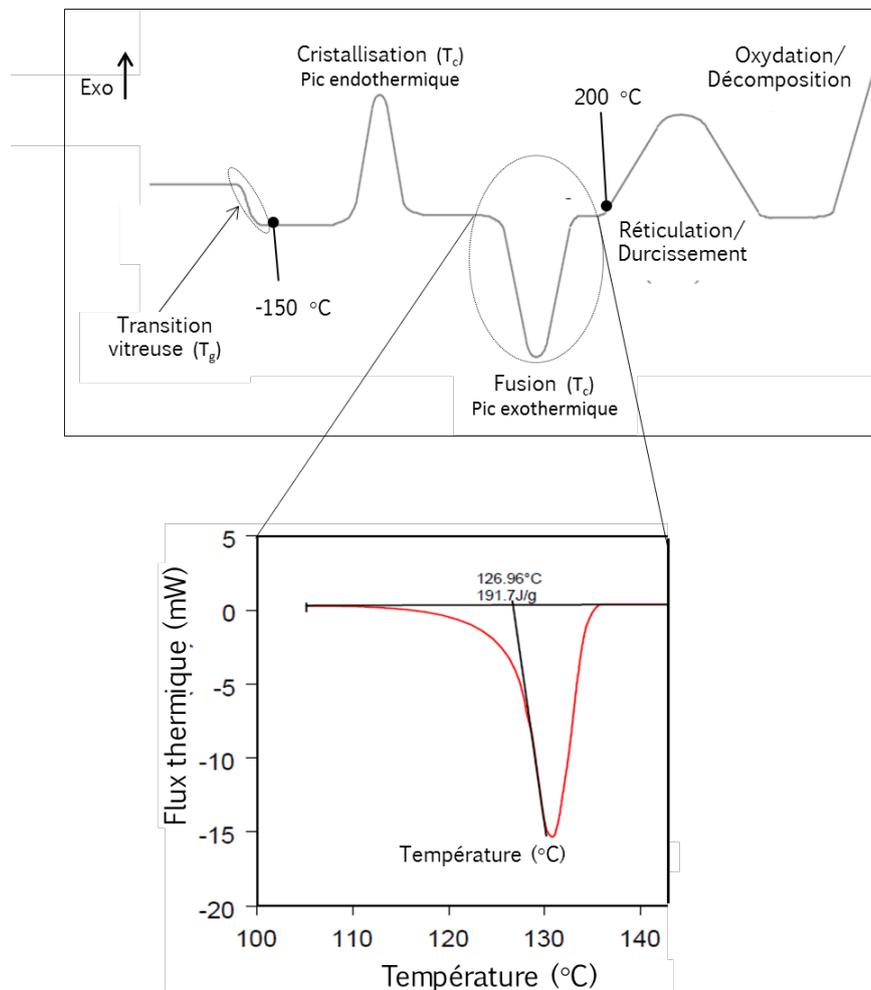


Figure 2.19 : Exemple de thermogramme issu d'une mesure DSC.

Deux types de transitions peuvent apparaître :

- (i) Les transitions du premier ordre qui donnent des pics endothermiques dans la phase de cristallisation et un pic exothermique en phase de fusion du matériau ;
- (ii) Les transitions du second ordre qui donnent des pics traduisant des sauts de chaleur spécifique caractéristiques des transitions vitreuses ou de processus plus exothermiques tels que la réticulation, le durcissement ou l'oxydation du matériau. Dans le cas du PEbd que nous étudions, non seulement la plage de température que nous explorons ne permettra pas d'observer ces processus mais le PEbd est considéré comme un matériau ne réticulant pas. Nous nous focaliserons sur les pics de cristallisation au refroidissement et de fusion à l'échauffement.

Une estimation du taux de cristallinité du matériau est possible, à partir des pics de fusion ou de cristallisation enregistrés dans les thermogrammes. Connaissant l'enthalpie de fusion du matériau théoriquement cristallin à 100% ( $\Delta H_{fus}^{100}$ ), et l'enthalpie de fusion du matériau  $\Delta H_{fus}$ , mesurée en intégrant l'aire sous la courbe de fusion du thermogramme, on définit le taux de cristallinité  $\chi$  tel que :

$$\chi = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_{fus}^{100}} \times 100 \quad (2.22)$$

Lorsque l'échantillon cristallise pendant la phase de refroidissement, le taux de cristallinité prend aussi en compte l'enthalpie de cristallisation  $\Delta H_{cris}$ , correspondant à l'aire sous le pic de cristallisation du thermogramme mesuré [28] :

$$\chi = \left( \frac{\Delta H_{fus} - \Delta H_{cris}}{\Delta H_{fus}^{100}} \right) \times 100 \quad (2.23)$$

Le taux de cristallinité sera particulièrement utilisé en vue d'apprécier l'impact de l'irradiation sur les pics endothermiques et exothermiques des mesures DSC effectuées sur les échantillons de PEbd irradié.

## 2.5. Synthèse

Le matériau faisant l'objet de cette étude ainsi que les techniques expérimentales permettant de caractériser son comportement pendant (in-situ) et après (ex-situ) irradiation ont été présentés dans ce chapitre.

La diversité de ces techniques de mesures permettra à la fois de confirmer la fiabilité de notre technique d'implantation de charges par faisceau d'électrons, mais aidera aussi à mettre en évidence les processus physiques complémentaires induits par l'énergie du faisceau, ainsi que le niveau de dégradation dû à son impact. Les données expérimentales obtenus à partir de ces moyens de caractérisation nourriront également le modèle de transport de charges sous irradiation, et serviront de référence en vue d'une validation des résultats du modèle.

## 2.6. Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] V. Griseri, P. Malaval, L. Berquez, T. A. Tung, S. Le Roy, L. Boudou et A. Boulanger, «Charge build-up and transport in electron beam irradiated polymers in a new irradiation chamber,» *Proc. IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, pp. 1-4, 2010.
- [2] S. Dushman, «Electron emission from metals as a function of temperature,» *Physical Review*, vol. 21(623), 1923.
- [3] W. B. Nottingham, Thermionic Emission, in *Electron-Emission Gas Discharges I*, Encyclopedia of Physics, vol. 4.21, Springer, ISBN : 9783642458460, 1956.
- [4] R. J. Fleming, «Space charge profile measurement techniques: recent advances and future directions,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, pp. 967-978, 2005.
- [5] P. Molinie, «A review of mechanisms and models accounting for surface potential decay,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 40, pp. 167-176, 2012.
- [6] J. Vanderschueren et J. Gasiot, «Field-induced thermally stimulated currents,» *Thermally Stimulated Relaxation in Solids, Topics in Applied Physics*, vol. 37, pp. 135-223, 1979.
- [7] S. B. Lang et D. K. Das-Gupta, «Laser-intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets,» *Journal of Applied Physics*, vol. 59, pp. 2151-2160, 1986.
- [8] D. Marty-Dessus, L. Berquez, A. Petre et J. L. Franceschi, «Space charge cartography by FLIMM: a three-dimensional approach,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35(24), 2002.
- [9] A. Toureille, J.-P. Reboul et P. Merle, «Détermination des densités de charge d'espace dans les isolants solides par la méthode de l'onde thermique,» *Journal de Physique III*, vol. 1, pp. 111-123, 1991.
- [10] S. Hole, T. Ditchi et A. Lewiner, «Non-destructive methods for space charge distribution measurements: What are the differences?,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 10, pp. 670-677, 2003.
- [11] T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe, T. Takada et C. M. Cooke, «Measurement of spatial charge distribution in thick dielectrics using the pulsed electroacoustic method,» *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 433-439, 1988.
- [12] Y. Li, M. Yasuda et T. Takada, «Pulsed electroacoustic method for measurement of charge accumulation in solid dielectrics,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 1, pp. 188-195, 1994.
- [13] T. Maeno, «Calibration of the pulsed electroacoustic method for measuring space charge density,» *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, vol. 119, pp. 1114-1119, 1999.
- [14] A. Vazquez, G. Chen, A. E. Davies et R. Bosch, «Space charge measurement using pulsed electroacoustic technique and signal recovery,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 1219-1222, 1999.
- [15] B. Vissouvanadin Soubarety, «Matériaux de câble à isolation synthétique pour des applications au transport d'énergie HVDC,» *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*, 2011.
- [16] E. Plis, D. P. Engelhart, D. Barton, R. Cooper, D. Ferguson et R. Hoffmann, «Degradation of polyimide under exposure to 90 keV electrons,» *Physica Status Solidi (b)*, vol. 254 (1600819), 2017.
- [17] D. Payan, «Dispositif pour déterminer une répartition de charges dans un élément diélectrique,» *Patent, FR2917836A1*, 2007.
- [18] C. Perrin, V. Griseri et C. Laurent, «Measurement of internal charge distribution in dielectrics using the pulsed electro-acoustic method in non contact mode,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, pp. 958-964, 2008.
- [19] T. Maeno et K. Fukunaga, «Open-PEA system for space charge measurement in dielectrics under irradiation,» *Proc. IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, vol. 2, pp.

944-946, 2004.

- [20] V. Griseri, K. Fukunaga, T. Maeno, C. Laurent, L. Levy et D. Payan, «Pulsed electro-acoustic technique applied to in-situ measurement of charge distribution in electron-irradiated polymers,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 11, pp. 891-898, 2004.
- [21] J. Riffaud, «Mesures de charges d'espace en continu pendant une irradiation électronique par la méthode Electro-Acoustique Pulsée (PEA),» *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*, 2016.
- [22] C. Laurent, F. Massines et C. Mayoux, «Optical emission due to space charge effects in electrically stressed polymers,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 4, pp. 585-603, 1997.
- [23] G. Teyssedre, G. Tardieu, D. Mary et C. Laurent, «Ac and dc electroluminescence in insulating polymers and implication for electrical ageing,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34 (2220), 2001.
- [24] J. I. Pankove, Electroluminescence, in *Topics in Applied Physics*, vol. 17, Springer, ISBN: 9783540081272, 1977.
- [25] D. Mary, M. Albertini et C. Laurent, «Understanding optical emissions from electrically stressed insulating polymers: electroluminescence in poly (ethylene terephthalate) and poly (ethylene 2, 6-naphthalate) films,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30 (171), 1997.
- [26] N. Zanier-Szydlowski, Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Chap 12, Editions TECHNIP, ISBN : 2710807505, 2001.
- [27] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley et J. G. Grasselli, *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Elsevier, ISBN : 9780080571164, 1991.
- [28] J. Grenet et B. Legendre, «Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC),» *Technique de l'ingénieur, NTI-P1205*, 2010.
- [29] F. J. Zoepfl, V. Markovic et J. Silverman, «Differential scanning calorimetry studies of irradiated polyethylene: I. Melting temperatures and fusion endotherms,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 22, pp. 2017-2032, 1984.
- [30] D. Gheysari, A. Behjat et M. Haji-Saeid, «The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE,» *European Polymer Journal*, vol. 37, pp. 295-302, 2001.

---

# Chapitre 3

## Caractérisation du PEbd irradié par faisceau d'électrons

---



Prenant appui sur les principaux mécanismes de transport de charges au sein des diélectriques solides organiques évoqués au premier chapitre, ainsi que sur les techniques de caractérisation présentées dans le deuxième, ce troisième chapitre est focalisé sur les résultats issus des différentes mesures de caractérisation réalisées sur les films de PEbd irradiés par faisceau d'électrons. Dans un premier temps, les mesures de charges d'espace réalisées en cours d'irradiation à partir de la méthode PEA in-situ seront analysées. Le comportement des charges implantées durant l'irradiation, leur suivi durant 24 heures de relaxation et l'influence de la métallisation de la surface irradiée sur leur distribution seront examinés. Les mesures PEA ex-situ sous polarisation électrique continue nous conduiront ensuite au cœur des résultats de la présente étude, à travers la mise en évidence des mécanismes de génération et de transport de charge au sein d'un PEbd irradié par faisceau d'électrons. Dans un second temps, les mesures de photoluminescence, de spectroscopie infrarouge et de DSC aideront à apprécier l'impact de l'énergie du faisceau d'électrons sur la structure du diélectrique après irradiation, de même que sur son comportement électrique.

## 3.1. Caractérisation électrique du PEbd irradié par faisceau d'électrons

### 3.1.1. Comportement du PEbd durant l'irradiation

La raison principale d'irradier des films de PEbd par faisceau d'électrons était de générer des charges au sein du diélectrique, sans user d'un contact physique avec le matériau (sans électrodes). La première étape consista à vérifier l'effectivité de l'implantation des charges par le faisceau au sein du matériau, puis à évaluer leur quantité et leur position en regard des prédictions théoriques. A cette fin, des mesures de charges d'espace in-situ ont préalablement été menées dans l'enceinte d'irradiation à partir du dispositif PEA sans contact présenté dans le précédent chapitre.

#### 3.1.1.1. Dose équivalente

Pour prédire le dépôt des charges au sein des échantillons de PEbd, les profils théoriques de dose et de densité de charges déposées, correspondant à un faisceau d'électrons de 80 keV d'énergie débitant un flux de courant de 1 nA/cm<sup>2</sup> pendant 10 minutes d'irradiation, ont été calculées à partir du code de calcul MCNP (Monte Carlo N-Particle) [1], dédié au transport de particules (neutrons, photon, électron). Dans le cas des électrons, les hypothèses de calcul incluent le calcul des positrons, prennent en compte l'émission des rayons-X et le phénomène 'bremsstrahlung' (rayons X continus). Cependant, le code n'inclut pas le transport des charges sous l'action du champ électrique interne. Les profils théoriques de dose et de densité de charges sont obtenus en divisant le matériau (PEbd) de 300 µm d'épaisseur en portion de 3 µm, puis le code calcule la dose correspondante à l'énergie donnée à chaque portion du matériau par un faisceau d'électrons de 80 keV, en considérant une densité volumique de 0,9 g/cm<sup>3</sup>. La dose théorique correspondante est estimée à 6 kGy, dans ces conditions. Les profils de dose et de densité de charges équivalente sont respectivement présentés en Figure 3.1a et Figure 3.1b.

Les profils théoriques obtenus montrent un pic maximal de dose localisé à 50 µm de la surface irradiée (position 250 µm, Figure 3.1a), avec une limite d'implantation maximale des charges (Rcsda) localisée à 120 µm de la surface irradiée (position 180 µm, Figure 3.1a). La zone non-irradiée (NIR) s'étend sur 180 µm au-delà de la zone irradiée (IR). Le profil de densité de charge associé s'étend lui aussi sur l'ensemble de la zone irradiée et présente un pic d'implantation maximale situé à 75 µm de la surface irradiée (position 225 µm, Figure 3.1b). Ayant connaissance de ce profil de densité théorique de charges, des mesures de densités nettes de charges d'espace ont été réalisées suivant les mêmes conditions d'irradiation.

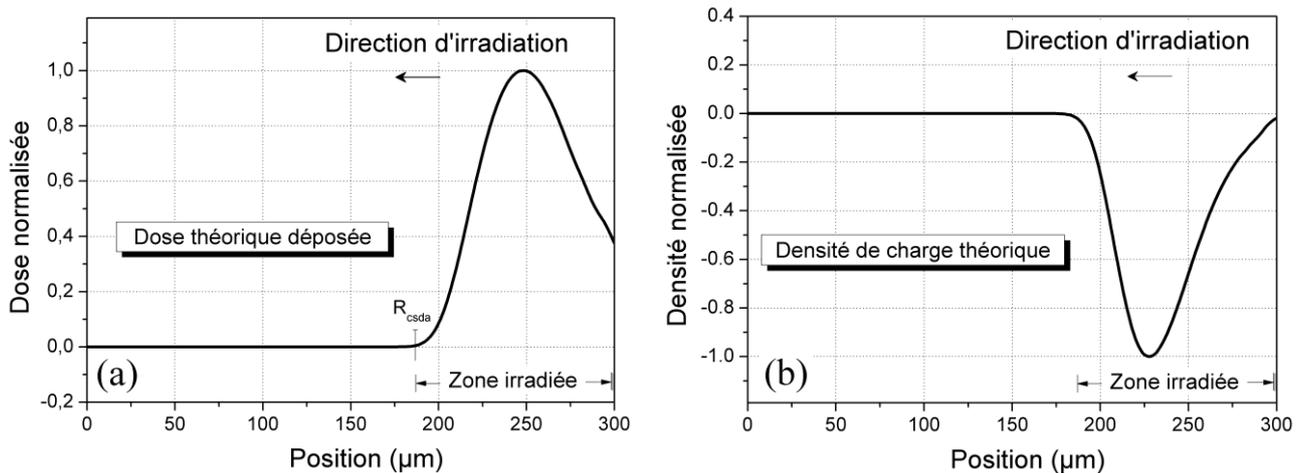


Figure 3.1 : Profils théoriques de (a) dose déposée et de (b) densité de charges, calculés à partir du code MCNP [1]. Dose théorique correspondante estimée à 6 kGy.

### 3.1.1.2. Mesures de charge d'espace in-situ

Une première série de mesures de charge d'espace par méthode PEA in-situ a été menée sur des films de PEbd vierge, d'épaisseurs comprises entre 200 et 300  $\mu\text{m}$ . Une mesure de calibration est préalablement réalisée en appliquant des impulsions de tension électrique de 1500 Hz de fréquence et d'amplitude 2 kV, sur l'échantillon, à travers l'électrode de métallisation déposée par pulvérisation cathodique. Le signal recueilli est directement enregistré par le système de mesure et sert de référence pour le calcul de la fonction de transfert de la mesure PEA. La Figure 3.2 présente les profils de mesure de charges d'espace, enregistrés par période de 2 minutes pendant 8 minutes d'irradiation, ainsi que les champs électriques associés pour le cas d'un échantillon de 290  $\mu\text{m}$ .

La face inférieure du film (face non-irradiée) est mise en contact avec l'électrode en aluminium qui est reliée à la masse. La face supérieure, exposée au faisceau d'électrons, est maintenue en potentiel flottant (ie. Le champ électrique est quasi-nul à cette face durant l'irradiation). Le profil de charge correspond à deux pics en forme de gaussienne positionnées à l'interface non-irradiée (gauche) et dans le volume du diélectrique. Le pic de charge à l'électrode de gauche représente les charges images induites par la présence des charges dans le volume du diélectrique. Aucune charge image n'est cependant observée à l'électrode de droite, ce qui est normal en configuration PEA 'sans-contact' car cette face du matériau n'a aucune connexion électrique (ie. est non reliée à la masse ou à une électrode).

Ces mesures expérimentales montrent une implantation effective des charges au sein du matériau. Le pic maximal d'implantation des charges est mesuré à environ 100  $\mu\text{m}$  de la surface irradiée (position 187  $\mu\text{m}$ , Figure 3.2a). Entre les deux premières périodes d'irradiation (2 min et 4 min), la densité des charges implantées croît dans le diélectrique, passant de 16 à 17  $\text{C}/\text{m}^3$ . Pendant les deux dernières périodes d'irradiation (6 min et 8 min), la densité de charge déposée diminue sensiblement, de 17 à 14  $\text{C}/\text{m}^3$ . Cette décroissance est aussi remarquable à l'électrode mise à la masse où les charges images suivent le même comportement, de même que sur les profils de champ électrique équivalents (cf. Figure 3.2b) qui suivent la même tendance. Le champ électrique reste néanmoins relativement important dans la zone irradiée après 8 min d'irradiation (environ 15 kV/mm).

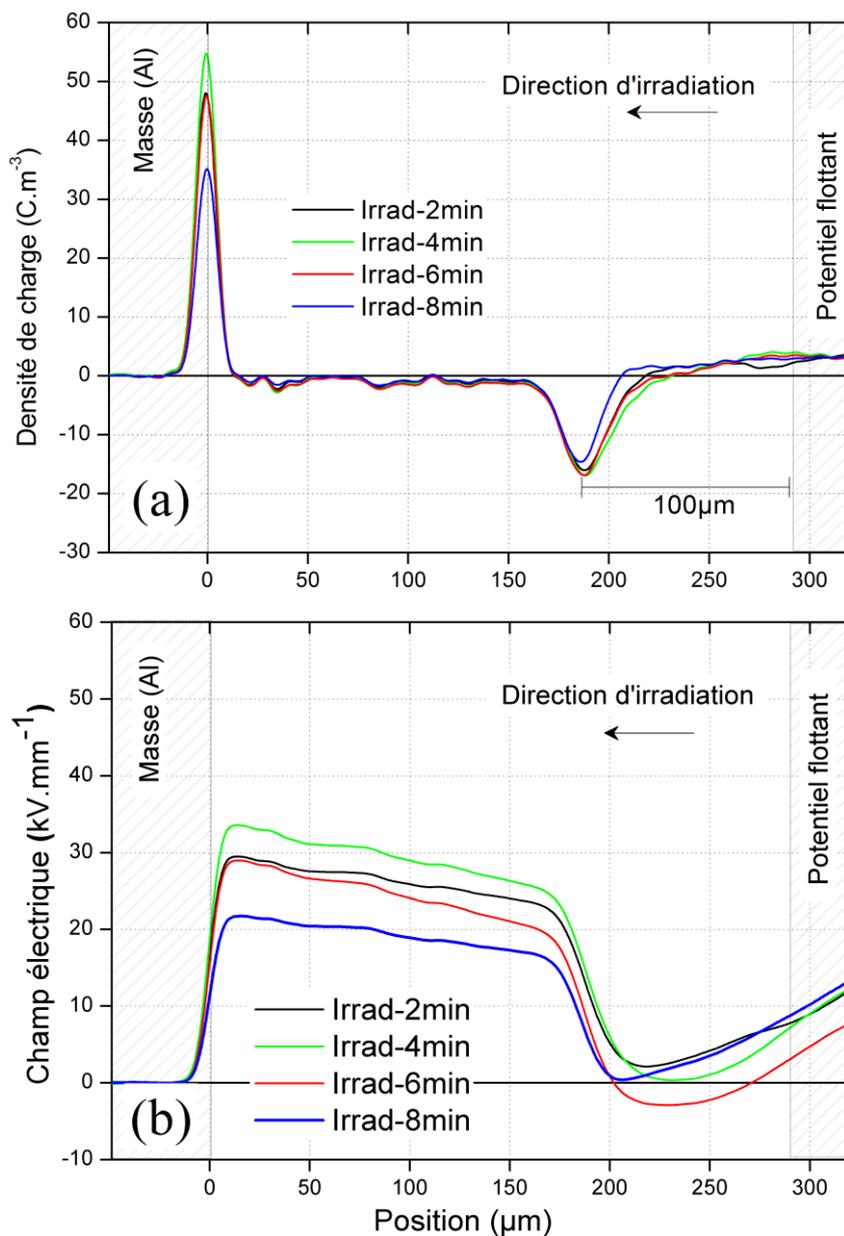


Figure 3.2 : (a) Profil de densité de charges mesuré par PEA sans-contact pour un échantillon de PEbd 290 µm, irradié par période de 2 min pendant 8 min par un faisceau d'électrons de 80 keV à 1 nA/cm<sup>2</sup>, (b) champs électriques associés.

Au-delà de la huitième minute d'irradiation, l'échantillon est maintenu sous vide dans l'enceinte d'irradiation. La relaxation des charges implantées est ensuite suivie pendant 24 heures par des mesures régulières de profils de charges d'espace. Celles-ci sont reportées dans la Figure 3.3, ainsi que les profils de champ électrique associés.

Partant de la dernière distribution de charges après irradiation, une décroissance progressive des charges implantées est observée avec le temps de relaxation (Figure 3.3a). L'amplitude du pic maximal d'implantation est diminuée de 55% entre la dernière période d'irradiation et après 24 heures de relaxation. Le champ électrique moyen diminue aussi avec le temps de relaxation au sein de la zone irradiée (Figure 3.3b). Le pic des charges images à l'électrode de masse reste quasi-stable au cours des 24 heures de relaxation, contrairement au comportement observé sur ce

même pic de charges images sous irradiation (Figure 3.2a). Malgré la nette décroissance des charges dans la zone irradiée, une densité non négligeable de charges est toujours détectée dans le matériau après un jour de relaxation.

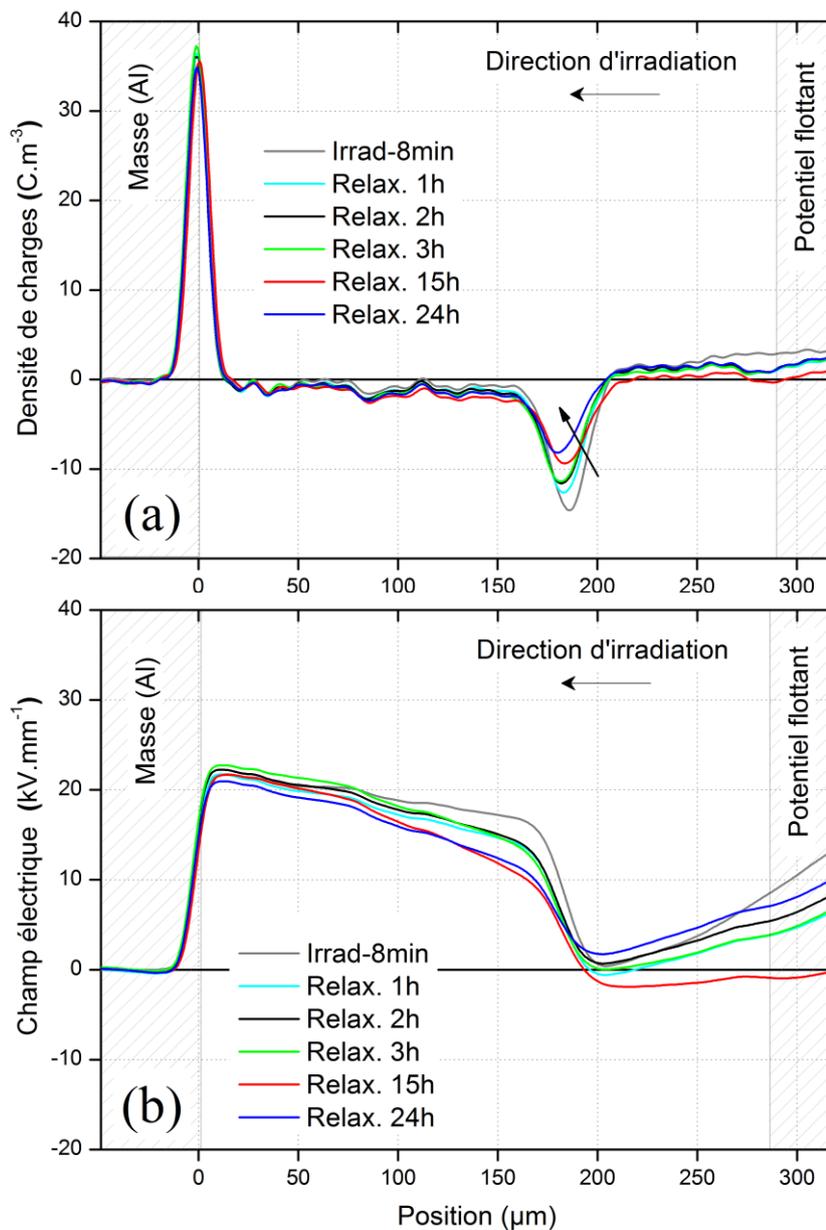


Figure 3.3 : Profils de (a) charge d'espace mesurés par PEA sans-contact et (b) champs électriques associés, résultats suite à une relaxation de 24 heures, pour un PEbd de 290 μm irradié par un faisceau d'électrons de 80 keV à 1 nA/cm<sup>2</sup>.

Ces résultats confirment un dépôt effectif des électrons dans le volume du matériau, à 100 μm de la surface irradiée pour un faisceau d'électrons de 80 keV et 1 nA/cm<sup>2</sup>. Cette limitation de la zone d'implantation ne dépend pas théoriquement de l'épaisseur du matériau. La quantité des charges déposées est toutefois variable en raison de nombreux processus de relaxation interagissant entre les périodes d'irradiation, chaque mesure étant prise entre deux périodes d'irradiation successives comprises entre 1 et 2 minutes. Ce temps peut être suffisant pour amorcer des phénomènes de relaxation susceptibles d'influencer sensiblement la redistribution interne des charges [2].

Le calcul prédit un pic théorique d'implantation des charges localisé à 75  $\mu\text{m}$  de la surface irradiée alors qu'il est mesuré à 100  $\mu\text{m}$  de ladite surface, pour les mêmes conditions d'irradiation, soit une différence de 25  $\mu\text{m}$  entre le calcul et la mesure. Nous faisons déjà remarquer que les hypothèses considérées pour le calcul de dose n'intégraient pas les phénomènes de transport opérant sous l'action du champ électrique induit par les charges déposées. En effet, le faisceau d'électrons est utilisé pour certes implanter les charges (électrons) au sein du matériau mais est aussi responsable d'autres processus physiques dont la création de paires électrons/trous [3]. Sous l'action du champ électrique, ces paires de charges vont se mouvoir au sein du matériau dans des directions opposées. Dans cette configuration PEA 'sans-contact', les charges négatives vont se transporter vers la masse alors que les charges positives tendront à se fixer autour de la zone irradiée. Suivant les conditions d'irradiation, l'apport de ce phénomène peut favoriser la présence des charges au-delà de leur limite d'implantation théorique, et expliquerait les différences de limite d'implantation maximale observée entre mesures et prédictions théoriques.

La décroissance du pic maximal d'implantation, aussi bien sous irradiation qu'en relaxation, pourrait traduire divers phénomènes physiques. Il peut s'agir d'un amorçage du transport progressif des charges implantées en direction de la masse [4] en raison d'une amplitude de champ électrique favorable. Les amplitudes de champ électrique correspondant à chaque période d'irradiation (cf. Figure 3.2b), dues à la présence des charges déposées, seraient favorables à une injection de charges positives à la cathode durant l'irradiation. Celles-ci pourraient cependant être masquées par l'abondance de charges négatives migrant vers la cathode. Ce comportement pourrait aussi s'expliquer par un claquage de surface en cours d'irradiation [2] et particulièrement après 6 minutes d'irradiation. Cela signifierait qu'en ayant atteint un potentiel critique, une décharge électrique de surface se serait produite en cours d'irradiation, suffisante pour vider l'échantillon d'une part importante de ses charges initiales implantées. Une autre possibilité est la saturation des pièges et une déstabilisation brutale de la charge produisant les mêmes effets. Partant d'une densité de charges moins importante ou nulle au sein du diélectrique, les périodes d'irradiation suivantes chargeraient alors de nouveau le matériau sans toutefois retrouver la quantité de charges initiale. Par ailleurs, la présence au même endroit des charges négatives transportées sous l'action du champ électrique interne et des charges positives injectées à l'électrode de masse expliquerait la faible densité nette de charge mesurée dans la zone non irradiée.

Pour sa part, le comportement du diélectrique en relaxation montre une détection des charges au sein du diélectrique au-delà de 24 heures de relaxation. Ceci supposerait que les charges s'extrait difficilement du matériau sous vide ou que celles-ci auraient réussi à se piéger profondément en son sein.

D'autres mesures de relaxation in-situ après irradiation montrent un comportement différent en cours de relaxation. C'est le cas de celle présentée à la Figure 3.4, pour laquelle le dernier profil de charge mesuré sous irradiation montre, d'une part, une densité nette de charge deux fois plus importante que celle mesurée à la Figure 3.2a, mais aussi une accumulation de charges négatives près de l'électrode de masse, d'autre part. Une augmentation de l'amplitude du pic des charges images à l'électrode de masse implique une augmentation du champ électrique dans la zone non irradiée, ce qui favorise le mouvement des électrons vers l'électrode de masse.

Sur cette même Figure 3.4, le comportement des charges en cours de relaxation montre une décroissance du pic des charges implantées à 100  $\mu\text{m}$  de la face irradiée. Cette décroissance est nettement plus rapide (comparée à la relaxation en Figure 3.3a) et s'accompagne réciproquement d'une augmentation de l'accumulation de charges négatives à l'électrode de masse. L'écart entre le dernier pic d'irradiation et le premier pic de relaxation est quatre fois plus important à présent (comparé au double relevé en relaxation sur la Figure 3.3a). Dans le même temps, des charges positives sont mesurées en faible quantité à droite de la zone irradiée. Bien que leur intensité puisse cependant être négligeable, en regard de la sensibilité de la mesure, elles décroissent aussi avec le temps de relaxation.

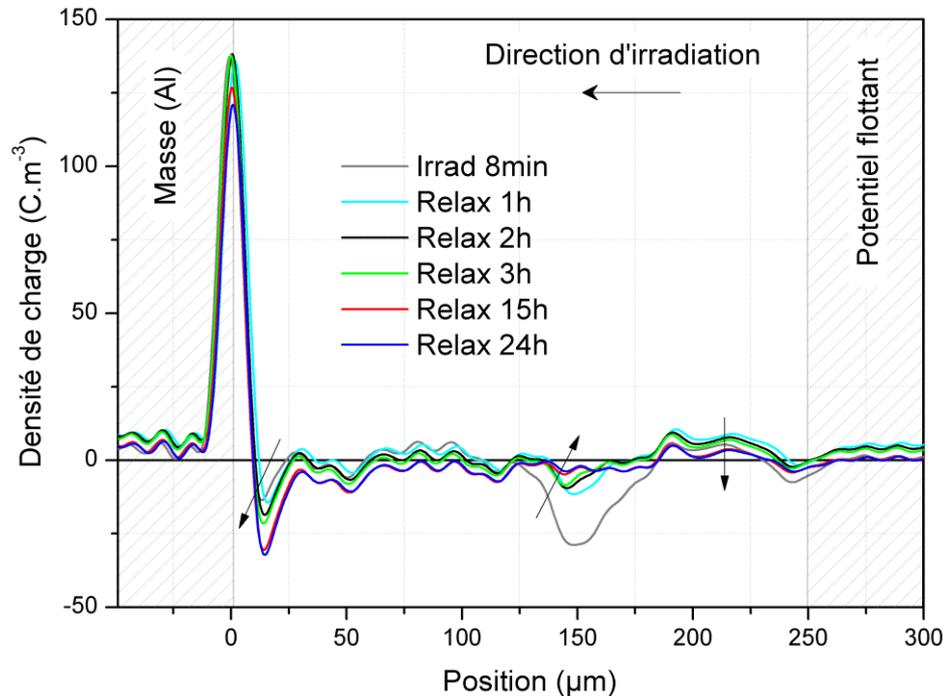


Figure 3.4 : Profils de charge d'espace mesurés par PEA sans-contact durant 24 heures de relaxation pour un PEbd de 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié par faisceau d'électrons de 80 keV et 1  $\text{nA}/\text{cm}^2$ .

Comme démontré dans la Figure 3.4, des comportements différents peuvent aussi apparaître pendant la relaxation. Si le chargement du matériau se fait avec ou sans claquage et que l'accumulation des charges implantées devient beaucoup plus importante en cours d'irradiation, elle amplifiera le champ électrique interne, engendrant ainsi un transport effectif des charges vers l'électrode de masse. Or, cette électrode est en contact avec le matériau à travers un plan de colle silicone. L'épaisseur de celle-ci pourrait influencer l'extraction des charges à la masse. Ceci expliquerait l'accumulation de charges observée en relaxation dans ce cas particulier.

La différence observée entre mesures d'irradiation ou relaxation a incité à réaliser des campagnes de mesures visant à s'assurer de la répétabilité des résultats dans les mêmes conditions d'expérience. Un soin particulier a ainsi été pris aussi bien dans la préparation des échantillons et leur mise en œuvre dans la chambre d'irradiation que dans le contrôle de l'épaisseur de colle silicone utilisée pour établir le contact avec l'électrode de masse. Dans le même temps, une attention a été accordée à la régulation du flux de courant (manuelle) en cours d'irradiation. Toutes ces précautions ont permis de parvenir à une répétabilité de la forme des résultats exposés en Figure 3.2 et Figure 3.3, pour le cas d'une énergie de faisceau d'électrons de 80 keV et un flux de courant de 1  $\text{nA}/\text{cm}^2$ .

### 3.1.1.3. Influence de la métallisation de la surface irradiée

Une fois les charges implantées au sein des films, il importe ensuite d'en caractériser le comportement. Cependant, certaines méthodes de caractérisation électrique (mesure de courant, d'électroluminescence) nécessitent de métalliser les surfaces des échantillons pour assurer le contact électrique avec les électrodes de mesure et de collection. Afin de minimiser les manipulations des échantillons après implantation de charge par irradiation, la métallisation de la

surface des films à irradier devait être préférentiellement réalisée avant l'irradiation. Il s'est alors posé la question de l'étude de l'impact de cette métallisation sur le dépôt et la distribution des charges implantées par le faisceau d'électrons. Raison pour laquelle des mesures in-situ avec métallisation de la surface irradiée ont été réalisées sur des échantillons de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, à la surface desquels une couche de métallisation de 50 nm d'or a préalablement été déposée, conformément au protocole de pulvérisation cathodique décrit dans le chapitre 2. La surface métallisée est aussi celle exposée au faisceau d'électrons incident. Cette surface est laissée à un potentiel flottant au cours de l'expérience. Le même protocole expérimental a ensuite été appliqué à ces échantillons (ie. une irradiation par période de 2 min pendant 8 min avec un faisceau d'électrons de 80 keV et un flux de 1 nA/cm<sup>2</sup>). Les profils de distribution de charges en cours d'irradiation, ainsi que ceux recueillis pendant 24 heures de relaxation sont présentés dans la Figure 3.5.

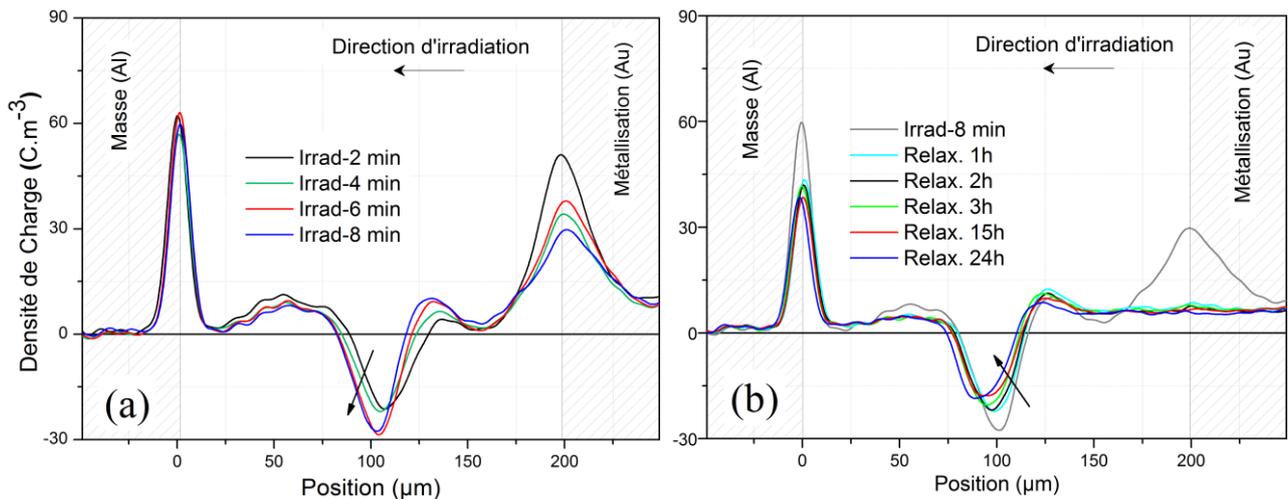


Figure 3.5 : Profils de charge d'espace mesurés par PEA sans-contact pour un PEbd de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié à 80 keV et 1 nA/cm<sup>2</sup>. Métallisation de 50 nm d'or sur la surface irradiée. Pendant (a) l'irradiation, et pendant (b) 24 heures de relaxation.

Bien que le pic de charges négatives soit toujours localisé à 100  $\mu\text{m}$  de la surface irradiée comme mesuré sur les échantillons sans métallisation (cf. Figure 3.2a), les échantillons métallisés présentent des caractéristiques sensiblement différentes. La densité des charges négatives croît dans le volume du diélectrique avec le temps d'irradiation (Figure 3.5a). Le pic maximal de ces charges tend à se mouvoir vers la cathode et atteint - 30 C/m<sup>3</sup> à la fin de l'irradiation, soit près de deux fois l'amplitude relevée sans métallisation au même temps. Des charges positives sont détectées dans le volume, de chaque côté du pic de charges négatives.

Le comportement le moins attendu reste toutefois l'apparition d'un important pic de charges positives sur la face irradiée, qui est aussi la face métallisée, et qui ne devrait pas apparaître pour des mesures de PEA 'sans-contact'. Ces charges positives apparaissent dès les premières minutes d'irradiation et ont une évolution non-linéaire par rapport à la croissance du pic de charges négatives dans le volume. La provenance de ces charges n'est pas totalement élucidée. Des mesures ont été répétées dans les mêmes conditions pour comprendre cette apparition de charges positives sur la surface métallisée et s'assurer qu'elles ne proviendraient pas d'un artefact de mesure. Pendant l'irradiation, l'intensité du pic de charges images à l'électrode de masse tend à se stabiliser avec le temps.

En phase de relaxation (Figure 3.5b), le pic des charges négatives se déplace vers l'électrode de masse et son amplitude décroît avec le temps de relaxation, sans toutefois s'annuler après

24 heures de relaxation. L'amplitude de ce pic de charges négatives reste plus importante dans ce cas que dans le cas sans métallisation de la surface irradiée. L'important pic de charges positives présent sur la face irradiée disparaît cependant dès les premiers instants de relaxation, aussi vite que le faisceau est arrêté, en perdant jusqu'à 71% de son intensité, tandis que les charges positives présentes dans le volume tendent à se stabiliser autour de la zone irradiée avec le temps de relaxation. Cette diminution s'accompagne aussi d'une sensible décroissance du pic des charges positives à l'électrode de masse.

Afin d'identifier l'influence de l'épaisseur de métallisation sur l'origine de ce pic de charges positives présent à la surface irradiée, des mesures complémentaires ont été réalisées sur des échantillons similaires de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour différentes épaisseurs de métallisation : 50, 100 et 150 nm. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.6.

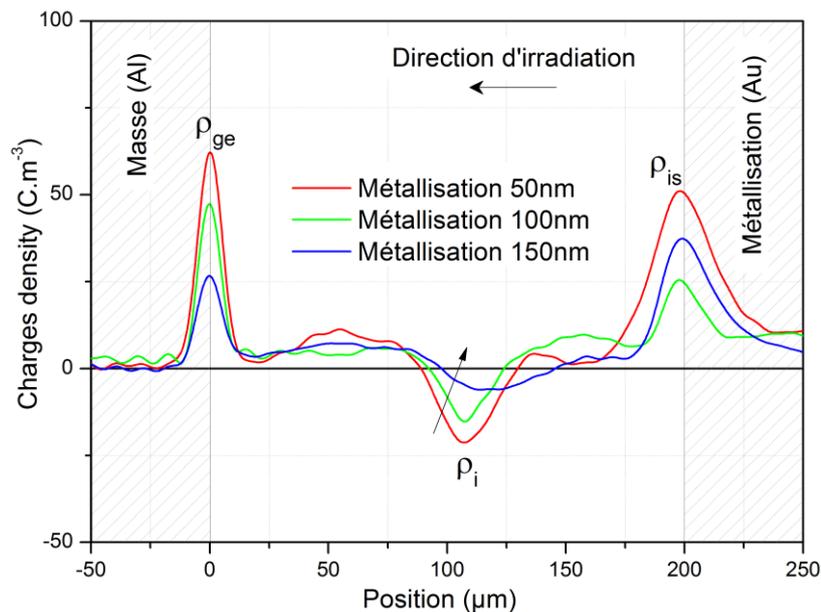


Figure 3.6 : Profils de densité de charges mesurés par méthode PEA sans-contact, pour des échantillons de PEbd 200  $\mu\text{m}$  pour différentes épaisseurs de métallisation or (50, 100 et 150 nm) sur la surface irradiée. Profils obtenus après 8 minutes d'irradiation.

Plus la métallisation est épaisse, plus faible et plus large est le pic de charges négatives implantées dans le volume du matériau. La diminution de la densité de charges négatives dans la zone irradiée s'accompagne d'une diminution du pic de charges image à l'électrode de masse. La position du pic d'implantation des charges négatives tend aussi à se décaler à environ 80  $\mu\text{m}$  pour 150 nm d'épaisseur de métallisation, alors qu'il reste autour de 100  $\mu\text{m}$  pour 50 et 100 nm d'épaisseur de métallisation. Comme déjà observé, des charges positives sont détectées dans le volume, de part et d'autre du pic des charges négatives, pour 100 et 150 nm d'épaisseur de métallisation.

Des études ont déjà fait remarquer la présence de charges positives au sein des matériaux polymères irradiés par faisceau d'électrons [4, 5] en l'interprétant comme une génération de charges due à la création de paires électrons/trous ou à l'injection aux électrodes. Très peu d'études ont cependant fait état des charges positives à la surface d'échantillons polymères irradiés par faisceau d'électrons. Ce comportement pourrait s'apparenter à des charges images. Toutefois, cette hypothèse viendrait à supposer que la métallisation soit reliée à une masse

électrique. Non seulement un soin particulier a été pris pour s'assurer que la métallisation déposée à la surface irradiée demeure en potentiel flottant (sans aucune connexion électrique ou à la masse) durant la mesure mais qu'en plus ces résultats se reproduisent dans les mêmes conditions de mesures. De plus, en supposant qu'il s'agisse de charges images sur cette face métallisée, elles devraient aussi être détectées en phase de relaxation ; or ces charges positives disparaissent dès l'extinction du faisceau d'électrons comme le montrent les premières minutes de mesures en relaxation (Figure 3.5b). A ce qu'il semble, ce comportement à la surface irradiée en présence de métallisation validerait l'hypothèse d'un effet direct du faisceau d'électrons sur l'apparition de ces charges positives observée sur la surface des films métallisés.

L'origine de ces charges positives à la surface irradiée des échantillons métallisés pourrait être associée aux phénomènes d'interaction électrons-métallisation. Il est possible que les électrons primaires provenant du faisceau réagissent avec la couche d'or et cèdent une partie de leur énergie en libérant des électrons secondaires provenant du métal. Lorsqu'une part de ces électrons secondaires, dotés d'énergie plus faible que celle transférée par les électrons incidents, est extraite de la couche d'or, l'équilibre électrostatique engendrerait alors l'apparition de charges positives à la surface de l'échantillon durant l'irradiation. Il serait alors normal d'observer une rapide disparition de ces charges positives après l'extinction du faisceau d'électrons. Par ailleurs, il est aussi possible que l'accroissement de l'épaisseur de métallisation engendre une implantation des électrons primaires de moins en moins loin dans le volume du diélectrique, ce qui expliquerait l'augmentation de l'étalement du pic de charges implantées quand l'épaisseur de métallisation augmente.

Les charges positives présentes dans le volume du diélectrique quant à elles, de part et d'autre du pic de la zone d'implantation, proviendraient de la création de paires électrons/trous par le faisceau d'électrons et de l'injection à l'électrode de masse (en raison d'un champ favorable).

Il apparaît que la métallisation a un impact sur la distribution de charges au sein du matériau durant l'irradiation par faisceau d'électrons. La distribution du champ électrique étant différente avec et sans métallisation, cela entraîne une redistribution de charges due aux phénomènes de transport, dominant surtout pendant l'irradiation. Il n'est toutefois pas exclu que ce comportement des charges au sein des échantillons métallisés vienne à varier suivant la durée de l'irradiation ou en remplaçant la faible couche de métallisation par une électrode ordinaire (plus épaisse). D'autres raisons physiques telles que la variation du dépôt de charges en cours d'irradiation, la non-uniformité du faisceau ou encore une accentuation de phénomènes de claquage en présence de métallisation sur la surface irradiée, pourraient compléter ces explications. Ce résultat avec métallisation aurait pu être approfondi au moyen d'études supplémentaires, mais les impératifs temporels n'ont pas permis d'ouvrir une étude plus approfondie sur l'impact de cette métallisation, dans le cadre de ce travail. Ainsi, à la lumière de ces résultats, nous choisirons pour la suite d'apposer une métallisation sur les films de PEbd destinés aux mesures de courant et d'électroluminescence, uniquement après irradiation. Les autres mesures de caractérisation présentées dans la suite de ce travail, sauf indication contraire, porteront sur le cas d'échantillon de PEbd dépourvu de métallisation sur la surface irradiée.

### 3.1.2. Comportement du PEbd irradié sous polarisation continue

L'une des méthodes classiques utilisée pour mettre en évidence les mécanismes de génération et de transport de charges au sein des isolants solides est de polariser, à travers un contact isolant-électrode, les échantillons à étudier, de manière à générer des charges par injection dans le volume du diélectrique et d'en étudier le transport [6, 7]. Une autre méthode, moins usuelle, est proposée dans cette étude, consistant à déposer préalablement des charges (électrons) à la position souhaitées dans le volume du matériau puis d'appliquer un champ électrique continu sur le matériau chargé. De cette manière, il doit être possible de discriminer les contributions dues d'une part à la génération de charges et celles dues aux mécanismes de transport. Il est ainsi plus aisé, connaissant la nature des charges générées par irradiation d'apprécier les phénomènes

dus au transport induits par leur présence au sein du matériau et ainsi décrire le comportement de ce type d'isolant solide irradié, sous contrainte électrique. A cette fin, des échantillons de PEbd, irradiés en continu pendant 10 minutes (sans interruption du faisceau durant l'irradiation), sous faisceau d'électrons de 80 keV et  $1 \text{ nA/cm}^2$ , ont été caractérisés à travers des mesures de charge d'espace sous polarisation électrique continue.

### 3.1.2.1. Mesure PEA classique sur échantillon non-irradié

Avant tout, une mesure de référence sur un échantillon de PEbd  $300 \mu\text{m}$ , non-irradié, a été effectuée. La Figure 3.7 présente sous forme de cartographie (a) et de courbe (b), les profils de distribution de charge mesurés par la méthode PEA classique suivant un protocole en deux phases : (i) 1 heure de polarisation à  $-40 \text{ kV/mm}$ , suivi par (ii) 1 heure de dépolarisation à  $0 \text{ kV/mm}$ . L'échantillon est mis en sandwich entre une électrode supérieure en semi-conducteur (SC) et une électrode inférieure en aluminium (Al). Dans la suite, nous considérons uniquement l'anode et la cathode dans le cas de la polarisation.

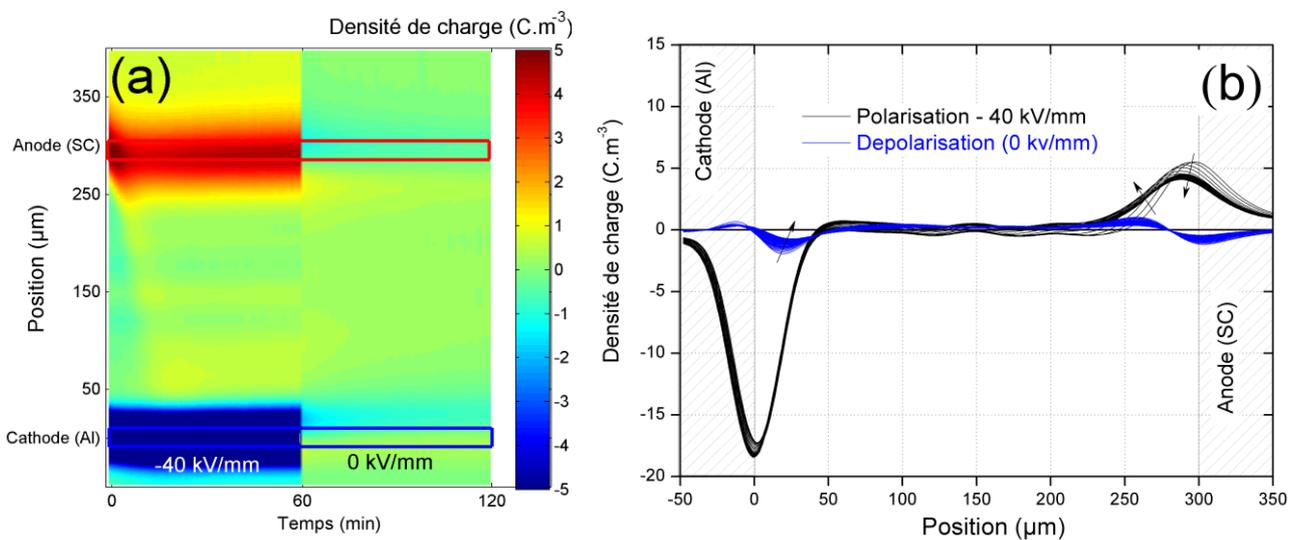


Figure 3.7 : Profils de densité de charges mesurés par PEA classique, pour un PEbd de  $300 \mu\text{m}$  non-irradié, polarisé sous un champ électrique continu de  $-40 \text{ kV/mm}$  pendant 1 heure à température ambiante, puis dépolarisé pendant 1 heure. Représentations (a) cartographique et (b) 2D.

Durant la phase de polarisation, des charges positives sont détectées dans le diélectrique, bien que leur intensité reste relativement faible ( $\ll 0.5 \text{ C/m}^3$ ). Elles proviendraient essentiellement de l'injection à l'anode. Ces charges positives sont progressivement transportées dans le matériau durant les 20 premières minutes de polarisation et semblent s'accumuler à la cathode avec le temps. Des charges négatives sont observées en début de polarisation dans la représentation 2D (Figure 3.7b) mais sont très vite neutralisées (en moins de 5 minutes) par les charges positives injectées à l'anode et transportées vers la cathode. Lorsque l'échantillon est mis en court-circuit, les charges positives demeurent dans le matériau et des charges négatives sont nettement détectées à proximité de la cathode. Ces charges négatives étaient certainement déjà présentes durant la polarisation mais masquées par les charges d'influence et les charges d'espace positives. Cet établissement progressif de charges positives et leur dominance par rapport aux charges négatives est en accord avec les comportements déjà observés au sein du PEbd [5, 8].

### 3.1.2.2. Polarisation post-irradiation

La mesure précédemment présentée est ensuite réalisée sur des films de PEbd irradié pendant 10 minutes en continu par un faisceau d'électrons de 80 keV et  $1 \text{ nA/cm}^2$ . La dose déposée équivaut à 6 kGy. Immédiatement après l'irradiation, les films sont remis à l'air ambiant (pression atmosphérique) puis insérés dans l'enceinte de mesure de charges d'espace PEA classique. Une première phase du protocole a consisté à maintenir en court-circuit les films irradiés pendant 5 minutes afin de vérifier la présence des charges négatives implantées par le faisceau. L'échantillon est ensuite polarisé pendant une heure à  $-40 \text{ kV/mm}$  puis mis de nouveau en court-circuit pendant 1 heure pour suivre la relaxation des charges en dépolarisation. Ce protocole de mesure a été présenté dans le chapitre 2. La face irradiée des films est mise en contact avec l'anode (portée au potentiel électrique positif). Les profils de distribution de charges pour chaque phase du protocole sont représentés dans la Figure 3.8.

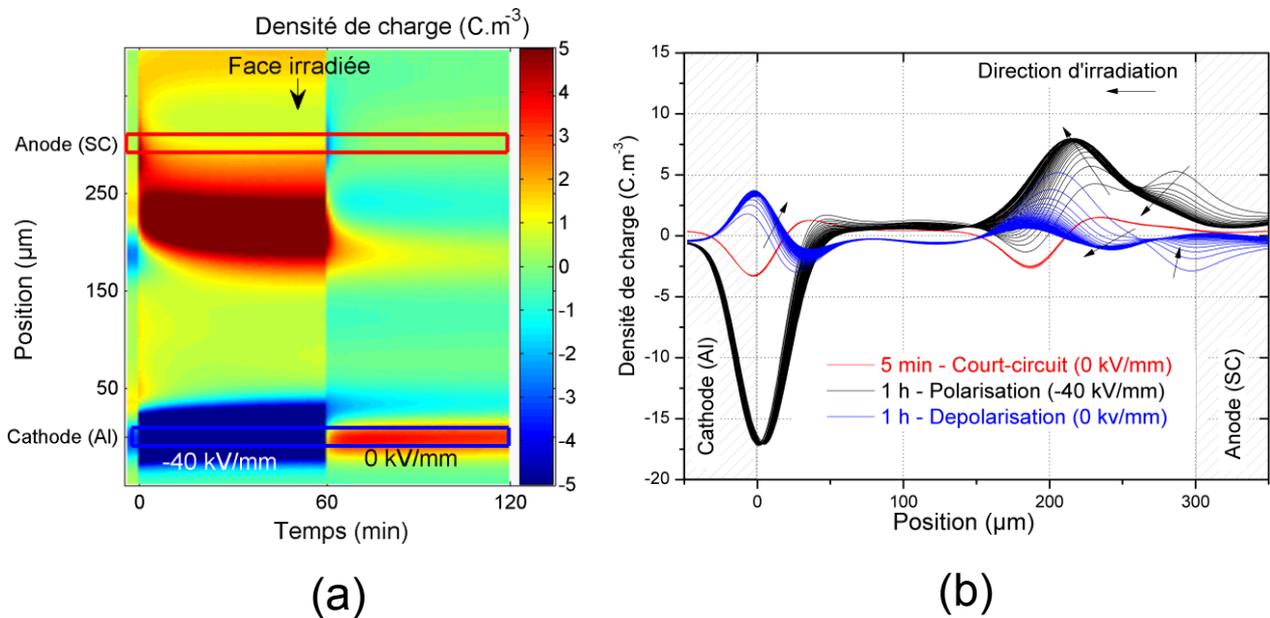


Figure 3.8 : Cartographie de densité de charges d'espace pour un PEbd de  $300 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié pendant 10 minutes en continu par un faisceau d'électrons de 80 keV à  $1 \text{ nA/cm}^2$  ; puis soumis à un protocole de 5 min en court-circuit, 1 heure de polarisation sous un champ électrique continu de  $-40 \text{ kV/mm}$  à température ambiante, et 1 heure de dépolarisation. Représentations (a) cartographique et (b) 2D.

- Phase de court-circuit avant polarisation

Durant la phase de court-circuit de 5 min, le pic des charges négatives implantées est détecté à environ  $100 \text{ }\mu\text{m}$  de la face irradiée (position  $190 \text{ }\mu\text{m}$ ). Cependant, son amplitude s'affaiblit de plus de 80% comparé à la densité de charge mesurée sous vide (cf. Figure 3.2). Cette évidente réorganisation de charge en court-circuit post-irradiation confirme l'impact de la remise à l'air sur la distribution des charges après irradiation par faisceau d'électrons [9]. Des charges positives sont détectées dans la zone irradiée (position  $230 \text{ }\mu\text{m}$ ) et près de la face non-irradiée (position  $30 \text{ }\mu\text{m}$ ). Ces charges positives, présentes avec une densité non-négligeable ( $>1 \text{ C/m}^3$ ) ne proviendraient pas d'un défaut de détection expérimental. Leur présence a déjà été observée en relaxation dans le PEbd irradié par faisceau d'électrons [4, 5]. Les charges positives détectées près de la zone irradiée seraient dues à la création de paires électrons/trous par le faisceau durant l'irradiation. Ce processus physique est largement décrit dans la littérature [3, 10] mais rarement observé

expérimentalement. La variation de la distribution du champ électrique entre les conditions sous vide et à la remise à l'air pourrait expliquer la détection de ces charges positives dans la zone irradiée. Les charges positives détectées près de la cathode proviendraient de l'injection durant l'irradiation, en raison d'un fort champ électrique qui se développe pendant l'implantation (cf. Figure 3.2b).

- Phase de polarisation :

La phase de polarisation à  $-40$  kV/mm est marquée par une apparition instantanée d'une grande quantité de charges positives détectées dans toute la zone irradiée (près de  $8$  C/m<sup>3</sup>). Elles sont stables avec le temps de polarisation et leur position n'excède pas la limite de la zone irradiée. Les charges négatives implantées ne sont plus détectées dans le volume du diélectrique au-delà des cinq premières minutes de polarisation. Ces charges négatives seraient masquées par la quantité excédentaire des charges positives. Des charges négatives sont détectées près de la cathode et restent stables durant la polarisation. Elles proviendraient de l'injection à cette électrode. Le reste du volume du diélectrique conserve une charge globalement positive durant toute la polarisation. Une comparaison de la distribution de charges en fin de polarisation, pour un échantillon irradié et non-irradié est présentée en Figure 3.9. Elle montre une redistribution significative des charges positives dans le volume du diélectrique. Comparé à l'échantillon non-irradié, la densité de charges positives détectées dans la zone irradiée est dix fois plus importante au sein de l'échantillon irradiée (position  $215$   $\mu$ m). On remarque également que le pic des charges induites à l'anode (face irradiée) n'est pratiquement pas détecté, et ce dès les premières minutes d'application de la tension (Figure 3.8a).

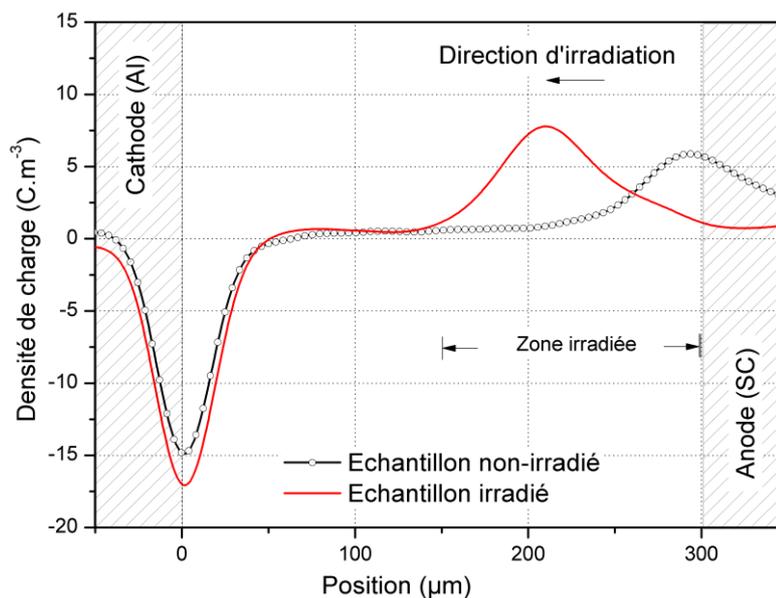


Figure 3.9 : Comparaison des densités de charge entre un échantillon vierge (non-irradié) et un échantillon irradié, à la fin de la phase de polarisation à  $-40$  kV/mm. PEbd d'épaisseur  $300$   $\mu$ m.

Divers mécanismes physiques pourraient expliquer les comportements électriques observés sur les échantillons de PEbd irradiés.

- *Transport et extraction des électrons* : au cours de l'irradiation, les électrons primaires sont déposés dans le matériau et des paires d'électrons/trous sont créées. La densité de charges de ces paires étant identique et au même endroit, ils créent donc une charge nette nulle. Cependant, dès l'application d'un champ électrique suffisamment intense, cet équilibre est perturbé. Les électrons sont transportés et/ou extraits à l'anode. De fait, une densité de charge globalement positive est alors détectée dans la zone irradiée ;
  - *Injection massive de charges positives à l'anode* : la présence de charges négatives dans le volume du diélectrique et l'application d'un potentiel électrique positif rend favorable un accroissement du champ électrique à l'anode. Cette intensification du champ électrique à cette électrode générera une forte injection de charges positives dans le volume du matériau, ce qui permettra une migration desdites charges vers la cathode, sous l'action du champ électrique ;
  - *Impact du faisceau* : L'énergie du faisceau d'électrons pourrait aussi avoir eu un impact sur la structure chimique du diélectrique et par conséquent sur ces propriétés diélectriques et favoriserait une injection aussi rapide et abondante de charges positives.
- Phase de relaxation (dépolariation) :

Immédiatement après la remise en court-circuit de l'échantillon (Figure 3.8), la densité de charges positives, observée jusque-là dans la zone irradiée, décroît rapidement. Toutefois, elles ne s'annulent pas après une heure de court-circuit. La distribution de charges en dépolariation adopte un comportement inverse à celui observé durant le court-circuit en pré-polarisation. Des charges négatives réapparaissent durant cette phase de dépolariation, elles sont détectées de part et d'autre de la zone d'implantation maximale ainsi que proche des électrodes. Ces charges devaient certainement déjà être présentes au sein du diélectrique durant la polarisation mais masquées par l'abondance des charges positives.

La rapide décroissance des charges positives observée en dépolariation se justifierait d'une part par l'interruption de la contrainte électrique appliquée sous polarisation. En effet, l'absence du champ électrique appliqué aux électrodes diminue l'apport des charges par le mécanisme d'injection aux électrodes, laissant ainsi mieux réapparaître les charges négatives implantées par le faisceau d'électrons et qui auraient probablement été piégées dans des puits profonds du matériau et/ou masquées par l'abondance des charges positives injectées sous polarisation. Cet accroissement des charges négatives en relaxation induit une diminution du champ électrique interne qui tend à s'annuler avec le temps de relaxation. Le matériau retrouve un comportement électrique symétrique de celui mesuré en court-circuit pré-polarisation.

### 3.1.2.3. Influence de la polarité du champ électrique appliqué

Afin de comprendre l'effet de l'injection/extraction dans l'accumulation des charges positives dans la zone irradiée, la mesure précédente a été reproduite sur un nouveau film irradié, en changeant uniquement la polarité du champ électrique appliqué. L'anode est toujours en contact avec la face irradiée. Le résultat obtenu est montré dans la Figure 3.10.

De même que pour les résultats obtenus avec un champ électrique appliqué négatif, des charges positives sont aussi détectées près de la zone irradiée (position 200  $\mu\text{m}$ , Figure 3.10) et près de l'électrode inférieure (position 30  $\mu\text{m}$ , Figure 3.10) durant le court-circuit de 5 minutes. Sous polarisation, la zone irradiée est essentiellement recouverte par des charges négatives. Elles occupent la quasi-totalité de la zone irradiée. Des charges positives sont plus nettement plus détectées près de l'électrode inférieure. Celles-ci migrent sous l'action du champ électrique vers la zone irradiée, en direction de l'électrode supérieure. La phase de relaxation laisse mieux transparaître une occupation du volume du diélectrique par des charges positives pendant que décroissent les charges négatives dans la zone irradiée.

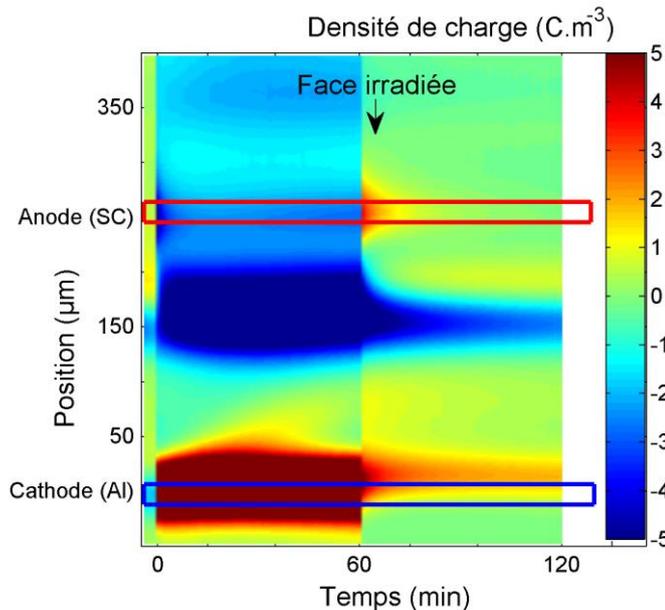


Figure 3.10 : Cartographie de densités de charges pour un PEbd de 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Mêmes conditions de mesure qu'à la Figure 3.8. Pour un champ de polarisation de +40 kV/mm.

Ainsi, le changement de polarité du champ électrique n'impacte que le signe des charges détectées dans la zone irradiée, pas le phénomène physique de formation de celles-ci sous polarisation. Ce résultat peut surprendre, d'autant plus que les charges négatives déposées par faisceau d'électrons devraient freiner l'injection massive d'autres charges négatives à l'électrode supérieure en raison d'un champ électrique réduit par la présence de ces charges négatives. De plus, les charges négatives et positives n'ayant pas la même mobilité [11], pour des polarités différentes de champ électrique appliqué, une différence de comportement dans la zone irradiée serait plus attendue.

#### 3.1.2.4. Polarisation avec changement du contact électrode-face irradiée

L'influence de la localisation de la zone irradiée par rapport à l'électrode d'application de la tension électrique a ensuite été évaluée. Pour ce faire, l'expérience de la Figure 3.8 et Figure 3.10 a été reproduite, dans les mêmes conditions de mesure, sur des films de PEbd dont la surface irradiée est mise en contact avec l'électrode inférieure. La Figure 3.11 donne les résultats obtenus pour deux polarités opposées du champ électrique appliqué.

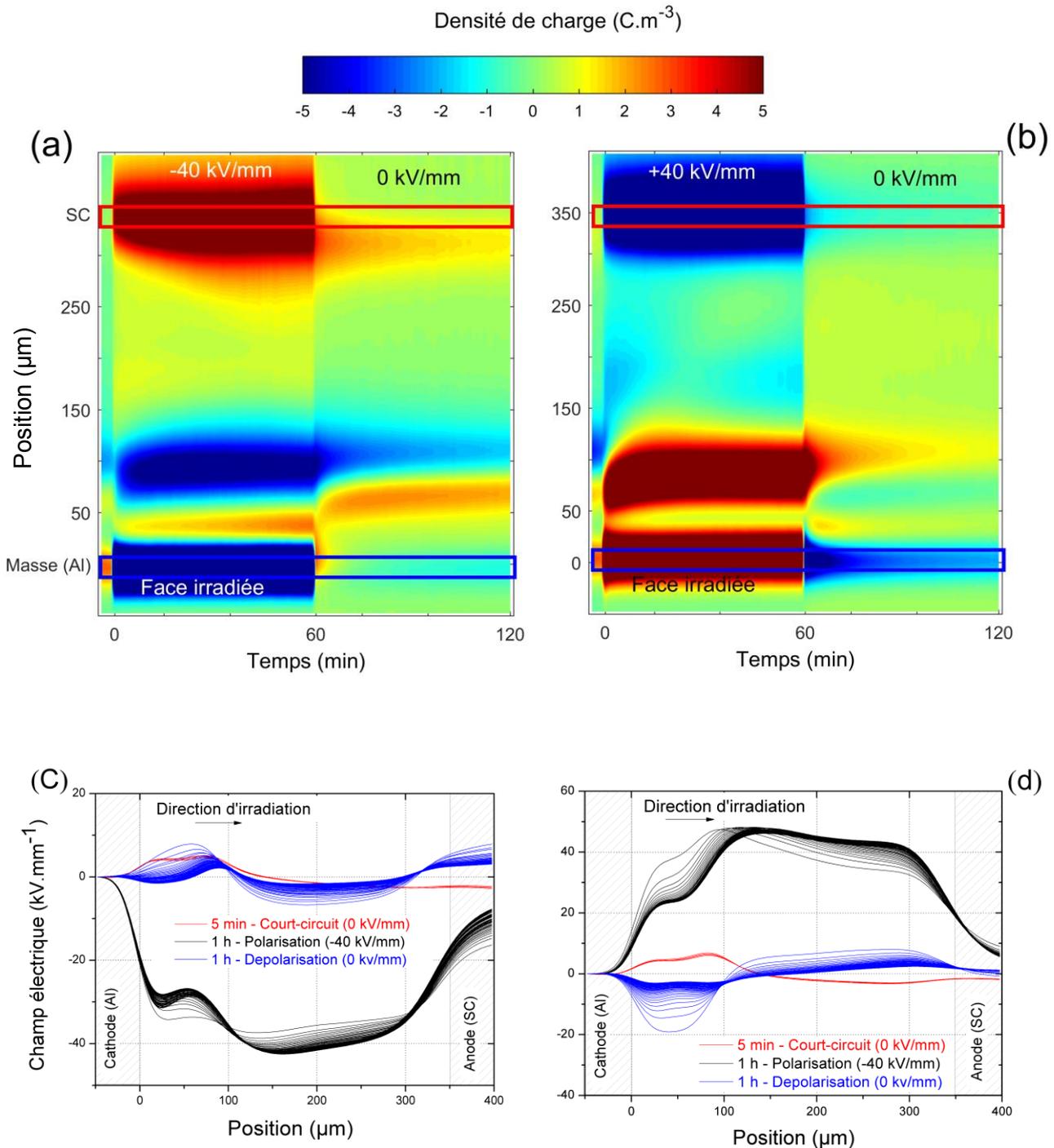


Figure 3.11 : (a,b) Cartographie de densités de charges et (c,d) champs électriques associé pour un PEbd de 350  $\mu\text{m}$ , dont la face irradiée est mise en contact avec l'électrode inférieure. Champ électrique de polarisation : (a,c) -40 kV/mm et (b,d) +40 kV/mm. Mêmes conditions qu'à la Figure 3.8.

La zone irradiée est à présent en contact avec l'électrode inférieure (en aluminium) mise à la masse. On se retrouve dans la situation inverse des résultats montrés en Figure 3.8 et Figure 3.10. Un protocole de polarisation-dépolarisation est d'abord appliqué avec une tension positive puis avec une tension négative. Dans cette nouvelle configuration, la distribution des charges montre un

comportement symétrique durant la polarisation par rapport aux résultats précédents. On observe une meilleure détection des charges images dans cette configuration sur les électrodes supérieures. Ceci pourrait être dû à la proximité de la zone irradiée avec le capteur piézo-électrique de la cellule PEA qui est, dans cette configuration, nettement plus proche de la zone irradiée du matériau ou encore être dû à la différence dans les propriétés d'injection/extraction des contacts Al/PEbd SC/PEbd [12]. Durant la dépolarisation, le volume du diélectrique reste globalement positif sauf dans la zone irradiée où la nature des charges dépend du signe de la tension électrique appliquée.

Pour leur part, les profils de champ électrique reproduisent aussi ce comportement symétrique des charges. L'amplitude du champ électrique favorise une forte injection des charges aux électrodes. Sous l'action de ce champ électrique intense, les charges vont se mouvoir vers les électrodes de signes opposés, sans que leur extraction aux électrodes ne parvienne à compenser l'injection continue de charges durant la polarisation. En absence de champ électrique appliqué, durant la relaxation, les charges capacitives disparaissent et uniquement les charges images sont détectées aux interfaces électrode-diélectrique. Pour la polarité de tension appliquée positive, le champ électrique tend à retrouver, avec le temps de relaxation, le même profil qu'en court-circuit pré-polarisation (Figure 3.11c). Ceci n'est pas le cas, au bout d'une heure de relaxation, avec une tension négative (Figure 3.11d). Ceci confirmerait une fois de plus la dépendance entre la polarité de la tension appliquée aux électrodes et la nature des charges détectées dans le volume. Néanmoins, le comportement électrique observé au sein des films de PEbd irradiés ne semble dépendre ni de la polarité de la tension électrique appliqué, ni de la nature du contact électrode-diélectrique, dans ces conditions de mesure.

### 3.1.2.5. Variation de l'amplitude du champ électrique appliqué

L'injection/extraction de charges aux électrodes étant dépendante du champ électrique local, l'influence de l'amplitude du champ électrique appliqué a été évaluée pour déterminer son impact sur la formation des charges positives abondantes dans la zone irradiée. Nous revenons dès lors dans la configuration de mesure initiale, avec une électrode supérieure en contact avec la face irradiée du matériau et polarisée positivement. La Figure 3.12 présente les cartographies obtenues pour différentes amplitudes de champ électrique appliqué variant de -40 kV/mm à -5 kV/mm.

Pour toutes les amplitudes de champ électrique appliqué, les charges positives s'accumulent dans la zone irradiée et leur densité est directement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique appliqué, puisque celle-ci décroît avec l'intensité du champ électrique appliqué. Dans tous les cas, ces charges positives apparaissent rapidement dans le volume et leur distribution reste inchangée. Une injection de charges négatives est aussi observée à l'électrode inférieure, surtout à fort champ électrique (-40 kV/mm). Elles sont cependant moins remarquables pour les autres amplitudes de champ électrique en raison d'une intensité insuffisante pour favoriser l'injection des charges négatives à proximité de la cathode. Aussi, plus le champ appliqué est intense, mieux les charges négatives sont révélées dans la zone irradiée, car elles sont de moins en moins recouvertes par les charges positives qui sont injectées en plus faible quantité lorsque le champ électrique diminue.

En principe, si l'hypothèse d'une injection/extraction de charge est responsable de la présence abondante de charges positives dans la zone irradiée, cette injection/extraction de charges serait fonction de l'amplitude du champ électrique et devrait donc prendre plus de temps à s'établir à faible intensité de champ électrique appliqué. De plus, le transport de charge est aussi fonction de l'amplitude du champ électrique et devrait s'effectuer plus lentement à faible champ électrique. Ces hypothèses ne semblent pas être vérifiées au regard des résultats de la Figure 3.12, car l'injection est toujours instantanée à faible amplitude de champ électrique appliqué.

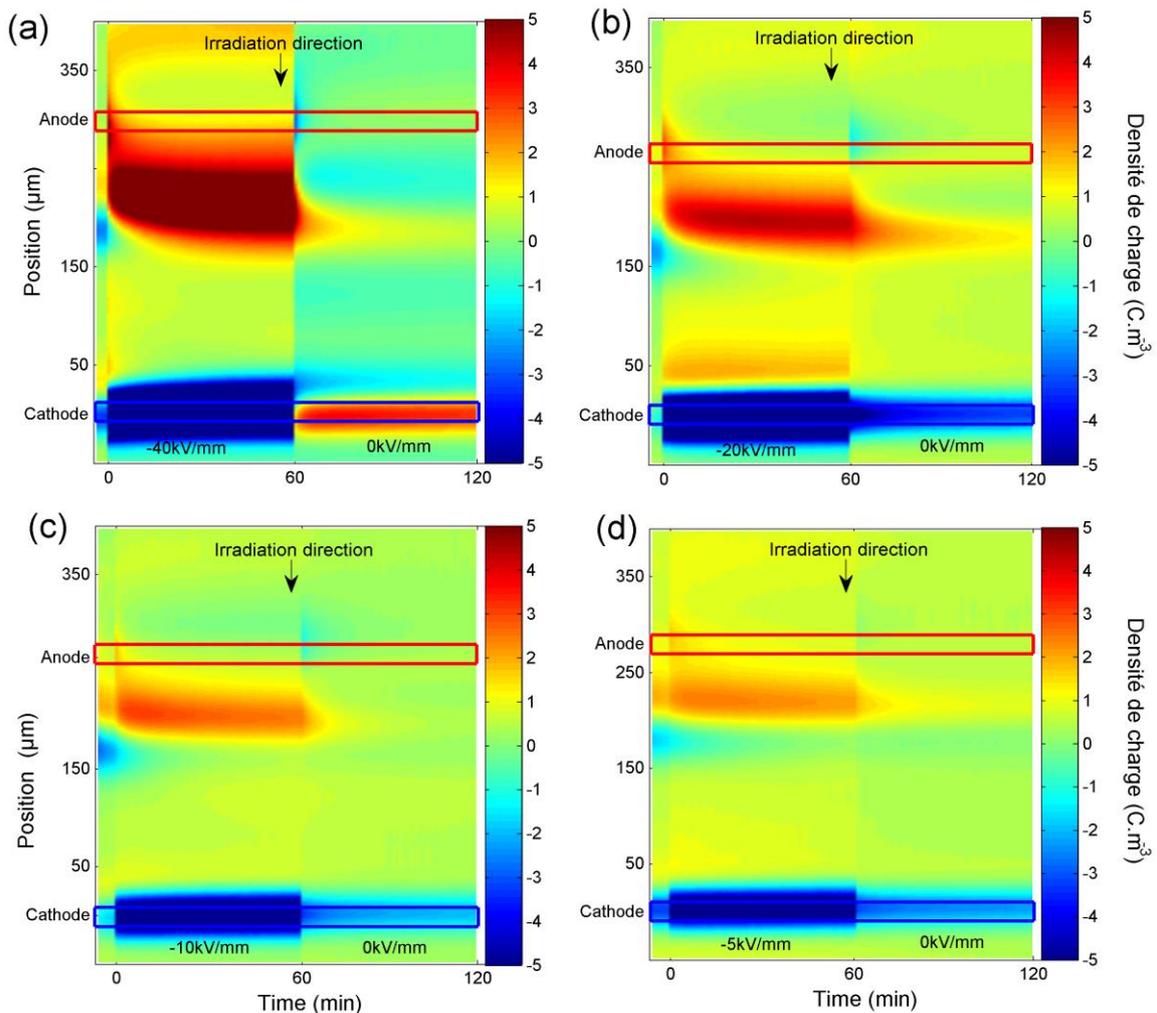


Figure 3.12 : Cartographie de densités de charges pour différentes épaisseurs de PEbd irradié puis soumis à différentes amplitudes de champ électrique : (a) -40 kV/mm, (b) -20 kV/mm, (c) -10 kV/mm, (d) -5 kV/mm. Mêmes conditions de mesures qu'en Figure 3.8.

Ces mesures de charges d'espace sous contrainte électrique continue révèlent donc un comportement inattendu du PEbd polarisé après irradiation par faisceau d'électrons. Ces caractéristiques particulières nécessitent la réalisation de mesures complémentaires pour en cerner les raisons physiques.

### 3.1.3. Courant et électroluminescence

En supposant que le comportement observé sous polarisation dans la zone irradiée du diélectrique soit dû à une importante injection/extraction de charges, des mesures de conduction et de luminescence ont été conduites en vue de mettre en évidence les mécanismes susceptibles de valider cette hypothèse.

#### 3.1.3.1. Protocole

Des films de PEbd, irradiés par faisceau d'électrons dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les mesures de charge d'espace PEA, ont été métallisés sur les deux faces après irradiation, suivant les spécifications décrites au chapitre 2. Les films ont ensuite été soumis à un champ électrique appliqué par paliers de 10 min et par pas de  $5 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  jusqu'à  $100 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ , ainsi

qu'illustré dans la Figure 3.13. Pour réduire le risque de claquage, le champ électrique a été volontairement limité à  $80 \text{ kV/mm}^{-1}$  pour l'échantillon irradié.

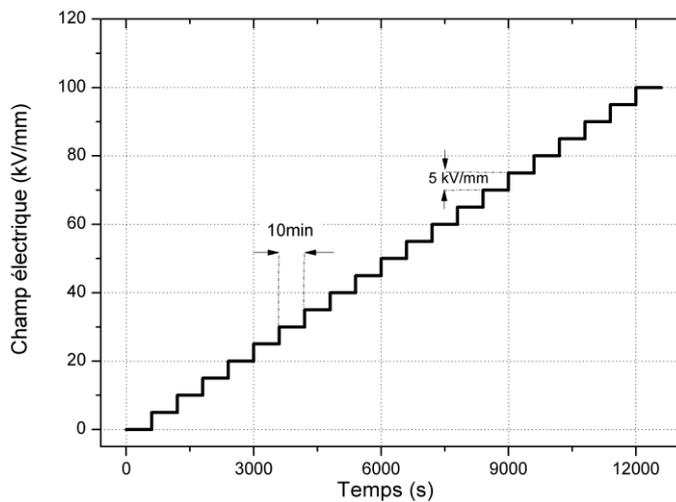


Figure 3.13 : Protocole de polarisation pour les mesures de courant et d'électroluminescence, appliqué sur un échantillon de PEbd de  $300 \mu\text{m}$  d'épaisseur, non-irradié (0-100 kV/mm) et irradié (0-80 kV/mm).

### 3.1.3.2. Mesures de courant

Les courants transitoires obtenus pour chaque palier de champ électrique appliqué sont présentés dans la Figure 3.14 et comparés à ceux obtenus avec un échantillon non-irradié (référence).

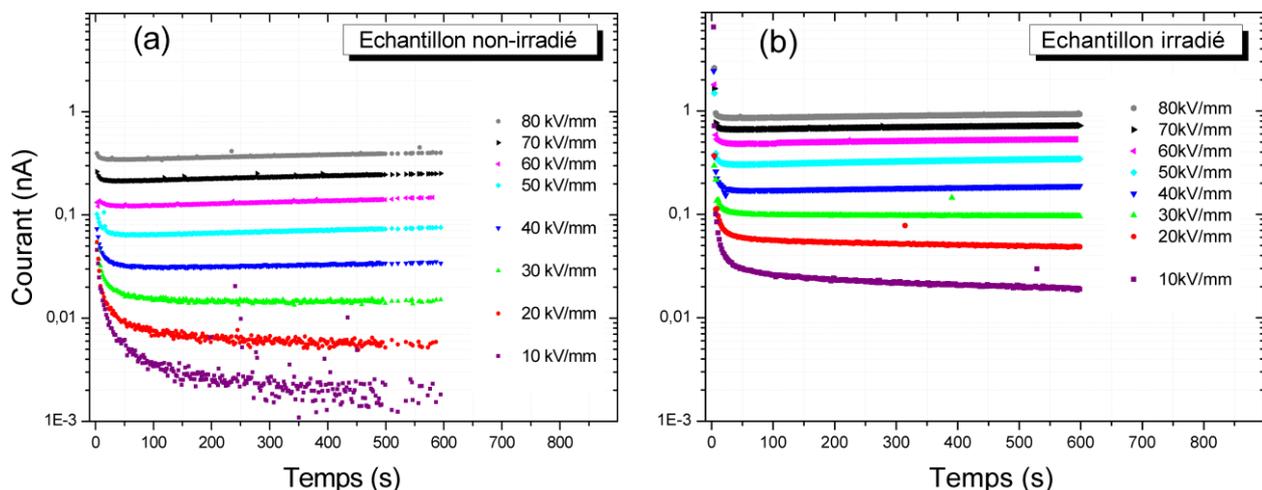


Figure 3.14 : Courants transitoires mesurés sur des échantillons de PEbd soumis à un protocole créneau (cf. Figure 3.13). PEbd (a) non-irradié, (b) irradié par faisceau d'électrons à  $80 \text{ keV}$  et  $1 \text{ nA/cm}^2$  pendant 10 minutes continues.

Le courant décroît rapidement pendant les 50 premières secondes d'application du champ et plus lentement après. Au-delà de  $30 \text{ kV/mm}$ , une remontée progressive du courant est observée dans le temps après une minute de polarisation. Les films irradiés présentent une densité de courant supérieure, à faible champ électrique, de près d'une décade par rapport aux densités de courant relevées sur les films non-irradiés. Avec ou sans irradiation, le courant mesuré à chaque palier de

champ électrique n'atteint pas son régime stationnaire au bout de 600 secondes d'application du palier de tension.

Afin de mieux mettre en évidence les comportements en fin de polarisation, la Figure 3.15 présente les densités de courants moyennées sur la dernière minute de chaque palier de tension appliquée en fonction du logarithme du champ électrique appliqué.

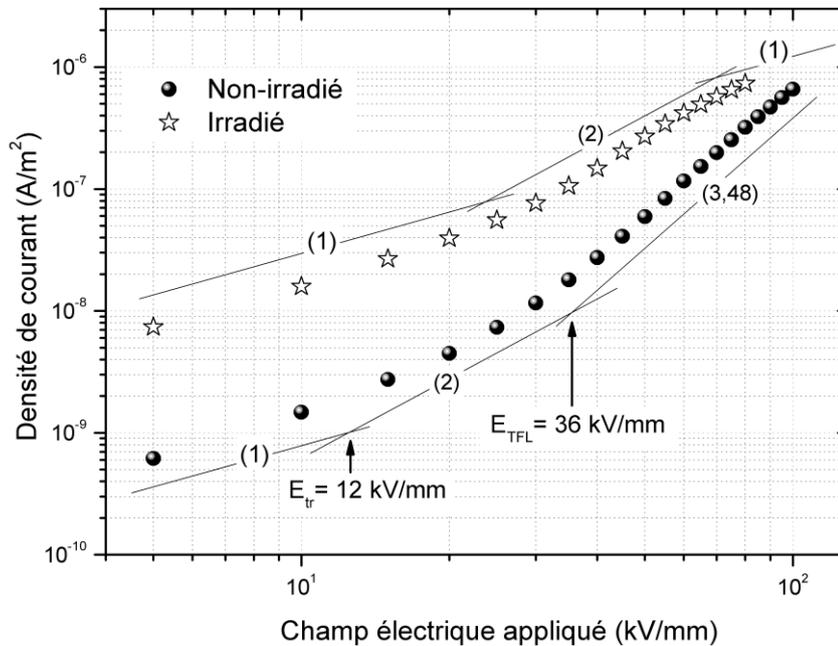


Figure 3.15 : Caractéristique de densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour deux films de PEbd, vierge et irradié par un faisceau d'électrons de 80 keV avec un flux de 1 nA/cm<sup>2</sup>.

Globalement, la densité de courant croît avec l'intensité du champ électrique.

- **L'échantillon non-irradié** montre un comportement électrique caractéristique d'une conduction limitée par charge d'espace [6]. Les trois zones de charges traditionnellement observées sont distinguées : (i) une première zone correspondant à un régime ohmique à faible champ (champ seuil  $E_{tr} = 12 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ ) pour laquelle le courant mesuré est proportionnel au champ électrique appliqué ; (ii) une seconde zone (jusqu'à  $E_{TFL} = 36 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ ), de pente 2, correspondant à une forte augmentation du courant dans le diélectrique, dû à une forte injection/extraction aux électrodes, et (iii) une dernière zone, de pente supérieure à 2, qui s'apparente à un régime de quasi-remplissage total des pièges du matériau. Ces résultats sont cohérents avec la littérature pour le polyéthylène [13, 14].
- **L'échantillon irradié** présente une densité de courant nettement plus importante. Le premier champ seuil est observé plutôt à  $24 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ , soit le double de celui relevé sur l'échantillon non-irradié. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence initiale de charges dans le volume de l'échantillon (générées pendant l'irradiation). Leur effet, couplé à l'injection/extraction sous champ électrique, justifierait la densité de courant plus élevée dans l'échantillon irradié. Plus le champ électrique appliqué est élevé, moins l'impact de ces charges déposées par le faisceau est observable, le comportement du courant pour l'échantillon irradié tendant à se rapprocher de celui d'un échantillon non irradié.

### 3.1.3.3. Electroluminescence

L'électroluminescence (EL) étant un moyen utilisé pour étudier, entre autres, la recombinaison entre charges de signes opposés et le vieillissement des matériaux isolants polymères soumis à une contrainte électrique [15, 16], des mesures d'électroluminescence ont été réalisées parallèlement aux mesures de courant, en vue d'estimer l'impact de l'irradiation par faisceau d'électrons sur la dégradation des propriétés électriques du PEbd irradié par faisceau d'électrons.

Basées sur le même dispositif expérimental que celui utilisé pour les mesures de courant, les mesures d'EL ont été réalisées à partir d'échantillons de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradiés dans les mêmes conditions que pour les caractérisations électriques précédentes (faisceau d'énergie 80 keV, flux de courant de 1 nA/cm<sup>2</sup>, durée d'irradiation de 10 min). Les échantillons ont été recouverts d'une métallisation d'or sur les deux faces du diélectrique afin d'assurer le contact électrique avec les électrodes de mesure et de collection. Les échantillons ont été ensuite soumis au protocole expérimental décrit à la Figure 3.13. Les caractéristiques d'EL en fonction du champ électrique appliqué et du courant collecté, moyennées sur chaque dernière minute de polarisation de chaque palier de tension appliquée, sont présentées à la Figure 3.16 en fonction du logarithme du champ électrique appliqué (Figure 3.16a) et du logarithme de la densité de courant mesurée (Figure 3.16b).

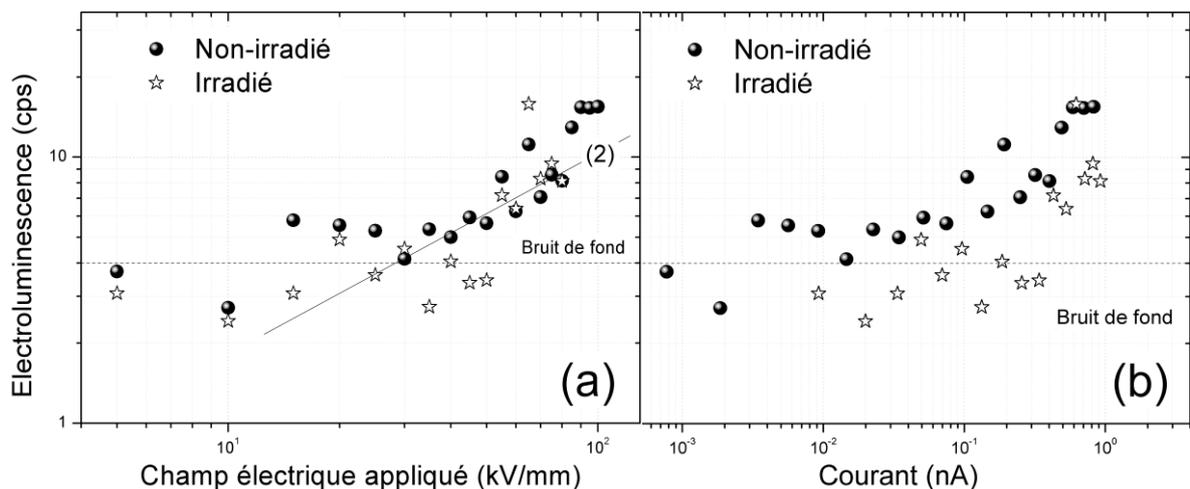


Figure 3.16 : Electroluminescence en fonction (a) du champ électrique appliqué et (b) du courant collecté. Chaque point de mesure représente un palier de champ électrique appliqué conformément au protocole décrit à la Figure 3.13.

Deux zones peuvent être observées : (i) de 5 à 60 kV/mm, où la luminescence de l'échantillon irradié reste nettement inférieure à celle des échantillons non-irradiés ; (ii) à partir de 65 kV/mm, une émission similaire à celle de l'échantillon non irradié. Faisant observer un déplacement du seuil d'émission d'EL d'environ 30 kV/mm pour l'échantillon non irradié vers 60 kV/mm pour l'échantillon irradié. Ces résultats ne reproduisent pas qualitativement les caractéristiques courant-tension présentées en Figure 3.15.

L'électroluminescence correspondant à un phénomène de recombinaison de charges induit par la formation de régions d'homocharges positives et négatives interagissant entre-elles dans le volume du matériau avant le développement de paquets de charges [17]. En général, les échantillons "vieillis" donnent moins de luminescence que des échantillons non vieillis [18], souvent en raison de la formation d'espèces absorbantes et non luminescentes. Dans le cas spécifique des échantillons traités ici, l'injection est a priori favorisée ; un champ fortement non-homogène se

met en place, le courant est plus important et des zones de recombinaison semblent présentes d'après les mesures de charges d'espace. Tous ces éléments font que l'on s'attendrait plutôt à avoir une augmentation du taux de recombinaisons et donc du signal d'EL. Les mesures physicochimiques viendront en support pour déterminer si une évolution structurale s'est produite.

La caractérisation électrique des films de PEbd irradiés par un faisceau d'électrons de 80 keV avec un flux de courant de  $1 \text{ nA/cm}^2$  révèle des comportements électriques moins usuels du diélectrique sous contrainte électrique continue. En considérant que le comportement observé dans le matériau, en particulier dans la zone irradiée, ne dépendrait pas de la nature, de l'amplitude, de la proximité de la zone irradiée ou du type d'électrode en contact avec la face irradiée, d'autres raisons physiques ont été recherchées.

## 3.2. Caractérisations physico-chimiques du PEbd irradié par faisceau d'électrons

Des campagnes de mesures physico-chimiques ont donc été conduites en vue, d'une part, de caractériser le comportement structural du PEbd irradié par faisceau d'électrons et, d'autre part, vérifier l'éventuel impact de la modification structurale du matériau, due au faisceau d'électrons, sur le comportement électrique observé à travers la distribution des charges, en particulier sur l'injection abondante de charges au sein de la zone irradiée sous polarisation électrique continue.

### 3.2.1. Mesure de photoluminescence (PL)

En premier lieu, des mesures de PL ont été effectuées sur les mêmes échantillons irradiés utilisés pour la mesure de charge d'espace après irradiation par faisceau d'électrons (en conservant les mêmes conditions d'irradiation) et confrontées aux mesures de référence obtenues sur un échantillon non-irradié. Les deux types d'échantillons ont été soumis à un faisceau UV dans une plage de longueur d'excitation comprise entre 220 et 300 nm (par pas de 5 nm), correspondant à la plage d'absorption optique des polymères insaturés. La plage de longueur d'ondes d'excitation caractéristique de 220 à 260 nm a été sélectionnée pour apprécier la photoluminescence du matériau en raison de son assez bon éloignement par rapport à la longueur d'onde d'émission principale du PEbd (environ 320 nm). Les spectres de PL pour ces quatre longueurs d'onde d'excitation sont exposés dans la Figure 3.18.

Aussi bien pour l'échantillon irradié que non-irradié, le pic d'intensité maximale est localisé à environ 320 nm, correspondant à la longueur d'onde d'excitation de 230 nm. L'intensité de ce pic maximal est cependant 24% plus faible dans le cas de l'échantillon irradié (cf. Figure 3.18b). Sur l'étendue de la plage d'excitation, des écarts sont observables sur l'intensité des pics de PL et des longueurs d'onde détectées entre le film irradié et celui non-irradié. Un décalage permanent existe aussi entre les longueurs d'onde détectées sur les échantillons irradiés comparé aux non-irradiés. L'échantillon irradié semble émettre moins de luminescence que l'échantillon non-irradié. L'absorbance reste centrée autour de 320 nm, et un second pic est détecté à 370 nm sur l'échantillon irradié (Figure 3.17b) à partir de la longueur d'onde d'excitation de 250 nm, se traduisant par un épaulement à cette excitation.

L'évolution du pic maximal d'intensité, en fonction de la longueur d'onde d'excitation, a été représentée sur la Figure 3.18a. Elle montre que les deux types d'échantillons suivent globalement la même évolution et que des différences d'intensité entre ces pics existent aussi aux longueurs d'onde d'excitation supérieures à 260 nm.

La Figure 3.18(b) présente l'évolution de la longueur d'onde détectée au pic maximal d'absorbance pour différentes longueurs d'ondes d'excitation. La différence en longueur d'onde détectée entre l'échantillon irradié et non-irradié se présente sur toutes les longueurs d'onde d'excitation.

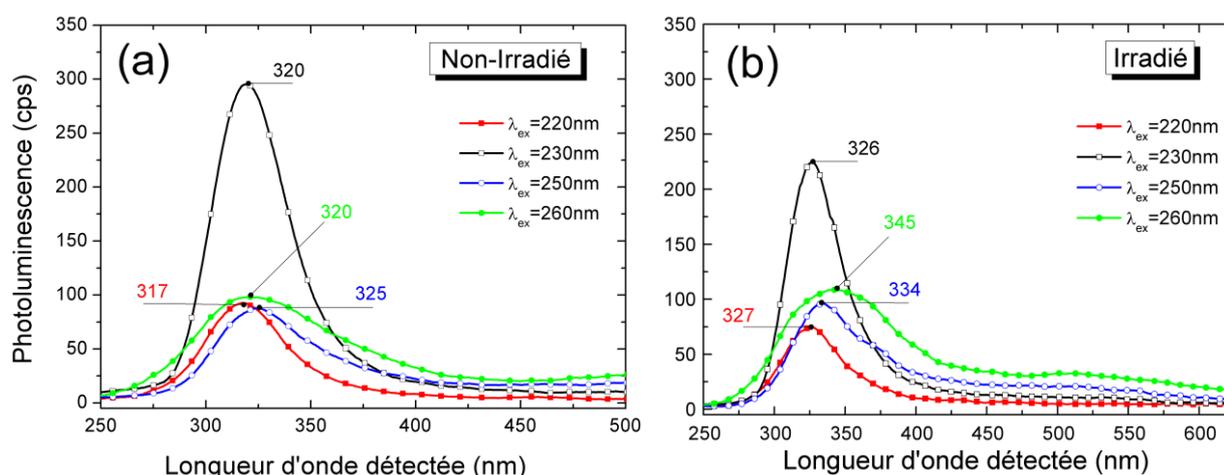


Figure 3.17 : Spectres de photoluminescence d'un PEbd de 300  $\mu\text{m}$ . (a) Echantillon non-irradié, (b) échantillon irradié par faisceau d'électrons. Temps d'intégration de 10 s.

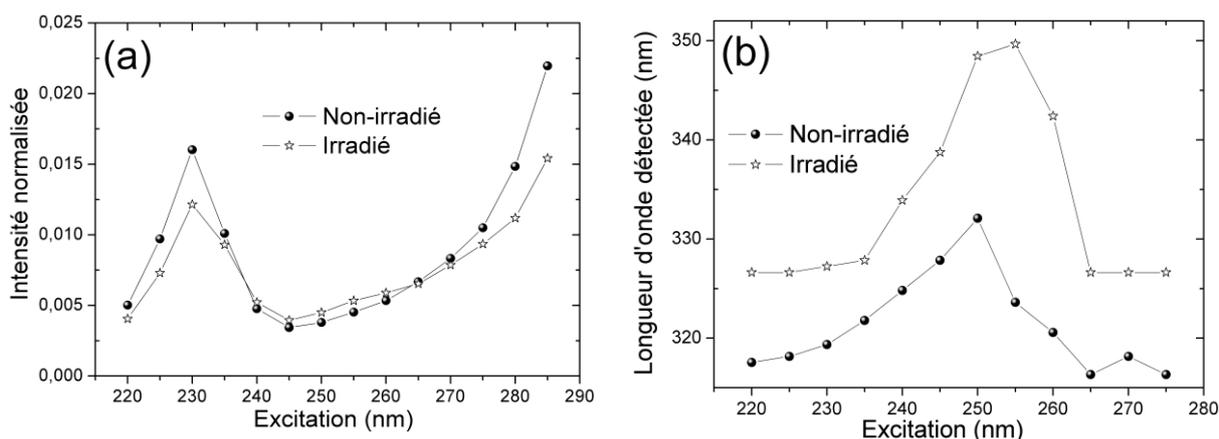


Figure 3.18 : (a) Evolution de l'intensité du pic de luminescence maximal entre film irradié et non-irradié pour différentes excitations ; (b) Evolution de la longueur d'onde détectée au pic d'intensité maximal pour différentes excitations.

Ces émissions de PL observées sur le PEbd (à 320 nm) sont généralement attribuées aux groupes  $\alpha$ - $\beta$  des insaturés carbonyles de type énone et diénone [19]. Le second pic apparaissant à une excitation de 250 nm sur l'échantillon irradié a aussi déjà été observé mais attribué jusqu'ici aux produits issus de la réticulation du polyéthylène [20].

Il semblerait, à l'observation de ces résultats de PL, que les échantillons irradiés présentent une plus faible luminescence que les échantillons non-irradiés et que le pic central d'absorbance soit dévié sur la plage de longueur d'onde d'excitation. Ce comportement pourrait signifier que des chaînes d'insaturés carbonyles initialement présentes dans le matériau avant irradiation auraient été modifiées (rompues) pendant l'irradiation, conduisant à leur sensible diminution, donc à plus faible luminescence de ces composés.

Pour vérifier cette hypothèse de diminution des insaturés carbonyles, des mesures de spectroscopie infrarouge ont été associées à ces résultats de PL.

### 3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les mesures FTIR, réalisées dans les conditions expérimentales décrites au chapitre 2, ont porté sur des échantillons de 200  $\mu\text{m}$  irradiés par faisceau d'électrons de 80 keV et 1 nA/cm<sup>2</sup> pendant 10 minutes continues, puis remis à l'air avant la mesure. Ce choix d'épaisseur s'explique en raison de la sensibilité de la mesure FTIR en transmission dont la calibration est optimisée pour des épaisseurs d'échantillon inférieure à 300  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est donc partiellement irradié dans ces conditions. La Figure 3.19 livre une vue globale et zoomée des raies spectrales observées sur les échantillons irradiés et non-irradiés, tous deux caractérisés dans les mêmes conditions de mesure.

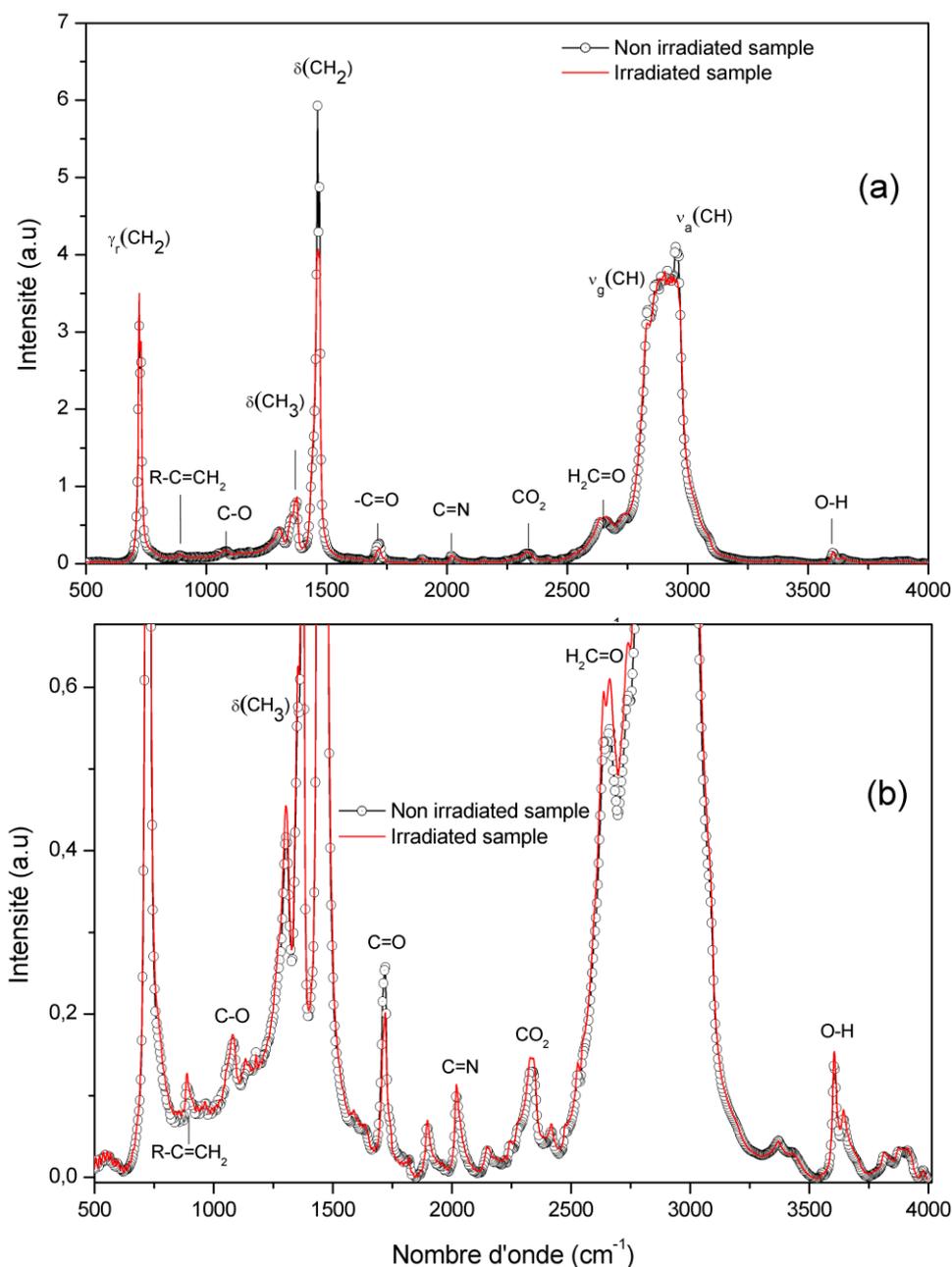


Figure 3.19 : Spectre FTIR en transmission pour des échantillons PEbd 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié par faisceau d'électrons et non-irradié. (a) Vue complète du spectre de transmission, (b) vue agrandie (zoom).

Les vibrations classiquement observées au sein du PEbd sont détectées. Aucune nouvelle vibration n'apparaît après irradiation. Cependant des variations en intensité des raies spectrales s'observent

plus nettement. Une diminution de près de 38% de la vibration  $\delta(\text{CH}_2)$  correspondant aux flexions des chaînes linéaires hydrocarbonées aliphatiques est observée à  $1460\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3.19a). Cette diminution des liaisons  $-\text{CH}_2$  s'accompagne d'un accroissement de la flexion  $\delta(\text{CH}_3)$  oscillant à  $1377\text{ cm}^{-1}$ , relatif au groupement méthyle ( $\text{R}-\text{CH}_3$ ) et qui correspondrait aux bouts de chaînes polymériques [21, 22]. De même, une décroissance des composés insaturés carbonyles ( $-\text{C}=\text{O}$ ) est particulièrement apparente à  $1717\text{ cm}^{-1}$ . Des molécules présentes dans l'air sont aussi détectées entre  $1900$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ).

La forte diminution des composés aliphatiques ( $-\text{CH}_2$ ) confirmerait l'hypothèse d'une scission des chaînes polymériques au sein du matériau sous l'action du faisceau d'électrons. Ceci reviendrait aussi à une création de radicaux libres durant l'irradiation [23, 24] par scission de groupes méthyles dans les zones cristallines du matériau et/ou une scission des liaisons  $-\text{CH}$  qui diminuent légèrement entre  $2832$ - $2952\text{ cm}^{-1}$  au sein de l'échantillon irradié comparé à celui non-irradié. La diminution des insaturés carbonyles observée à  $1717\text{ cm}^{-1}$  pourrait indiquer une décroissance de liaisons cétones initialement présentes au sein du matériau et qui auraient aussi été rompues par le faisceau d'électrons.

Bien qu'une observation globale du spectre infrarouge ne fasse pas apparaître de nouveaux composés chimiques induits par l'irradiation, quelques différences d'intensités relevées entre les échantillons irradiés et non-irradiés permettent néanmoins de souligner un léger impact de l'énergie du faisceau d'électrons sur la structure chimique des échantillons de PEbd irradiés. Toutefois, ce léger impact demeure insuffisant, dans l'infra-rouge, pour affecter considérablement les propriétés structurales du matériau diélectrique.

### 3.2.3. Analyse Enthalpique différentielle (DSC)

L'impact de l'énergie du faisceau d'électrons sur les propriétés thermiques du matériau, et indirectement sur sa structure, a été aussi recherché à travers des mesures de DSC. Deux expériences comparatives, menées successivement sur des échantillons irradiés par faisceau d'électrons et non-irradiés ont été réalisées sur des échantillons de PEbd suivant les spécifications expérimentales présentées au chapitre 2. Les échantillons de masse comprise entre 5 et 8 mg, ont été d'abord refroidis de la température ambiante à  $-150\text{ °C}$  à l'aide d'azote liquide, avant d'être chauffés, à une vitesse de balayage de  $10\text{ °C/min}$ , jusqu'à  $200\text{ °C}$ . Un échantillon d'indium a été utilisé comme référence. La Figure 3.20 présente les thermogrammes de refroidissement et de montée en température (normalisés par rapport à la masse) enregistrés pour un échantillon irradié et non irradié.

Aussi bien pour l'échantillon irradié que non-irradié, le thermogramme d'échauffement montre un pic endothermique centré autour de  $112\text{ °C}$  (pic de fusion) alors que le pic exothermique diffère nettement entre l'échantillon irradié et non-irradié, respectivement à  $93,4\text{ °C}$  et  $95,5\text{ °C}$  (pic de cristallisation). Un second pic est observé sur les deux thermogrammes de refroidissement à  $57,36\text{ °C}$ . L'enthalpie de fusion de l'échantillon irradié a diminué de près de 10% par rapport à l'enthalpie de fusion de l'échantillon non-irradié. Le taux de cristallinité diminue de 2,96% sur l'échantillon irradié.

Les changements dans la cristallinité du PEbd irradié sont souvent associés aux phénomènes de réticulation et appréciables à travers le pic de fusion (nettement plus intenses) [25, 26]. Des pics supplémentaires observés dans le PEbd sont souvent justifiés par l'historique thermique du matériau [27]. La faible diminution de la cristallinité et de l'enthalpie de fusion observée sur l'échantillon irradié pourrait s'expliquer par la création de nœuds de réticulation durant l'irradiation dans les régions interfaciale et amorphes qui engendrerait une diminution des cristallites au sein du matériau [25, 28]. Il est cependant difficile, dans les proportions de variation aussi faibles par rapport aux dégradations observées à plus fortes doses d'irradiation [25, 27], de considérer que l'énergie du faisceau d'électrons utilisée dans cette étude suffise à modifier la structure ou les propriétés thermiques du PEbd irradié.

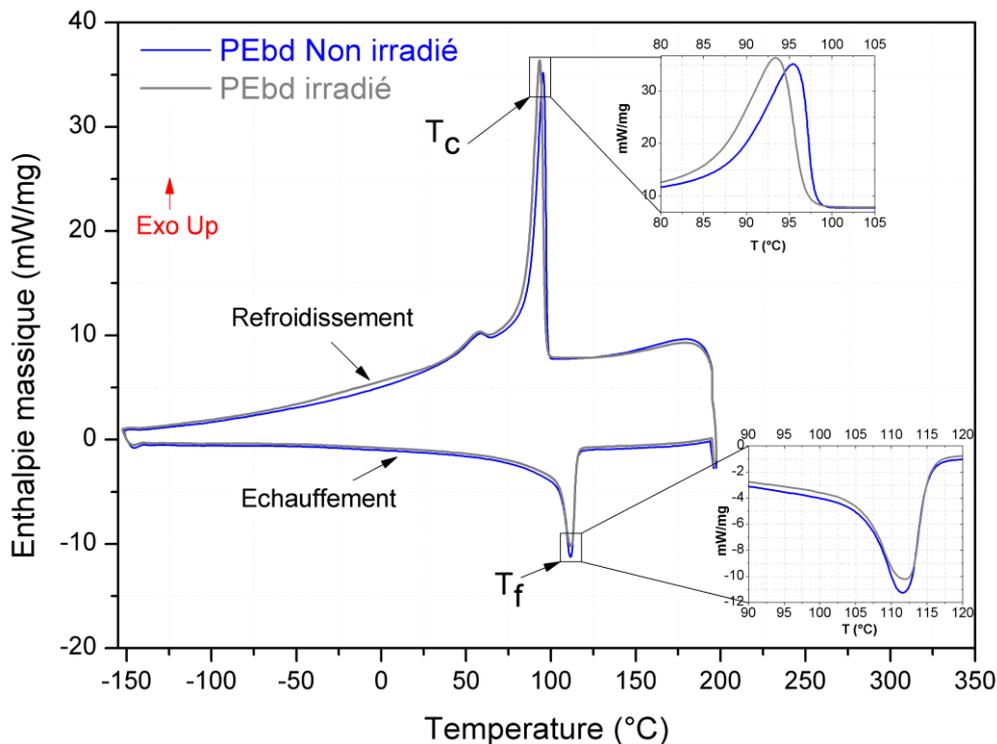


Figure 3.20 : Thermogramme de DSC pour un PEbd irradié pendant 10 minutes par un faisceau d'électrons de 80 keV et 1 nA/cm<sup>2</sup>. Vitesse d'échauffement de 10°C/min.  $T_c$  = température de cristallisation,  $T_f$  = température de fusion.

### 3.3. Synthèse sur la caractérisation du PEbd irradié par faisceau d'électrons

Le comportement électrique et physico-chimique du PEbd irradié par faisceau d'électrons a été analysé à travers diverses techniques de caractérisation.

Les mesures de distribution de charges in-situ ont confirmé que l'irradiation par faisceau d'électrons constitue un moyen alternatif original d'insertion de charges au sein d'un diélectrique polymère organique. Les charges sont implantées en son sein sans contact électrique, à la position et pour une quantité déterminée. L'existence d'une métallisation sur la surface irradiée du matériau en contact avec le faisceau d'électrons a un impact sur la distribution du profil de charges implantées et leur transport au sein du diélectrique sous l'action du champ électrique interne.

Les mesures de charges ex-situ, pour les films irradiés puis polarisés sous un champ électrique continu de 40 kV/mm, indiquent une forte apparition de charges au sein des films de PEbd irradiés. Comparé aux mesures sur les échantillons non-irradiés, une large quantité de charges positives est instantanément détectée dans la zone irradiée aussi rapidement que le champ électrique est appliqué sur les films de PEbd irradiés. La densité des charges abondantes dans la zone irradiée sous polarisation dépend de l'amplitude du champ électrique appliqué alors que leur nature (positive ou négative) dépend de la polarité du champ électrique appliqué. Ces charges proviendraient non seulement de l'injection de charges aux électrodes sous l'action du champ électrique mais aussi de la création des paires électrons/trous durant l'irradiation.

L'impact électrique de l'irradiation est également confirmé à travers la significative augmentation de la densité de courant au sein des échantillons irradiés par rapport aux films non-irradiés. L'irradiation engendrerait un taux de remplissage de pièges profonds conséquent qui accroîtrait la conductivité des films irradiés par rapport aux films non-irradiés. La plus faible électroluminescence relevée à faible champ électrique appliqué ( $< 60$  kV/mm) sur les films irradiés par rapport aux non-irradiés confirmerait cette hypothèse d'occupation suffisante des pièges du matériau, réduisant ainsi la recombinaison entre charges de signe opposé. Sous l'action croissante du champ électrique appliqué, les charges piégées parviennent à se libérer et à se recombinaison avec d'autres charges libres, de même que cette intensification du champ électrique pourrait favoriser une injection plus importante de charge par rapport aux charges implantées par le faisceau. Un changement dans ce comportement est observé lors de l'accroissement de luminescence à haut champ électrique appliqué au sein des films irradiés.

Les caractérisations physico-chimiques ont permis de mettre en évidence une diminution des insaturés carbonyles (FTIR et PL) et une faible diminution du taux de cristallinité des films irradiés. Ce qui permet de déduire que dans les conditions de mesures utilisées, l'énergie du faisceau d'électrons utilisés ne modifie pas significativement la structure du matériau, bien que des traces d'impacts soient à considérer aussi bien dans la scission de certaines chaînes aliphatiques et insaturés carbonées que dans l'accroissement des zones interfaciale et amorphes du matériau après irradiation.

Pour se convaincre que le comportement électrique observé au sein des échantillons irradiés ne s'expliquerait pas par une modification de la structure chimique du diélectrique mais uniquement par un impact électrique, un échantillon a été irradié dans les mêmes conditions que ceux utilisés pour les mesure ex-situ avant d'être polarisé une première fois à  $-40$  kV/mm après irradiation, puis conservé 5 jours dans une étuve à  $50$  °C. Ce type de traitement thermique est généralement utilisé pour extraire des charges du matériau diélectrique [29]. Au sortir de l'étuve, l'échantillon a été resoumis au même protocole de mesure de charge d'espace sous polarisation. La Figure 3.21 montre les cartographies de distribution de charge d'espace pour un film non-irradié (Figure 3.21a) et traité thermiquement pendant 5 jours après irradiation (Figure 3.21b).

La distribution de charge d'espace montre des similitudes dans le cas du film irradié-chauffé par rapport à la mesure sur celui non-irradié. Des charges positives sont toujours détectées dans le volume du diélectrique, au sein de la zone irradiée. Durant le court-circuit, les charges positives demeurent dans le matériau pendant que des charges négatives apparaissent à la cathode. Le film chauffé après irradiation diffère essentiellement de la référence en ce que les charges positives apparaissent instantanément dans le volume dès l'établissement de la polarisation. Des traces de charges négatives, certainement déposées pendant l'irradiation, sont encore détectées dans le matériau après traitement thermique. Ce comportement signifierait que les charges générées par le faisceau d'électrons restent profondément piégées au sein du diélectrique.

Cette expérience, en sus des résultats issus des caractérisations physico-chimiques, confirmerait que la dose utilisée dans cette étude est suffisante pour déposer des charges au sein du diélectrique sans impacter sa structure chimique. Cette méthode se trouve donc être une alternative appropriée pour un dépôt de charges dans le volume des matériaux diélectriques organiques. Cependant, elle ne constituerait pas, à cette dose d'irradiation, un moyen potentiel de dégradation ou de vieillissement des matériaux polymères. Des doses plus importantes auraient peut-être conduits à d'autres dégradations chimiques [30]. Du point de vue de la modélisation des phénomènes de génération et transport de charges au sein des diélectriques, ce résultat permet de concentrer l'étude sur un modèle bipolaire prenant en compte principalement les phénomènes physiques (injection, transport) sans chercher à modéliser les modifications chimiques éventuelles qu'aurait pu induire le faisceau d'irradiation sur la structure du diélectrique.

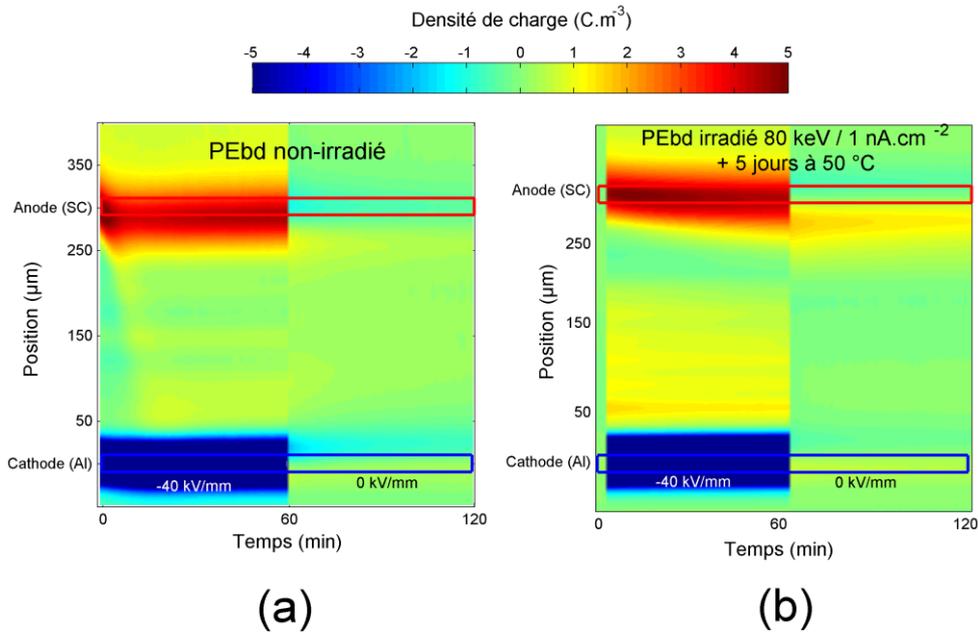


Figure 3.21 : Cartographies de charge d'espace PEA sur un PEbd de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. (a) PEbd non-irradié (référence) ; (b) PEbd irradié à 80 keV et 1  $\text{nA}/\text{cm}^2$  pendant 10 minutes et polarisé une première fois sous un champ électrique de -40 kV/mm puis maintenu sous étuve à 50 °C pendant 5 jours avant nouvelle mesure PEA sous polarisation -40 kV/mm.

Dans le chapitre qui suit, les comportements électriques et physico-chimiques observés expérimentalement permettront d'établir des données d'entrées paramétriques en vue de la modélisation des phénomènes de génération et de transport de charges observés sur les films de PEbd irradiés par faisceau d'électrons. Le modèle tentera ainsi de mieux appréhender et mettre en évidence des processus difficilement observables tel que la création de paires électrons/trous, la nature des mécanismes de conduction ou encore l'injection de charges aux électrodes.

### 3.4. Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] J. F. Briesmeister, «MCNPTM-A general Monte Carlo N-particle transport code,» *Version 4C, LA-13709-M, Los Alamos National Laboratory*, p. 2, 2000.
- [2] X. T. Nguyen, «Étude des matériaux irradiés sous faisceau d'électrons par méthode électro-acoustique pulsée (PEA),» *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, 2014.
- [3] G. M. Sessler, M. T. Figueiredo et G. F. L. Ferreira, «Models of charge transport in electron-beam irradiated insulators,» *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 11, pp. 192-202, 2004.
- [4] C. Perrin, V. Griseri, C. Inguibert et C. Laurent, «Analysis of internal charge distribution in electron irradiated polyethylene and polyimide films using a new experimental method,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41(20), 2008.
- [5] N. Tomite, Y. Arai, Y. Ohki, H. Nakmura, T. Hinata et M. Washio, «Space charges induced in polymers by electron beam irradiation and their decay profiles,» *Proc. IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, pp. 736-739, 2013.
- [6] L. A. Dissado et J. C. Fothergill, *Electrical degradation and breakdown in polymers*, vol. 9, IET, 1992.
- [7] G. C. Montanari, «The electrical degradation threshold of polyethylene investigated by space charge and conduction current measurements,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 7, pp. 309-315, 2000.
- [8] X. Chen, X. Wang, K. Wu, Z. R. Peng, Y. H. Cheng et D. M. Tu, «Space charge measurement in LPDE films under temperature gradient and DC stress,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 17, 2010.
- [9] E. Plis, D. P. Engelhart, D. Barton, R. Cooper, D. Ferguson et R. Hoffmann, «Degradation of polyimide under exposure to 90 keV electrons,» *Physica Status Solidi (b)*, vol. 254 (1600819), 2017.
- [10] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Arnaout, D. Payan et N. Balcon, «Radiation-induced conductivity of space used polymers under high energy electron irradiation,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 43, pp. 2907-2914, 2015.
- [11] G. C. Montanari et P. H. F. Morshuis, «Space charge phenomenology in polymeric insulating materials,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, pp. 754-767, 2005.
- [12] J. C. Scott et G. G. Malliaras, «Charge injection and recombination at the metal-organic interface,» *Chemical physics letters*, vol. 299, pp. 115-119, 1999.
- [13] J. L. Auge, C. Laurent, D. Fabiani et G. C. Montanari, «Investigating dc polyethylene threshold by space charge. Current and electroluminescence measurements,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 7, pp. 797-803, 2000.
- [14] G. C. Montanari, G. Mazzanti, F. Palmieri, A. Motori, G. Perego et S. Serra, «Space-charge trapping and conduction in LDPE, HDPE and XLPE,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34(18), 2001.
- [15] C. Laurent, F. Massines et C. Mayoux, «Optical emission due to space charge effects in electrically stressed polymers,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 4, pp. 585-603, 1997.
- [16] C. Laurent, «Optical prebreakdown warnings in insulating polymers,» *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 15, pp. 5-13, 1999.
- [17] G. Teyssedre, C. Laurent, G. C. Montanari, F. Palmieri, A. See, L. A. Dissado et J. C. Fothergill, «Charge distribution and electroluminescence in cross-linked polyethylene under dc field,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34(18), 2001.
- [18] D. Mary, M. Albertini et C. Laurent, «Understanding optical emissions from electrically stressed insulating polymers: electroluminescence in poly (ethylene terephthalate) and poly (ethylene 2,

- 6-naphthalate) films,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30 (171), 1997.
- [19] J. Konar et R. Ghosh, «Characterization of oxidized LDPE by solid state fluorescence spectra,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 40, pp. 719-729, 1990.
- [20] G. Teyssedre, G. Tardieu et C. Laurent, «Characterisation of crosslinked polyethylene materials by luminescence techniques,» *Journal of Materials Science*, vol. 37, pp. 1599-1609, 2002.
- [21] J. P. Luongo et R. Salovey, «Infrared spectra of irradiated polyethylene,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, pp. 2307-2318, 1963.
- [22] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise et L. Akcelrud, «Polyethylene characterization by FTIR,» *Polymer Testing*, vol. 21, pp. 557-563, 2002.
- [23] J. V. Gulmine et L. Akcelrud, «FTIR characterization of aged XLPE,» *Polymer testing*, vol. 25, pp. 932-942, 2006.
- [24] J. P. Luongo, «Infrared spectra of irradiated poly-3-methyl-butene-1,» *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, vol. 5, pp. 281-284, 1967.
- [25] F. J. Zoepfl, V. Markovic et J. Silverman, «Differential scanning calorimetry studies of irradiated polyethylene: I. Melting temperatures and fusion endotherms,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 22, pp. 2017-2032, 1984.
- [26] T. N. Mtshali, I. Krupa et A. S. Luyt, «The effect of cross-linking on the thermal properties of LDPE/wax blends,» *Thermochimica Acta*, vol. 380, pp. 47-54, 2001.
- [27] A. Ribes-Greus et R. Diaz-Calleja, «Relationship between the mechanical relaxations in the  $\alpha$  zone and the calorimetric transitions in low density polyethylene,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 34, pp. 2819-2828, 1987.
- [28] H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, U. Wagenknecht et D. Jehnichen, «Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low-and high-density polyethylene,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 75(1), pp. 78-86, 2006.
- [29] G. C. Montanari, C. Laurent, G. Teyssedre, A. Campus et U. H. Nilsson, «From LDPE to XLPE: investigating the change of electrical properties. Part I. space charge, conduction and lifetime,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, pp. 438-446, 2005.
- [30] K. A. Murray, J. E. Kennedy, B. McEvoy, O. Vrain, D. Ryan, R. Cowman et C. L. Higginbo, «Characterisation of the surface and structural properties of gamma ray and electron beam irradiated low density polyethylene,» *International Journal of Material Science (IJMSCI)*, vol. 3(1), 2013.



---

## Chapitre 4

# Modélisation de la génération et du transport de charges dans le PEbd irradié

---



La modélisation des phénomènes de transport et d'accumulation de charges au sein des matériaux isolants nécessite des données d'entrées expérimentales susceptibles de nourrir le modèle, en vue de discriminer les contributions des différents phénomènes physiques à simuler. Les précédents chapitres y ont contribué en exposant une approche basée sur l'implantation préalable des charges au sein du diélectrique à l'aide d'un faisceau d'électrons, leur suivi sous contrainte électrique continue et la caractérisation de leur impact sur la structure dudit diélectrique. Cependant, le PEbd polarisé après irradiation par faisceau d'électrons, dans nos conditions, révèle un comportement qui n'a pas été suffisamment cerné. Ce dernier chapitre vise donc à renforcer la compréhension de ces résultats expérimentaux en proposant un modèle théorique susceptible d'aider à élucider les mécanismes responsables de ce comportement électrique sous et après irradiation électronique.

Afin de situer le contexte et les outils de modélisation utilisés, nous ouvrirons ce chapitre par une description de l'implémentation et de la résolution du modèle sous Comsol Multiphysics® (que nous désignerons par CM dans la suite de ce chapitre). Une analyse de la sensibilité paramétrique du modèle permettra ensuite d'en assurer la validité et d'orienter le choix des principaux paramètres de génération et de transport. Nous terminerons ce chapitre par une confrontation des résultats de simulation aux mesures expérimentales de courant et de charge d'espace.

## 4.1 Résolution du modèle

### 4.1.1 Hypothèses physiques du modèle

Le modèle simulé dans cette étude repose sur un transport fluide de type bipolaire (électrons et trous), tel que présenté à la section 1.5.2 et illustré par la Figure 1.15. Il comprend le piégeage, le dépiégeage et la recombinaison entre espèces mobiles et piégées [1]. Un unique niveau de piège est considéré pour chaque type de porteur de charge. Le piégeage des porteurs est mis en évidence à travers un coefficient de piégeage constant. Les charges peuvent se dépiéger par activation thermique. L'hypothèse de conduction considérée est de type 'Hopping', gouvernée par une mobilité des charges libres, fonction du champ électrique, de l'énergie d'activation (barrière de Hopping) et de la température. Pour notre part, après avoir fixé les deux autres paramètres, nous considérons uniquement une mobilité dépendante du champ électrique selon l'équation (1.40). La recombinaison est pour sa part représentée par des coefficients fonctions de la mobilité (équation 1.41). En conséquence, aucune recombinaison n'est considérée entre espèces piégées, puisque non-mobiles.

L'irradiation est aussi prise en compte dans le modèle au moyen de la dose, du courant et de la densité de charge déposée par un faisceau d'électrons d'énergie 80 keV et de flux de courant 1 nA/cm<sup>2</sup>. Ces données ont été calculées comparativement à partir de deux codes numériques Monte Carlo, MNCP et PENELOPE, dédiés aux interactions électrons-matière, en négligeant les processus de conduction [2, 3]. Un coefficient de génération est intégré au modèle d'irradiation afin de prendre en compte le processus de création de paires électrons/trous au sein du matériau durant l'irradiation. L'impact de ce coefficient sur la sensibilité du modèle fera l'objet d'une analyse détaillée plus loin.

Avant tout, tentons de comprendre la particularité de la méthode de résolution par éléments finis sur laquelle se base le logiciel CM pour résoudre les équations aux dérivées partielles (EDP), et en particulier celles de notre modèle d'étude.

### 4.1.2 Méthode des éléments finis

La plupart des phénomènes physiques s'expriment sous forme d'équations aux dérivées partielles (EDP). Pour une grande variété d'entre elles, ces équations n'admettent pas toujours de solutions analytiques adaptées à toutes les géométries ou systèmes complexes considérés. Un moyen courant d'approcher leur solution est de reformuler les EDP à l'aide de fonctions discrètes, appelées 'fonctions tests' ou 'fonctions de base' sous CM, capables d'approcher la formulation continue du problème physique décrit par les EDP (formulation variationnelle) sur des portions finies (éléments finis) du domaine de validité des solutions, puis d'en calculer la solution discrète la plus fidèle par rapport aux solutions analytiques recherchées. Plusieurs techniques offrent cette possibilité. Parmi elles, figure la méthode des éléments finis (MEF) [4], utilisée par CM pour résoudre numériquement les EDP. CM, précédemment appelé FEMLAB avant 2005, est un logiciel de calcul multiphysique commercial qui embarque, sous forme de modules, des suites de modèles mathématiques préinstallés correspondant à la plupart des phénomènes physiques usuels [5]. Son caractère générique et la puissance de calcul qu'il embarque en font un outil adapté à la résolution de problèmes physiques divers. Il offre aussi la possibilité de 'facilement' passer d'un modèle simple unidimensionnel à un modèle 2D ou 3D. Résumons comment la MEF est utilisée sous CM [6, 7].

Considérons une fonction  $u$  d'une EDP quelconque (correspondant par exemple à une variable physique telle que le potentiel électrique). La fonction  $u$  peut être approchée par une fonction discrète  $u_d$ , telle que :

$$u \approx u_d \quad (4.1)$$

Dans ce cas, on aura :

$$u_d = \sum_i u_i \psi_i \quad (4.2)$$

Où  $\psi_i$  et  $u_i$  désignent respectivement les fonctions de base et les coefficients des fonctions qui approximent la fonction  $u$  avec  $u_d$ . Dans le cas unidimensionnel (1D), en considérant une combinaison linéaire des fonctions de base, la Figure 4.1 illustre l'approximation de la fonction continue  $u$  par la fonction discrète  $u_d$ .

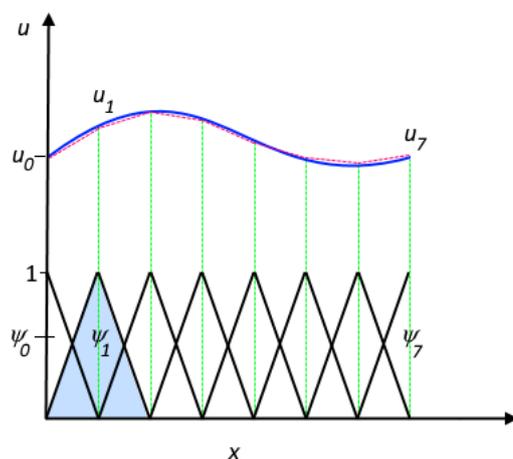


Figure 4.1 : Approximation de la fonction  $u$  (ligne bleue) par une fonction discrète  $u_d$  (pointillés rouges), elle-même combinaison linéaire des fonctions de base  $\psi_i$  (lignes noires) de coefficients  $u_0$  à  $u_7$ . ©Comsol Multiphysics.

Les fonctions de base utilisées dans ce cas prennent des valeurs comprises entre 1 (à leurs nœuds respectifs) et 0 (sur les autres nœuds). Ici, la fonction  $u$  est approchée par sept morceaux de fonctions discontinues, suivant l'axe des abscisses de son domaine de définition.

L'un des avantages supplémentaire de la MEF est de pouvoir choisir la nature des fonctions de base de discrétisation à appliquer, aussi bien le nombre d'éléments que la forme des fonctions de base. La Figure 4.2 illustre cette liberté, en reproduisant l'approximation de la fonction  $u$  à l'aide d'une distribution d'éléments  $u_i$  et des fonctions de base  $\psi_i$  dans un cas de distribution non-uniforme des éléments finis. On peut remarquer, dans ce cas particulier, que les éléments sont raffinés dans la région correspondant au gradient de  $u$ .

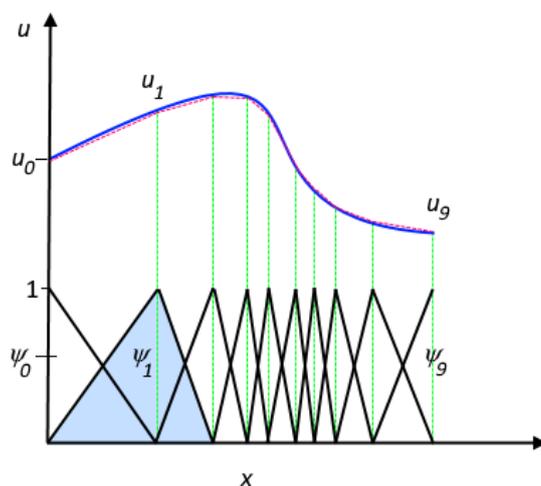


Figure 4.2 : Approximation de la fonction  $u$  (ligne bleue) par une fonction discrète  $u_d$  (pointillés rouge), elle-même combinaison linéaire des fonctions de base  $\psi_i$  (lignes noires) de coefficient  $u_0$  à  $u_9$ . ©Comsol Multiphysics.

Le choix du nombre d'éléments et la nature des fonctions de base auront donc un impact sur la qualité de la solution recherchée. D'autres fonctions de base peuvent être utilisées pour approximer la fonction continue. Suivant la nature du problème à résoudre, elles peuvent être linéaires, quadratiques, cubiques etc., uniformément ou non-uniformément distribuées, avec un nombre de coefficients finis plus ou moins importants.

#### 4.1.2.1 Géométrie et maillage

Notre domaine d'étude se rapporte à une géométrie unidimensionnelle, subdivisée en éléments finis  $\Omega_i$ , de longueur variable ou fixe  $h_i$  et distribués sur tout le domaine d'étude  $\Omega$ .

L'ensemble de tous ces éléments finis constitue le maillage du domaine d'étude. Deux frontières bornent le domaine. Une à gauche,  $\partial\Omega_g$  et une à droite,  $\partial\Omega_d$ . La Figure 4.3 présente une schématisation du maillage de l'épaisseur  $d$  du diélectrique selon la MEF.

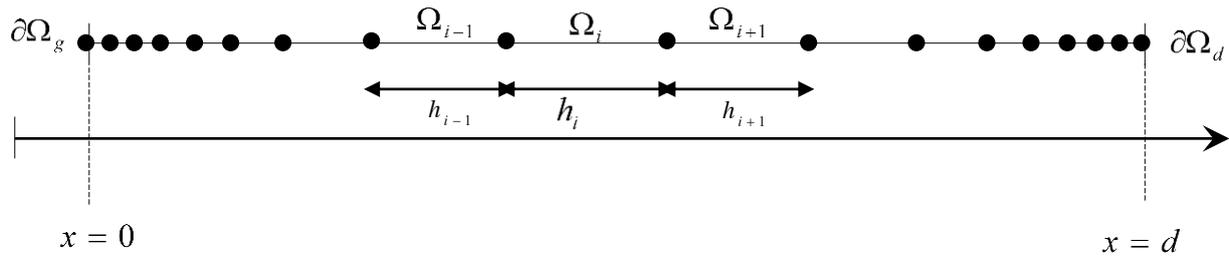


Figure 4.3 : Schématisation de la discrétisation de l'épaisseur du diélectrique par la méthode des éléments finis, dans un cas unidimensionnel.

En vue d'une confrontation aux résultats expérimentaux, le domaine est maillé en 30000 éléments finis répartis sur une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ . Le maillage est raffiné aux frontières afin d'améliorer la précision du calcul des flux d'injection et extraction aux électrodes dans le cas d'un matériau initialement non-chargé. La longueur du plus petit élément fini est de 1 nm, il est de 100 nm pour le plus grand élément. Dans le cas particulier des simulations avec présence initiale des charges déposées par faisceau d'électrons, cette configuration est remplacée par un maillage régulier de 30000 éléments finis de taille fixe égale à 10 nm, afin de tenir compte également des phénomènes de transport s'opérant dans le volume du matériau. Intéressons-nous à présent à l'adaptation de la MEF à l'équation de continuité de notre modèle d'étude.

#### 4.1.2.2 Discrétisation spatiale

Nous nous limiterons ici au cas géométrique unidimensionnel (1D).

- Application à l'équation de continuité

La formulation mathématique du modèle ainsi que les termes sources qui y sont associés, pour chaque espèce, est décrite par les équations (1.33) à (1.45). Dans la suite, nous associons la coordonnée spatiale 0 à la frontière  $\partial\Omega_g$ , quel que soit le temps, et la coordonnée d à la frontière  $\partial\Omega_d$ , quel que soit le temps.

Partant de l'équation de continuité (1.34) pour laquelle nous cherchons la solution à partir de la MEF, nous scindons le problème en deux sous problèmes distincts : spatial et temporel. La discrétisation de la partie spatiale est traitée en premier et celle de la partie temporelle en second. Le problème continu défini par l'équation (1.34) revient ainsi à un cas stationnaire où nous cherchons l'approximation du flux dans le domaine  $\Omega$  :

$$\frac{\partial j}{\partial x} = s(j, x), \quad \text{sur } \Omega \quad (4.3)$$

En remplaçant le flux  $j$  par son expression de l'équation (1.33), et en remarquant que le terme source  $s(j, x)$  peut s'exprimer directement comme fonction du flux, l'équation (4.3) s'écrit encore :

$$\nabla \cdot (n_i \mathbf{u}) = s(j, x) \quad (4.4)$$

Avec :

$$\mathbf{u} = \mu \cdot E = -\mu \cdot \nabla V \quad (4.5)$$

Où  $V$  est le potentiel électrique.

L'EDP à approximer correspond dès lors à :

$$-\nabla \cdot (n_i \mu \cdot \nabla V) = s(j, x), \quad \text{sur } \Omega \quad (4.6)$$

Pour simplifier l'écriture, nous considérons un flux nul aux deux frontières du domaine. Soit  $j(\partial\Omega_g) = j(\partial\Omega_d) = 0$ . Nous posons dès lors :

$$w = n_i \mu \quad (4.7)$$

Pour un raisonnement mathématique, nous considérons  $w$  comme une constante. Les conditions aux limites correspondantes sont ainsi définies :

$$\begin{cases} -\mathbf{n} \cdot (w \cdot \nabla V) = 0, & \text{sur } \Omega_g \\ -\mathbf{n} \cdot (w \cdot \nabla V) = 0, & \text{sur } \Omega_d \end{cases} \quad (4.8)$$

$\mathbf{n}$  étant le vecteur normal unitaire, orienté vers l'extérieur des frontières du domaine.

- Formulations faibles

La première étape de la MEF consiste à rechercher une 'formulation faible' ou 'formulation intégrale' de l'équation (4.6) à l'aide des fonctions tests  $\varphi_j$ . Les fonctions  $\varphi_j$  et  $V$  sont considérées comme appartenant aux espaces  $H$  d'Hilbert [8] ( $\varphi_j \in H$ , et  $V \in H$ ). L'espace d'Hilbert regroupe des fonctions de dimensions spatiales infinies, ayant des propriétés communes particulières. Elles peuvent par exemple être formulées comme combinaison linéaire d'autres fonctions et peuvent être manipulées comme des vecteurs ordinaires au sein d'un espace vectoriel.

Les deux parties de l'équation (4.6) sont alors multipliées par les fonctions tests  $\varphi_j$  et intégrées le long du domaine  $\Omega$  :

$$\int_{\Omega} -\nabla \cdot (w \nabla V) \cdot \varphi_j \, dv = \int_{\Omega} s \cdot \varphi_j \, dv \quad (4.9)$$

En appliquant le théorème de Green-Ostrogradski et une intégration par partie, l'équation (4.9) revient à :

$$\int_{\Omega} w \nabla V \cdot \nabla \varphi_j \, dv + \int_{\partial\Omega} (w \nabla V) \cdot \mathbf{n} \varphi_j \, dS = - \int_{\Omega} s \cdot \varphi_j \, dv \quad (4.10)$$

Une 'formulation faible' de l'équation (4.6) est obtenue en appliquant l'équation (4.10) à toutes les fonctions tests dans l'espace des fonctions tests, au lieu de l'équation (4.6) sur le domaine  $\Omega$ . Le problème reformulé par l'équation (4.10) devient une formulation faible ou 'variationnelle' du

problème initial, donnée par l'équation (4.6), sur chaque élément du maillage. Cette formulation est désignée par 'faible' en raison de son approximation par rapport aux contraintes de la formulation continue où l'ensemble des termes de l'EDP doivent être 'bien définis' en tout point. En cas de discontinuité d'une dérivée première par exemple, cette formulation garantit l'intégration dans le sens de l'intégrale. Cependant, pour le cas des dérivées secondes, qui ne sont pas des fonctions ordinaires, une perturbation peut être introduite. Pour pallier ce problème, la MEF utilisée par les solveurs de CM intègre des fonctions de distribution qui garantissent une 'bonne' définition de la formulation variationnelle. Il est aussi possible de montrer que la formulation variationnelle, grâce aux conditions aux limites, est directement associée à la solution recherchée à partir de la formulation en chaque nœud du maillage. De plus, on montre que pour des solutions fortement différentielles (dérivées secondes bien définies), ces solutions sont les mêmes [7]. Les formulations de l'équation continue (4.6) par (4.10) restent donc valables si  $V$  admet des dérivées secondes continues.

- Discrétisation

La deuxième étape de la MEF est la discrétisation du modèle mathématique issu de la 'formulation faible' en un set d'équations numériques. Plusieurs méthodes existent pour le faire. CM utilise la méthode dite de Galerkin [9]. La discrétisation consiste à trouver une approximation  $V_d$  de la solution  $V$  d'un sous-espace dimensionnel fini de l'espace d'Hilbert. Ceci revient à exprimer la solution approchée de l'équation (4.10) comme une combinaison linéaire d'un groupement de fonctions de base  $\psi_i$  appartenant à ce sous-espace, tel que :

$$V_d = \sum_i V_i \psi_i(x) \quad (4.11)$$

La forme discrétisée de l'équation (4.10), pour chaque fonction test  $\varphi_j$  devient :

$$\sum_i V_i \left( \int_{\Omega} w \nabla \psi_i \cdot \nabla \varphi_j \, dv \right) + \sum_i \left( \int_{\partial\Omega} (w V_i \nabla \psi_i) \cdot \mathbf{n} \varphi_j \, dS \right) = - \int_{\Omega} s \sum_i (V_i \psi_i) \varphi_j \, dv \quad (4.12)$$

Les coefficients  $V_i$  représentent les inconnues de la fonction d'approximation du potentiel  $V(x)$ . En considérant un nombre  $j$  de fonctions tests  $\varphi_j$  allant de 1 à  $n$ , l'équation (4.12) revient à un système d'équations, de même dimension que l'espace des fonctions de dimensions finies, correspondant à  $n$  équations à  $n$  inconnues  $V_i$ . Ce système d'équations est ensuite discrétisé et les conditions aux limites données par l'équation (4.8) y sont appliquées. On obtient un système d'équations à résoudre de la forme :

$$[\mathbf{A}]_{n \times n} \{\mathbf{V}_d\}_n = \{\mathbf{b}\}_n \quad (4.13)$$

pour lequel,  $\mathbf{V}_d$  est le vecteur des inconnues  $\mathbf{V}_d = \{V_1, V_2, \dots, V_{n-1}, V_n\}$  ;

$\mathbf{A}$  est la matrice du système, de dimensions  $(n \times n)$ , comprenant les coefficients de  $V_i$  pour chaque équation  $j$  ;

$\mathbf{b}$  est un vecteur source de dimension  $n$  ;

Dans le cas d'un terme source non-linéaire ( $w$  non constant), ce qui est par exemple le cas pour notre modèle où les termes sources, exprimés par les équations (1.42) à (1.45), sont fonction de la densité des espèces, donc indirectement du potentiel électrique calculé. Alors, le système

d'équations (4.13) est aussi non-linéaire. Le vecteur  $\mathbf{b}$  équivaut à une fonction des coefficients inconnus  $v_i$ . CM offre la possibilité de choisir le type et la forme des fonctions de discrétisation à appliquer sur les dérivées des formulations faibles. Ils sont généralement de type 'Lagrange', 'Hermite', 'Gauss' etc. De même, l'ordre des schémas peut librement être choisi afin de rendre la formulation faible 'la plus proche' possible de l'EDP à résoudre. Cependant, les méthodes de codage de ces schémas numériques sont difficilement accessibles.

### 4.1.2.3 Discrétisation temporelle

Nous cherchons à présent à discrétiser la partie temporelle de l'équation de continuité (1.34) par la MEF. Comme dans le cas spatial, nous appliquons à cette partie temporelle la forme discrétisée de la formulation faible, suivant la méthode de Galerkin [9], pour chaque fonction test  $\varphi_j$  :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} \sum_i \left( \int_{\Omega} \psi_i \varphi_j dv \right) \quad (4.14)$$

En raison du nombre important d'itérations à faire dans le cas des problèmes à variation temporelle, l'application de la MEF à la partie temporelle s'avèrerait onéreuse en coût de calcul. Il est courant de limiter ces coûts en appliquant des schémas de discrétisation distincts pour le domaine temporel. CM utilise par exemple la 'méthode des lignes' [10] et peut par exemple approcher la dérivée temporelle de l'équation (4.14) par la méthode des différences finies. Dans sa plus simple formulation, cela reviendrait à :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} \approx \frac{n_i^{t+\Delta t} - n_i^t}{\Delta t} \quad (4.15)$$

Les exposants ( $t$ ) renvoient aux coordonnées temporelles et les indices ( $i$ ) aux coordonnées spatiales.

En remplaçant l'équation (4.15) dans l'équation (4.14) on obtient une discrétisation de la formulation faible du terme temporel :

$$\frac{n_i^{t+\Delta t} - n_i^t}{\Delta t} \sum_i \left( \int_{\Omega} \psi_i \varphi_j dv \right) \quad (4.16)$$

La discrétisation totale de la formulation faible de l'équation de continuité (1.34), conformément à la MEF, équivaut alors à :

$$\begin{aligned} & \frac{n_i^{t+\Delta t} - n_i^t}{\Delta t} \sum_i \left( \int_{\Omega} \psi_i \varphi_j dv \right) \\ & + \\ & \sum_i v_i^{t+\Delta t} \left( \int_{\Omega} w \nabla \psi_i \cdot \nabla \varphi_j dv \right) + \sum_i \left( \int_{\partial\Omega} w V_i^{t+\Delta t} \nabla \psi_i \right) \cdot \mathbf{n} \varphi_j dS = \int_{\Omega} s \sum_i (v_i^{t+\Delta t} \psi_i) \varphi_j dv \end{aligned} \quad (4.17)$$

Ce schéma de discrétisation en temps est implicite. La résolution du système non-linéaire au pas de temps  $t + \Delta t$  nécessite de connaître la valeur au pas de temps  $t + \Delta t$ . Le système non-linéaire à résoudre est plus complexe et lourd en temps et mémoire de calcul. Cependant, contrairement aux schémas explicites, qui donnent la solution au pas  $t + \Delta t$  à partir de la solution trouvée au pas  $t$ , les schémas implicites sont réputés inconditionnellement stables et ne nécessitent pas d'utiliser des pas de temps  $\Delta t$  très faibles, comme l'exigeraient les schémas explicites pour assurer la stabilité de la solution [11]. En pratique, CM alterne entre schémas implicites (choix par défaut) et schémas explicites, selon la complexité des problèmes à résoudre. De même, ces algorithmes choisissent par défaut l'ordre des polynômes des schémas numériques utilisés pour les discrétisations spatiales et temporelles, ainsi que la longueur du pas d'espace  $\Delta x$  et celle du pas de temps, pour les problèmes instationnaires. Pour le pas de temps, les principales méthodes de discrétisation proposées sous CM sont :

- *Backwards Differentiation Formula (BDF), méthode par défaut ;*
- *Generalized- $\alpha$  ;*
- *Different Runge-Kutta.*

Etant plus éclairée sur l'utilisation de la MEF pour résoudre les équations de cette étude, nous pouvons plus aisément aborder les étapes d'implémentation du modèle sous CM.

### 4.1.3 Implémentation du modèle sous CM

L'environnement de CM offre plusieurs modules relativement adaptés aux équations de notre modèle d'étude. Ils sont de deux types : les modules dits 'physiques' et les modules 'mathématiques'. Les premiers intègrent déjà les équations des phénomènes physiques que nous cherchons à simuler alors que les seconds sont des bibliothèques répertoriant des formes générales des EDP les plus courantes. Entre autres modules physiques embarquant des équations similaires à celles du transport, équation (1.33); de continuité, équation (1.34); et de Poisson, équation (1.35), figurent le module 'Plasma', le module 'Semi-conducteurs' ou le module 'Transport d'espèces chimiques'. Dans un premier temps, ce dernier a été choisi en raison de son optimisation avancée pour les problèmes de transport, à travers son module '*Transport of diluted species*' (TDS) qui est souvent utilisé pour des applications électrochimiques [12]. Cependant, après quelques mois de développement sous le module TDS, un second modèle, basé uniquement sur les modules mathématiques de CM, a simultanément été développé en partant du module mathématique '*General Form PDE*'. Le développement de cette seconde version du modèle est motivé par le désir de configurer librement les outils numériques proposés sous CM.

#### 4.1.3.1 Utilisation des modules physiques

Dans un premier temps, la géométrie du domaine d'étude est créée sur un segment de dimension 300  $\mu\text{m}$ . Les informations sur la nature du matériau sont ensuite renseignées en indiquant toutes les constantes physiques relatives au polyéthylène et celles nécessaires au calcul. C'est particulièrement le cas de la permittivité et de la densité volumique du polyéthylène. Cinq modules sont ensuite chargés depuis la bibliothèque des '*Physics*' de CM : (i) le module '*Electrostatics*' (ES), utilisé pour le calcul de l'équation de Poisson (1.35) et (ii) quatre modules TDS pour calculer l'équation de transport et l'équation de continuité pour chaque type de porteur.

- Module '*Electrostatics*' (ES)

Les équations résolues par ce module se présentent ainsi sous CM :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon_r E) = \rho_v \\ E = -\nabla V \end{array} \right. \quad (4.18)$$

$\rho_v$  : la densité nette de charge d'espace ;

Les conditions aux limites appliquées sont : une masse en  $\partial\Omega_g$  et un potentiel électrique en  $\partial\Omega_d$ , en tout temps. En conséquence, un flux nul s'applique automatiquement aux limites. CM applique par défaut une discrétisation quadratique pour le calcul du potentiel, nous avons maintenu ce réglage puisque l'équation de Poisson correspond à une dérivée seconde dans l'espace. Les autres paramètres par défaut de ce module sont inchangés.

- Modules '*Transport diluted species*' (TDS)

Ce module résout le transport pour chaque espèce  $i$  par une équation de forme conservative :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + \mathbf{u} c_i) = R_i \quad (4.19)$$

$c_i$  : la concentration de l'espèce  $i$ , qui équivaut à la densité de chaque porteur dans notre cas ;

$D_i$  le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  ;

$\mathbf{u}$  : le champ de vitesse des porteurs mobiles :

$$\mathbf{u} = -\mu_i \nabla V \quad (4.20)$$

$\mu_i$  la mobilité de l'espèce  $i$ .

$R_i$  terme de réaction (ou terme source) de l'espèce  $i$ .

Les espèces mobiles (électrons mobiles et trous mobiles) bénéficient d'une configuration identique. Seule la convection est considérée comme mécanisme de transport. La contribution de la diffusion dans la stabilisation du calcul des densités sera abordée plus loin. Deux sources de flux sont ajoutées aux frontières du domaine : un flux d'injection Schottky et un flux d'extraction. Un flux d'injection des électrons/extraction des trous en  $\partial\Omega_g$  selon l'équation (1.36) et (1.38), respectivement ; et un flux d'injection des trous/extraction des électrons en  $\partial\Omega_d$  selon l'équation (1.37) et (1.39), respectivement. Les termes sources de chaque espèce mobiles -équations (1.42) et (1.44) - sont insérés dans le terme de réaction.

Les espèces piégées (électrons piégés et trous piégés) sont quant à elles prises en compte uniquement à travers le terme de réaction, correspondant à leurs termes sources respectifs, selon les équations (1.43) et (1.45). Ayant chacune des mobilités nulles, elles ne participent pas au transport, donc aucun terme convectif ne leur est appliqué et par conséquent un flux nul est maintenu aux frontières du domaine pour chacune d'elles.

- Diffusion et méthode de stabilisation sous CM

Les phénomènes de transport que nous cherchons à décrire se rapportent généralement à des problèmes de convection-diffusion représentés par l'équation (4.19). Des études mathématiques et en mécanique des fluides ont suffisamment démontré que des instabilités numériques (oscillations)

apparaissent dans leurs solutions pour des nombres de Péclet ( $P_e$ ) supérieurs à 1 [13, 14], conduisant à des solutions instables voire erronées à temps long. Le nombre de Péclet est donné par :

$$P_e = \frac{\|\mathbf{u}\| h_i}{2 D_i} > 1 \quad (4.21)$$

Le nombre de  $P_e$  sera influencé aussi bien par la résolution du maillage que par l'importance de la convection par rapport à la diffusion. Il est aussi courant d'observer ces oscillations lorsqu'en plus d'un  $P_e > 1$ , (i) une ou plusieurs conditions initiales ne sont pas résolues dans une partie du maillage, (ii) lorsque des conditions aux limites de type Dirichlet conduisent à une solution avec un fort (raide) gradient aux frontières du domaine ou (iii) pour un faible terme de diffusion initiale. Nous nous trouvons dans ces trois cas de figure. Plusieurs approches sont alors activées pour ramener  $P_e < 1$ . CM utilise des méthodes de stabilisation permettant d'une part de rajouter une diffusion artificielle par la technique dite de 'stabilisation inconsistante' et, d'autre part, d'ajouter des limiteurs de flux visant à lisser les oscillations, c'est la technique de 'stabilisation consistante'. Cette dernière est incluse par défaut dans les modules de transport de CM.

La stabilisation inconsistante ajoute un terme de diffusion artificielle  $D_{art}$  à la diffusion physique  $D_i$  tel que :

$$D_{art} = \delta h_i \|\mathbf{u}\| \quad (4.22)$$

$\delta \in [0, 1]$ , étant le paramètre d'ajustement de l'amplitude de la diffusion artificielle.

Le nouveau nombre de Péclet correspondant à cet ajout de diffusion artificielle est alors donné par :

$$P_e = \frac{\|\mathbf{u}\| h_i}{2(D_i + D_{art})} = \frac{\|\mathbf{u}\| h_i}{2D_i + 2\delta h_i \|\mathbf{u}\|} \quad (4.23)$$

Pour conserver  $P_e < 1$ , il est nécessaire que  $\delta \leq 0.5$ . Par défaut, CM propose par défaut une valeur de  $\delta = 0.25$ .

Contrairement à la méthode de stabilisation inconsistante, la stabilisation consistante utilisée par CM rajoute moins de diffusion dans les régions raffinées du maillage. Elle ajoute une légère diffusion dans les régions continues de la solution ('*Streamline diffusion*'). Cette méthode est aussi connue comme méthode '*upwinding*'. Cependant, un accroissement de fort gradient peut toujours engendrer des perturbations dans la solution. Pour cette raison, un second type de stabilisation consistante appelée '*Crosswind stabilization*' est utilisé pour ajouter une diffusion dans les zones de forts gradients.

Pour notre cas d'étude, en prévision de forts gradients imposés aux conditions aux limites (par exemple sur la tension électrique appliquée) et en raison des conditions initiales non-nulles pour chaque espèce à  $t = 0$  (cas de la polarisation en post-irradiation), les formes de stabilisation consistante ont été utilisées dans la résolution par modules physiques. De même, une discrétisation linéaire, pour chaque espèce calculée, prend en compte le calcul et le lissage de flux aux limites du domaine.

### 4.1.3.2 Modélisation par modules mathématiques

La version mathématique du modèle repose sur le module ‘*General Form PDE*’ (g). La plupart des caractéristiques de simulation étant communes avec les modules physiques présentés plus haut, nous nous limiterons ici à leurs différences.

- Equations types

La première différence est la formulation des équations sous le module (g). Les équations résolues par le module prennent la forme générale d’une EDP du second ordre :

$$e_a \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u_i}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_i = f_i \quad (4.24)$$

Avec,  $u_i$  : la variable spatio-temporelle de l’espèce  $i$ , la densité de chaque espèce dans notre cas ;

$e_a$  et  $d_a$  : les coefficients de masse ;

$\Gamma_i$  : le terme de flux de chaque espèce  $i$  ;

$f_i$  : les termes source de chaque espèce  $i$ .

$e_a$  étant nul dans notre cas, et  $d_a = 1$ , l’équation (4.24) revient à :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_i = f_i \quad (4.25)$$

qui est de même forme que notre équation de continuité de départ (1.34) et celle de la formulation du modèle ‘physique’ (4.19), avec :

$$\Gamma_i = j_i \quad (4.26)$$

$j_i$  étant le flux de courant, donné par l’équation (1.33), de l’espèce  $i$  ;

Cinq modules (g) sont chargés de la librairie des modules de CM. Le premier calcule l’équation de Poisson (1.35) en éliminant le terme temporel de l’équation (4.25) et les quatre autres ont été configurés pour calculer l’équation de continuité et de transport de chaque espèce. La discrétisation linéaire proposée par défaut est appliquée pour la résolution des densités et une discrétisation quadratique pour la résolution du potentiel par l’équation de Poisson. Pour les deux cas, la forme de la fonction de discrétisation est de type ‘Lagrange’ avec lissage et calcul de flux aux limites du domaine. Des conditions aux limites de type ‘Dirichlet’ sont appliquées aux frontières du domaine. En configuration de polarisation, une contrainte de potentiel nul est appliquée à la frontière  $\partial\Omega_g$  et un potentiel de +12 kV en  $\partial\Omega_a$ , à  $t = 0$  ; elle est maintenue durant la durée de la polarisation. Pour les autres cas d’étude (configuration ‘circuit-ouvert’ et court-circuit par exemple), un flux nul est maintenu aux frontières du domaine.

- Diffusion et méthode de stabilisation sous CM – module mathématique

Le module (g) n’embarquant pas par défaut les stabilisations consistantes (‘*Streamline diffusion*’ et ‘*Crosswind stabilization*’), une stabilisation de type inconsistante a été utilisée à travers l’ajout d’une diffusion artificielle suivant l’équation (4.22). Le coefficient de diffusion a été limité à  $\delta = 0,25$ .

## 4.1.4 Solveurs

### 4.1.4.1 Choix des solveurs et gestion des pas de temps

Notre modèle temporel a été calculé à partir du solveur '*Time dependent*', qui est automatiquement activé pour tous les modèles ayant une dépendance en temps. Cinq variables sont configurées : une pour le calcul du potentiel électrique et quatre pour le calcul des densités de charge des électrons mobiles, électrons piégés, trous mobiles et trous piégés. Le schéma numérique de discrétisation en temps utilisé est de type implicite (BDF). Le solveur non-linéaire met à jour automatiquement chaque variable à chaque nouveau pas de temps. L'erreur est automatiquement évaluée à chaque nouveau pas de temps et contrôlée par les coefficients de tolérance absolue et relative [15]. A l'initialisation du calcul, chacune des variables est d'abord 'échelée', autrement dit, ramenée le plus proche possible de l'unité pour faciliter le calcul des matrices Jacobiennes et avoir une tolérance qui puisse facilement s'appliquer à toutes les variables du problème [16, 17]. En cas d'utilisation d'un schéma numérique explicite (résolution dans l'espace par exemple), les algorithmes de CM vérifient automatiquement que la solution calculée converge et reste stable à chaque nouveau pas de temps, en respect des critères de Courant-Friedrich-Levy (CFL). Pour cela, le pas de temps appliqué est régulièrement réévalué pour que la plus grande distance de déplacement d'une charge au sein d'un élément fini, pendant une durée  $\Delta t$ , soit inférieure à la taille de l'élément de calcul considéré, soit :

$$\Delta t < \frac{\Delta x}{\omega} \quad (4.27)$$

$\omega$  étant la vitesse de dérive.

Il est, de plus, important que ce pas de temps soit inférieur à la durée nécessaire à la réalisation du plus rapide phénomène physique calculé (convection, diffusion, piégeage, dépiégeage, recombinaison). La résolution des systèmes matriciels produit par chaque variable est prise en charge par un solveur parallèle suivant la méthode de conditionnement et de factorisation MUMPS [18]. D'autres méthodes sont disponibles sous CM mais n'ont pas été utilisées dans le cadre de ce travail.

- Résolution couplée et ségrégée

Deux approches de résolution sont utilisées pour calculer chaque variable à chaque pas de temps, une approche 'pleinement couplée' et une approche 'ségréguée'. Dans le premier cas, CM conditionne toutes les matrices et calcule simultanément toutes les variables à chaque pas de temps. Pour ce faire, le solveur pré-ordonne les variables pour faciliter la permutation des colonnes et minimiser le remplissage des matrices. Dans le second cas, chacune des variables est résolue indépendamment et un assemblage des solutions est réalisé après chaque pas de temps. La méthode 'pleinement couplée' nécessite plus de mémoire pour le calcul et peut être plus lente à converger, mais est plus robuste pour des problèmes multiphysiques dont les variables sont fortement couplées. A l'inverse, la méthode ségréguée nécessite moins de mémoire puisqu'elle réalise une itération continue de chaque variable du modèle jusqu'à la convergence de la solution.

### 4.1.4.2 Organigramme du calcul

Les étapes du calcul des équations du modèle sont exposées en Figure 4.4. Dans un premier temps, tous les paramètres et variables du modèle sont initialisés. La densité de charge est ensuite calculée à partir de la tension électrique appliquée. Dans le cas en post-irradiation, la densité nette n'est pas nulle à l'instant initial. Connaissant cette densité nette de charge, le champ électrique est ensuite calculé par l'équation de Poisson. Ayant fait les hypothèses d'une mobilité fonction du champ électrique et des coefficients de recombinaison fonctions de la mobilité, le

champ électrique calculé à l'étape précédente est utilisé pour évaluer ces deux variables. Ensuite le solveur BDF de CM calcule le pas de temps optimal pour la résolution des équations de continuité et de transport pour chacun des types de charge. Le calcul global est ensuite itéré au pas de temps suivant jusqu'à la fin de la simulation.

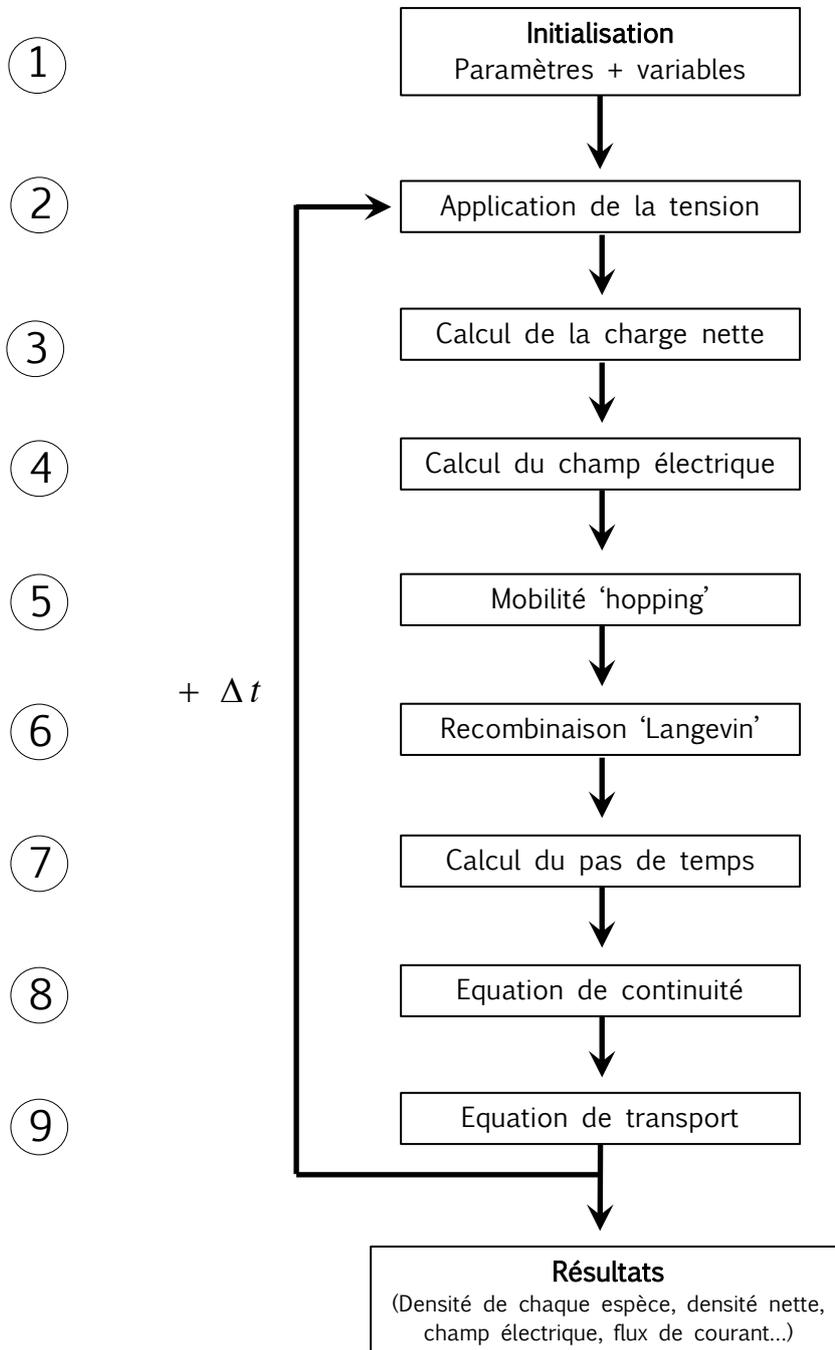


Figure 4.4 : Organigramme du modèle.

### 4.1.5 Post-traitement et résultats

L'un des défis de la simulation étant de pouvoir reproduire les comportements physiques mesurables, les résultats expérimentaux de mesure de charges d'espace et de courant présentés dans le chapitre 3 seront comparés à ceux obtenus par simulation.

#### 4.1.5.1 Ajout des charges d'influence

Contrairement aux profils issus des mesures, les résultats de simulation des densités de charges d'espace n'intègrent pas les charges induites aux électrodes, dues d'une part aux charges capacitives en présence du potentiel électrique appliqué, et d'autre part aux charges images induites par la présence des charges au sein du diélectrique. Pour faciliter la comparaison visuelle des résultats de simulation aux profils des densités de charges expérimentaux, ces charges induites sont rajoutées aux interfaces du diélectrique.

D'abord les charges capacitives  $\sigma_c$  :

$$\sigma_c = \pm \varepsilon \cdot \frac{V}{d} \quad (4.28)$$

Puis les charges images  $\sigma_i$  à chaque électrode :

$$\begin{aligned} \sigma_i(d) &= -\frac{1}{d} \sum \rho(x) \cdot x \cdot \Delta x \\ \sigma_i(0) &= -\frac{1}{d} \sum \rho(x) \cdot (d - x) \cdot \Delta x \end{aligned} \quad (4.29)$$

Théoriquement, ces charges induites sont représentées par des fonctions de Dirac comme illustré à la Figure 4.5a. Cependant, en raison de la résolution spatiale limitée des mesures PEA, les résultats expérimentaux ne montrent pas de Dirac aux interfaces du diélectrique mais plutôt un étalement des charges en forme de gaussienne. Il en est de même des charges détectées en volume. Pour cette raison, une loi de convolution est appliquée aux densités de charges simulées, telle que :

$$p(\omega) = TF \left( \rho(x) * \delta_f(x) \right) \quad (4.30)$$

$TF$  étant l'opération de Transformée de Fourier et  $\delta_f(t)$  le filtre transformant la fonction Dirac en une fonction gaussienne. Le profil de densité nette de charges est finalement obtenu en opérant une transformée de Fourier inverse :

$$\rho(x) = TF^{-1} [p(\omega)] \quad (4.31)$$

La Figure 4.5b montre une distribution de charge obtenue après opération d'ajout de charges induites dans un diélectrique non-chargé. Dans ce cas, en absence de charge dans le volume, seules les charges capacitives sont représentées.

L'inconvénient majeur de l'application du filtre gaussien sur les profils de charges d'espace simulés est qu'il masque une partie des charges aux extrémités du diélectrique. Suivant l'étalement du filtre, ce phénomène peut plus ou moins impacter la distribution des densités nettes de charges. Cependant, ce phénomène étant aussi opérant en conditions expérimentales (dans la réponse du capteur et dans le traitement du signal effectué), cet ajout permet une comparaison plus directe entre les profils expérimentaux et simulés de charge d'espace. Pour les besoins de cette comparaison, les charges induites seront toujours rajoutées aux profils de charges d'espace simulés.

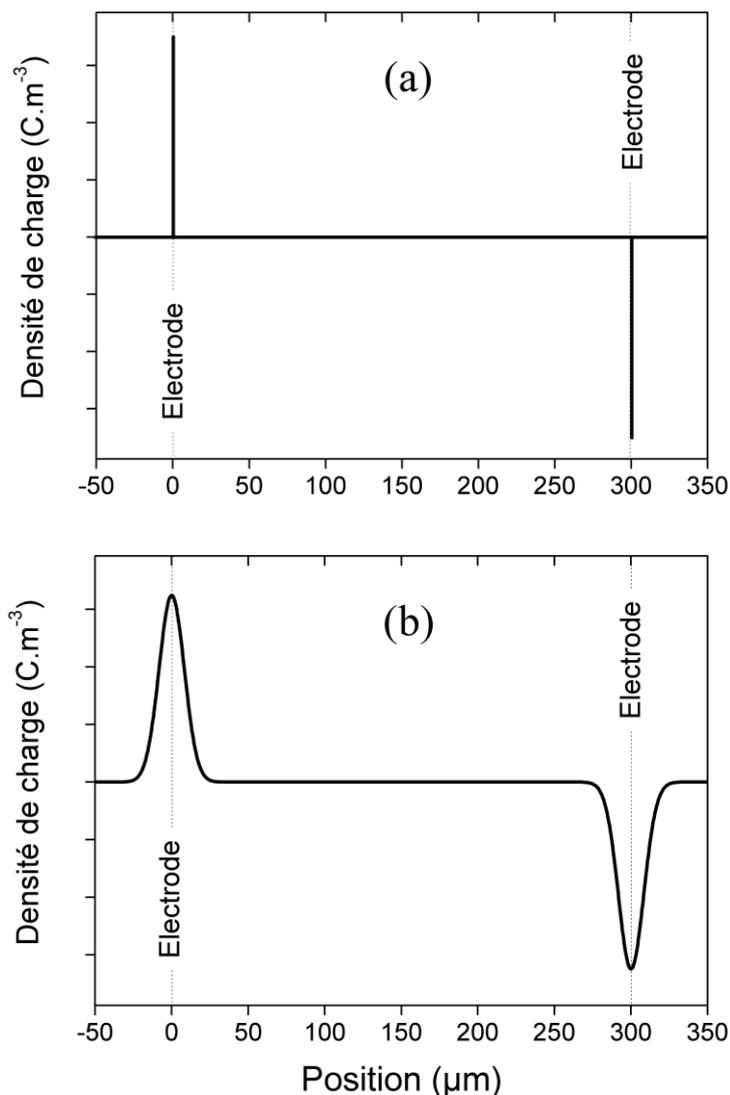


Figure 4.5 : Densité de charges induites aux électrodes après simulation (cas des charges capacitatives). (a) Sans application du filtre gaussien, (b) avec application du filtre gaussien.

#### 4.1.5.2 Calcul du courant externe (courant de conduction)

La comparaison avec les mesures de courant se fait uniquement en considérant la contribution du courant de conduction. Ce dernier est obtenu en intégrant le flux de courant externe calculé pour chaque espèce mobile, sur l'ensemble du domaine, soit :

$$\frac{1}{d} \int_{\Omega} (j_{h\mu} - j_{e\mu}) dx = - \frac{1}{d} \int_{\Omega} (n_{h\mu} \cdot \mu_h - n_{e\mu} \cdot \mu_e) \cdot \nabla V dx \quad (4.32)$$

Il est à présent possible d'évaluer notre modèle. A cette fin, le choix du jeu des paramètres à utiliser est déterminant dans la capacité du modèle à reproduire les mesures expérimentales.

#### 4.1.5.3 Résultats à paramètres constants

Les paramètres de la littérature basés sur la modélisation du transport dans le polyéthylène ont été dans un premier temps utilisés pour tester la validité du modèle. Nous considérons d'abord le cas particulier d'un transport gouverné par une mobilité effective constante et des coefficients de recombinaison constants [1]. Pour tenir compte d'une plus importante injection des trous à une électrode en semi-conducteur par rapport à une injection d'électrons depuis une cathode en métal [19], la hauteur de la barrière d'injection des électrons à la cathode a été portée à 1,22 [eV] [20]. Tous les autres paramètres sont tirés de [1]. Le Tableau 4.1 résume le premier jeu des paramètres de simulation utilisés.

Paramètres	Valeurs
<b>Permittivité relative</b>	
$\epsilon_r$	2.3
<b>Mobilité [m<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>]</b>	
• Electrons : $\mu_e$	1.10 <sup>-14</sup>
• Trous : $\mu_h$	2.10 <sup>-13</sup>
<b>Coefficient de piégeage [s<sup>-1</sup>]</b>	
• Electrons : $B_e$	0.1
• Trous : $B_h$	0.2
<b>Barrière de dépiégeage [eV]</b>	
• Electrons : $\phi_{tre}$	0.96
• Trous : $\phi_{trh}$	0.99
<b>Barrière d'injection Schottky [eV]</b>	
• Electrons à la cathode : $\phi_{ei}$	1.22
• Trous à l'anode : $\phi_{hi}$	1.16
<b>Densité des pièges profonds [C.m<sup>-3</sup>]</b>	
• Electrons : $N_{0,et}$	100
• Trous : $N_{0,ht}$	100
<b>Coefficients de recombinaison [C.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>]</b>	
• Trous piégés/électrons piégés : $S_0$	4.10 <sup>-3</sup>
• Trous piégés/électrons mobiles : $S_1$	4.10 <sup>-3</sup>
• Trous mobiles /électrons piégés : $S_2$	4.10 <sup>-3</sup>
• Trous mobiles/Electrons mobiles : $S_3$	0

Tableau 4.1 : Premier jeu de paramètres du modèle, cas avec mobilité et recombinaison constantes [1].

Après une prise en main effective et une maîtrise des outils de simulation embarqués par les solveurs de CM, des résultats de simulation ont pu être obtenus et confrontés aux profils de charges d'espace mesurés, pour un PEbd vierge de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur polarisé pendant 1 heure sous un champ électrique de - 40 kV/mm et pour les paramètres initiaux du Tableau 4.1. Les cartographies des profils de charges d'espace calculés avec les deux types de modules (physique et mathématique) sont comparées à l'expérience en Figure 4.6.

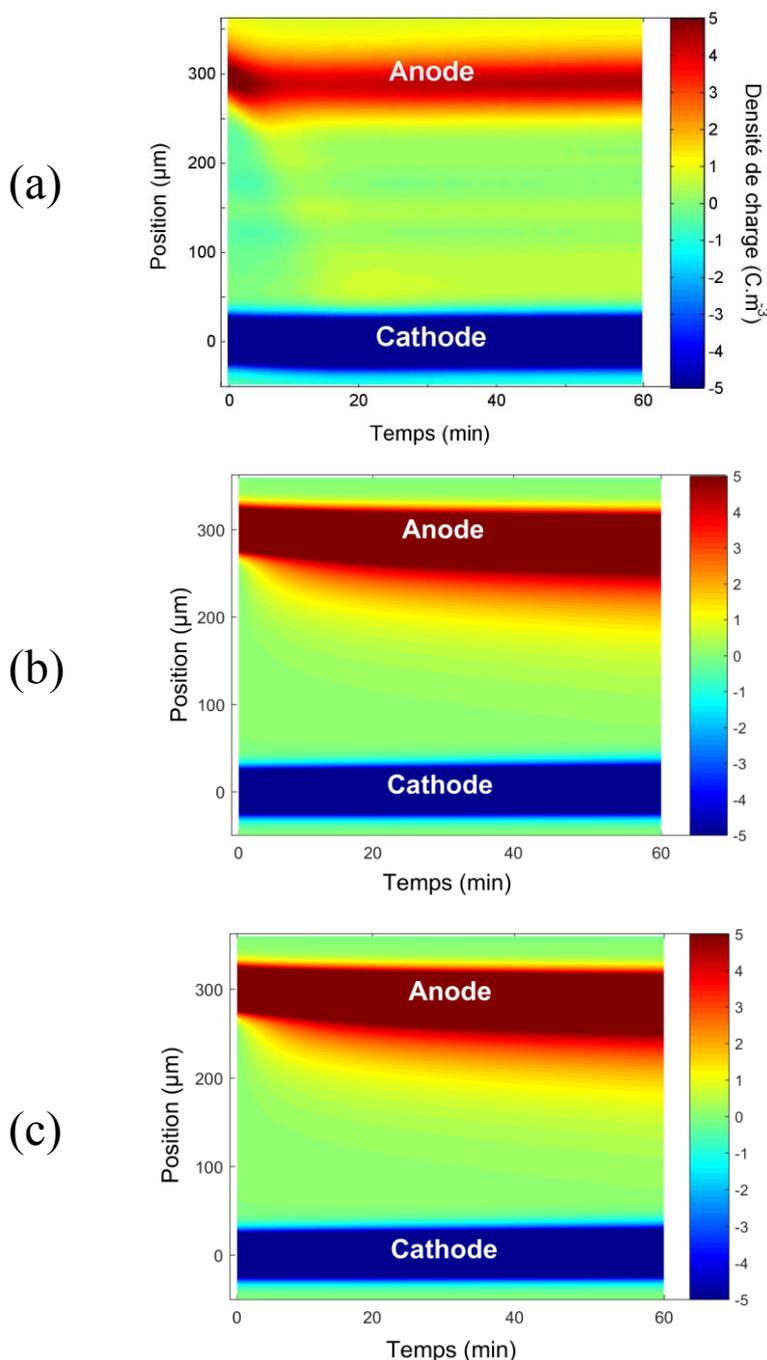


Figure 4.6 : cartographie des densités de charges d'espace pour un PEbd de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur polarisé sous champ électrique continu de - 40 kV/mm pendant 1 heure. (a) Mesures expérimentales, (b) simulation par modules physiques de CM (TDS) et (c) simulation par modules mathématiques de CM. Paramètres de simulation du Tableau 4.1

Par rapport à la cartographie des densités de charges expérimentales, les cartographies des simulations avec des paramètres constants montrent une injection plus importante des charges positives à l'anode, qui tendent à s'accroître dans le volume avec le temps. Leur temps de dérive est aussi plus long dans les deux résultats de simulation, comparé à la mesure. Le comportement des charges simulées à la cathode est nettement plus proche de la mesure. Comme observé expérimentalement, le modèle confirme une dominance des charges positives dans le volume du PEbd soumis à un champ électrique continu. L'injection reste le mécanisme principal dans cette configuration et la simulation le confirme, en absence des charges initiales dans le volume du matériau. Les simulations par les modules physiques (TDS) et mathématiques (g) de CM, conduisent aux mêmes résultats, à condition de correctement configurer les solveurs des deux types de modules et d'appliquer les mêmes critères de stabilisation de flux. La Figure 4.7 montre les densités de courant de conduction associées aux simulations de ces densités de charges d'espace.

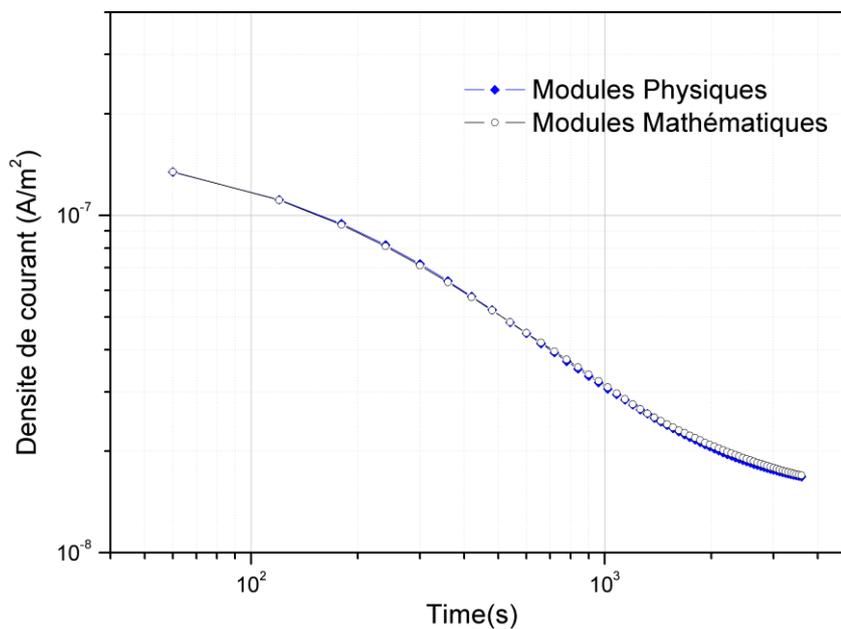


Figure 4.7 : Densité de courant en fonction du temps, simulé pour un PEbd de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur polarisé sous champ électrique continu de - 40 kV/mm pendant 1 heure. Paramètres du Tableau 4.1.

Le flux de courant calculé est le même pour les deux types de modules, ce qui est cohérent avec les simulations de charges d'espace. Globalement, le modèle semble reproduire le comportement expérimental observé sous polarisation. Le développement du modèle et sa résolution ayant conduit aux mêmes résultats avec les deux types de modules, les résultats présentés dans la suite de ce chapitre se limiteront, sauf indication contraire, aux modules mathématiques.

Pour pouvoir confronter le modèle aux résultats expérimentaux, les simulations doivent prendre en compte toutes les hypothèses physiques que nous formulons au départ. Pour ce faire, les paramètres du modèle doivent être actualisés pour prendre à présent en compte le cas d'un PEbd initialement chargé par faisceau d'électrons ainsi qu'un transport de charge gouverné par une mobilité fonction du champ électrique et des coefficients de recombinaison fonctions de la mobilité. Pour orienter ce choix, analysons la sensibilité du modèle aux paramètres réglant ces deux principales variables du modèle.

## 4.2 Analyse de la sensibilité des paramètres du modèle

### 4.2.1 Sensibilité des paramètres d'irradiation

La prise en compte de l'irradiation dans notre modèle s'est faite en ajoutant la dérivée de la densité de courant dans le terme source des électrons mobiles et le terme associé à la génération des paires électrons/trous (lié à la dose déposée) dans les termes sources des électrons et trous mobiles, conformément aux équations (1.42) et (1.44). Les données de distribution spatiale de la dose déposée et d'électrons déposés par le faisceau d'électrons dans nos conditions expérimentales sont donc nécessaires. Pour rappel, dans la suite de cette section, la position  $0 \mu\text{m}$  correspond à la face non-irradiée (NIR) reliée à la masse et la position  $300 \mu\text{m}$  à la surface irradiée du matériau (IR) maintenue en potentiel flottant.

#### 4.2.1.1 Dose et densité d'électrons déposés

La dose déposée a été calculée à partir du code MCNP (Monte Carlo N-Particle), dédié au transport de particules (neutrons, photons, électrons) [2], pour un PEbd de  $300 \mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié par un faisceau d'électrons de  $80 \text{ keV}$  avec un flux de courant de  $1 \text{ nA.cm}^{-2}$ . Le calcul donne le profil de dose  $D(x)$  des électrons incidents et la densité de courant  $J_0(x)$  qui y est associée, en fonction de l'épaisseur du diélectrique. Ces données sont utilisées pour calculer le terme de génération des paires électrons/trous, ainsi que pour le calcul de la densité d'électrons primaires déposés. Les profils normalisés de dose, de densités de charges et de courant, en fonction de la position du diélectrique, sont représentés dans la Figure 4.8. La densité de charges déposée couvre une zone irradiée qui s'étend sur  $120 \mu\text{m}$ , depuis la face irradiée, avec un pic de charge à  $75 \mu\text{m}$  de la face irradiée.

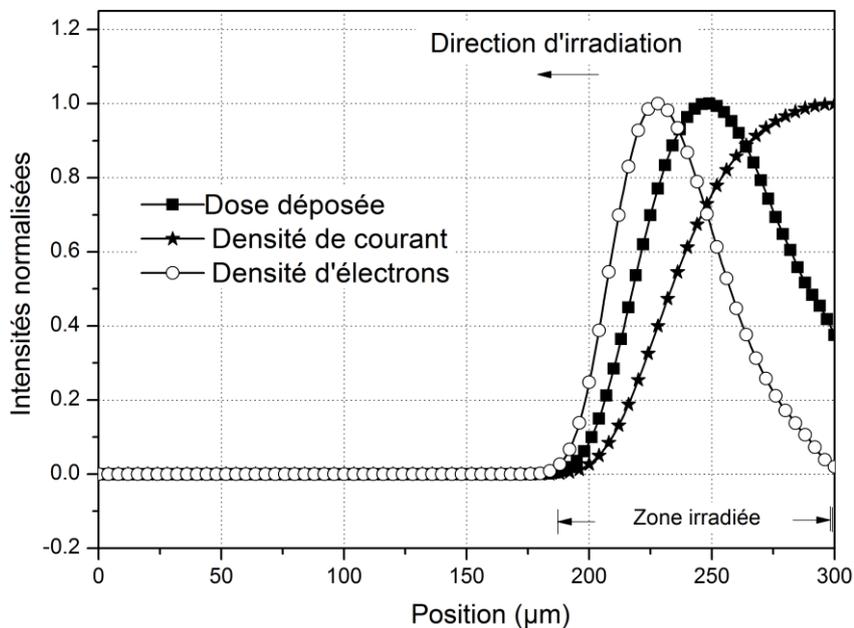


Figure 4.8 : Dose, densité de courant et densité d'électrons primaires normalisées, en fonction de la position dans le diélectrique. Données calculées à partir du code MCNP [2], pour un LDPE de  $300 \mu\text{m}$  irradié par un faisceau d'électrons de  $80 \text{ keV}$  et un flux de  $1 \text{ nA.cm}^{-2}$ .

#### 4.2.1.2 Influence du coefficient de génération de paires électrons/trous

Pour mieux étudier la contribution des phénomènes de transport pendant la génération par irradiation, le modèle a été simulé en annulant d'abord la contribution de l'injection de charges aux électrodes (hauteurs des barrières d'injection infinies) et en considérant un coefficient de génération de paires électrons/trous nul, puis variable. Les paramètres, considérés comme symétriques pour simplifier l'analyse de la sensibilité du modèle, sont donnés dans le Tableau 4.2. En se basant sur la dose normalisée, présentée en Figure 4.8, le terme de génération des paires électrons/trous défini aux équations 1.42 et 1.45 se rapporte dans cette section au coefficient de génération des paires  $G_0$  [ $C.m^{-3}.s^{-1}$ ].

Paramètres	Valeurs
<b>Permittivité relative</b>	
$\epsilon_r$	2.3
<b>Mobilité initiale</b> [ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ]	
• Electrons : $\mu_e$	Fonction du champ électrique
• Trous : $\mu_h$	Fonction du champ électrique
<b>Coefficient de piégeage</b> [ $s^{-1}$ ]	
• Electrons : $B_e$	0.1
• Trous : $B_h$	0.1
<b>Barrière de dépiégeage</b> [eV]	
• Electrons : $\phi_{tre}$	0.99
• Trous : $\phi_{trh}$	0.99
<b>Barrière d'injection Schottky</b> [eV]	
• Electrons à la cathode : $\phi_{ei}$	$\infty$
• Trous à l'anode : $\phi_{hi}$	$\infty$
<b>Densité des pièges profonds</b> [ $C.m^{-3}$ ]	
• Electrons : $N_{0,et}$	100
• Trous : $N_{0,ht}$	100
<b>Coefficients de recombinaison</b> [ $C.m^{-3}.s^{-1}$ ]	Fonction de la mobilité
<b>Barrière de Hopping</b> [eV]	
• Pour les électrons : $\phi_{a,e}$	0.6
• Pour les trous : $\phi_{a,h}$	0.6
<b>Coefficient de génération des paires électrons/trous</b> $G_0$ [ $C.m^{-3}.s^{-1}$ ]	Variable

Tableau 4.2 : Paramètres symétriques choisis en vue d'analyser l'impact de la génération de paires électrons/trous via la valeur du paramètre  $G_0$  sur les résultats du modèle.

- $G_0 = 0$

La Figure 4.9 montre l'évolution de la densité de charge des électrons, simulée en fonction de la position du diélectrique pendant 10 min d'irradiation continue. Sans contribution de l'injection aux mécanismes de génération ( $G_0 = 0$ , barrières d'injection infinies), la densité des charges croît avec la durée d'irradiation mais reste centrée autour de 70-75  $\mu\text{m}$  de la surface irradiée, après 10 minutes d'irradiation. L'amplitude du champ électrique croît aussi avec la densité des charges déposées et favorise un transport de celles-ci avec le temps vers la masse (électrode de gauche).

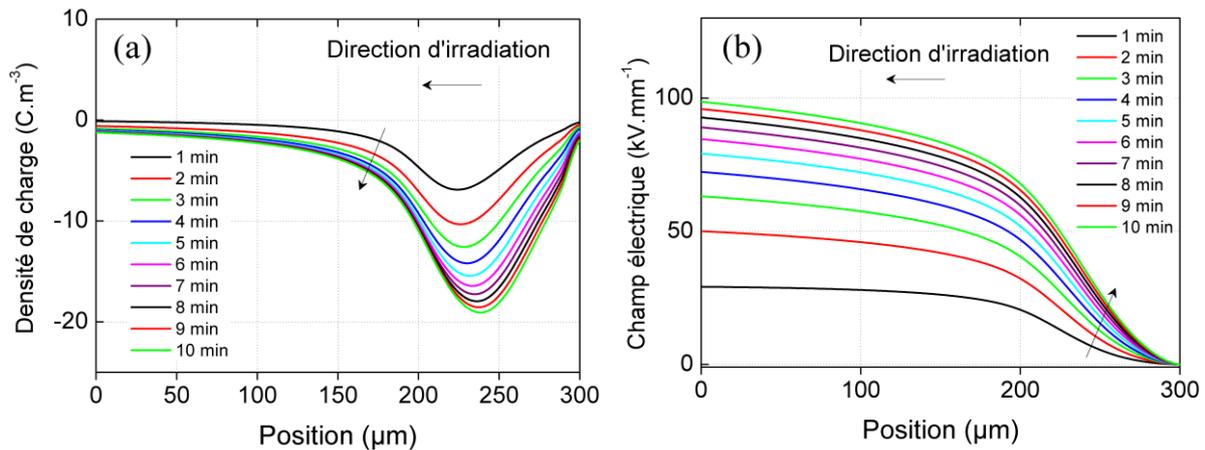


Figure 4.9 : (a) Densité nette de charges et (b) champ électrique simulés, en fonction de la position au sein du diélectrique. Simulations réalisées pour un LDPE de 300  $\mu\text{m}$  irradié pendant 10 minutes en continu par un faisceau d'électrons de 80 keV et 1  $\text{nA}/\text{cm}^2$  pour  $G_0 = 0$   $\text{C}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ . Irradiation en configuration 'sans-contact'. Paramètres symétriques du Tableau 4.2.

- $G_0 \neq 0$

Le coefficient  $G_0$  est difficilement mesurable expérimentalement. L'estimation de sa valeur est généralement faite théoriquement à partir des paramètres physiques de l'irradiation [21], en considérant le taux d'énergie déposée par unité de surface  $W_s$  :

$$G_0 = \frac{q \cdot W_s}{N \cdot E_0 \cdot r} \quad (4.33)$$

Avec :

- $q$ , charge élémentaire ;
- $N$ , l'aire de la courbe de dose normalisée ;
- $E_0 = 30$  eV, l'énergie moyenne de création de paires électrons/trous [21] ;
- $r = 120$   $\mu\text{m}$ , la limite de la zone irradiée Rcsda ;

Dans nos conditions d'irradiation (80 keV et 1  $\text{nA}/\text{cm}^2$ ), le calcul du coefficient de génération des paires donnerait :  $G_0 = 983$   $\text{C}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cependant, cette valeur n'est qu'une estimation théorique. Une analyse de la sensibilité de ce paramètre important a donc été réalisée en vue de

déterminer, en accord avec les résultats expérimentaux, la valeur la plus appropriée dans nos conditions d'irradiation. Ainsi, la simulation précédente est reproduite à partir des mêmes paramètres du Tableau 4.2. Les profils de densité de charges simulés pour différentes valeurs du coefficient de génération des paires électrons/trous, en début (2 min) et en fin (10 min) d'irradiation, sont présentés dans les Figure 4.10a et Figure 4.10b, respectivement.

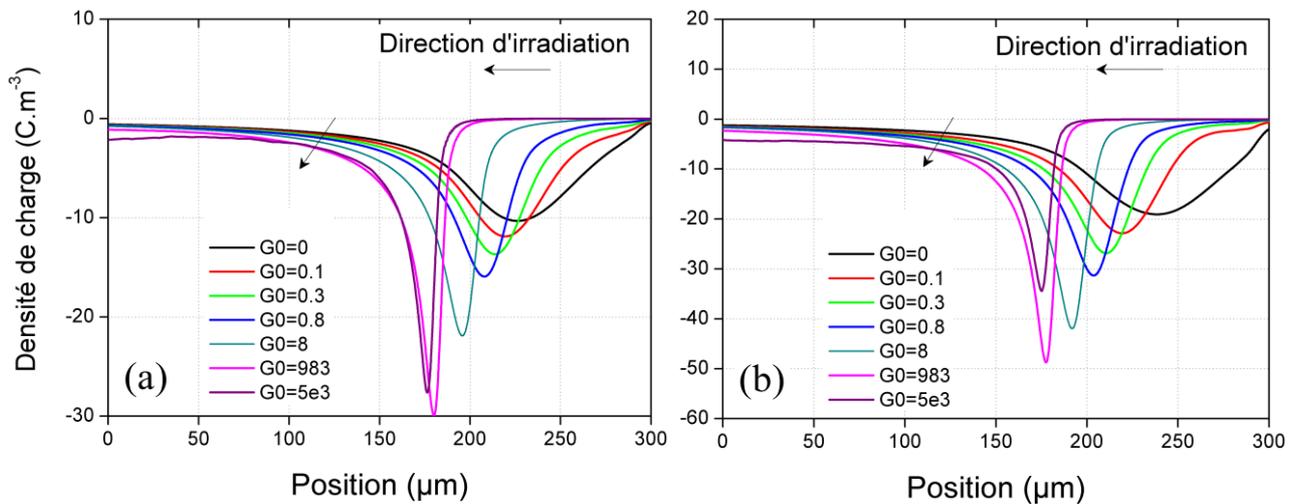


Figure 4.10 : Densité nette de charge simulée, en fonction de la position au sein du diélectrique, pour différentes valeurs du coefficient de génération de paires électrons/trous  $G_0$ . Conditions de simulation identiques par rapport à la Figure 4.9. Paramètres symétriques du Tableau 4.2. (a) Après 2 minutes d'irradiation, (b) après 10 minutes d'irradiation.

On observe à présent un déplacement du pic de densité nette des charges en direction de la masse. L'amplitude du pic des charges croît régulièrement avec l'augmentation du coefficient  $G_0$  mais amorce une diminution à très haut coefficient  $G_0$ . C'est davantage le cas après 10 minutes d'irradiation (Figure 4.10b). De même, la densité des charges déposées est plus importante après 10 minutes d'irradiation qu'après 2 minutes, pour les mêmes coefficients de génération des paires. Cependant, on observe une diminution de l'étalement des charges dans la zone irradiée au fur et à mesure que le coefficient  $G_0$  augmente. Même si des charges positives sont créées, la densité nette de charges reste négative quel que soit le temps d'irradiation et quelle que soit la valeur du coefficient  $G_0$ .

L'évolution de la densité des charges générées pour différents coefficients de génération des paires électrons/trous a été suivie en fonction du temps d'irradiation en intégrant l'aire sous la courbe pour chaque temps d'irradiation et pour chaque valeur du coefficient  $G_0$ . Le résultat est montré en Figure 4.11. Nous y remarquons une augmentation de l'intégrale de la densité nette de charges avec la durée d'irradiation. Cependant, cette aire diminue avec l'augmentation du coefficient de génération, et cette diminution est importante entre  $G_0 = 0$  et  $0,1 \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$  ainsi qu'au-delà de  $983 \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ .

Manifestement, le coefficient de génération des paires électrons/trous joue un rôle central dans la forme, la position maximale et la valeur maximale du pic de charges négatives au sein du diélectrique sous irradiation. D'autres paramètres semblent aussi influencer la densité de charges déposées, (durée d'irradiation notamment, mobilité des charges). Cependant, en considérant la valeur théorique de  $G_0 = 983 \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ , le pic d'implantation des charges au sein du matériau est localisé, dans nos conditions de simulation, à  $120 \mu\text{m}$  de la surface irradiée, ce qui diffère de la

position expérimentale mesurée à 100  $\mu\text{m}$  de la surface irradiée (cf. Figure 3.1). Pour une confrontation aisée avec les résultats expérimentaux, nous choisirons pour la suite un coefficient  $G_0 = 8 \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ , correspondant à une implantation des charges théoriques à environ 100  $\mu\text{m}$  de la surface irradiée.

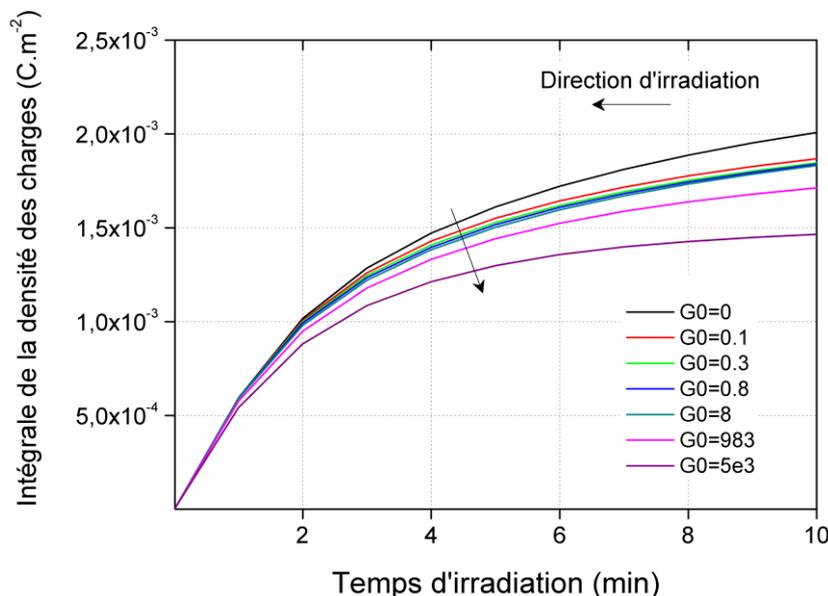


Figure 4.11 : Intégrale de la densité nette de charge simulée, en fonction du temps d'irradiation, pour différentes valeurs du coefficient de génération de paires électrons/trous  $G_0$ . Mêmes conditions de simulation qu'en Figure 4.9. Paramètres symétriques du Tableau 4.2.

La densité des charges correspondant à un coefficient de génération de paires électrons/trous  $G_0 = 8 \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$  a donc été simulée afin d'observer le comportement des charges générées par le faisceau d'électrons, avant la prise en considération de l'injection et sa confrontation aux mesures expérimentales. Les simulations des densités de chaque type de charges mobiles et piégées, à 2 et 10 minutes d'irradiation, sont respectivement présentées en Figure 4.12a et Figure 4.12b.

La densité des électrons piégés au sein du matériau double entre 2 minutes et 10 minutes d'irradiation alors que celle des autres types de charges (électrons mobiles, trous mobiles et piégés) n'augmente pas avec le temps d'irradiation. La position du pic des électrons piégés bouge de 4  $\mu\text{m}$  vers la masse sans toutefois que ce mouvement modifie la distribution des autres types de charges, qui restent implantées au même endroit après 10 minutes d'irradiation. La densité des électrons piégés est en augmentation près de l'électrode de masse entre 2 minutes d'irradiation ( $0,8 \text{ C.m}^{-3}$ ) et 10 minutes ( $3 \text{ C.m}^{-3}$ ). De plus, entre les positions 210 et 300  $\mu\text{m}$ , il y a autant d'électrons piégés que de trous piégés et autant d'électrons mobiles que de trous mobiles.

La présence au même endroit et en même quantité de ces différents types de porteurs de charge conduit à une densité nette de charges nulle calculée à cet endroit, mais n'équivaut donc pas pour autant à une absence de charge. De fait, et comme l'illustre bien la Figure 4.10b, plus le mécanisme de génération des paires électrons/trous sera important, plus le maximum du pic d'implantation des charges sera déplacé vers la masse (augmentation de la 'zone' de densité équivalente de charges positives et négatives). L'intensité du champ électrique est ici favorable à une extraction des électrons et une injection des trous à la masse. Cependant le flux des trous

ayant été annulé à cette électrode pour l'instant, la densité des trous mobiles et piégés est nulle à cette électrode.

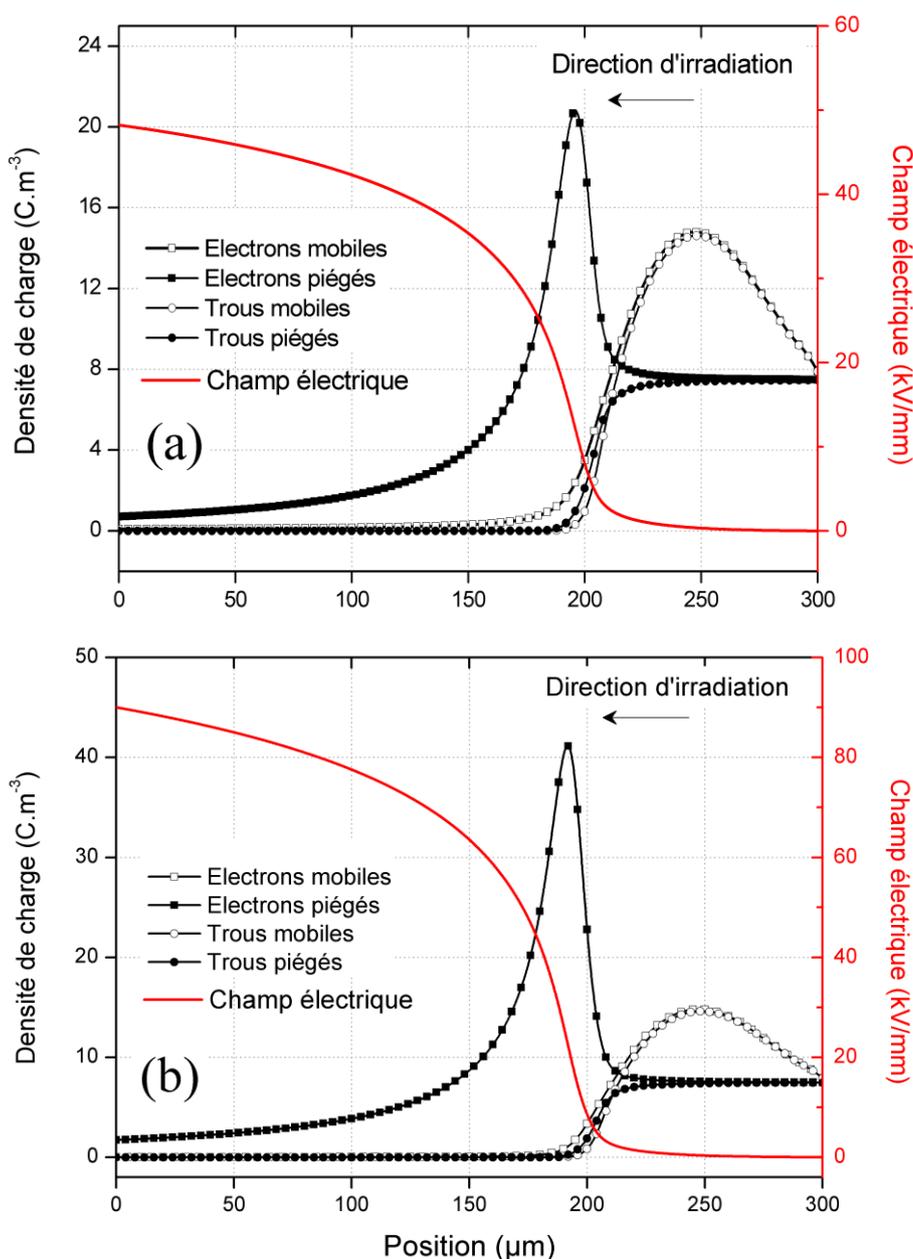


Figure 4.12 : Densité des charges mobiles et piégées simulées, ainsi que les champs électriques associés, en fonction de la position au sein du diélectrique. Simulations réalisées avec  $G_0 = 8 \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$  pour un faisceau d'électrons de 80 keV et  $1 \text{ nA/cm}^2$ . Irradiation en configuration 'sans-contact'. Résultats après (a) 2 minutes d'irradiation et après (b) 10 minutes d'irradiation. Paramètres symétriques du Tableau 4.2.

Nous fixons donc pour la suite le coefficient de génération des paires à  $8 \text{ C.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ . En plus de ce paramètre, les paramètres du transport eux-mêmes (injection, piégeage, dépiégeage, mobilité, recombinaison) influent aussi sur le comportement du modèle. L'analyse de ces paramètres a déjà fait l'objet d'abondants travaux dans le cadre du modèle de transport basé sur une conduction à mobilités et coefficients de recombinaison constants [22, 23]. Pour notre cas où les mobilités des charges et les coefficients de recombinaison sont fonction du champ électrique et de la mobilité,

respectivement, nous proposons de limiter l'appréciation de la sensibilité du modèle uniquement à ces deux nouvelles variables.

## 4.2.2 Sensibilité des paramètres du transport

Nous nous intéressons dans cette partie uniquement aux mécanismes de transport. La génération par irradiation n'est pour l'instant plus prise en compte dans le modèle. Nous reprenons les paramètres symétriques utilisés précédemment, en activant cette fois les flux d'injection aux électrodes. La configuration simulée correspond à celle de la polarisation d'un PEbd vierge sous champ électrique continu. Les paramètres symétriques considérés sont résumés dans le Tableau 4.3.

Paramètres	Valeurs
<b>Permittivité relative</b>	
$\varepsilon_r$	2.3
<b>Mobilité initiale</b> [ $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	Fonction du champ électrique
• Electrons : $\mu_e$	
• Trous : $\mu_h$	
<b>Coefficient de piégeage</b> [ $\text{s}^{-1}$ ]	
• Electrons : $B_e$	0.1
• Trous : $B_h$	0.1
<b>Barrière de dépiégeage</b> [eV]	
• Electrons : $\phi_{tre}$	0.99
• Trous : $\phi_{trh}$	0.99
<b>Barrière d'injection Schottky</b> [eV]	
• Electrons à la cathode : $\phi_{ei}$	1.2
• Trous à l'anode : $\phi_{hi}$	1.2
<b>Densité des pièges profonds</b> [ $\text{C} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	
• Electrons : $N_{0,et}$	100
• Trous : $N_{0,ht}$	100
<b>Coefficients de recombinaison</b> [ $\text{C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	Fonction de la mobilité
<b>Barrière de Hopping</b> [eV]	
• Pour les électrons : $\phi_{a,e}$	Variable
• Pour les trous : $\phi_{a,h}$	

Tableau 4.3 : Paramètres symétriques choisis en vue d'analyser la sensibilité du modèle aux paramètres de transport.

### 4.2.2.1 Sensibilité de la mobilité des porteurs

Dans un premier temps, nous recherchons l'influence du choix de la barrière de Hopping et du champ électrique sur la mobilité donnée par l'équation (1.40). La Figure 4.13 montre l'évolution de la mobilité en fonction du champ électrique pour trois valeurs de barrière de Hopping. La valeur

de barrière  $\phi_a = 0.713$  [eV] est choisie pour correspondre à une mobilité des porteurs équivalente à  $1.10^{-14}$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] pour un champ électrique de 40 kV/mm. Les autres valeurs de barrière de Hopping renvoient à des mobilités d'une et deux décade(s) au-dessus de celle-ci.

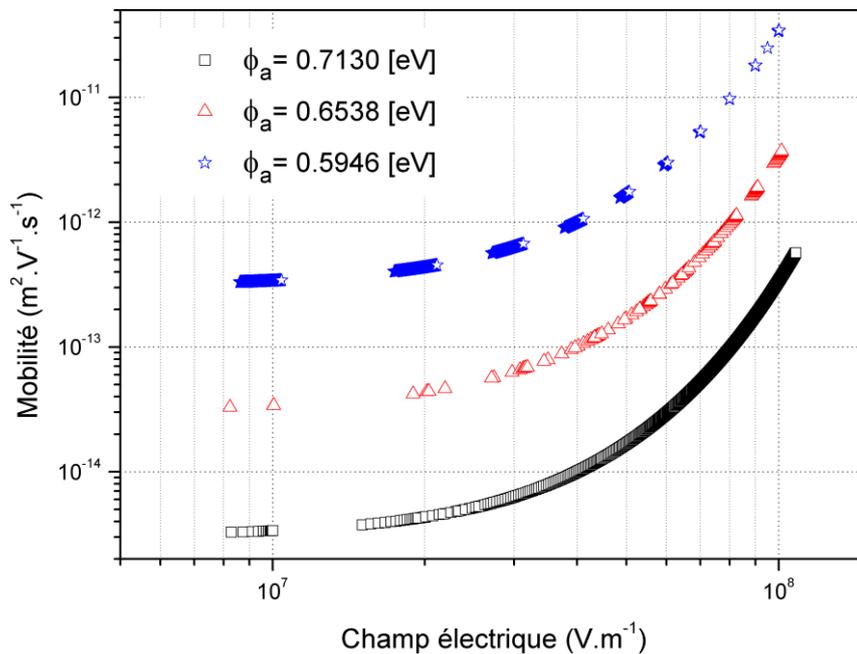


Figure 4.13 : Mobilité théorique en fonction du champ électrique, calculée pour trois valeurs distinctes de barrière de hopping, à partir des paramètres symétriques du Tableau 4.3.

Comme prédit théoriquement, la mobilité présente une allure dépendante du champ électrique. La variation de la mobilité est plus faible à faible champ électrique ou adopte un comportement linéaire en fonction du champ électrique. A partir de 30 kV/mm, une transition s'opère et la mobilité croît très vite, adoptant une évolution parabolique à haut champ électrique. A l'inverse, la mobilité augmente lorsque la barrière de Hopping diminue. Cette variation rapide de la mobilité avec le champ électrique sera d'autant plus importante que le champ électrique, fonction de la densité de charges, n'est pas homogène au sein du diélectrique. En effet, des charges injectées aux électrodes (i.e. homocharges) vont avoir tendance à faire baisser le champ électrique (et donc la mobilité) aux électrodes, mais augmentent en même temps le champ électrique au milieu du diélectrique, et par conséquent la mobilité. Des simulations de densités de charges et de courant de conduction ont été effectuées avec les paramètres du Tableau 4.3, pour différentes barrières de Hopping. Les résultats sont présentés en Figure 4.14 et Figure 4.15.

L'augmentation de la barrière de Hopping (i.e. la diminution de la mobilité) s'accompagne d'une accumulation progressive des charges aux électrodes (Figure 4.14) qui favorise la création de zones d'homocharges aux interfaces. Ces homocharges entraînent une diminution du champ électrique aux interfaces, et donc une diminution du flux de courant vers le volume du diélectrique. La plus grande valeur de barrière de Hopping  $\phi_a = 0.7722$  [eV] montre une plus grande densité de charges piégées à proximité des électrodes, comme illustré dans la Figure 4.14b. La diminution de la barrière de Hopping favorise un plus grand transport des charges, i.e. moins de piégeage, et a moins d'impact sur le champ électrique et la mobilité des porteurs. Cela se traduit par des temps de transit des charges beaucoup plus faibles.

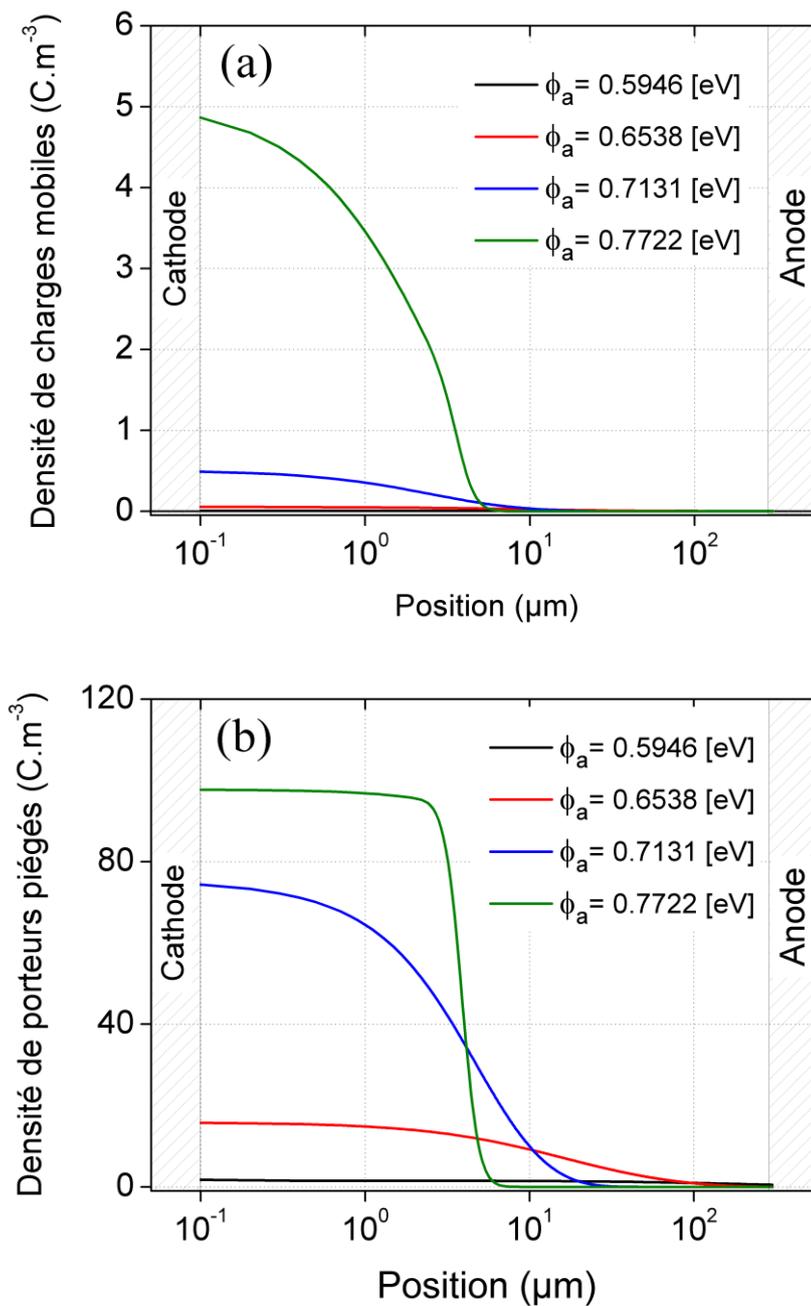


Figure 4.14 : Valeurs absolues de la densité de charges (a) mobiles et (b) piégées, simulées pour quatre barrières de hopping. Champ électrique appliqué  $E = 40$  kV/mm. Résultats à  $t = 3600$  s. Paramètres symétriques du Tableau 4.3.

Cet impact est aussi visible à travers l'évolution du flux de courant comme le montre la simulation de la densité de courant, en fonction du temps d'application du champ électrique, présentée en Figure 4.15.

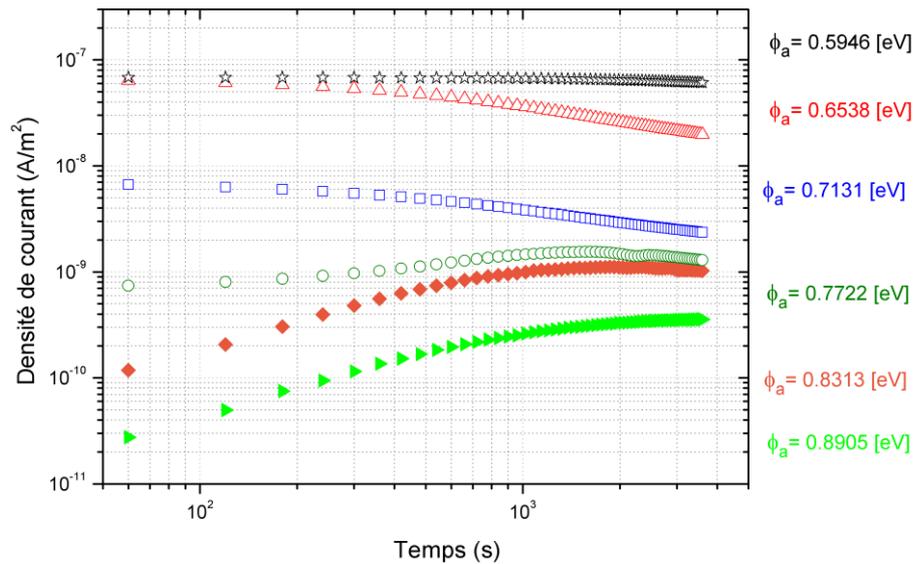


Figure 4.15 : Densité de courant simulée en fonction du temps pour six valeurs de barrière de hopping. Champ électrique appliqué  $E = 40$  kV/mm. Paramètres symétriques du Tableau 4.3.

A fortes hauteurs de barrière de Hopping, les courbes de densité de courant croissent sans pour autant se stabiliser après 3600 s. Cependant, pour des valeurs plus faibles, à partir de  $\phi_a = 0.7131$  [eV], l'établissement d'un régime quasi-stationnaire est plus vite amorcé. A très faible hauteur de barrière, cas de  $\phi_a = 0.5946$  [eV] la mobilité est très importante et la vitesse de dérive des charges l'est donc aussi. Le temps de transit associé à la plus haute barrière,  $\phi_a = 0.8905$  [eV] est supérieur à 8 jours, il est de 750 s pour la valeur intermédiaire  $\phi_a = 0.7131$  [eV] et de 7,5 s pour la plus faible barrière de Hopping. Pour les barrières de Hopping supérieures ou égales à  $\phi_a = 0.7131$  [eV], les charges atteignent l'électrode opposée en un délai inférieur à la durée de l'application de la tension ( $< 3600$  s), ce qui n'est pas le cas à faible mobilité de charges (i.e. pour des barrières de Hopping élevées).

#### 4.2.2.2 Sensibilité des coefficients de recombinaison

Les dernières variables influençant le modèle sont les coefficients de recombinaison que nous considérons fonctions de la mobilité des porteurs, d'après l'équation (1.41). Les coefficients de recombinaison se ramènent uniquement à la recombinaison entre charges piégées et mobiles d'une part, et entre charge mobiles d'autres part. La recombinaison entre charges piégées étant considérée comme nulle et les paramètres entre électrons et trous étant symétriques, le coefficient de recombinaison entre électrons mobiles/trous piégés et celui entre électrons piégés /trous mobiles, sont égaux.

La Figure 4.16 donne une évolution de ces deux coefficients de recombinaison en fonction de la mobilité pour une barrière de Hopping constante  $\phi_a = 0.7131$  [eV] et un champ électrique variable. L'allure des courbes obtenues s'apparente au comportement de la mobilité en fonction du champ électrique présenté à la Figure 4.13. Pour des faibles mobilités, l'influence de la recombinaison est

faible voire négligeable, ce qui n'est plus le cas lorsque la mobilité des porteurs augmente. La recombinaison entre porteurs mobiles/piégés est la moitié de celle entre porteurs mobiles.

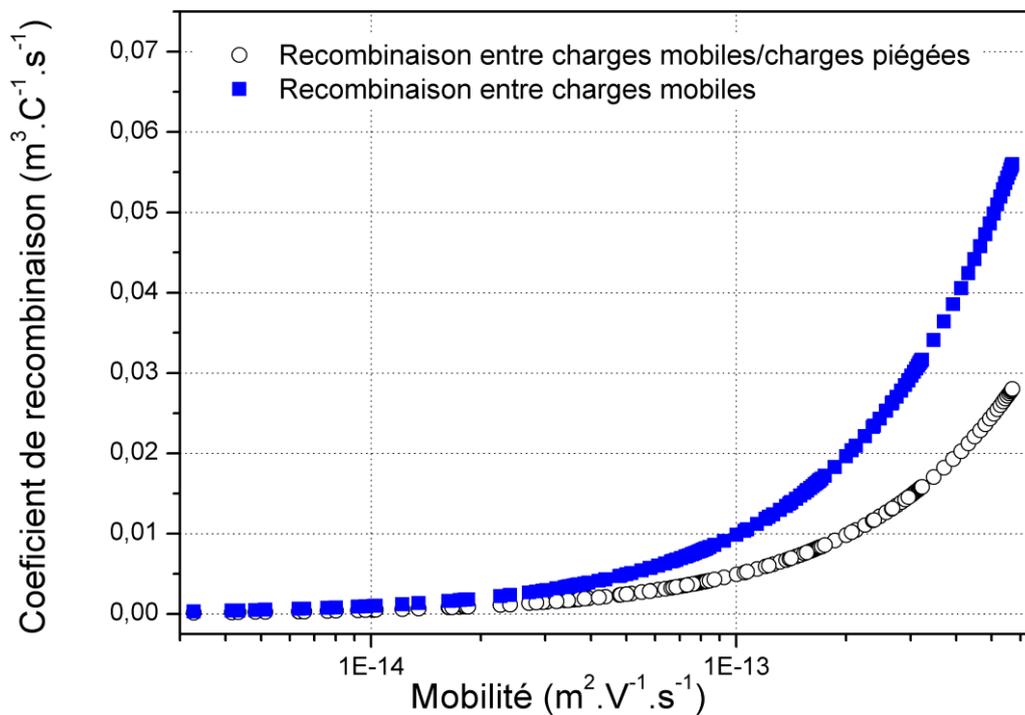


Figure 4.16 : Coefficients de recombinaison simulés en fonction de la mobilité pour une barrière de hopping  $\phi_a = 0.7131$  [eV] et un champ électrique variable. Paramètres symétriques du Tableau 4.3.

### 4.2.3 Synthèse

Au regard des résultats qui précèdent, le modèle est aussi bien sensible aux paramètres de génération (coefficient de génération des paires électrons/trous) qu'aux paramètres liés au transport (mobilité, recombinaison, champ électrique, barrière de Hopping). La conduction par Hopping dépend de plusieurs paramètres physiques dont la barrière de Hopping et le champ électrique. La recombinaison étant elle-même fonction de la mobilité, elle montre une forte dépendance à celle-ci, surtout à forte mobilité ( $>1.10^{-14}$  [m².V⁻¹.s⁻¹]). La sensibilité du modèle aux autres paramètres du transport tels que la barrière d'injection, le coefficient de piégeage ou encore la barrière de dépiégeage a suffisamment été étudiée [22] et les valeurs initiales de ces paramètres pour le cas du PEbd sont aujourd'hui assez bien documentées et discutées dans la littérature [23, 24].

A la lumière de ces résultats sur la sensibilité du modèle, le choix des paramètres qui déterminent le modèle revêt dès lors une importance capitale dans la capacité du modèle à approcher les résultats expérimentaux. A cette fin, la prochaine section se consacrera à leur optimisation en vue d'une confrontation aux mesures expérimentales de charges d'espace et de courant exposées au chapitre 3.

### 4.3 Optimisation des paramètres du modèle

La mesure des densités de courant sous champ électrique incrémenté par palier est une caractéristique de référence dans l'étude de la conduction au sein des matériaux diélectriques solides organiques [25]. A chaque palier d'application de la tension, de nouvelles charges sont injectées au sein du matériau et s'ajoutent à celles non extraites au palier précédent ou initialement présentes. En absence d'un temps de dépolarisation suffisant pour extraire significativement les charges, comme c'est le cas dans notre étude, la prise en compte de l'historique du matériau dans la considération des paramètres devient pertinente, ce qui complexifie la capacité du modèle à reproduire la mesure. Or, tous les paramètres du modèle ne sont pas accessibles expérimentalement. La littérature offre cependant quelques ordres de grandeur permettant de les estimer théoriquement. En prenant comme référence les mesures de densité de courant réalisées aussi bien sur les échantillons de PEbd vierge qu'irradié, une optimisation paramétrique a été menée.

#### 4.3.1 Paramètres constants

Dans un premier temps, les hypothèses d'une mobilité effective et d'un coefficient de recombinaison constants ont été appliquées au modèle, en considérant les paramètres optimisés couramment rapportés dans la littérature [1, 20]. Ces paramètres sont répertoriés dans le Tableau 4.1. La Figure 4.17 présente la densité de courant mesurée et simulée en fonction du champ électrique pour le cas d'une mobilité et de coefficients de recombinaison constants, avant (Figure 4.17a) et après (Figure 4.17b) irradiation. Les deux simulations ont été réalisées dans les mêmes conditions. Seules les densités de charges initiales diffèrent : une densité de charge initiale nulle pour l'échantillon non-irradié et une densité de charge initiale correspondant au dernier profil d'irradiation, pour le cas de l'échantillon irradié.

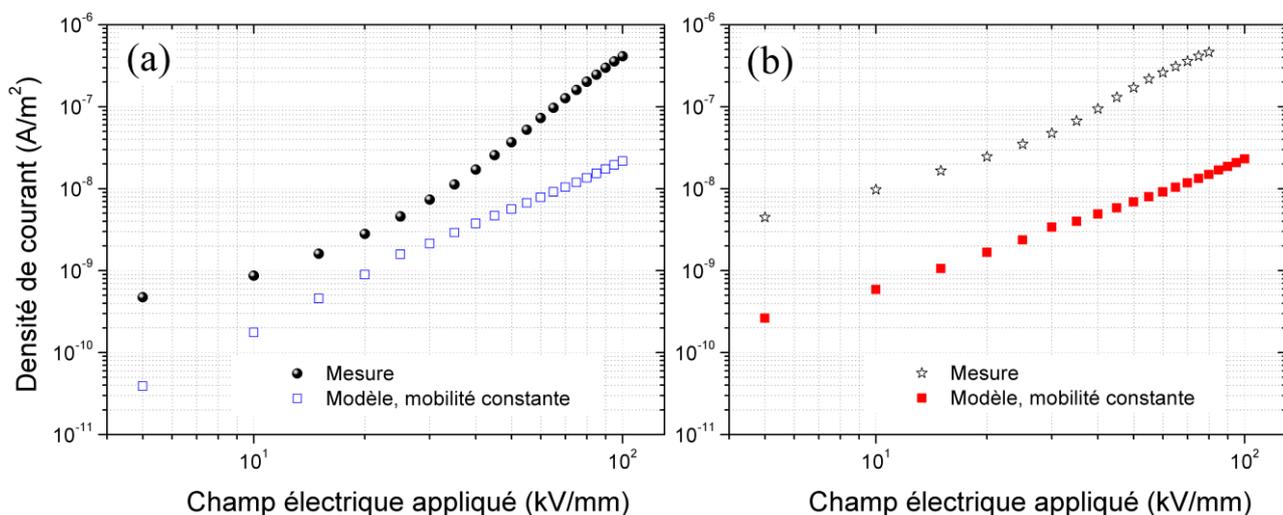


Figure 4.17 : Densité de courant mesurée et simulée en fonction du champ électrique, pour le cas d'une mobilité et des coefficients de recombinaison constants. (a) Echantillon vierge, (b) échantillon irradié. Paramètres du Tableau 4.1.

Aussi bien pour le cas de l'échantillon vierge que pour celui irradié, le modèle ne parvient pas à rejoindre le profil de densité de courant mesuré. C'est un peu moins le cas pour l'échantillon vierge, où quelques points de mesure sont mieux approchés entre 15 et 35 kV/mm. En prenant en compte le fait que chaque échantillon soumis au créneau de potentiel possède son historique, et que des différences physiques existent aussi dans la nature des contacts électrode-diélectrique considérés, l'estimation des paramètres de génération (barrière d'injection) ou de transport (mobilité, recombinaison, piégeage, dépiégeage) peut conduire à des écarts plus ou moins

importants entre profils de densité de courant simulés et mesurés. De plus, l'échantillon irradié, comme développé dans la section 3.1.3.2, présente des caractéristiques nouvelles qui inciteraient à considérer une réadaptation des hypothèses physiques de transport et/ou de génération.

### 4.3.2 Optimisation de la barrière de Hopping

Dans un second temps, l'hypothèse d'une mobilité effective et d'une recombinaison constante est à présent remplacée par celle d'une mobilité fonction du champ électrique et des coefficients de recombinaison fonctions de la mobilité. Deux combinaisons de barrière de Hopping sont considérées pour les électrons et les trous : (i) une première provenant de la littérature [26] et (ii) une seconde réglée pour correspondre à une mobilité de  $1.10^{-14}$  [ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ] et  $2.10^{-13}$  [ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ] à 40 kV/mm pour les électrons et les trous, respectivement. Les autres paramètres du Tableau 4.3 restent inchangés. Le Tableau 4.4 résume toutes les valeurs des paramètres considérés.

Paramètres	Valeurs
<b>Permittivité relative</b>	
$\epsilon_r$	2.3
<b>Mobilité initiale</b> [ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ]	
• Electrons : $\mu_e$	Fonction du champ électrique
• Trous : $\mu_h$	Fonction du champ électrique
<b>Coefficient de piégeage</b> [ $s^{-1}$ ]	
• Electrons : $B_e$	0.1
• Trous : $B_h$	0.2
<b>Barrière de dépiégeage</b> [eV]	
• Electrons : $\phi_{ire}$	0.96
• Trous : $\phi_{trh}$	0.99
<b>Barrière d'injection Schottky</b> [eV]	
• Electrons à la cathode : $\phi_{ei}$	1.27
• Trous à l'anode : $\phi_{hi}$	1.16
<b>Densité des pièges profonds</b> [ $C.m^{-3}$ ]	
• Electrons : $N_{0,et}$	100
• Trous : $N_{0,ht}$	100
<b>Coefficients de recombinaison</b> [ $C.m^{-3}.s^{-1}$ ]	Fonction de la mobilité
<b>Barrière de Hopping</b> [eV]	
• Pour les électrons : $\phi_{a,e}$	0.608 / 0.713
• Pour les trous : $\phi_{a,h}$	0.534 / 0.636

Tableau 4.4 : Paramètres symétriques choisis en vue d'analyser la sensibilité du modèle aux paramètres de transport.

La Figure 4.18 présente les densités de courant mesurées et simulées, en fonction du champ électrique dans le cas d'une mobilité fonction du champ électrique et une recombinaison fonction de la mobilité, pour les deux combinaisons de barrière de Hopping des électrons ( $\phi_{a,e}$ ) et des trous ( $\phi_{a,h}$ ).

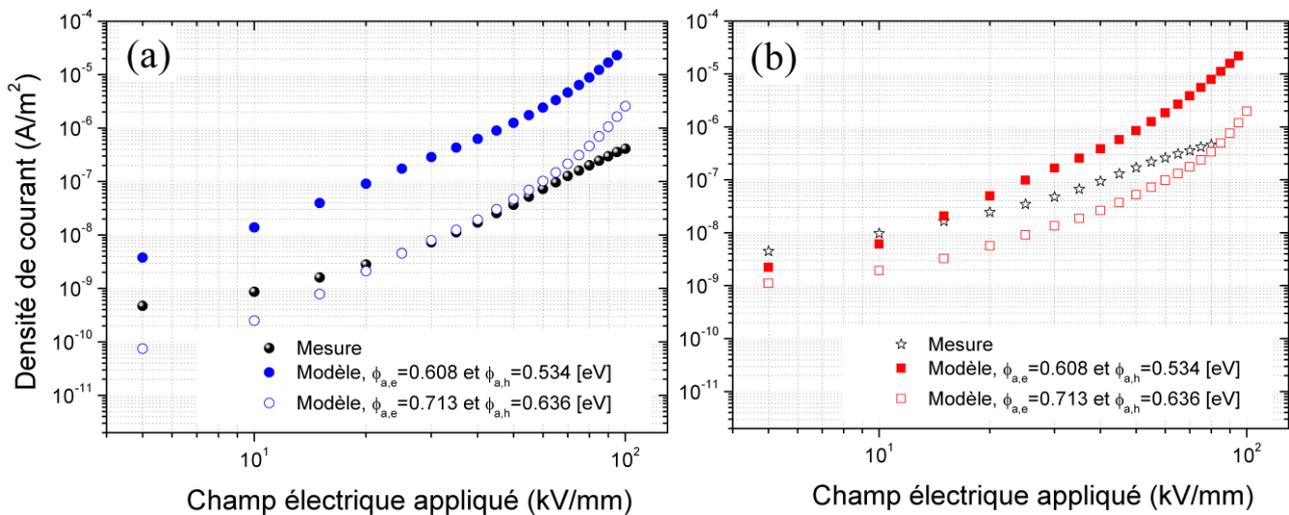


Figure 4.18 : Densité de courant mesurée et simulée en fonction du champ électrique. Simulation pour le cas d'une mobilité fonction du champ électrique et des coefficients de recombinaison fonctions de la mobilité, pour deux combinaisons de barrière de hopping des électrons ( $\phi_{a,e}$ ) et des trous ( $\phi_{a,h}$ ). (a) Echantillon vierge, (b) échantillon irradié. Paramètres du Tableau 4.4.

En utilisant les hauteurs de barrières Hopping les plus faibles ( $\phi_{a,e} = 0.608$  et  $\phi_{a,h} = 0.534$  [eV]), le modèle se rapproche davantage de la densité de courant mesurée à faible champ électrique ( $< 40$  kV/mm) sur l'échantillon irradié, comparé à celle mesurée sur l'échantillon vierge. Aux champs électriques supérieurs, le modèle ne reproduit pas la mesure, dans les deux cas. C'est particulièrement le cas au-delà de 80 kV/mm où la densité de courant du modèle est plus grande de plus d'une décade. Lorsque les barrières de Hopping sont ensuite relevées à  $\phi_{a,e} = 0.713$  et  $\phi_{a,h} = 0.636$  [eV], le modèle reproduit mieux la mesure sur l'échantillon vierge, entre 20 et 60 kV/mm. C'est insuffisamment le cas avec l'échantillon irradié. De même, en-deçà de 15 kV/mm et au-delà de 80 kV/mm, le modèle ne suit toujours pas la mesure, mais l'écart est désormais inférieur à une décade.

Le champ électrique de 40 kV/mm semble optimal pour estimer les mobilités des électrons et trous dans le cadre de notre hypothèse de mobilité Hopping. On remarque que les résultats expérimentaux discutés au chapitre 3 montrent que cette valeur de champ électrique est dans une plage où une forte augmentation du courant de conduction dans le diélectrique se produit, en raison d'une forte injection/extraction aux électrodes [27, 28]. Malgré qu'elles ne suffisent pas à approcher tout aussi bien les mesures sur les échantillons irradiés, nous conserverons ces valeurs de barrière Hopping ( $\phi_{a,e} = 0.713$  et  $\phi_{a,h} = 0.636$  [eV]) comme paramètres de mobilité fonction du champ électrique pour les électrons et les trous, respectivement.

### 4.3.3 Barrières d'injection

En ayant fixé des hauteurs de barrière de Hopping qui correspondent aux mobilités optimales à 40 kV/mm, cette valeur de champ électrique est aussi favorable à une intense injection de charges au sein du diélectrique, comme spécifié plus haut. Dans ce cas, une modification de la

barrière d'injection du modèle aurait aussi un impact sur les densités de courant. La Figure 4.19 montre les densités de courant mesurées et simulées en fonction du champ électrique pour deux combinaisons de barrière d'injection des électrons ( $\phi_{ei}$ ) et des trous ( $\phi_{hi}$ ).

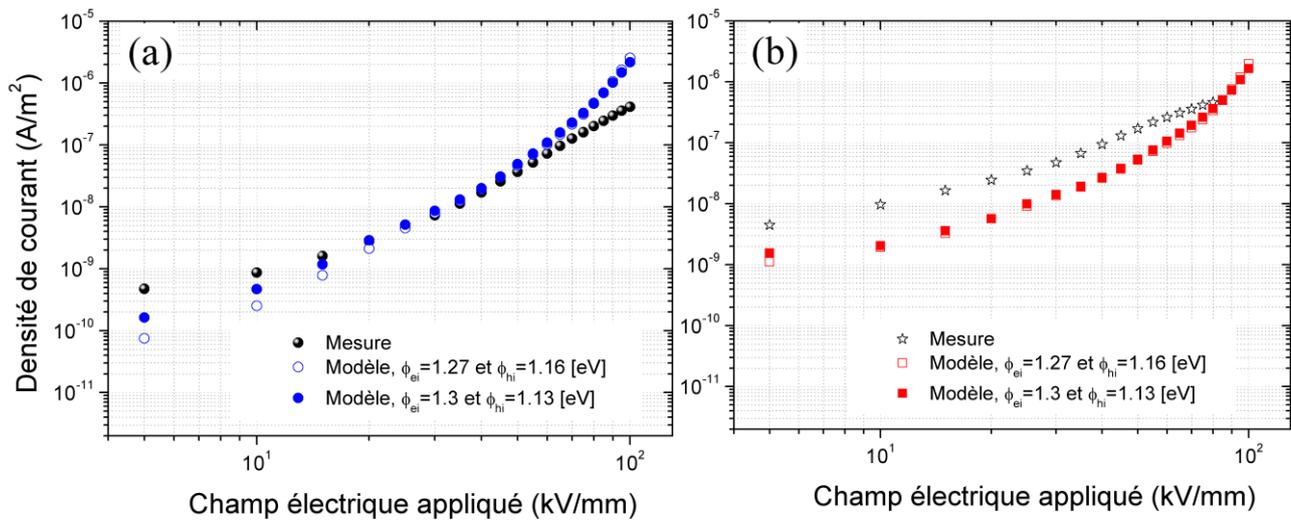


Figure 4.19 : Densité de courant mesurée et simulée en fonction du champ électrique pour deux combinaisons de barrières d'injection des électrons ( $\phi_{ei}$ ) et des trous ( $\phi_{hi}$ ). (a) Echantillon vierge, (b) échantillon irradié. Paramètres du Tableau 4.4.

Dans le cas de l'échantillon vierge (Figure 4.19a), la diminution de 0,03 [eV] de la barrière d'injection des trous et l'augmentation de 0,03 [eV] de celle des électrons favorisent un meilleur rapprochement entre modèle et mesure à faible champ électrique. L'écart des densités de courant entre modèle et mesure se réduit de 40 % au premier palier d'application de la tension. Cette réduction est moins sensible à fort champ électrique, bien que le modèle et la mesure ne coïncident toujours pas. Pour ce qui est de l'échantillon irradié (Figure 4.19b), cette variation des barrières d'injection n'impacte pas l'allure du modèle, et donc ne favorise toujours pas un rapprochement de la mesure par le modèle sur l'ensemble du profil de mesure.

Les mécanismes d'injection de charges aux interfaces électrodes-diélectrique dépendent de la hauteur de barrière d'injection considérée, en plus d'autres paramètres physiques (champ électrique, température) gouvernant l'injection. Ces hauteurs de barrière d'injection sont généralement évaluées théoriquement, en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle densité (ou DFT-Density Functional Theory) pour les contacts électrodes-diélectriques [29]. Dans notre cas, deux types de contacts sont à prendre en compte pour estimer les barrières d'injection : (i) un contact Or-PEbd-Or (Au/PEbd/Au) et (ii) un contact Aluminium-PEbd-Semi-conducteur (Al/PEbd/SC), pour les mesures de courant et de charge d'espace, respectivement. Dans le premier type de contact il a déjà été rapporté que l'interface métal/PEbd/métal injecte plus de trous que d'électrons dans le volume du PEbd soumis à un champ électrique continu [19]. En particulier, l'or injecte beaucoup moins d'électrons dans le PEbd que l'aluminium et un peu moins de trous qu'une électrode semi-conductrice [19, 29]. En considérant comme référence cette simulation de courant réalisée à partir d'un contact Au/PEbd/Au, l'optimisation des barrières d'injection pour les mesures de charges d'espace inciterait à considérer dès lors des hauteurs de barrière d'injection plus faibles aux interfaces Al/PEbd/SC que celles retenues pour le contact Au/PEbd/Au [19, 29].

#### 4.3.4 Coefficients de piégeage

Jusqu'ici la prise en compte successive des hypothèses physiques décrites par le modèle en vue de l'optimisation des paramètres a révélé une plus grande difficulté à reproduire, avec les mêmes paramètres, la mesure de densité de courant de l'échantillon irradié par faisceau d'électrons. Ce

comportement éveille la curiosité puisqu'entre les deux types d'échantillon, la différence la plus attendue est l'état de charge du matériau à l'application des créneaux de tension. Or, malgré la prise en compte, dans les conditions initiales du modèle, des charges déposées par le faisceau d'électrons, le modèle ne se rapproche toujours pas autant de la mesure après irradiation qu'avant irradiation à partir du même jeu de paramètres. Les seuls paramètres susceptibles d'être encore optimisés sont la densité des pièges profonds ou les barrières de piégeage et dépiégeage. Cependant ces paramètres sont liés à la structure chimique du matériau. Leur réadaptation aux mesures d'irradiation reviendrait à assumer l'existence de modifications chimiques dues au faisceau d'électrons pour notre dose d'irradiation. En considérant les conclusions tirées dans le chapitre 3, pour lesquelles l'irradiation n'aurait pas engendré une modification chimique irréversible du matériau, l'hypothèse d'une modification de la densité de pièges profonds et du coefficient de piégeage après irradiation, s'avèrerait contradictoire. Dans le cas précis du coefficient de piégeage, le terme régissant le piégeage (équations 1.42 à 1.45) intègre déjà une modification du coefficient de piégeage dû par exemple à un remplissage des pièges par les charges déposées durant l'irradiation.

Toutefois, en considérant l'hypothèse d'un remplissage massif des pièges chimiques du matériau durant l'irradiation, il n'est pas établi que les électrons primaires qui se piègent avec le temps d'irradiation se stabilisent sur un unique niveau de piège, ainsi que nous l'avons supposé dans les hypothèses initiales de notre modèle. Dans le cas contraire, l'existence d'autres niveaux de pièges profonds au sein du matériau irradié engendrerait nécessairement une nouvelle distribution des pièges au sein du matériau, matérialisé par la formation d'autres niveaux de pièges après l'irradiation. Si tous ces niveaux de pièges sont remplis après irradiation, de moins en moins de charges parviendront ensuite à se piéger au sein du matériau après l'irradiation, ceci reviendrait à considérer un coefficient de piégeage des charges moins important après l'irradiation qu'avant. La prise en compte de cette hypothèse est mise en évidence dans la Figure 4.20 dans laquelle la densité de courant mesurée et simulée en fonction du champ électrique, pour deux combinaisons de coefficients de piégeage des électrons ( $B_e$ ) et des trous ( $B_h$ ), est présentée.

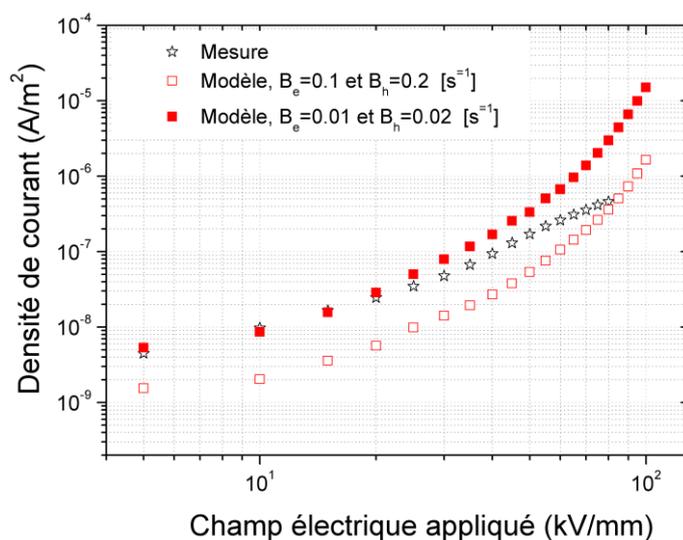


Figure 4.20 : Densité de courant mesurée et simulée en fonction du champ électrique pour deux combinaisons de coefficients de piégeage des électrons ( $B_e$ ) et des trous ( $B_h$ ). Echantillon irradié. Paramètres Tableau 4.4.

En diminuant d'une décade le coefficient de piégeage, le modèle se rapproche beaucoup mieux de la mesure. Il n'existe presque plus d'écart entre mesure et modèle sur les quatre premiers paliers d'application du champ électrique. L'allure du modèle à fort champ électrique semble cependant toujours éloignée de la mesure. Ce résultat montre qu'en tenant compte d'une diminution du

coefficient de piégeage après irradiation, le modèle est capable de reproduire une part importante des résultats expérimentaux post-irradiation.

La prise en compte d'une mobilité fonction du champ électrique, d'une recombinaison fonction de la mobilité et de barrières d'injection liées aux contacts à réaliser, nous sommes parvenus à identifier un jeu de paramètres physiques susceptibles d'approcher les résultats expérimentaux. En considérant l'existence d'une différence dans la formation et la distribution des niveaux de pièges après irradiation, un coefficient de piégeage, inférieure à celui paramétré sans irradiation, sera choisi afin de mieux approcher le comportement expérimental observé après irradiation.

## 4.4 Confrontation du modèle aux mesures expérimentales

### 4.4.1 Paramètres optimisés

En nous basant sur les résultats d'optimisation exposés dans la précédente section, des paramètres optimisés sont proposés dans le Tableau 4.5.

Paramètres	Valeurs		
<b>Permittivité relative</b> $\epsilon_r$	2.3		
<b>Mobilité initiale</b> [ $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] • Electrons : $\mu_e$ • Trous : $\mu_h$	Fonction du champ électrique		
<b>Coefficient de piégeage</b> [ $\text{s}^{-1}$ ] • Electrons : $B_e$ • Trous : $B_h$	Avant irradiation	Après irradiation	
	0.1	0.01	
	0.2	0.02	
<b>Barrière de dépiégeage</b> [eV] • Electrons : $\phi_{ire}$ • Trous : $\phi_{irh}$	0.99 1.02		
<b>Barrière d'injection Schottky</b> [eV] • Electrons à la cathode : $\phi_{ei}$ • Trous à l'anode : $\phi_{hi}$	Ex-situ		In-situ
	Au/PEbd/Au	Al/PEbd/SC	Al/PEbd
	(Au) 1.3 (Au) 1.13	(Al) 1.22 (SC) 1.16	(Al) 1.22
<b>Densité des pièges profonds</b> [ $\text{C} \cdot \text{m}^{-3}$ ] • Electrons : $N_{0,et}$ • Trous : $N_{0,ht}$	100 100		
<b>Coefficients de recombinaison</b> [ $\text{C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	Fonction de la mobilité		
<b>Barrière de Hopping</b> [eV] • Pour les électrons : $\phi_{a,e}$ • Pour les trous : $\phi_{a,h}$	0.713 0.636		
<b>Coefficient de génération des paires électrons/trous</b> $G_0$ [ $\text{C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	8		

Tableau 4.5 : Paramètres optimisés en vue de la confrontation du modèle aux résultats expérimentaux.

Deux valeurs du coefficient de piégeage ont été considérées, correspondant au cas d'échantillons vierges ou irradiés. Le coefficient de piégeage des échantillons irradiés est d'une décade inférieur à celui retenu pour modéliser les échantillons vierges. Cependant, nous gardons l'hypothèse d'un coefficient de dépiégeage inchangé avant et après irradiation. Ensuite, les différentes mesures expérimentales n'ayant pas été réalisées à partir du même type de contact électrodes-diélectrique, les barrières d'injection pour les mesures de charges d'espace (contact Al/PEbd/SC) ont été fixées pour être les plus représentatives des résultats expérimentaux. La hauteur de la barrière d'injection pour l'électrode de masse des mesures PEA 'sans-contact' sous irradiation in-situ a été considérée identique à celle du contact Al/PEbd des mesures de PEA ex-situ.

Ce jeu de paramètres a préalablement été utilisé pour une confrontation du modèle aux mesures de charges d'espace dans le cas d'un PEbd vierge, polarisé pendant une heure sous champ continu de  $-40$  kV/mm, suivi d'une heure de dépolarisation, conformément aux résultats présentés dans le troisième chapitre. La Figure 4.21 compare la cartographie des densités de charges mesurées (Figure 4.21a) à celles simulées (Figure 4.21b). Le champ électrique associé est représenté en Figure 4.22.

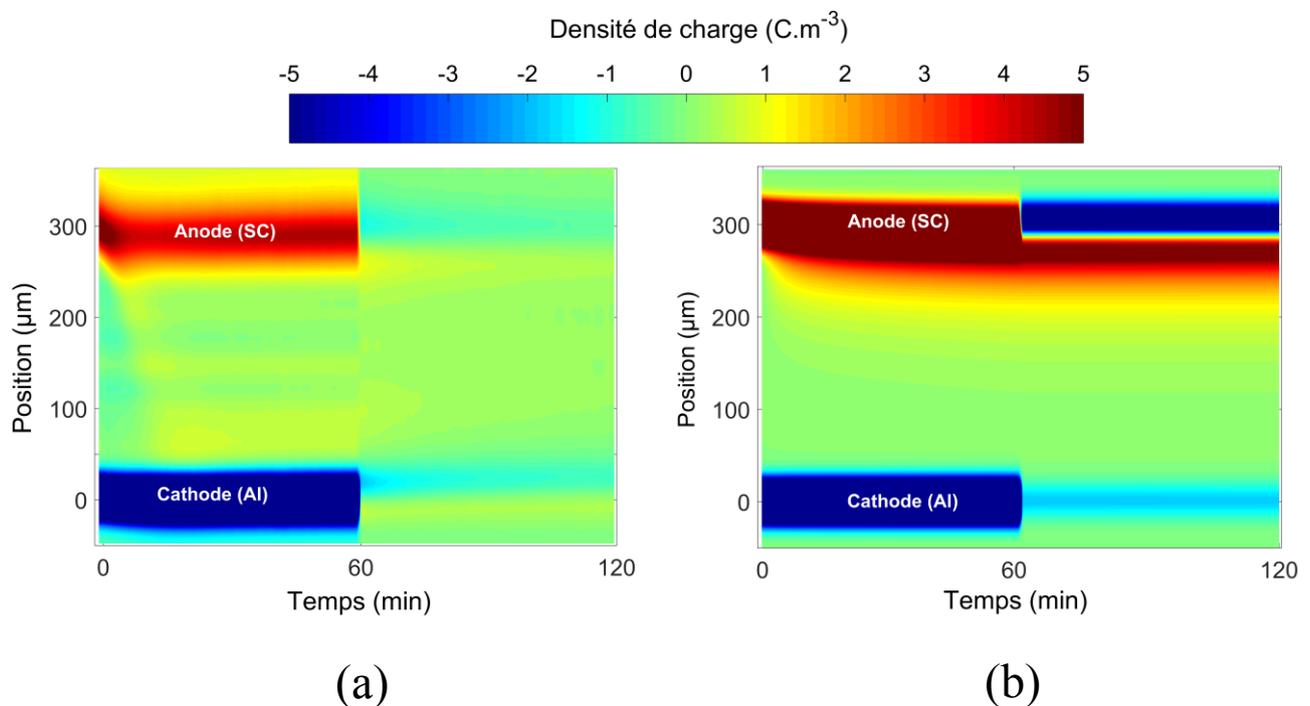


Figure 4.21 : Densités de charges (a) mesurées et (b) simulées, en fonction de la position au sein d'un film de PEbd de  $300\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Polarisation pendant une heure sous un champ électrique continu de  $-40$  kV/mm suivi d'une heure de dépolarisation. Paramètre du Tableau 4.5.

Le modèle semble reproduire les résultats des densités nettes de charges mesurées en polarisation, pour le cas d'un PEbd vierge. La prépondérance des charges positives par rapport aux charges négatives durant la polarisation, en raison d'un champ électrique favorable (cf. Figure 4.22), est aussi confirmé par le modèle. En phase de dépolarisation, la reproduction par le modèle de la décroissance des charges injectées en polarisation et la formation des charges images à l'électrode supérieure est également satisfaisante. De même, le modèle montre assez bien la prépondérance des charges positives en phase de dépolarisation, pour le temps d'application de la tension. Cependant, le modèle parvient moins à reproduire les charges images positives mesurées à l'électrode inférieure durant la dépolarisation et l'injection semble aussi surestimée par le modèle

en polarisation alors que l'extraction est pour sa part sous-estimée en dépolarisation. Davantage de charges positives sont aussi modélisées en dépolarisation par rapport à celles mesurées.

L'absence des charges images positives à l'électrode inférieure en dépolarisation sur la cartographie du modèle pourrait être due à une plus importante injection des électrons dans le volume, en raison d'un champ électrique favorable (cf. Figure 4.22), pour compenser la prépondérance des charges positives dominantes dans le volume. Ou encore à une sous-estimation de l'injection des électrons à cette électrode. Quantitativement, les hypothèses d'injection maintenue dans le modèle en dépolarisation ne permettent pas d'observer une plus importante décroissance de charges positives injectées en polarisation, bien que cette injection s'affaiblisse rapidement avec le temps en dépolarisation. La faible injection d'électrons aux électrodes ne parvenant pas à compenser la domination des charges positives piégés dans le volume, pour la durée de la dépolarisation. Néanmoins, soulignons que cette hypothèse d'injection de charge en dépolarisation ayant un sens physique, elle ne peut être annulée sans une autre forme de prise en compte de celle-ci dans les autres hypothèses du modèle. Les hauteurs de barrière d'injection pourraient encore être optimisées pour mieux approcher quantitativement les densités de charges d'espace mesurées, cependant dans le souci de conserver un unique jeu de paramètres à même de reproduire l'ensemble des expériences réalisées dans les mêmes conditions de mesure, nous conserverons ce jeu de paramètres qui reproduit assez bien les comportements des charges observés expérimentalement.

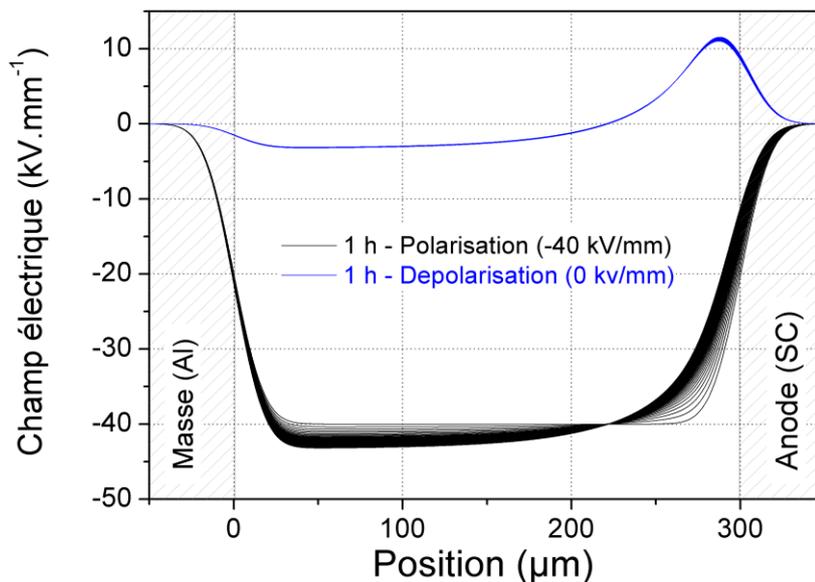


Figure 4.22 : Champ électrique associé aux densités de charges d'espace simulées en Figure 4.21b. Pour un PEbd vierge polarisé pendant une heure sous un champ électrique continu de - 40 kV/mm suivi d'une heure de dépolarisation. Paramètres du Tableau 4.5.

#### 4.4.2 Comportement électrique sous irradiation

Partant de ces considérations paramétriques, des mesures de charges d'espace réalisées in-situ sous irradiation par faisceau d'électrons ont été confrontées au modèle. La Figure 4.23 présente la comparaison des profils simulés et mesurés de densités de charges en fonction de la position dans le diélectrique à différents temps d'irradiation.

Les résultats de modélisation approchent qualitativement bien les mesures expérimentales obtenues in-situ pour les paramètres considérés. Le dépôt des charges dans le volume du diélectrique est assez bien reproduit par le modèle. Le pic maximal d'implantation des charges diffère de 10  $\mu\text{m}$

entre mesures et modèle, ce qui a déjà été remarqué auparavant pour le même type de mesures modélisées par volume-finis sous Fortran® [31, 32]. Ensuite, le modèle confirme bien un transport progressif de charges vers l'électrode de masse avec le temps d'irradiation. Des charges positives sont bien injectées à l'électrode de masse mais masquées par les charges négatives en provenance de la zone irradiée vers la masse. Enfin, il existe une différence quantitative entre mesure et modèle. Le modèle montre une valeur maximum du pic de charges avoisinant le double de celle mesurée. L'évolution du pic de charges avec le temps d'irradiation diffère aussi entre mesure et modèle. A la différence de la mesure, la modélisation montre une évolution rapide du maximum du pic de charges entre 2 min et 8 min, puis une stabilisation de cette valeur.

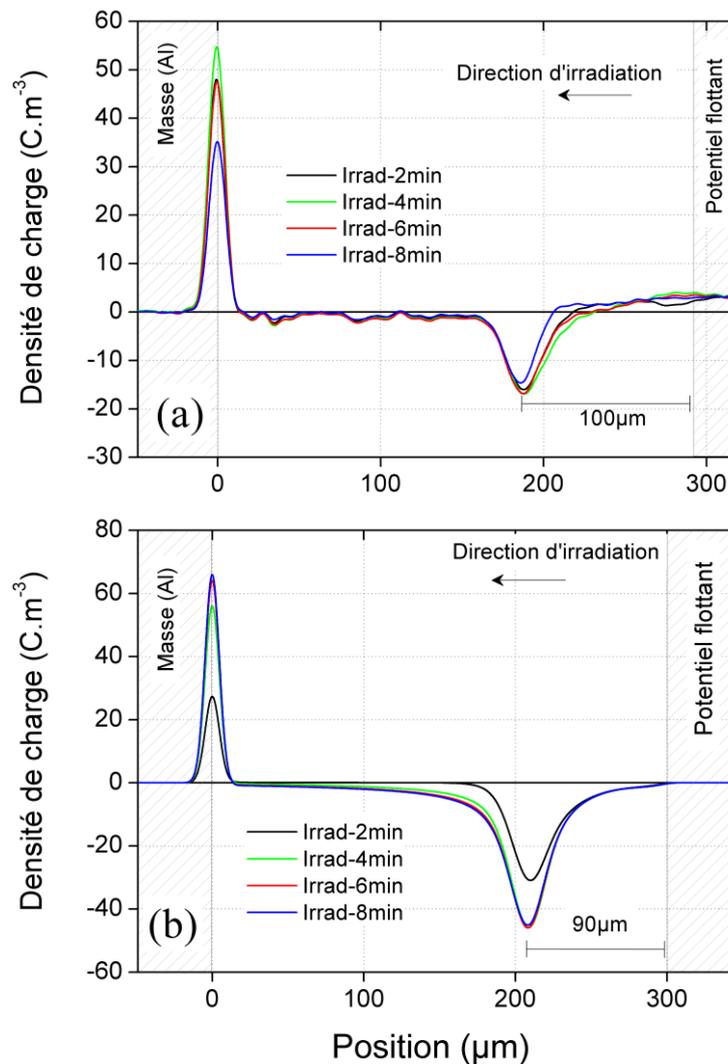


Figure 4.23 : Comparaison des profils de densités de charges en fonction de la position dans le diélectrique. (a) Mesure expérimentale, (b) simulation. Paramètres du Tableau 4.5.

Nous avons déjà discuté de la nature de la distribution des charges mesurées in-situ sous irradiation dans le précédent chapitre. Cependant, les résultats théoriques simulés par le modèle viendraient renforcer deux explications :

- La technique de mesure par période d'irradiation

Les mesures sous irradiation sont effectuées entre deux périodes d'irradiation de 2 minutes, entre lesquelles des phénomènes de relaxation peuvent être suffisamment entamés pour affecter la distribution des charges et modifier l'allure quantitative des profils de densité de charges déposée.

Ceci reviendrait à simuler un comportement sous irradiation continue à comparer avec des mesures sous irradiation non continue.

- Claquage durant les mesures sous irradiation

Une seconde possibilité mettant à mal la capacité du modèle à coïncider quantitativement avec les mesures sous irradiation serait l'intervention de claquages durant le chargement du matériau ainsi que nous en discutons déjà à la section 3.1.1.2. Cette hypothèse, ainsi que les phénomènes qui l'accompagnent, n'étant pas pris en compte dans le modèle d'irradiation, les résultats de simulation reproduisent donc uniquement le cas d'une irradiation ininterrompue. Toutefois, on peut remarquer qu'aussi bien pour le modèle que pour la mesure, la densité de charge piégée au sein du diélectrique atteint un maximum avec le temps d'irradiation et ne varie plus au-delà de la deuxième minute d'irradiation, dans nos conditions.

Pour mieux prendre en compte la diminution significative de la densité des charges observée expérimentalement entre les mesures sous vide et celles faites à l'air après irradiation, ainsi que pour tenir compte de l'impact de la remise à l'air après irradiation [33], la densité nette des charges initiales considérée pour la simulation sous polarisation après irradiation a été divisée par 10. Dans ces conditions, les densités de charges obtenues sous court-circuit avant polarisation semblent quantitativement mieux reproduire celles mesurées.

### 4.4.3 Comportement électrique après irradiation

#### 4.4.3.1 Charge d'espace en polarisation/dépolarisation

Le modèle a ensuite été confronté aux mesures de charges d'espace réalisées sur les films de PEbd irradiés par faisceau d'électrons dans les conditions décrites au chapitre 3. La Figure 4.24 compare les cartographies des densités de charges mesurées (Figure 4.24a) et simulées (Figure 4.24b) en fonction de la position au sein du diélectrique et du temps de polarisation/dépolarisation.

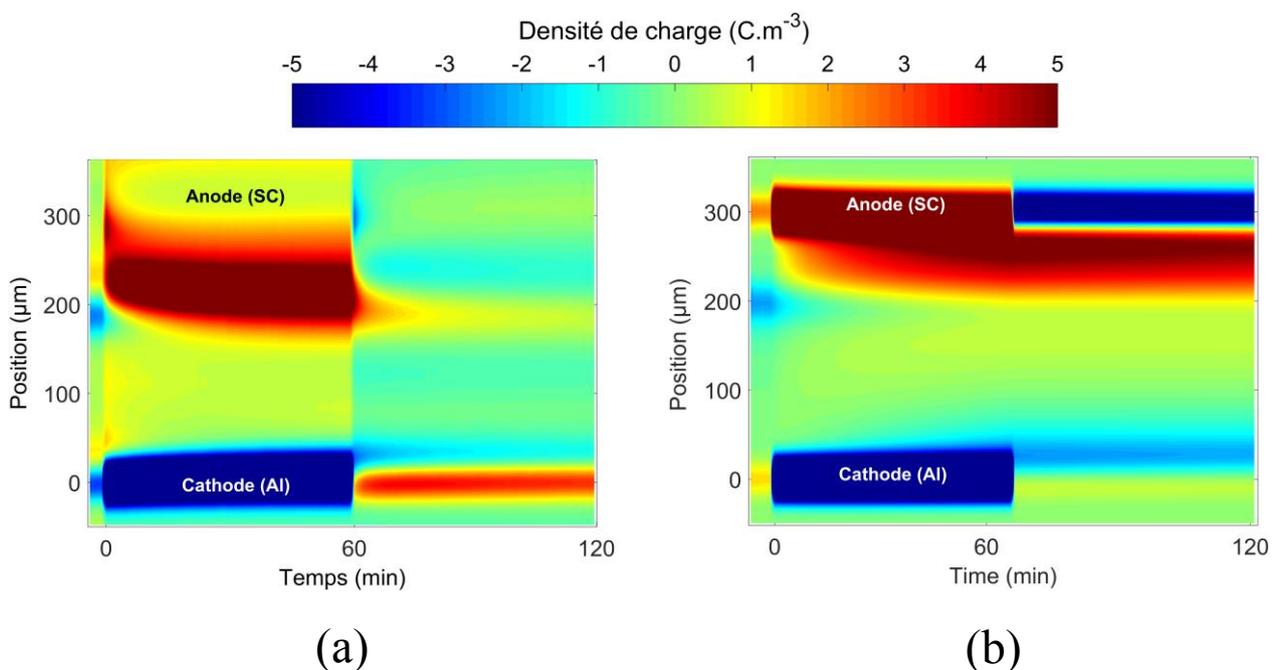


Figure 4.24 : Densités de charges (a) mesurées et (b) simulées, en fonction de la position au sein d'un film de PEbd de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié pendant 10 minutes en continu par faisceau d'électrons de 80 keV et 1 nA/cm<sup>2</sup>. Polarisation pendant une heure sous un champ électrique continu de -40 kV/mm suivie d'une heure de dépolarisation. Paramètres du Tableau 4.5.

- Court-circuit avant polarisation

La présence des charges déposées par faisceau d'électrons est bien reproduite par le modèle, à environ 100  $\mu\text{m}$  de la surface irradiée. Les charges positives observées à proximité de la zone irradiée et celles présentes près de l'électrode de masse ne sont pas visibles dans le modèle. Ces charges positives ne sont pas pour autant absentes du matériau, elles pourraient être masquées par les charges capacitives ou présentes en quantité plus faible.

- Polarisation

Le modèle présente des caractéristiques proches de celles observées expérimentalement, à savoir une injection massive de charges positives dans le volume du diélectrique, à proximité de la zone irradiée. Cette injection massive de trous est aussi quasi-instantanée dans le modèle après l'application de la tension. Le modèle montre aussi la prépondérance des charges positives au sein du matériau. La distribution du champ électrique montrée en Figure 4.25 confirme un champ favorable à une injection des trous à l'anode et des électrons à la cathode, et ce, aussi vite que l'échantillon irradié est mis sous contrainte électrique continue.

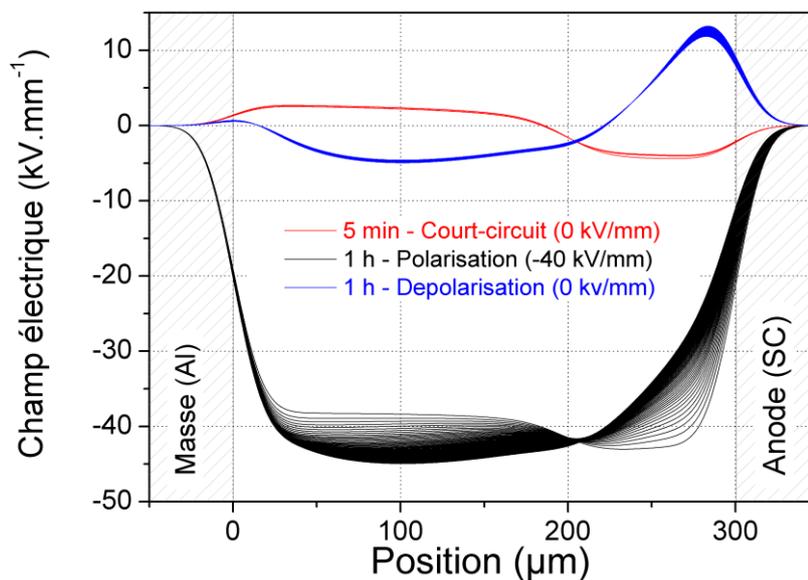


Figure 4.25 : Champ électrique associé aux densités de charges d'espace simulées en Figure 4.24b, pour un PEbd vierge polarisé pendant une heure sous un champ électrique continu de - 40 kV/mm, suivi d'une heure de dépolarisation. Paramètre du Tableau 4.5.

- Dépolarisation

La diminution de l'injection des charges positives et le maintien d'une injection de charges négatives à l'électrode inférieure sont reproduits par le modèle, de même que la présence des charges images positives à l'électrode inférieure. Le modèle montre aussi la coexistence au sein du volume des charges positives et négatives. L'extraction des charges positives massivement injectées pendant la polarisation est cependant moins rapide sur la cartographie du modèle. Bien qu'il s'affaiblisse avec le temps de dépolarisation, le champ électrique en dépolarisation reste important de part et d'autre de la zone irradiée au-delà d'une heure de dépolarisation et est favorable à une injection des électrons aux électrodes. Contrairement à la cartographie du modèle présentée en section 4.4.1, la reproduction des charges images dans ce cas s'expliquerait alors par la différence de distribution des densités nettes de charges au sein du volume du diélectrique.

#### 4.4.3.2 Mesure de courant en créneau de tension

Le modèle a enfin été testé sur les mesures de courants au cours de créneaux de tension que nous avons également présentées au chapitre 3. La Figure 4.26 montre une comparaison des courbes de densité de courant mesurées et simulées en fonction du champ électrique, pour le cas d'un film de PEbd irradié et non-irradié.

Pour des champs électriques inférieurs à 65 kV/mm dans le cas de l'échantillon non-irradié et 75 kV/mm dans le cas de celui irradié, le modèle reproduit la mesure. Quelques différences sont remarquables au premier palier de champ électrique (5 kV/mm) mais s'expliqueraient par le fait que le modèle ne prend pas en compte le courant de polarisation dû à l'orientation des entités polaires (puisque nous considérons le PEbd comme apolaire) alors qu'il est dominant à faible champ électrique. Au-delà de ces seuils de champ électrique, les hypothèses du modèle actuel ne permettent plus de reproduire le comportement de la mesure. Des pentes parallèles, de près de 4, apparaissent dans la dépendance du courant au champ électrique. Ce seuil limite entre modèle et expérience diffère de 10 kV/mm entre le film irradié et celui non irradié.

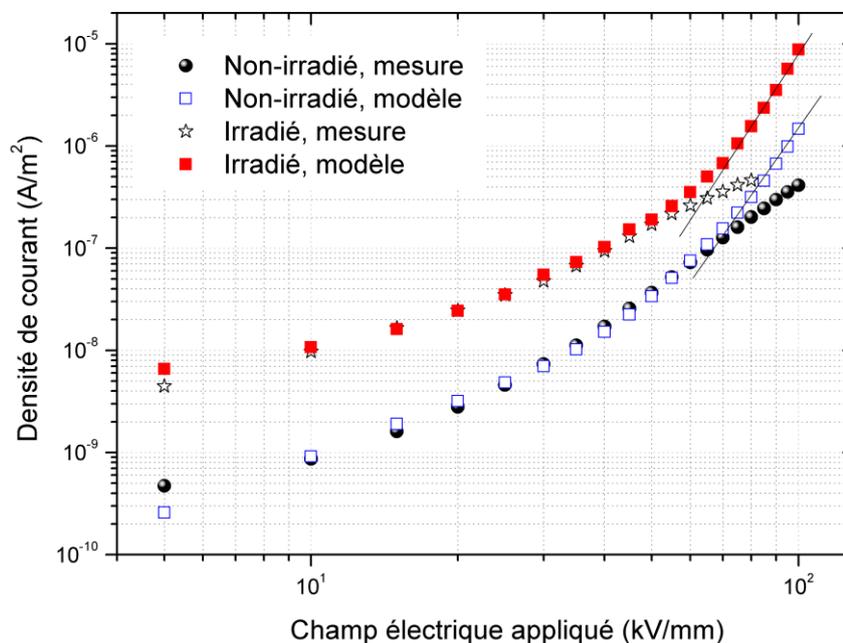


Figure 4.26 : Densité de courant mesurée et modélisée en fonction du champ électrique au sein du PEbd irradié et non-irradié, pour un protocole de champ électrique appliqué en créneau. Paramètre du Tableau 4.5.

Il semblerait d'une part que les hypothèses de conduction Hopping ne soient plus adaptées à une unique dépendance de la mobilité vis-à-vis du champ électrique à fort champ électrique, mais qu'une prise en compte d'autres variables physiques dans les hypothèses du modèle seraient aussi à rechercher. En considérant que l'injection de type Schottky reste le mécanisme majeur de génération des charges en polarisation, cette loi semble être limitée à fort champ électrique où d'autres mécanismes s'inviteraient dans les hypothèses de conduction. Il n'est pas exclu que le jeu des paramètres choisis reste toujours à optimiser, dans ce cas d'autres types de protocole de mesures de courant seraient opportuns pour compléter cette comparaison, il peut s'agir dans un premier temps d'observer le comportement de la mesure pour des champs électriques supérieurs à 100 kV/mm, ce qui n'a pu être le cas dans ces travaux en raison d'une limitation de tension maximale sur les appareils utilisés avec les films de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La présence de charges

déposées par le faisceau d'électrons peut expliquer la différence de seuils observée pour les deux courbes théoriques. La tendance des courbes théoriques à se rejoindre à haut champ reproduit la tendance observée expérimentalement. Ceci confirmerait qu'à haut champ électrique, le PEbd irradié se comporte comme un PEbd vierge, l'injection aux électrodes et les phénomènes de transport dans le volume devenant prépondérants par rapport à l'influence des charges implantées. Enfin, seul le courant de conduction fait l'objet de comparaison entre modèle et expérience. Or, comme formulé dans l'équation générale du courant dans un diélectrique (équation 1.28), d'autres contributions au courant total seraient aussi à considérer. D'abord, la polarisation d'orientation a été supposée nulle, ce qui n'est pas forcément le cas. Ensuite, des régimes transitoires, dus à la polarisation, peuvent toujours être opérants au-delà des durées de paliers de tension appliqués. Une comparaison entre modèle et mesure basée uniquement sur le courant de conduction est certes expérimentalement pertinente mais ne suffirait peut-être pas théoriquement à fort champ électrique.

## 4.5 Synthèse et pistes d'évolutions du modèle

Le modèle bipolaire de génération et de transport de charges proposé dans cette étude, qui s'inspire des précédents travaux de modélisation des diélectriques solides organiques, propose une évolution en s'adaptant aux hypothèses plus large de conduction gouvernée par une mobilité Hopping, fonction du champ électrique, et une recombinaison 'Langevin', fonction de la mobilité. Il intègre en plus le piégeage et dépiégeage des charges sur un unique niveau de pièges profonds. Il a aussi la particularité d'être généralisable au cas de PEbd similaires irradiés par faisceau d'électrons, en prenant en compte le profil de dépôt dose d'irradiation. Son développement sous CM, a permis aussi de prendre en main ce logiciel commercial et d'en appréhender les difficultés.

Le modèle développé sous CM est capable de reproduire les résultats simulés obtenus avec les précédents modèles développés sous Fortran dans l'équipe. Il permet à ce stade de reproduire qualitativement les mesures in-situ d'irradiation par faisceau d'électrons au sein des films de PEbd. Les mesures ex-situ de polarisation sous champ électrique continu de 40 kV/mm sont aussi bien approchées par le modèle dans les présentes conditions de mesure et de simulation. Cependant, le modèle parvient moins à reproduire les mesures en dépolarisation. Le modèle confirme que l'injection reste le mécanisme majeur responsable de la formation d'une quantité de charges d'espace très importante au sein de la zone irradiée sous polarisation post-irradiation et que l'excès de trous piégés dans la zone irradiée s'extraient difficilement en dépolarisation comme relevé expérimentalement en section 3.3.

La confrontation aux mesures de courant a permis de mettre en évidence la bonne proximité entre mesure et modèle pour des champs électriques inférieurs à 75 kV/mm pour un PEbd vierge et 65 kV/mm pour un PEbd irradié par faisceau d'électrons. Au-delà de ces seuils de champ électrique, le modèle adopte un comportement différent de la mesure et tend vers une pente supérieure à celle mesurée. Toutefois le modèle et la mesure ont la caractéristique commune que les densités de courant tendent à se rejoindre à haut champ électrique, montrant ainsi la diminution progressive de l'impact des charges implantées par irradiation sur la conduction à haut champ électrique.

Bien qu'il soit difficile de reproduire quantitativement toutes les caractéristiques observées dans les mesures, des évolutions du modèle pourraient permettre de l'enrichir en vue de sa généralisation, au minimum, à tous les PEbd. Parmi ces évolutions, il peut figurer :

- **Une plus large confrontation du modèle à d'autres mesures expérimentales.** On pourrait par exemple considérer un protocole de polarisation/dépolarisation de durée et d'amplitude de champ électrique appliqué plus importantes et de nature différente (sinusoïdale, triangulaire...). Ce type de protocole d'application de la tension pourrait cependant mettre

en avant d'autres mécanismes physiques (phénomènes polaires par exemple) non encore pris en compte par le modèle ;

- **La reconsidération d'une mobilité des électrons plus importante que celle des trous** remettrait certes en question le modèle de conduction considéré jusqu'ici (avec une mobilité des trous supérieure à celle des électrons) mais améliorerait peut-être la reproduction par le modèle des mesures de charges d'espace en dépolarisation et celles des densités de courant mesurées en protocole créneau à haut champ électrique. Car, si nous considérons, comme montré dans nos résultats, que davantage de charges positives sont injectées dans le matériau sous polarisation à haut champ électrique, leur faible mobilité par rapport à celle des électrons pourrait limiter la prépondérance du flux de courant dû aux trous à fort champ électrique et donc leur densité de courant par rapport à celle des électrons. De même, dotés d'une plus forte mobilité, les électrons pourraient plus vite s'extraire en dépolarisation et favoriser aussi par compensation une plus grande extraction des trous. Ceci, dans le cas par exemple des échantillons irradiés, favoriserait un courant proche de celui observé expérimentalement. Cette hypothèse de mobilité des électrons supérieure à celle des trous a déjà été considérée dans d'autres modèles de transport [19, 20] et semblerait être plus représentative de certains résultats expérimentaux ;
- **Une caractérisation précise des interfaces métal/PEbd ou SC/PEbd**, qui prendrait en compte toutes les propriétés électroniques et physico-chimiques de chaque type de contact (travail de sortie, densités fonctionnelles, complexité morphologique...), permettrait peut-être de mieux modéliser les interfaces et indirectement le transfert des charges par injection [34]. Ceci pourrait conduire à mieux prendre en compte les défauts chimiques présents aux interfaces électrodes-PEbd et ainsi moins surestimer l'injection de charge en polarisation ;
- **La réévaluation par le modèle de la distribution des niveaux de pièges au sein du matériau.** La considération d'un niveau de piège unique et constant conduit certes à des résultats satisfaisants, mais ne garantit pas pour autant une validité à toutes les mesures expérimentales. La prise en compte dans le modèle d'autres formes de distribution de pièges qui se rapprocheraient mieux de la distribution des pièges chimiques du matériau, qu'il s'agisse d'une distribution exponentielle [26] ou sur plusieurs niveaux de pièges, pourrait être plus représentative de la structure du matériau, en particulier en cours d'irradiation où l'hypothèse d'un coefficient de piégeage sur un unique niveau de piège semble insuffisante. C'est aussi vrai pour le dépiégeage des charges qui est activé par un coefficient constant mais qui pourrait bien correspondre à un coefficient physique fonction par exemple du champ électrique ;
- **Une intégration des courants d'induction et de diffusion** en considérant une contribution des courants dus aux gradients de concentration des charges et une permittivité dépendante du temps, bien qu'il serait difficile, dans ce dernier cas, d'obtenir une mesure comparable du courant de polarisation au sein du PEbd en raison de la quasi-invariance de sa permittivité ;

D'une manière générale, une meilleure reproduction par le modèle des comportements physiques mesurés passerait donc par une meilleure modélisation chimique du matériau en se basant sur les hypothèses les plus conformes aux conditions réelles des mesures considérées.

## 4.6 Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] S. Le Roy, G. Teysedre, C. Laurent, G. C. Montanari et F. Palmieri, «Description of charge transport in polyethylene using a fluid model with a constant mobility: fitting model and experiments,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 1427, 2006.
- [2] J. F. Briesmeister, «MCNPTM-A general Monte Carlo N-particle transport code,» *Version 4C, LA-13709-M, Los Alamos National Laboratory*, p. 2, 2000.
- [3] J. Baro, J. Sempau, J. M. Fernández-Varea et F. Salvat, «PENELOPE: an algorithm for Monte Carlo simulation of the penetration and energy loss of electrons and positrons in matter,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 100, pp. 31-46, 1995.
- [4] R. D. Cook, D. S. Malkus, M. E. Plesha et R. J. Witt, *Concepts and applications of finite element analysis*, vol. 4, Wiley New York, 1974.
- [5] COMSOL Multiphysics®, [www.comsol.com](http://www.comsol.com), COMSOL Multiphysics Reference Manual, 2016.
- [6] W. B. J. Zimmerman, *Multiphysics Modeling with Finite Element Methods*, vol. 18, World Scientific Publishing Co Inc, ISBN : 9789812568434, 2006.
- [7] M. Tabatabaian, *COMSOL® 5 for Engineers*, Mercury Learning and information LLC, ISBN : 978-1942270423, 2016.
- [8] M. Hazewinkel, *Encyclopedia of Mathematics : Hilbert space*, Kluwer Academic Publishers, Springer Science, ISBN : 9781556080104, 2001.
- [9] J. J. van der Vegt et H. Van der Ven, «Space-time discontinuous Galerkin finite element method with dynamic grid motion for inviscid compressible flows : I. General formulation,» *Journal of Computational Physics*, vol. 182(2), pp. 546-585, 2002.
- [10] W. E. Schiesser et G. W. Griffiths, *A compendium of partial differential equation models: method of lines analysis with Matlab*, Cambridge University Press, ISBN : 9780521519861, 2009.
- [11] J. H. W. Frank et J. G. Verwer, «Stability of Implicit-Explicit linear multistep methods,» *Report-Department of Numerical Mathematics*, vol. 23, pp. 1-13.
- [12] E. J. Dickinson, H. Ekström et E. Fontes, «COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review,» *Electrochemistry communications*, vol. 40, pp. 71-74, 2014.
- [13] J. Noorishad, C. F. Tsang, P. Perrochet et A. Musy, «A perspective on the numerical solution of convection-dominated transport problems: A price to pay for the easy way out,» *Water Resources Research*, vol. 28(2), pp. 551-561, 1992.
- [14] B. P. Leonard, «A stable and accurate convective modelling procedure based on quadratic upstream interpolation,» *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 19(1), pp. 59-98, 1979.
- [15] R. Becker et R. Rannacher, «A feed-back approach to error control in finite element methods: basic analysis and examples,» *East-West Journal of Numerical Mathematics*, vol. 4, pp. 237-264, 1996.
- [16] P. N. Brown, A. C. Hindmarsh et L. R. Petzold, «Using Krylov methods in the solution of large-scale differential-algebraic systems,» *SIAM Journal on Scientific Computing*, vol. 15(6), pp. 1467-1488, 1994.
- [17] P. E. Gill, W. Murray et M. A. Saunders, «SNOPT: An SQP algorithm for large-scale constrained optimization,» *SIAM review*, vol. 47(1), pp. 99-131, 2005.
- [18] P. R. Amestoy, A. Buttari, I. S. Duff, A. Guermouche, J.-Y. L'Excellent et B. Uçar, *Encyclopedia of Parallel Computing*, Springer, ISBN : 9780387097657, 2011.
- [19] G. Chen, T. Tay, A. Davies, Y. Tanaka et T. Takada, «Electrodes and charge injection in low-density polyethylene using the pulsed electroacoustic technique,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 8(6), p. 867, 2001.

- [20] A. T. Hoang, Y. V. Serdyuk et S. M. Gubanski, «Charge transport in LDPE nanocomposites part II—Computational approach,» *Polymers*, vol. 8(103), 2016.
- [21] G. L. Ferreira et M. T. De Figueiredo, «Currents and charge profiles in electron beam irradiated samples under an applied voltage: Exact numerical calculation and Sessler's conductivity approximation,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 10(1), pp. 137-147, 2003.
- [22] S. Le Roy, «Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant,» *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, 2004.
- [23] F. Baudoin, S. Le Roy, G. Teyssedre, C. Laurent, I. Alhossen, F. Bugarin, S. Segonds et N. Binaud, «Parameters sensitivity analysis in charge transport model using Sobol indexes for optimization purpose,» *IEEE International Conference on Dielectrics*, vol. 2, pp. 832-835, 2016.
- [24] T. Christen, «The effect of injection properties of contacts on the dynamics of unipolar space-charge limited currents,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 3712-3724, 2016.
- [25] S. Nespurek et J. Sworakowski, «Use of space charge limited current measurements to determine the properties of energetic distributions of bulk traps,» *Journal of Applied Physics*, vol. 51(4), pp. 2098-2102, 1980.
- [26] F. Boufayed, G. Teyssedre, C. Laurent, S. Le Roy, L. A. Dissado, P. Segur et G. C. Montanari, «Models of bipolar charge transport in polyethylene,» *Journal of Applied Physics*, vol. 100(10), 2006.
- [27] J. L. Auge, C. Laurent, D. Fabiani et G. C. Montanari, «Investigating dc polyethylene threshold by space charge. Current and electroluminescence measurements,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 7, pp. 797-803, 2000.
- [28] G. C. Montanari, G. Mazzanti, F. Palmieri, A. Motori, G. Perego et S. Serra, «Space-charge trapping and conduction in LDPE, HDPE and XLPE,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34(18), pp. 2902-2911, 2001.
- [29] T. Takada, H. Miyake, Y. Tanaka et M. Yoshida, «Quantum chemical calculation studies on interface charge transfer between electrode and polyethylene under electrical stress,» *Proc. International Symposium on Electrical Insulating Materials*, pp. 97-100, 2014.
- [30] M. Meunier, N. Quirke et A. Aslanides, «Molecular modeling of electron traps in polymer insulators: Chemical defects and impurities,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 115(6), pp. 369-376, 2001.
- [31] S. Le Roy, F. Baudoin, V. Griseri, C. Laurent et G. Teyssedre, «Charge transport modelling in electron-beam irradiated dielectrics: a model for polyethylene,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43(31), 2010.
- [32] S. Le Roy, F. Baudoin, V. Griseri, C. Laurent et G. Teyssedre, «Space charge modeling in electron-beam irradiated polyethylene: Fitting model and experiments,» *Journal of Applied Physics*, vol. 112(2), 2012.
- [33] E. Plis, D. P. Engelhart, D. Barton, R. Cooper, D. Ferguson et R. Hoffmann, «Degradation of polyimide under exposure to 90 keV electrons,» *Physica Status Solidi (b)*, vol. 254 (7), 2017.
- [34] L. Chen, T. D. Huan, Y. C. Quintero et R. Ramprasad, «Charge injection barriers at metal/polyethylene interfaces,» *Journal of Materials Science*, vol. 51(1), pp. 506-512, 2016.



---

# Conclusion générale

---

L'étude des phénomènes responsables des dégradations au sein des matériaux diélectriques solides et la prédiction de leur vieillissement est l'une des motivations générales de ce travail. Cette prédiction repose très souvent sur une compréhension des mécanismes de génération et de transport de charges s'opérant dans les isolants solides soumis à des contraintes électriques. En prenant comme référence l'un des isolants les plus étudiés à cette fin, le PEbd, ce travail visait d'abord à initier une méthode originale permettant d'implanter préalablement des charges au sein du diélectrique, au moyen d'une irradiation par faisceau d'électrons, puis d'étudier distinctement les mécanismes gouvernant leur transport en ayant déjà des informations sur leur génération. Venant en appui des caractérisations expérimentales, le développement d'un modèle numérique capable de reproduire les comportements observés expérimentalement sous contrainte électrique avant et après irradiation électronique constituait le second objectif de cette étude.

Dans un premier temps, une prise en compte des principaux résultats reportés dans la littérature a permis de positionner notre étude en regard des avancées majeures de ces dernières décennies et de définir les hypothèses du modèle correspondant aux phénomènes physiques les plus observés expérimentalement. Les principales caractéristiques électriques et physico-chimiques généralement mises en évidence dans la littérature pour le PEbd vierge ont d'abord été vérifiées à partir des mesures de charges d'espace, de courant de conduction, d'électroluminescence, de photoluminescence, de FTIR et de DSC. Les mêmes mesures ont ensuite été reproduites sur les échantillons de PEbd irradiés par faisceau d'électrons de 80 keV avec un flux de 1 nA/cm<sup>2</sup>. Dans un second temps, en s'inspirant des évolutions des modèles de transport déjà développés dans la littérature et dans l'équipe de recherche, nous avons considéré le cas d'un modèle bipolaire de type fluide, intégrant la génération de charges aussi bien par injection aux électrodes que par dépôt direct et génération interne sous un faisceau d'électrons. Le piégeage et le dépiégeage des charges ont aussi été pris en compte en considérant un unique niveau de pièges profonds pour chaque espèce de charge considérée. Ces pièges correspondent à des défauts chimiques au sein desquels les charges ont des temps de séjour relativement long. La conduction est gouvernée par une mobilité de type 'Hopping', fonction du champ électrique induit par les charges présentes dans le matériau et une recombinaison entre charges mobiles et piégées de type 'Langevin', fonction de la mobilité.

Des mesures in-situ sous irradiation électronique ont d'abord été réalisées à partir de films de PEbd d'épaisseurs comprises entre 200 et 300 µm, préparés par thermomoulage à l'aide d'une presse hydraulique. Pour cela, les films ont d'abord été insérés dans une chambre d'irradiation sous vide secondaire, et irradiés par faisceau d'électrons pendant 2 à 10 minutes, suivant divers protocoles d'irradiation. La dose expérimentale déposée a été estimée par calcul, à l'aide du code de calcul MCNP, à environ 6 kGy. Les mesures de charges d'espace in-situ par méthode PEA ont confirmé le dépôt effectif des charges au sein du diélectrique avec un pic maximal d'implantation localisé à environ 100 µm de la surface irradiée. Ces charges ont tendance à migrer avec le temps d'irradiation vers l'électrode de masse mise en contact avec la surface non-irradiée. Au bout de dix minutes d'irradiation continue, les films ont été retirés de la chambre d'irradiation et remis à l'air. Leur comportement a aussitôt été suivi à travers diverses mesures de caractérisation ex-situ.

- Mesures de charge d'espace par PEA ex-situ

Aussitôt remis à l'air, les films irradiés ont dans un premier temps été mis en court-circuit pour vérifier la présence et la quantité des charges déposées sous vide. Si les charges implantées par le faisceau d'électrons ont bien été détectées après la remise à l'air, leur quantité est cependant dix fois moins importante que celle mesurée sous vide, avant la remise à l'air. Ceci confirme l'impact de la remise à l'air sur la distribution des charges déposées. Puis, les films irradiés ont été soumis à un protocole de polarisation sous un champ électrique continu de 40 kV/mm durant une heure, suivi d'une heure de dépolarisation. Les mesures de charge d'espace en polarisation montrent la formation d'une importante quantité de charges positives dans la zone irradiée et leur prépondérance sur l'ensemble du volume du diélectrique irradié durant la polarisation. Elles apparaissent aussi vite que la tension électrique est appliquée et sont stables avec le temps de polarisation. L'injection d'homocharges aux électrodes et la création des paires électrons/trous ont été identifiées comme les principaux mécanismes responsables de ce comportement électrique observé sur les échantillons polarisés après irradiation.

- Mesures de courant et d'électroluminescence

Pour leur part, les mesures de courant en fonction du champ électrique appliqué ont montré une plus importante densité de courant (plus d'une décade à faible champ électrique) sur les échantillons de PEbd irradiés comparé à ceux non-irradiés, avec un premier champ seuil dans la caractéristique courant-champ pour les échantillons irradiés correspondant au double de celui relevé sur les films non-irradiés. La présence initiale des charges déposées par faisceau d'électrons et les mécanismes d'injection/extraction des charges justifierait cette augmentation de la densité de courant observée sur les échantillons irradiés par faisceau d'électrons. Cet impact de l'irradiation s'est trouvé être négligeable à fort champ électrique, où la caractéristique de courant des échantillons irradiés tend à se rapprocher de celle des échantillons non-irradiés. Les mesures d'électroluminescence font observer une plus faible luminescence sur les échantillons irradiés que non-irradiés. Ceci est observé malgré des conditions de recombinaison de charges plus favorables après irradiation (présence massive de zones d'homocharges, champ électrique inhomogène, courant plus important). L'interprétation tiendrait soit à l'existence d'un plus faible taux de recombinaison entre charges de signes opposés après irradiation, soit à la modification du rendement radiatif des espèces émissives due à l'irradiation.

Après avoir reproduit dans plusieurs configurations la même expérience de mesure de charge d'espace sous polarisation post-irradiation (inversion de la face en contact avec l'anode, variation des amplitudes de champ électrique, inversion de la polarité du champ électrique appliqué), l'établissement instantané des charges positives au centre de la zone irradiée n'a pu complètement être élucidé à partir des seules caractérisations électriques. De plus, ce phénomène ne semble pas être influencé par la nature du champ électrique appliqué, son amplitude, encore moins de la proximité de la zone irradiée ou du type d'électrode mis en contact avec celle-ci. Pour toutes ces raisons des mesures complémentaires de caractérisation physico-chimiques ont été effectuées afin de cerner si un éventuel impact du faisceau d'électrons sur la structure chimique du diélectrique pourrait expliquer le comportement électrique observé en polarisation post-irradiation.

- Mesures Physico-chimiques

En réponse, les mesures de photoluminescence ont révélé une plus faible émission des échantillons irradiés par rapport à ceux non-irradiés. Ce comportement signifierait que les chaînes d'insaturés carbonyles, généralement observées dans le PEbd vierge, auraient été rompues durant l'irradiation, engendrant une sensible diminution de la luminescence de ces composés. Cette hypothèse est renforcée par les mesures de FTIR qui ont révélé une diminution des composés aliphatiques sur les échantillons irradiés, par scission des groupes méthyles au sein des zones cristallines du matériau. Les résultats de DSC indiquent une différence de 3°C entre les pics exothermiques relevés sur les échantillons irradiés et non irradiés. L'enthalpie de fusion mesurée sur les échantillons irradiés diminue de 10 % par rapport à celle mesurée sur les échantillons non-irradiés et donne un taux de cristallinité en baisse d'environ 3% sur les échantillons irradiés.

La combinaison des résultats de caractérisations électriques et physico-chimiques réalisées confirmerait certes un léger impact du faisceau d'électrons sur la structure chimique du PEbd irradié, mais ne suffit pas à établir clairement une responsabilité de la dégradation de la structure du matériau, après irradiation, sur le comportement électrique observé sous polarisation post-irradiation, pour la dose d'irradiation de 6 kGy considérée.

- Modélisation

Parallèlement, le modèle développé est parvenu à reproduire qualitativement les mesures in-situ d'irradiation par faisceau d'électrons au sein des films PEbd, de même que les mesures ex-situ de polarisation sous champ électrique continu. C'est moins le cas pour les mesures en dépolarisation où les charges générées sous polarisation semblent ne pas s'extraire aussi vite qu'observé expérimentalement. Le modèle confirme que l'injection et la création des paires électrons/trous restent les principaux mécanismes responsables de la détection de l'importante quantité de charges au sein de la zone irradiée sous polarisation post-irradiation. La confrontation du modèle aux mesures de courant a permis de mettre en évidence la bonne proximité entre mesure et modèle pour des champs électriques inférieurs à 75 kV/mm pour un PEbd vierge et 65 kV/mm pour un PEbd irradié par faisceau d'électrons. Au-delà de ces seuils de champ électrique, le modèle adopte un comportement différent de la mesure et présente une pente supérieure à celle mesurée.

Toutefois, les principales avancées de cette étude ne suffiraient certainement pas à répondre à elles seules à la vaste problématique de la compréhension des mécanismes de transport de charges au sein des diélectriques solides organiques. Raison pour laquelle elles ne constituent qu'une étape qui reste à améliorer :

- Il peut s'agir de renforcer les données de charges d'espace in-situ en réalisant des mesures en cours d'irradiation, sans interruption du faisceau. Ceci permettrait d'accéder à l'historique de chargement du matériau à des temps inférieurs à la minute. De même, un approfondissement de l'impact de la métallisation apposée sur la surface irradiée renseignerait sur le comportement de ces charges en cours d'irradiation. Le déploiement d'outils de caractérisation in-situ aiderait sans doute aussi à mieux évaluer l'impact de la remise à l'air sur les échantillons irradiés ;
- La réalisation des mesures de charges d'espace ex-situ à partir d'une meilleure résolution de la technique PEA, permettrait de réduire l'impact de l'ajout du filtre gaussien sur les mesures de charges d'espace et ainsi limiter l'influence des charges induites ajoutées aux profils de densités nettes de charge en post-traitement ;
- Une plus large confrontation du modèle à d'autres mesures expérimentales, par exemple dans le cas d'un protocole de polarisation/dépolarisation de durée et d'amplitude de champ électrique appliqué plus importantes, de natures différentes (sinusoïdale, triangulaire...) et d'intensité supérieure dans le cas des échantillons irradiés, renforcerait la capacité du modèle à reproduire une plus large diversité de mesures, sous divers types de contraintes électriques ;
- L'irradiation à plus forte dose ( $> 50$  kGy), en accentuant la dégradation structurelle et chimique du matériau, permettrait de mieux mettre en évidence l'impact de l'irradiation au moyen de mesures de caractérisation physico-chimiques. Ceci représenterait un moyen alternatif d'étude des phénomènes responsables des dégradations au sein des matériaux diélectriques solides organiques. Cependant, cet accroissement de la dose d'irradiation mettrait à mal l'utilisation de l'irradiation comme outil de compréhension des mécanismes de génération et de transport des charges. Un compromis devra être recherché entre les deux ;

- La prise en compte d'autres mécanismes mieux à même de reproduire la conduction au sein du PEbd à haut champ électrique (telle qu'une mobilité des électrons supérieure à celle des trous, par exemple), la reconsidération d'un mécanisme d'injection de charge prenant en compte la nature des barrières (à travers une meilleure caractérisation des interfaces électrode/PEbd, par exemple) et la modélisation de la distribution réelle des pièges chimiques du matériau éclaireraient déjà mieux sur la possible extension du modèle à d'autres types de matériaux organiques, ou tout au moins à d'autres types de Polyéthylènes ;



MESURE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT DE MATERIAUX DIELECTRIQUES IRRADIES PAR FAISCEAU D'ELECTRONS.

Dans leurs usages courants comme isolants électriques, les matériaux solides organiques sont constitutifs aussi bien des câbles de transport d'énergie électrique, des circuits de commande et de conversion de puissance que des composants (micro)électroniques ou des systèmes embarqués (revêtement thermique des satellites, batteries d'accumulateurs...). La diversité des contraintes d'utilisation auxquelles ils sont soumis (champ électrique, rayonnement, température, humidité...) les prédisposent à emmagasiner des charges en leur sein, susceptibles d'affecter la fiabilité des systèmes qui en dépendent.

L'un des moyens communément mis en œuvre pour étudier le comportement électrique de ces charges est la mesure de la distribution spatio-temporelle des charges d'espace, en soumettant le diélectrique à une différence de potentiel continue à travers deux électrodes. Cette méthode ne permet cependant pas toujours de distinguer clairement la contribution des charges dues à la génération, d'une part, et celles dues aux phénomènes de transport, d'autre part. Cette étude propose une approche alternative, consistant à déposer sous vide des charges (électrons) au sein de l'isolant par le biais d'un faisceau d'électrons, à une position connue et en quantité maîtrisée, en prenant en compte d'autres processus physiques liés à l'implantation d'électrons afin de prévoir et modéliser le comportement de ces matériaux irradiés.

Des films de PolyÉthylène basse densité (PEbd), préparés par thermomoulage, ont été irradiés par un faisceau d'électrons de 80 keV avec un flux de 1 nA/cm<sup>2</sup>. Les mesures de charge d'espace par la méthode Electro-Acoustique Pulsée (PEA), réalisées d'abord in-situ, puis ex-situ sous polarisation électrique DC, confirment une localisation effective de charges au sein du matériau. Les résultats sous polarisation électrique après irradiation mettent en évidence une importante présence de charges positives dans la zone irradiée du diélectrique. Les caractérisations électriques des films PEbd irradiés montrent un comportement complètement différent de celui d'un même matériau non-irradié, laissant penser à une modification de la structure chimique du matériau. Des mesures physico-chimiques (spectroscopie infra-rouge, Photoluminescence et Analyse Enthalpique Différentielle-DSC) sur ces films PEbd irradiés, ne montrent pas une dégradation significative de la structure chimique du diélectrique qui expliquerait le comportement électrique observé sous polarisation post-irradiation. Des mesures complémentaires montrent le comportement réversible du PEbd irradié puis polarisé, qui serait uniquement lié à la présence des charges générées par le faisceau.

Les données expérimentales de cette étude ont parallèlement alimenté un modèle numérique de transport de charges, développé pour tenir compte des contraintes sous irradiation. Ce modèle a permis de reproduire les résultats d'implantation de charge par faisceau d'électrons in-situ ainsi que la majorité des processus électriques observés sur du PEbd irradié puis polarisé. Il confirme l'impact de la charge déposée par faisceau d'électrons sur le comportement sous polarisation et permet de conclure quant à l'origine des charges positives observées post-irradiation, qui seraient dues aussi bien aux phénomènes d'injection aux électrodes qu'à la création de paires électrons/trous par le faisceau d'électrons pendant l'irradiation.

**Mots clés :** Charges d'espace, Irradiation par faisceau d'électrons, Modélisation fluide du transport de charges, FTIR, DSC, Photoluminescence et Electro-luminescence.

MEASUREMENT AND MODELLING OF DIELECTRIC MATERIALS BEHAVIOUR UNDER ELECTRON-BEAM IRRADIATION.

In their common uses as electrical insulators, organic solid materials are constitutive of electric power transmission cables, power control and conversion circuits as well as (micro) electronic components or embedded systems (thermal coating of satellites, batteries of accumulators, etc.). Under various constraints of use (electric field, radiation, temperature, humidity ...) they can accumulate charges in their bulk which could affect the reliability of the systems in which they are employed.

One of the commonly used means to study the electrical behavior of these charges is to measure the spatiotemporal distribution of charges by subjecting the dielectrics to a continuous potential difference between two electrodes. However, this method does not always allow clearly distinguishing the contribution of charges due to generation on the one hand and the one due to transport phenomena on the other hand. This study proposes an alternative approach, consisting in generating charges (electrons) within the electrical insulation using an electron-beam under vacuum. The charges are hence deposited at a known position and in a controlled quantity. Other physical processes related to the implantation of electrons must then be taken into account in order to predict and model the behavior of these irradiated materials.

Low-density polyethylene (LDPE) films, prepared by thermal molding, were irradiated by a 80 keV electron-beam with a current flux of 1 nA/cm<sup>2</sup>. Space charge measurements using the Pulsed Electro-Acoustic (PEA) method, performed first in-situ and then ex-situ under DC electrical polarization, confirm an effective localization of charges within the material. The results under electrical polarization after irradiation show an important amount of positive charges in the irradiated zone of the dielectric. The electrical characterizations of irradiated LDPE films show a completely different behavior compared to the same non-irradiated material, suggesting a modification of the chemical structure of the material. Physico-chemical measurements (infrared spectroscopy, Photoluminescence and Differential Scanning Calorimetry-DSC) on these irradiated PEbd films do not show a significant degradation of the chemical structure of the dielectric which would explain the observed electrical behavior under post-irradiation polarization. Additional measurements show the reversible behavior of the irradiated then polarized PEbd, which would be only related to the presence of the charges generated by the beam.

The experimental data of this study have simultaneously fed a numerical model of charge transport, developed to take into account the irradiation constraints. This model allows reproducing the in-situ results of charge implantation by the electron beam as well as the majority of the electrical processes observed on irradiated and polarized LDPE. It confirms the impact of the electron-beam deposited charge on the behavior under polarization and allows concluding on the origin of the positive charges observed after irradiation, which would be due to injection at the electrodes as well as to the creation of electron-hole pairs by the electron-beam during irradiation.

**Keywords :** Space charge, Electron beam irradiation, fluid charge transport modeling, FTIR, DSC, Photo-luminescence, Electro-luminescence.