

N° d'ordre : 26/2006-M/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B./ALGER)

FACULTE DE PHYSIQUE



Mémoire

Présenté Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Par :

Hassane OUBOUCHOU

SUJET :

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONDUCTION
ELECTRIQUE DANS LES ISOLANTS SOLIDES**

Soutenu le 22/06/2006 devant la commission d'examen :

Mr. A. BOUBAKEUR
Mme. N. AMROUN. SAIDI
Mr. A. MEKHALDI
Mr. T. BOUTKEDJIRT
Mme. N. DOULACHE
Mr. S. BOUAZABIA

Professeur, (E.N.P)
Maître de Conférences, (U.S.T.H.B)
Professeur, (E.N.P)
Maître de Conférences, (U.S.T.H.B)
Chargée de cours, (U.S.T.H.B)
Docteur d'état, (U.S.T.H.B)

Président
Directeur de Thèse
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

*A mes parents,
A ma famille...*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été entièrement réalisé au sein de l'Equipe des Diélectriques du Laboratoire de Physique des Matériaux de la Faculté de Physique de l'USTHB. Je remercie Monsieur M. BENDAOUZ de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions, dans une ambiance toujours sympathique.

Je tiens à remercier Monsieur A. BOUBAKEUR, Professeur à l'ENP, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame N. AMROUN. SAIDI, d'avoir été directeur de cette thèse et qui m'a donné plusieurs suggestions très utiles pour ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur S. BOUAZABIA, Docteur d'état à l'USTHB, pour sa participation à ce jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi s'adresser à Monsieur T. BOUTKEDJIRT, Maître de Conférences à l'USTHB, pour sa participation à ce jury de thèse.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de Madame N. DOULACHE, Chargée de recherche à l'USTHB.

A Monsieur A. MEKHALDI, Professeur à l'ENP, qui a bien voulu prendre le temps de se pencher sur le manuscrit et de participer à la commission d'examen, je lui présente ici mes vifs remerciements.

J'exprime également ma plus grande sympathie à tous mes amis. Une pensée toute particulière est adressée à mes amis Nadir et Rafik.

Enfin, je tiens à remercier tous les amis du laboratoire pour leur présence amicale et l'ambiance très chaleureuse durant ces deux années, je leur souhaite à tous réussite et bonheur.

Sommaire

Sommaire

Introduction	5
---------------------------	---

Chapitre I. Transport de charges dans les isolants

I- Introduction :.....	10
II- Phénomènes de conduction : Expression analytique des courants :.....	12
II.1- Conduction ionique :	12
II.2- Conduction électronique :	15
II.2.1- Effet Schottky :.....	16
II.2.2- Effet Fowler-Nordheim :	17
II.2.3- Effet Poole-Frenkel :.....	19
II.2.4- Conduction par saut :	21
II.3- <i>Courants limités par charge d'espace</i> :	22
III- Phénomènes transitoires :.....	27
III.1- Mécanismes dipolaires :	28
III.1.1- Origine moléculaire de la polarisation :.....	29
III.1.2- Modèle de Debye :	30
III.1.3- Réponse fréquentielle (Approximation de Hamon) :.....	33
III.2- Autres mécanismes :.....	35
IV- Conclusion :	36

Chapitre II. Propriétés et structures des polymères

I- Notion de macromolécule :.....	38
II- Structures chimiques :.....	38
III- Structures physiques :	39
III.1- Structure amorphe :	39
III.2- Structure semi cristalline :.....	39
IV- Préparation des polymères :	40
IV.1- Réactions de polycondensation :	41
IV.2- Réaction de polymérisation en chaîne :.....	41

IV.2.1-	Les polymérisations radicalaires :.....	41
IV.2.2-	Les polymérisations ioniques ou polaires :.....	42
V-	Le poly(éthylène naphtalène-2,6-dicarboxylate) (PEN) :.....	42
V.1-	Procédé de fabrication du PEN :	42
V.1.1-	Procédé direct : la polycondensation :.....	42
V.1.2-	Procédé indirect (la polyestérification) :	43
V.2-	Particularité du PEN :.....	43
V.3-	Métallisation des échantillons :.....	45
V.4-	Caractéristiques physiques du PEN :	46

Chapitre III. Techniques expérimentales

I-	Analyse enthalpique différentielle :	49
I.1-	Introduction :	49
I.2-	Principe de la technique :	49
I.3-	Protocole de mesure :	50
I.4-	Caractérisation du matériau :.....	51
a :	Transition vitreuse :	53
b :	Pic exothermique de cristallisation :.....	53
c :	Pic endothermique de fusion :	54
II-	Dispositif expérimental de mesure électrique :	54
II.1-	Circuit d'alimentation :	55
II.2-	Système de mesures :	55
II.3-	Système d'acquisition des données :.....	56
II.4-	Groupe de pompage :	56
II.5-	Cellule de mesure :.....	57
III-	Protocole expérimental de mesure :.....	59

Chapitre IV. Résultats expérimentaux et discussion

I-	Résultats expérimentaux :.....	61
I.1-	Conditions expérimentales :	61
I.2-	Caractéristiques densité de courant temps :	61

I.2.1-	Effet du champ électrique :.....	61
I.2.2-	Effet de la température :.....	67
II-	Exploitation et discussion :.....	73
II.1-	Effet de la température sur le courant de conduction :.....	73
II.2-	Effet du champ sur le courant de conduction :.....	76
II.2.1-	Mécanisme d'injection Schottky :.....	76
II.2.2-	Mécanisme d'injection Fowler-Nordheim :.....	77
II.2.3-	Conduction ionique :.....	79
II.2.4-	Courant limité par charge d'espace :.....	80
II.3-	Effet de la nature des électrodes :.....	85
II.4-	Courants de décharges finaux :	87
II.5-	Etude du régime transitoire :.....	91
II.5.1-	Région inférieure à la température de transition vitreuse :.....	92
II.5.2-	Région supérieure à la température de transition vitreuse :.....	93
II.5.3-	La réponse en fréquence :.....	95
Conclusion	99
Références	102

Liste des symboles

α	Facteur de correction compris entre 0 et 1
β_s	Constante de Schottky
β_{FN}	Constante de Fowler-Nordheim
β_{PF}	Constante de Poole-Frenkel
ν	Fréquence entre deux sites
θ	Rapport de charge d'espace
ρ	Densité de charge d'espace
μ	Mobilité de charge d'espace
σ	Conductivité en courant continu
λ	Distance entre deux sites
ω	Pulsation du champ appliqué
τ	Temps de relaxation des dipôles
γ	Facteur numérique de correction
ε	Permittivité diélectrique
ε^*	Permittivité complexe
ε_s	Permittivité à basse fréquence
ε_∞	Permittivité à haute fréquence
m	Masse de l'électron
m_*	Masse effective
k	Constante de Boltzmann
n	Concentration des porteurs de charge
n_0	Concentration initiale de porteurs libres
e	Charge élémentaire de l'électron
a	Distance entre deux positions d'équilibre
x	Variable position
h	Constante de Planck

Φ	Hauteur de la barrière de potentiel
Φ_0	Hauteur de la barrière de potentiel sans le champ électrique
$\Delta\Phi$	Abaissement de la hauteur de la barrière de potentiel
W	Energie de dissociation
F	Champ électrique
$N(E)$	Densité d'état d'énergie
E_j	Hauteur de la barrière de potentiel
E_g	Largeur de la bande d'énergie interdite
E_C	Niveau d'énergie de la bande de conduction
E_F	Niveau de Fermi
V	Tension ou potentiel électrique
V_{tr}	Tension de transition
V_{TFL}	Tension correspondant au remplissage de tous les pièges
V_i^*	Volume critique requis pour le transport des ions
V_f	Volume libre
J	Densité de courant
J_∞	Densité de courant stationnaire
$J(t)$	Densité de courant en fonction du temps
I	Courant
I_a	Courant d'absorption
I_r	Courant de résorption
$I_c(t)$	Courant de charge
$I_d(t)$	Courant de décharge
I_p	Courant permanent
P	Pression
C_p	Chaleur spécifique à pression constante
C_0	Capacité géométrique de l'échantillon
Γ	Fonction eulérienne de deuxième espèce

T	Température de l'échantillon
T_g	Température de transition vitreuse
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_R	Température de référence

Liste des Abréviations

DSC	Differential Scanning Chalorimetry	(Analyse Enthalpique Différentielle)
FIDC	Final Isothermally Discharge Current	(Courant de Décharge Isotherme Final)
FTSDC	Final Thermally Stimulated Discharge Current	(Courant de Décharge Thermostimulé Final)
ICC	Isothermal Charge Current	(Courant de Charge Isotherme)
IDC	Isothermal Discharge Current	(Courant de Décharge Isotherme)
PEN	Polyethylene Naphthalate	(Polyéthylène Naphtalate)
PET	Polyethylene Terephthalate	(Polyéthylène Téréphtalate)
PI	Polyimide	(Polyimide)
PP	Polypropylene	(Polypropylène)
PTFE	Poly(tetra Fluoro Ethylene)	(Poly(tétra Fluoro Ethylène))
PVC	Poly(vinyl Chloride)	(Polychlorure de Vinyle)
SCLC	Space Charge Limited Current	(Courant Limité par Charge d'Espace)
TFL	Trap Filled Level	(Remplissage de tous les Piéges)

Introduction

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'homme ont été marqués par l'Age de la Pierre, du Bronze et du Fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques. Les plastiques ou polymères synthétiques ont fait leur apparition à la fin du 19^{ème} siècle. Depuis, quelque 5 000 matières plastiques différentes ont été synthétisées et leur nombre s'accroît chaque jour.

Dans le domaine de l'isolation électrique, les plastiques ont très vite remplacé les matériaux "classiques", tels que le papier imprégné, le verre, les céramiques etc... et cela pour des avantages techniques et économiques évidents. Mais la complexité de leur structure rend difficile la compréhension des mécanismes qui sont à l'origine de l'existence d'une conduction non nulle au sein de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique élevé et par la même difficile de prévoir les phénomènes de claquage qui conduisent à la détérioration de leurs propriétés.

Les bons isolants industriels, tels que ceux étudiés dans notre équipe, sont proches du point de vue de leur conductivité des isolants parfaits, leur résistance au passage d'un courant étant 10^{24} fois supérieure à celle des matériaux conducteurs tels que l'argent et le cuivre. Il est alors expérimentalement très difficile de mesurer leur conductivité, ce qui nécessite un appareillage spécial permettant la mesure de très faibles courants sous haute tension, sous atmosphère contrôlée et pendant des temps relativement longs.

Le matériau d'étude est le poly(éthylène naphthalène-2,6-dicarboxylate) ou PEN, il appartient à la famille des polyesters aromatiques et il a été présenté depuis quelques années comme un candidat potentiel pour succéder à d'autres polymères largement utilisés dans la fabrication des condensateurs. Parmi ces derniers, le PET qui présente une structure similaire et qui a fait l'objet de plusieurs études au sein de notre équipe.

L'objectif essentiel du travail présenté dans ce mémoire, est d'apporter une contribution à l'étude de la conduction électrique dans le PEN, en mettant en évidence

l'origine et la nature des porteurs de charge ainsi que les mécanismes de transport qui sont étroitement liés aux phénomènes de claquage, de dégradation et de vieillissement des polymères. Dans ce but, des courants de charge et de décharge ont été effectués sur des films de PEN, lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques continus et maintenus à température constante.

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet du champ électrique et de la température sur ces derniers, en régime permanent et transitoire. La gamme de température a été choisie relativement large de telle sorte à contenir plusieurs températures caractéristiques telle que la température de transition vitreuse T_g . En effet, cette dernière constitue la frontière entre deux états caractéristiques des polymères : l'état vitreux où il est dur et cassant et l'état caoutchoutique où il devient mou et déformable. Il est bien évident que ces changements dans les propriétés mécaniques vont se répercuter sur le comportement électrique. C'est ce que nous avons tenté de mettre en évidence dans cette étude. La technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) nous a aussi permis de déterminer avec précision les températures de transition vitreuse, de cristallisation, de préfusion et de fusion, ainsi que le taux de cristallinité.

Afin de confirmer l'existence de mécanismes à l'interface électrode-isolant, une étude sur l'effet de la nature du métal constituant l'électrode, a été entreprise. A cet effet, des films identiques de PEN ont été métallisés séparément avec de l'aluminium ou de l'or puis soumis à des protocoles expérimentaux strictement identiques, afin de rendre la comparaison plus aisée.

Une nouvelle technique a été introduite pour la première fois au laboratoire, et appliquée au PEN pour la première fois dans le monde à notre connaissance, c'est la technique des courants finaux. Elle permet essentiellement de faire apparaître la présence de charges d'espaces persistantes après une décharge "classique" et peut faire

ressortir les températures caractéristiques de l'échantillon liées aux processus électriques.

Dans le premier chapitre sont résumés les divers modèles de conduction et de polarisation dans les diélectriques, en vue d'une confrontation, ultérieure des résultats expérimentaux avec les différentes lois régissant ces mécanismes.

Le second chapitre tentera de passer en revue quelques notions sur la structure et la synthèse des polymères en général et du PEN en particulier. La technique et les résultats de la DSC y sont aussi exposés.

Le chapitre III est consacré à la description du dispositif expérimental, de la technique de mesure de courants de charge et de décharge et de l'échantillon utilisé dans cette étude.

La présentation de l'ensemble des résultats et leur interprétation feront l'objet du dernier chapitre.

Enfin, la conclusion générale souligne les points essentiels dégagés par cette étude et fait ressortir les perspectives aussi bien théoriques qu'expérimentales qui pourraient servir de point de départ pour des études futures.

Chapitre I :

Transport de charges dans les isolants

I- Introduction :

Un polymère organique est constitué de longues chaînes de molécules souvent complexes. Les forces de Van-der-Waals sont relativement faibles et dans une chaîne on trouve des défauts de sites. Dans un même échantillon, la longueur des macromolécules n'est pas constante et leur répétition spatiale n'est pas régulière. On peut certes, trouver des domaines cristallisés, mais on considère les polymères comme des corps localement ordonnés et désordonnés à longue distance [Tou-74].

Mott [Mot-69] a montré qu'un isolant réel, donc imparfait, possède des niveaux intermédiaires, ou d'états localisés, entre la bande de valence et la bande de conduction (figure I.1), [Tar-03] et que l'on pouvait les considérer comme des niveaux de pièges identiques à ceux dûs aux impuretés, défauts, etc....

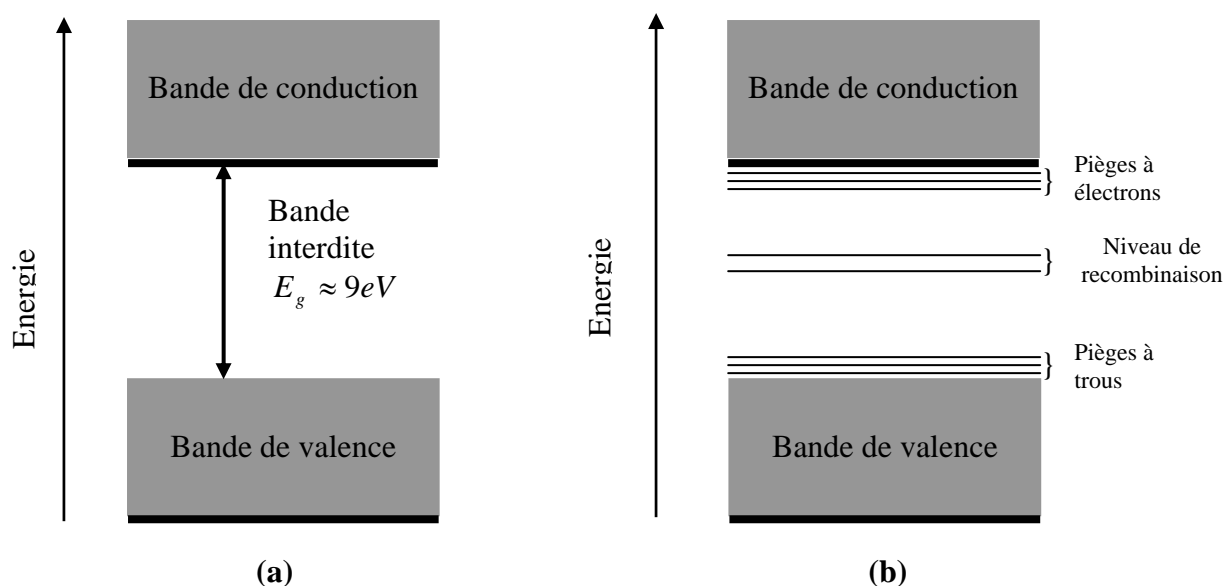


Figure I.1 : Niveaux d'énergie d'isolants parfait (a) et réel (b)

Le diagramme de densité d'états pour un isolant avec désordre structural en fonction de l'énergie est schématisé sur la figure I.2, d'après le modèle de Mott et Davis, [Mol-03]. Cette densité dans la bande interdite a pour conséquence de favoriser

le déplacement des charges, qui peuvent alors franchir la bande interdite moyennant ces niveaux, ou bien rester piégées plus longtemps sur des centres plus profonds. Nous distinguons alors deux types d'états localisés :

- Les états localisés qui sont proches les uns des autres.
- Les états localisés qui sont isolés.

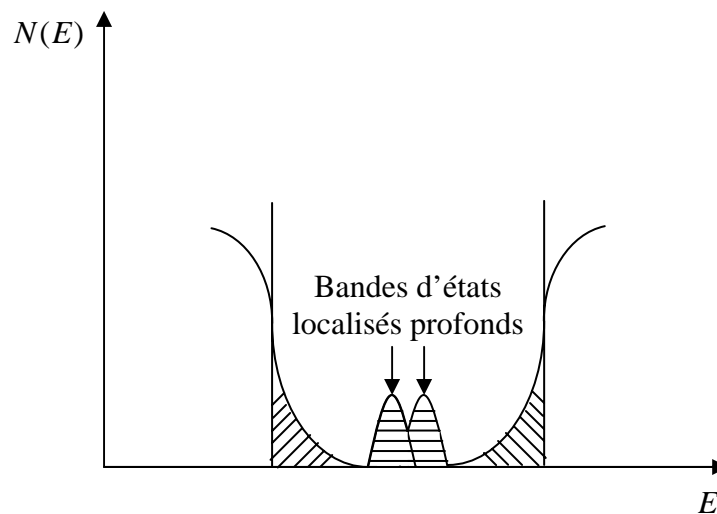


Figure I.2 : Répartition des niveaux de pièges

Il en résulte que les charges électriques se déplacent plus ou moins rapidement selon le mode de transport dans le diélectrique et participent ainsi à l'établissement d'un courant. Nous classerons toutefois ces charges en deux catégories selon leurs origines :

- Les charges provenant de l'extérieur, c'est-à-dire les charges injectées dans le matériau. Généralement, ces charges ont pour origine les électrodes (électrons, trous, ions, etc.), mais elles peuvent aussi être émises de l'environnement extérieur (contact avec une décharge ou un faisceau d'électrons).
- Les charges intrinsèques au matériau qui sont soit contenues initialement dans le matériau, soient créées ultérieurement par des mécanismes tels que l'électrodissociation, l'ionisation, etc.

II- Phénomènes de conduction : Expression analytique des courants :

Plusieurs mécanismes sont à l'origine des courants de conduction, certains apparaissent à l'interface entre l'électrode métallique et l'isolant et d'autres se manifestent dans le volume de l'isolant. Ils peuvent être propres à un type de porteurs (e^- , trou, ion) ou de différents porteurs de charges. Dans cette partie, nous citerons les mécanismes de base responsables de la conduction.

Cependant, il existe d'autres modèles combinés dans la littérature.

II.1- Conduction ionique :

La conduction ionique est envisageable dans le cas des polymères. La plupart des théories électriques peuvent s'appliquer à des porteurs de charges ioniques, à condition de considérer l'ion comme une charge ponctuelle. Ce mécanisme est discuté de façon détaillé par O'Dwyer [O'Dw-73] principalement pour les cristaux ioniques.

Dans ce cas, le déplacement des ions peut être assimilé à une série de sauts au dessus des barrières de potentiels créées par la structure locale du matériau. L'ion se déplace sous l'effet du champ électrique dans un système de puits de potentiels égaux en profondeur Φ_0 et répartis uniformément. La hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir le porteur est abaissée de : $\frac{eaF}{2}$ dans le sens du champ et augmente de la même valeur dans le sens contraire (figure I.3).

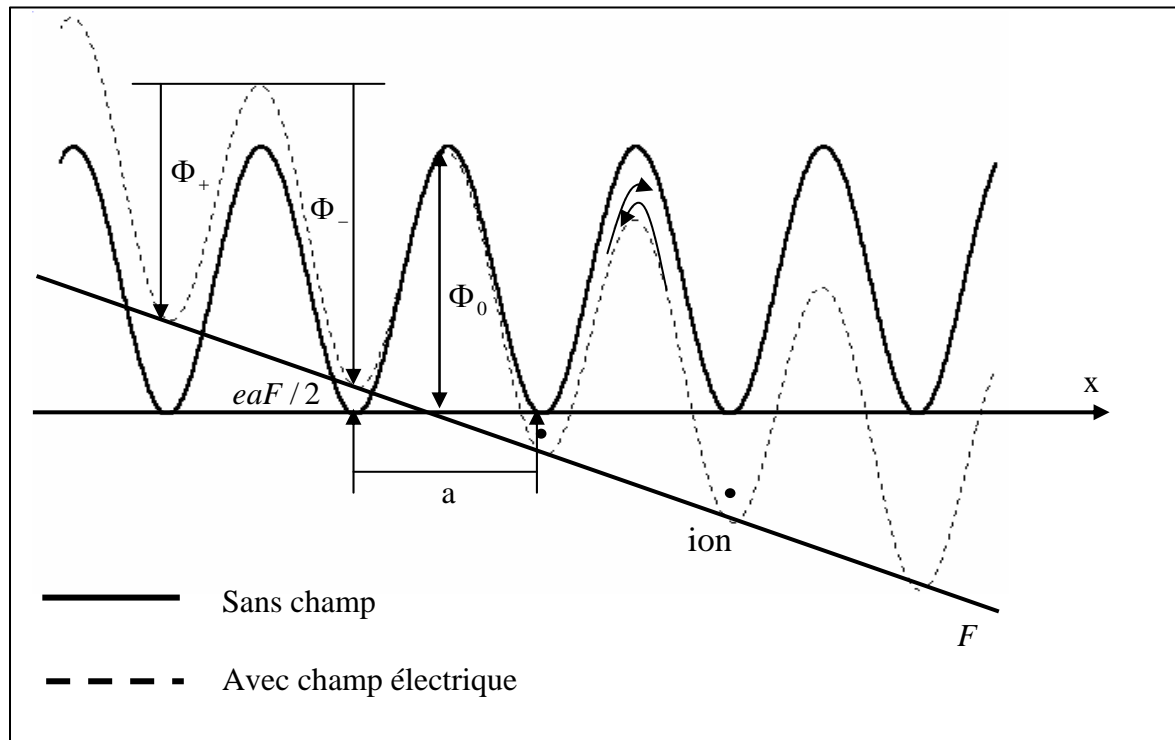


Figure I.3 : Potentiel cristallin avec et sans champ électrique

La densité de courant résultante J est alors la somme d'un courant direct et d'un courant inverse, s'exprimant par, [Coe-93, Seg-00] :

$$J = 2nev \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{eaF}{2kT}\right) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

- n : concentration des porteurs de charge
- e : charge élémentaire de l'électrons
- a : distance entre deux positions d'équilibre.
- ν : fréquence entre deux sites
- Φ_0 : hauteur de la barrière en champ nul
- F : intensité du champ électrique
- k : constante de Boltzmann
- T : température absolue

Il est clair que cette théorie supposant un arrangement régulier des puits de potentiel, ne peut s'appliquer rigoureusement aux matériaux dont la structure est désordonnée. Dans ce cas il existe des sauts plus difficiles les uns que les autres, car Φ_0 et a ne sont plus constants, il en résulte une accumulation de charges dans certains endroits mais une telle charge d'espace n'est pas prise en compte par cette théorie.

En réalité, l'ion possède un volume propre, et le courant qui résulte de son déplacement ne s'explique que si l'arrangement des molécules qui l'entourent prend une configuration favorable (figure I.4). Myamoto et al. [Mya-73] ont élaboré un modèle de transport ionique basé essentiellement sur la notion de volume libre. Dans ce modèle, le déplacement des ions sous l'effet du champ n'est assuré que par des mouvements coopératifs entre ces derniers et les molécules environnantes, c'est-à-dire le volume libre.

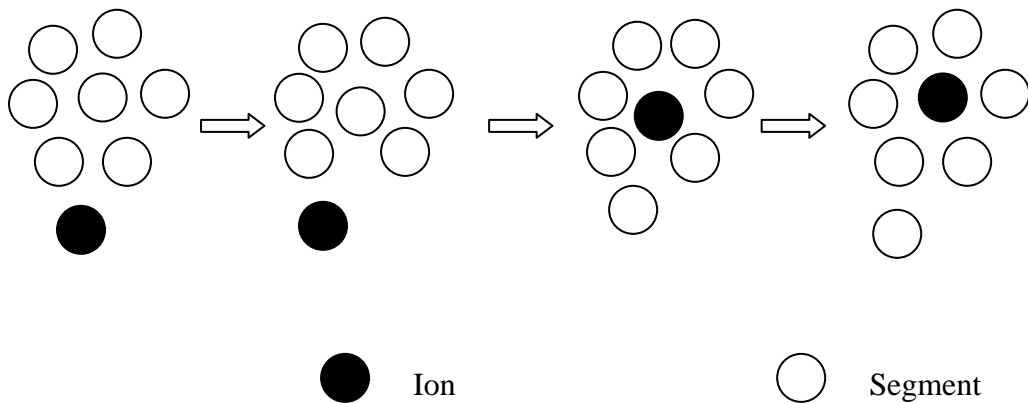


Figure I.4 : Vue schématique du transport des ions (Volume libre)

L'expression du courant dans ce dernier cas est :

$$J = 2nea\nu\alpha \operatorname{sh}\left(\frac{eaF}{2kT}\right) \exp\left(-\left(\frac{\gamma\mathcal{W}_i^*}{V_f} + \frac{E_j + W/2\varepsilon}{kT}\right)\right) \quad (\text{I.2})$$

avec :

α : facteur de correction compris entre 0 et 1

γ : facteur numérique de correction

V_i^* : volume critique requis pour le transport des ions

V_f : volume libre

E_j : hauteur de la barrière de potentiel

W : énergie de dissociation

ε : constante diélectrique

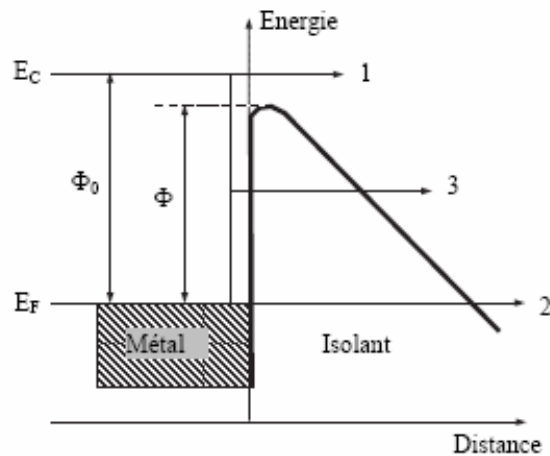
a : distance de saut entre deux positions d'équilibre

Il apparaît que si par un moyen extérieur, comme une pression hydrostatique, on arrive à modifier le volume libre, on doit observer de larges variations de J , et il y a peut être là un moyen d'identifier expérimentalement une conduction ionique en la différenciant d'une conduction électronique.

II.2- Conduction électronique :

La figure I.5 représente schématiquement les niveaux énergétiques d'un électron près de l'interface métal-diélectrique après polarisation par un champ électrique orienté de telle sorte que le métal soit la cathode.

Le niveau E_F représente le niveau de fermi de l'électrode. Les électrons disponibles se trouvent au-dessous de ce niveau. Si nous considérons un électron placé sur le niveau E_F , il aura essentiellement deux possibilités de quitter le métal et de pénétrer dans le diélectrique: passer par-dessus la barrière (voie (1)), ou passer à travers elle (voies (2) et (3)).



- (1) Effet Schottky
- (2) Effet Fowler-Nordheim
- (3) Effet Fowler-Nordheim assisté thermiquement

Figure I.5 : Mécanisme de conduction à l'interface métal-isolant

II.2.1- Effet Schottky :

Cet effet, appelé aussi thermoélectronique, représenté par la voie 1 de la figure I.5, traduit l'émission thermoélectronique d'un porteur dans le diélectrique lorsque la barrière de potentiel est abaissée, sous l'action du champ électrique de :

$$\Delta\Phi = \Phi_0 - \beta_s \sqrt{F} \quad (\text{I.3})$$

Où β_s est la constante de Schottky et est défini par :

$$\beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon}} \quad (\text{I.4})$$

Φ_0 : Hauteur entre le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction du diélectrique.

L'expression de la densité de courant est simple si on suppose que le champ est uniforme dans le matériau c'est-à-dire que les porteurs injectés dans l'isolant, sont évacués sans zone où ils peuvent rester piégés, la densité de courant s'exprime alors par, [O'Dw-73] :

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{1}{kT}(\Phi_0 - \beta_s \sqrt{F})\right) \quad (\text{I.5})$$

Avec :

$$A = \frac{4\pi me k^2}{h^3} = 12.10^5 \text{ A}/(\text{m.K}^2) : \text{ Constante de Richardson-Schottky-Duschman}$$

Ce modèle ne donne pas lieu à un régime transitoire et est très dépendant de la température.

II.2.2- Effet Fowler-Nordheim :

C'est le passage des porteurs dans l'isolant par effet Tunnel, c'est-à-dire, à travers la barrière de potentiel amincie par le champ. Cet effet ne se manifeste que pour des champs très intenses et a lieu essentiellement à basse température, il est représenté par les voies 2 et 3 de la figure I.5. La voie 2 correspond à un effet tunnel pur, et le courant obtenu est indépendant de la température, et on obtient l'expression de la densité de courant suivante :

$$J = AF^2 \exp\left(-\frac{\beta_{FN}}{F}\right) \quad (\text{I.6})$$

Avec :

$$A = \frac{e^3 m}{8\Phi_0 h m_*} \left(\frac{1}{g^2 \frac{\Delta\Phi}{\Phi_0}} \right) \quad (\text{I.7})$$

et

$$\beta_{FN} \frac{8\pi \sqrt{2m_*} \Phi_0^{\frac{3}{2}}}{3eh} v \left(\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (\text{I.8})$$

Où g et v sont les fonctions spéciales utilisées par Good et Muller (cf. table de O'Dwyer, [O'Dw-73]).

Pour des températures plus élevées, le passage s'effectue à un niveau dont l'énergie est supérieure à l'énergie de Fermi (voie 3). C'est l'effet Fowler-Nordheim assisté thermiquement, [Sai-91], la densité de courant est élevée et s'exprime par :

$$J(T) = J(0) \frac{\pi \frac{kT}{d_1}}{\sin \left(\pi \frac{kT}{d_1} \right)} \quad (\text{I.9})$$

Avec :

$$d_1 = \frac{4\pi \sqrt{2m_*} \Phi_0}{heF} v \left(\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (\text{I.10})$$

et la condition $\frac{kT}{d_1} \ll 1$.

II.2.3- Effet Poole-Frenkel :

Ce mécanisme s'apparente à l'effet Schottky, à la différence qu'il se manifeste dans le volume du diélectrique et que la barrière de potentiel est ici créée par un piège .

On suppose qu'il existe dans le matériau un certain nombre de sites capables de piéger les porteurs de charge. Lorsque les porteurs ont été effectivement capturés, ils peuvent être réémis dans la bande de conduction -effet Poole-Frenkel- (figure I.6 -a), ou dans un piège voisin –effet Poole- (figure I.6-b). Pour ce faire, ils doivent vaincre un potentiel coulombien qui les rappelle vers le site d'origine.[Sai-91, Ada-71]

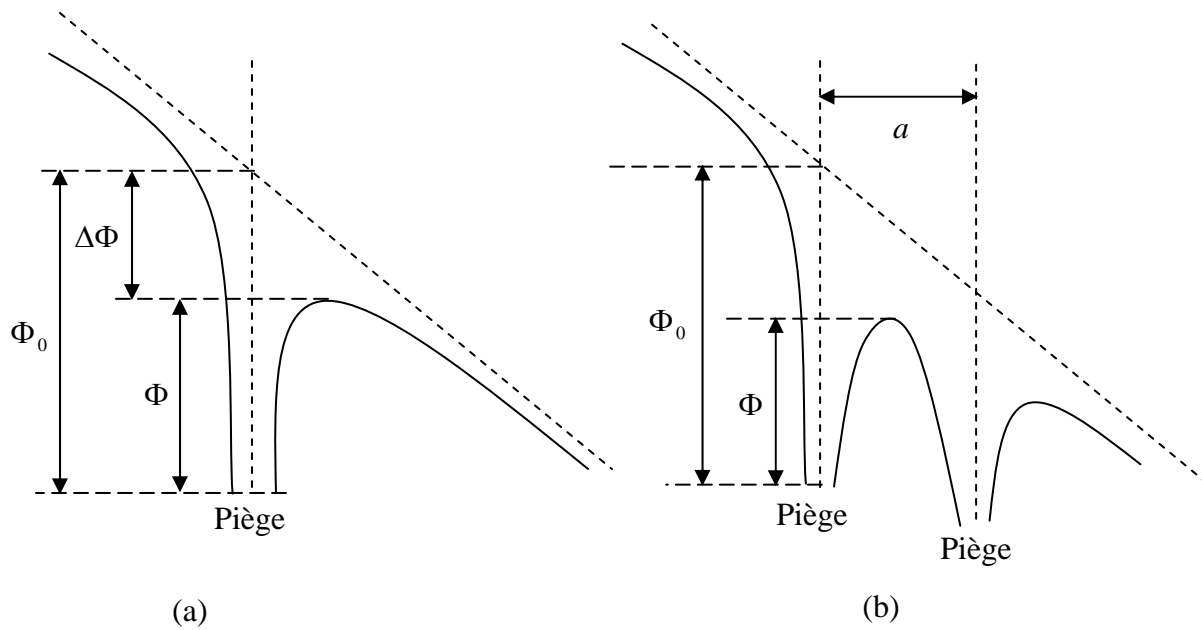


Figure I.6 : Les effets Poole et Poole-Frenkel

Si le potentiel du piège est coulombien, alors l'énergie potentielle d'un électron à droite du piège, en champ appliqué est :

$$\Phi(x) = \Phi_0 - eFx - \frac{e^2}{4\pi\epsilon x} \quad (\text{I.11})$$

Elle est maximum en :

$$x_0 = \sqrt{\left(\frac{e}{4\pi\epsilon F}\right)} \quad (\text{I.12})$$

La barrière de potentiel, sous l'effet du champ est abaissée de :

$$\Delta\Phi = 2\sqrt{\left(\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon}\right)} \quad (\text{I.13})$$

et vaut :

$$\Phi = \Phi_0 - \beta_{PF} F^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.14})$$

où : $\beta_{PF} = 2\beta_S = \sqrt{\left(\frac{e^3}{\pi\epsilon}\right)}$ est la constante de Poole-Frenkel

Le nombre de porteurs de charge susceptibles de passer dans la bande de conduction est :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{1}{kT}\left(\Phi_0 - \beta_{PF} F^{\frac{1}{2}}\right)\right) \quad (\text{I.15})$$

La densité de courant est alors :

$$J = K(F) \exp\left(-\frac{\Phi_0 - \beta_{PF} F^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad (\text{I.16})$$

$K(F)$: un facteur pré-exponentiel dépendant du champ électrique.

avec :

$K(F) = K_0 F$ pour les matériaux cristallins et semi-cristallins . [Ség-74].

$K(F) = K_0$ pour les matériaux désordonnés selon Jonscher [Jon-67].

II.2.4- Conduction par saut :

Le phénomène de conduction par saut aussi appelé *Hopping*, se produit entre états localisés en énergie dans les queues de bande, ce qui implique l'existence de plusieurs niveaux répartis dans la bande interdite de l'isolant. Le porteur se déplace d'un site à un autre par saut assisté par phonon [Coe-93, Tar-03]. Sa probabilité de saut en absence du champ électrique a pour expression :

$$P = P_0 P(\lambda) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{I.17})$$

Où ΔE est la différence d'énergie moyenne entre deux sites (figure I.7), $P(\lambda)$ est un facteur qui dépend du recouvrement des fonctions d'onde associées au porteur dans les états correspondant aux deux sites, et qui peut être introduite lorsque la distance intersite λ est grande.

$$P(\lambda) = \exp(-2\alpha\lambda) \quad (\text{I.18})$$

où α est un facteur qui exprime la décroissance de la fonction d'onde.

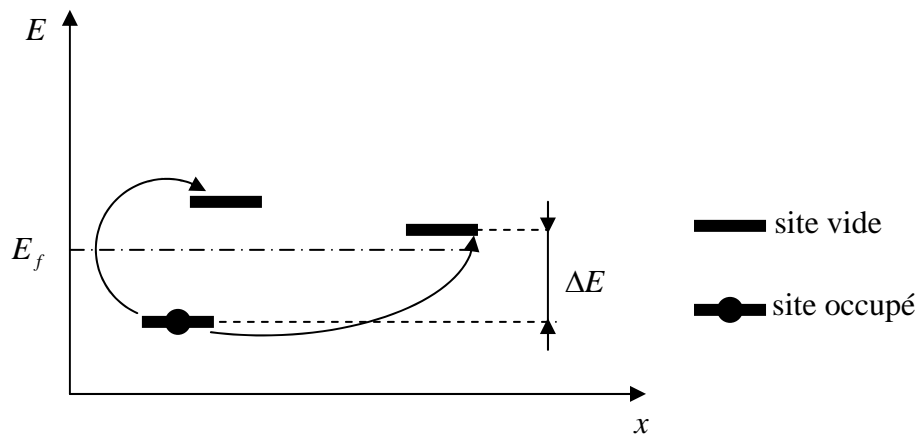


Figure I.7 : Sauts de site à site dans un mécanisme de Hopping

Cette conduction dépend des caractéristiques intrinsèques du matériau : nombre de pièges, distance moyenne les séparant, etc..., en faisant des compromis entre distance spatiale et distance énergétique, Mott [Mot-69] a montré que la conductivité σ s'exprime ainsi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-AT^{-1/4}\right) \quad (\text{I.19})$$

où A est une constante dépendant de la densité et de la nature des pièges.

La loi très particulière en $T^{-1/4}$ est très caractéristique de ce mécanisme de transport. Elle a été vérifiée à de nombreuses reprises, presque toujours à basse température (typiquement à la température de l'azote liquide ou inférieure).

II.3- Courants limités par charge d'espace :

a- Concept :

Si on suppose qu'on a affaire à un isolant solide ne contenant pas de charges libres, une différence de potentiel extérieur appliqué à ses bornes, conduit à un champ électrique uniforme dans le volume.

Le matériau peut contenir des porteurs de charge dûs à des impuretés ou issus de dissociations ioniques sous l'action d'un champ électrique.

Ces porteurs d'origine interne, se déplacent à une vitesse v sous l'effet du champ électrique selon la loi suivante :

$$v = \mu F \quad (\text{I.20})$$

Ces charges s'accumulent au niveau des électrodes de signes opposés et constituent des charges d'espace: ce sont les hétérocharges. Des charges peuvent également être injectées à partir des électrodes dans le diélectrique pour des valeurs très élevées du champ, elles sont du même signe que l'électrode qui les a émises: ce sont les homocharges.

Dès qu'un porteur détruit localement la neutralité électrique, le champ en un point donné du diélectrique n'est plus égal au champ moyen appliqué.

Sur le plan mathématique, ceci se traduit par l'équation de Poisson qui s'écrit dans le cas unidimensionnel sous la forme:

$$\frac{\partial F(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho(x,t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} [n(x,t) - n_0 + n_t(x,t) - n_{t0}] \quad (\text{I.21})$$

Où $n(x,t)$ et $n_t(x,t)$ représentent respectivement les concentrations de porteurs libres et piégés en un point d'abscisse x à un instant donné t alors que n_0 et n_{t0} sont les concentrations initiales correspondantes supposées uniformes dans le volume du diélectrique. Par souci de simplification, nous avons envisagé des porteurs de même signe.

b- Autres équations de base :

En nous limitant toujours au cas unidimensionnel, deux autres équations générales exprimant respectivement le courant local $J(x,t)$ (qui est la somme des courants de

conduction, de diffusion et de déplacement électrique) et l'équation de conservation de la charge, peuvent s'écrire :

$$J(x,t) = qn(x,t)\mu F(x,t) - qD \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial F(x,t)}{\partial t} \quad (\text{I.22})$$

$$\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} = - \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \quad (\text{I.23})$$

Afin de résoudre ce système d'équations, il faut d'abord effectuer quelques approximations pour simplifier le problème. Les plus courantes consistent à négliger le courant de diffusion et à supposer une mobilité indépendante du champ électrique.

Dans le cas particulier de l'étude du courant permanent, les équations (I.21), (I.22) et (I.23) deviennent respectivement :

- L'équation de Poisson :

$$\frac{\partial F(x)}{\partial x} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (\text{I.24})$$

- L'expression du courant en négligeant la diffusion :

$$J(x) = qn(x)\mu F(x) \quad (\text{I.25})$$

- L'équation de continuité :

$$\frac{\partial J(x)}{\partial x} = 0 \quad (\text{I.26})$$

De plus, il faut écrire les conditions aux limites relatives au problème étudié et au type de contact considéré.

- La condition de polarisation s'écrit :

$$\int_0^d F(x)dx = F_a d \quad (\text{I.27})$$

A ces conditions aux limites doivent s'ajouter les caractéristiques propres du matériau étudié, à savoir la concentration de pièges dans le volume du matériau et la forme de leurs distributions en énergie.

c- Caractéristiques courant-tension :

Nous nous limitons au cas particulier d'un contact ohmique avec une injection unipolaire. Les caractéristiques typiques des courants limités par charge d'espace sont schématisées en figure I.8 et les relations représentant la variation des densités de courant avec la tension appliquée, pour différentes caractéristiques du matériau, sont classifiées dans le tableau (I.1).

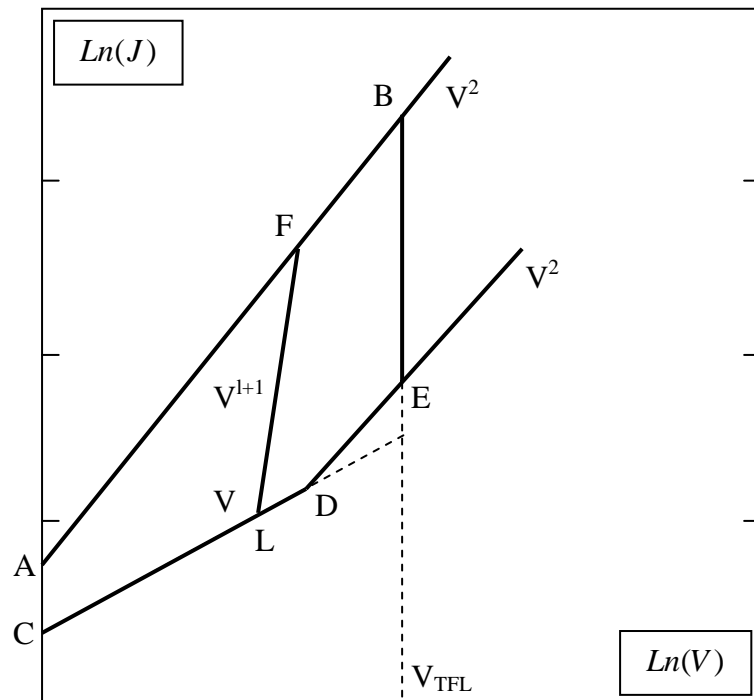


Figure I.8 : Caractéristiques courant-tension des courants limités par la charge d'espace.

Tableau I.1 : Expressions des densités de courants limités par charges d'espace

Diélectrique Sans pièges $n_t = 0$	sans porteurs intrinsèques	avec porteurs intrinsèques	
	$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$ courbe AB	champ faible $n_0 \gg n$	champ fort $n_0 \ll n$
		$J = q \mu n_0 \frac{V}{d}$	$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$

Diélectrique contenant des pièges et des porteurs internes n_0	distribution discrète	
	champ faible $n_0 \gg n$	champ fort $n_0 \ll n$
	$J = q \mu n_0 \frac{V}{d}$ courbe CD	$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \theta$ $\theta = \frac{N_c}{N_t} \exp(-\Phi / kT)$ courbe DE et à $V = V_{TFL} \Rightarrow$ courbe AB
	distribution uniforme	distribution exponentielle
	$n_t = \frac{N_t}{E_1 - E_2}$ avec $E_1 < E_2 < E_F$ $J \propto V \exp(cV)$	$n_t = \frac{N_t}{kT_c} \exp(-\frac{E}{kT_c})$ $J = B \frac{V^{(l+1)}}{d^{(2l+1)}}$ pour un champ faible \Rightarrow régime ohmique CL puis il suit le parcours LF en V^{l+1}

III- Phénomènes transitoires :

Lorsqu'on applique un échelon de tension à un isolant, on constate dans certaines conditions expérimentales, que le courant ne s'établit pas instantanément à une valeur fixe. Il arrive fréquemment, qu'après avoir atteint une valeur maximale au bout d'un temps bref de l'ordre du temps de réponse de l'ensemble électrique d'excitation et de mesure, le courant diminue progressivement. Il tend alors parfois vers une valeur asymptotique qui est atteinte après des intervalles de temps d'application de la contrainte électrique pouvant varier de quelques minutes à plusieurs heures [Cha-70].

De tels phénomènes transitoires ont été fréquemment observés et peuvent être dans leur ensemble classés d'après leur phénoménologie en deux régimes :

1. Régime transitoire de type ohmique:

Il est observable lorsque la conductivité de l'échantillon est faible, inférieure à 10^{-12} ou $10^{-13} \Omega^{-1}.cm^{-1}$. On observe en général dans le circuit extérieur un courant de charge qui s'écrit :

$$J_{charge}(t) = A(T)t^{-n} + J_{\infty} \quad (I.28)$$

Cette formule constitue la loi de Curie-Von Schweilder [Cur-89], connue aussi sous le nom de «loi de Curie » avec :

$J(t)_{charge}$: courant de charge observé à un temps t après l'application du champ.

$A(T)$: paramètre dépendant de la température.

n : constante du matériau, en général inférieure ou égale à l'unité.

J_{∞} : courant stationnaire de charge ou courant permanent

La polarisation de l'isolant donne naissance à un courant de décharge lorsque l'isolant est mis en court-circuit ; la variation au cours du temps de celui-ci obéit à une loi de type :

$$J_{\text{décharge}}(t) = A'(T)t^{-n'} \quad (\text{I.29})$$

Où $A'(T)$ et n' sont des paramètres de la dépolarisation, similaires à $A(T)$ et n respectivement.

2. Régimes transitoires de type ionique:

Des courants transitoires d'origine ionique ont été par contre observés pour des matériaux qui présentaient des conductivités relativement élevées, de l'ordre de $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

L'allure de ce type de courant transitoire est totalement différente de celle du précédent. La reproductibilité est beaucoup plus mauvaise, ce qui rend l'étude plus difficile. Cette mauvaise reproductibilité traduirait une modification irréversible du matériau due au passage du courant. La restauration du comportement initial est d'autant plus difficile que la durée du temps d'application et la valeur de ce courant sont plus élevées.

De ce fait, la variation au cours du temps n'a pas été étudiée quantitativement, aucune loi n'a donc été proposée. D'après Hearles [Hea-53], ce courant transitoire dépendrait de la nature des électrodes, augmenterait avec le taux d'humidité et celui des autres impuretés contenues ; son importance relative dépendrait de la valeur de la tension appliquée.

III.1- Mécanismes dipolaires :

En général, les diélectriques sont classés en deux catégories :

1- Les diélectriques non polaires, constitués de chaînes macromoléculaires où le motif élémentaire ne comporte pas de dipôle. C'est le cas typiquement du polyéthylène $-(\text{CH}_2)_n-$, alors la permittivité diélectrique est faible (elle est le résultat des polarisations électroniques seulement).

2- Les diélectriques polaires caractérisés par la présence des dipôles qui peuvent être parallèles ou antiparallèles. Dans le deuxième cas, il y a compensation sur une

échelle de l'ordre du nanomètre et le système se comporte plutôt comme un diélectrique non polaire; la permittivité et les pertes diélectriques sont faibles et peu dépendantes de la fréquence. C'est le cas du poly (tétra fluor éthylène) ou PTFE appelé couramment Téflon®,

Les chaînes de poly (chlorure de vinyle) ou PVC, de poly (fluorure de vinylidène) ou PEN possèdent des dipôles en position parallèles. Dans ce cas, les permittivités sont élevées ainsi que les pertes diélectriques, [Eti-02].

III.1.1- Origine moléculaire de la polarisation :

Une polarisation spontanée existe dans les solides pyroélectriques et ferroélectriques. Une polarisation induite apparaît dans tout diélectrique placé dans un champ électrique. Elle peut être due à divers phénomènes moléculaires :

- Polarisation par déformation : telle que la polarisation électronique qui est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome et la polarisation atomique due au déplacement relatif des atomes chargés dans les molécules polyatomiques.
- Polarisation par orientation dipolaire : le moment dipolaire permanent des molécules polaires ont tendance à s'orienter suivant le sens du champ, cette tendance est contrariée par l'agitation thermique.
- Polarisation par charge d'espace ou inter-faciale : elle est due à la présence dans le matériau de porteurs de charge (électronique ou ionique) en excès, ces charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectées par les électrodes au cours de l'application du champ électrique. Il y a migration de ces dernières sur des distances macroscopiques puis accumulation près des électrodes.

Ces différents types de polarisation sont représentés schématiquement sur la figure I.9, [Dub-98].

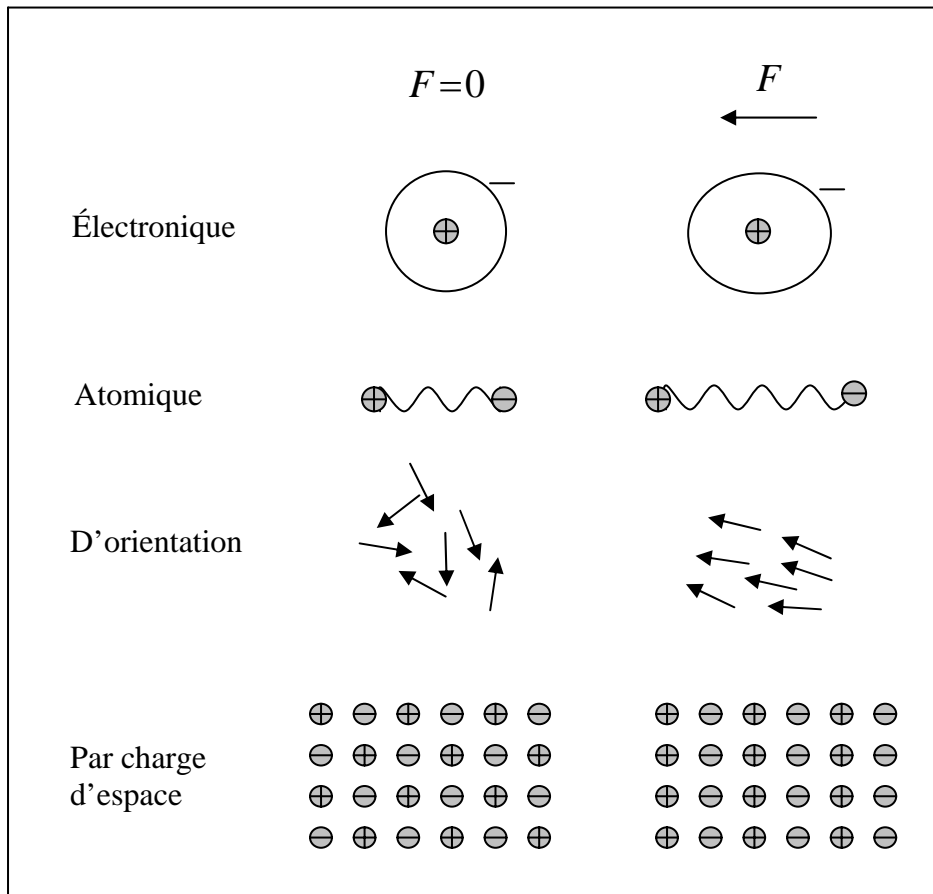


Figure I.9 : Représentation schématique des différents types de polarisation

III.1.2- Modèle de Debye :

Debye [Deb-29] a montré dès les années vingt que pour une distribution en concentration homogène N de dipôles ponctuels permanents de moment dipolaire μ , la permittivité complexe s'écrit en fonction de la pulsation ω :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \tag{I.30}$$

où ε_∞ et ε_s sont respectivement les permittivités du matériau en hautes et basses fréquences et τ le temps de relaxation des dipôles.

Le modèle de Debye considère l'échantillon comme électriquement homogène et non chargé ($\rho = 0$ dans toute l'épaisseur). Il assimile cet échantillon à un circuit série linéaire.

En effectuant une transformée de Fourier inverse sur l'équation (I.30), on obtient l'évolution temporelle de la permittivité :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (\text{I.31})$$

de telle sorte que le potentiel décroît exponentiellement de sa valeur initiale $V(0) = qL / \varepsilon_\infty$ à la valeur finale $V_\infty = (\varepsilon_\infty / \varepsilon_s) V(0)$.

De même, la densité du courant transitoire $J(t)$ est la dérivée de la charge :

$$Q = CV \quad (\text{I.32})$$

où $C = C_0 \times \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_\infty} \right)$, C_0 étant la capacité géométrique de l'échantillon. On a donc, en utilisant (I.31) pour $\varepsilon(t)$:

$$J(t) = \frac{C_0 V}{\varepsilon_0 \tau} (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I.33})$$

où V est la tension appliquée.

Il a été vérifié que les diagrammes de permittivité complexe ε'' (ε') obtenues expérimentalement ne coïncident jamais avec le demi-cercle de Cole centré sur l'axe ε' prévu par la loi de Debye, il en résulte que la forme donnée par l'équation (I.30) n'est pas une représentation valable de la permittivité complexe des isolants réels et par conséquent un déclin exponentiel du courant n'est pas réaliste.

En considérant que le temps de relaxation n'est pas unique mais distribué entre deux limites τ_1 et τ_2 selon une loi normalisée $f(\tau)$, le courant transitoire se met sous la forme :

$$J(t) = (C_0 V / \varepsilon_0) (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_{\tau_1}^{\tau_2} f(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \frac{d\tau}{\tau} \quad (\text{I.34})$$

et en choisissant une fonction $f(\tau)$ de la forme a/τ où le coefficient de normalisation a vaut $[\ln(\tau_1/\tau_2)]^{-1}$, la densité du courant transitoire s'écrit :

$$J(t) = a(C_0 V / \varepsilon_0) (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) [\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)]/t \quad (\text{I.35})$$

Pour toutes les valeurs de t telles que $\tau_1 \ll t \ll \tau_2$, la relation (I.34) redonne la loi de Curie-Von Schweidler avec $n=1$.

Une autre approche a été proposée par K. S. Cole et R. H. Cole [**Col-42**] en partant de la formule empirique suivante de la permittivité :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (\text{I.36})$$

Le courant transitoire correspondant à la relation (I.36) se présente, en coordonnées logarithmiques (figure 1.10), sous la forme d'une courbe $I(t)$ continue, asymptotique à une droite de pente $(-1+\alpha)$ au temps courts ($t \ll \tau$) et à une droite de pente $(-1-\alpha)$ au temps longs ($t \gg \tau$) avec un raccordement doux et une pente égale à (-1) à $t = \tau$.

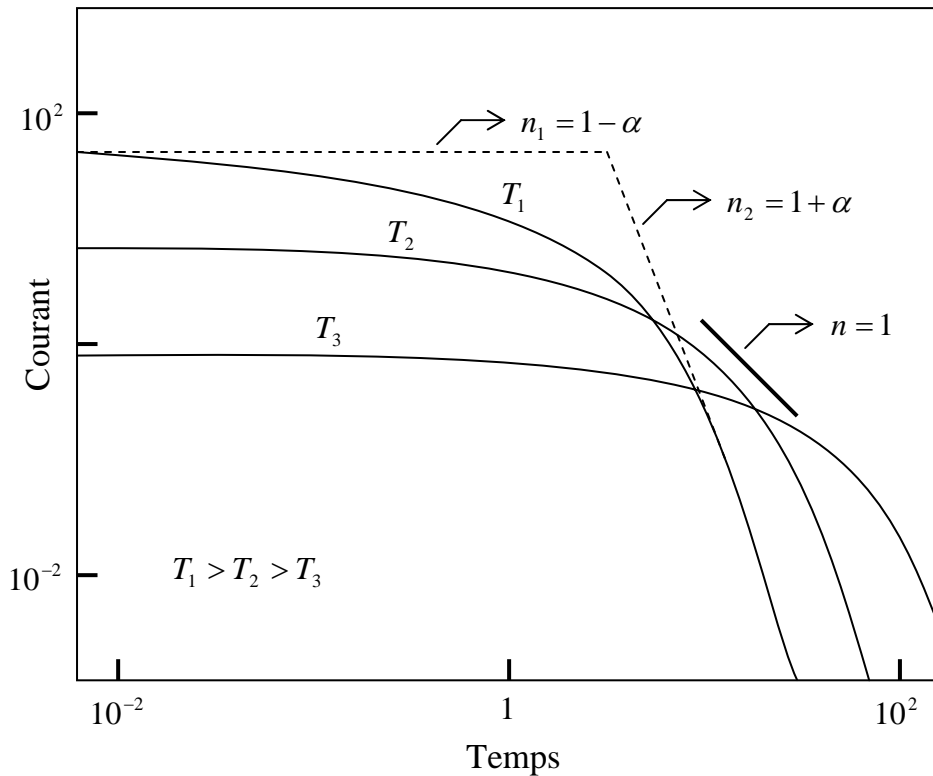


Figure I.10 : Courant transitoire d'absorption

III.1.3- Réponse fréquentielle (Approximation de Hamon) :

La permittivité relative complexe d'un diélectrique soumis à un champ alternatif sinusoïdal de pulsation ω [Dan-67] est donnée par la relation :

$$\varepsilon_r^* - \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \varepsilon_{r\infty} + \frac{1}{C_0V_0} \int_0^{\infty} i(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (\text{I.37})$$

où ε_r^* est la permittivité complexe relative, σ la conductivité en courant continu, $\varepsilon_{r\infty}$ la permittivité relative à très basse fréquence et $i(t)$ le courant de charge ou de décharge.

Dans le cas où les résultats expérimentaux montrent une dépendance de la forme : $i(t) = C_0V_0At^{-n}$, où A et n sont des constantes dépendant du matériau considéré,

Williams [Wil-67] a calculé les parties réelles et imaginaires en introduisant une fonction Eulérienne Γ de première espèce :

$$\varepsilon_r'(\omega) - \varepsilon_{r\infty} = \omega^{n-1} A \Gamma(1-n) \sin(n\pi/2) \quad \text{pour } 0 < n < 1 \quad (\text{I.38})$$

$$\varepsilon_r''(\omega) - \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \omega^{n-1} A \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2) \quad \text{pour } 0 < n < 2 \quad (\text{I.39})$$

La méthode proposée par Hamon consiste d'une part à remplacer A dans l'équation (I.39), à partir de l'expression de $i(t)$, on obtient :

$$\varepsilon_r''(\omega) - \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \frac{i(t)}{C_0 V_0 \omega} \left\{ \frac{\Gamma(1-n) \cos(n\pi/2)}{(\omega t)^{-n}} \right\} \quad (\text{I.40})$$

et d'autre part, à écrire :

$$\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \frac{i(t)}{C_0 V_0 \omega} \quad (\text{I.41})$$

pour un temps t donné :

$$\omega t = \{ \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2) \}^{\frac{-1}{n}} \quad (\text{I.42})$$

En faisant l'approximation que le deuxième membre de cette égalité vaut 0,63 pour des valeurs de n comprises entre 0,3 et 1,2 ce qui permet d'obtenir à partir de la courbe des courants de charge ou de décharge, la valeur $\varepsilon_r''(\omega)$:

$$\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \frac{i(t)}{C_0 V_0 \omega} \quad \text{avec } t \cong \frac{0.63}{\omega} \cong \frac{0.1}{f} \quad (\text{I.43})$$

où $f = 2\pi\omega$.

La précision de l'approximation de Hamon a été évaluée par Williams [Wil-62], en considérant une distribution du temps de relaxation de type Cole et Cole et un courant d'absorption de la forme $i(t) = C_0 V_0 \exp(-t/\tau)^\alpha$ avec $0 < \alpha \leq 1$. L'erreur calculée est de l'ordre de 5%.

III.2- Autres mécanismes :

En pratique, il peut apparaître plus intéressant de comparer le courant transitoire d'absorption observé après polarisation et le courant de résorption observé après dépolarisation. En effet si on considère l'échantillon comme un circuit linéaire, la théorie de la réponse indicielle prévoit que les deux transitoires doivent être les mêmes au signe près. Ainsi, toute différence entre eux pourrait être attribuée à la conduction du matériau. On peut ainsi dire que plusieurs phénomènes [Wal-72, Win-74] peuvent se combiner, parmi lesquels on peut citer :

- 1- La polarisation associée à l'accumulation de porteurs mobiles aux interfaces, ou polarisation par charges d'espace : Coelho [Coe-93] a montré qu'aux temps longs c.à.d. quand la charge est pratiquement uniformisée, le courant obéit à la loi en t^{-2} . (le cas où l'on suppose une distribution particulière de la charge d'espace).
- 2- La pénétration vers l'intérieur de l'échantillon des charges déposées en surface [Man-62].
- 3- Le dépiégeage contrôlé thermiquement des électrons piégés [Sim-73].
- 4- La relaxation mécanique et l'hypothèse de Lowell :

Si un champ électrique F est appliqué à un échantillon, il génère dans le matériau une pression qui peut conduire à une réduction progressive de son épaisseur. Ceci est observé en particulier pour les matériaux viscoélastiques, comme la plupart des polymères. Cet effet provoque un déplacement de la charge dans le circuit extérieur,

donc un courant de l'ordre de quelque pA , un tel courant peut contribuer de façon non négligeable au courant mesuré.

Par ailleurs, il est envisageable que les porteurs, et en particulier les électrons, aient une façon particulière de se mouvoir en milieu polymérique. Lowell, [Low-90] suggère que dans un champ appliqué, un électron piégé sur un site particulier d'une chaîne polymérique pourrait participer par la force coulombienne due au champ sur cet électron, à une distorsion viscoélastique locale de la chaîne. Cela pourrait faire sauter l'électron piégé entre le site initial et une chaîne voisine où il serait de nouveau piégé, et ainsi de suite. Par conséquent la vitesse d'un tel électron serait diminuée d'un terme viscoélastique. En partant de cette dernière considération, Lowell aboutit à une loi de variation de courant de type Curie-Von Schweidler avec $n = 1$. Cette loi est donc loin d'avoir une interprétation unique.

IV- Conclusion :

Ce chapitre a discuté brièvement les principaux mécanismes intervenant dans les phénomènes de conduction en régime transitoire et permanent. Nous avons montré en particulier la grande diversité de ces phénomènes. Un article bibliographique de Wintle [Win-90], sur la physique des isolants contient une bibliographie complémentaire à ce sujet.

Chapitre II :

Propriétés et structures des polymères

Les matériaux polymères ne peuvent être traités comme des matériaux classiques par la physique du solide, il faut tenir compte de leurs particularités.

I- Notion de macromolécule :

La notion de molécule est la base de la chimie classique. Elle a permis de caractériser chaque espèce chimique définie par un grain ultime de matière dont la masse peut être directement déterminée lorsque la substance est volatile ou soluble sans décomposition.

Le concept de macromolécule a été établi par H. Staudinger (prix Nobel de chimie 1953) dans les années 1920, par une série de travaux qui commencèrent vers 1925, en étudiant les propriétés physico-chimiques de séries de polymères homologues, comme les polyformaldéhydes.

Une macromolécule ou polymère apparaît comme un composé constitué d'un enchaînement covalent de motifs simples appelés monomères. C'est dans la structure macromoléculaire en chaîne elle-même que réside l'origine des propriétés spécifiques des substances macromoléculaires, et c'est à cette nature moléculaire que toute interprétation de ces propriétés, en général, devra être ramenée.

II- Structures chimiques :

La structure chimique de l'unité de répétition ou motif est naturellement la caractéristique la plus importante pour définir un polymère. En effet, la structure chimique conditionne les interactions intermoléculaires et intramoléculaires, et par voie de conséquence, les propriétés physico-chimiques du matériau, ainsi que les propriétés thermophysiques. En outre, la présence de groupes latéraux encombrants joue un rôle important au niveau de la mobilité des segments de macromolécules [Eti-02].

III- Structures physiques :

En raison de la longueur de leurs chaînes moléculaires, les polymères ne peuvent avoir à l'état solide, une structure identique à celle des métaux. Pour cela nous distinguons deux états, amorphe et semi cristallin.

III.1- Structure amorphe :

Les zones dites 'amorphes' correspondent à une structure comparable à celles des liquides caractérisés par l'absence d'ordre à grande distance, toutefois, on admet qu'il y a un ordre à courte distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celle-ci dans les zones submicroniques.

Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrements physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur de chaînes moléculaires, très souvent atteinte dans les polymères commerciaux. La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation.

III.2- Structure semi cristalline :

Sous l'influence de certaines actions physiques, recuit ou étirement mécanique, ou même spontanément au refroidissement, des zones ordonnées suivant un réseau périodique pourront apparaître au sein du polymère. Dans les zones cristallines, les chaînes resteront parallèles les unes aux autres et entre elles s'établira un réseau

d'interactions transversales, hydrogène, ionique ou de Van Der Waals, qui maintiendra la solidité de la structure.

Un exemple typique de structure de polymère cristallin est représenté sur la figure II.1 où les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

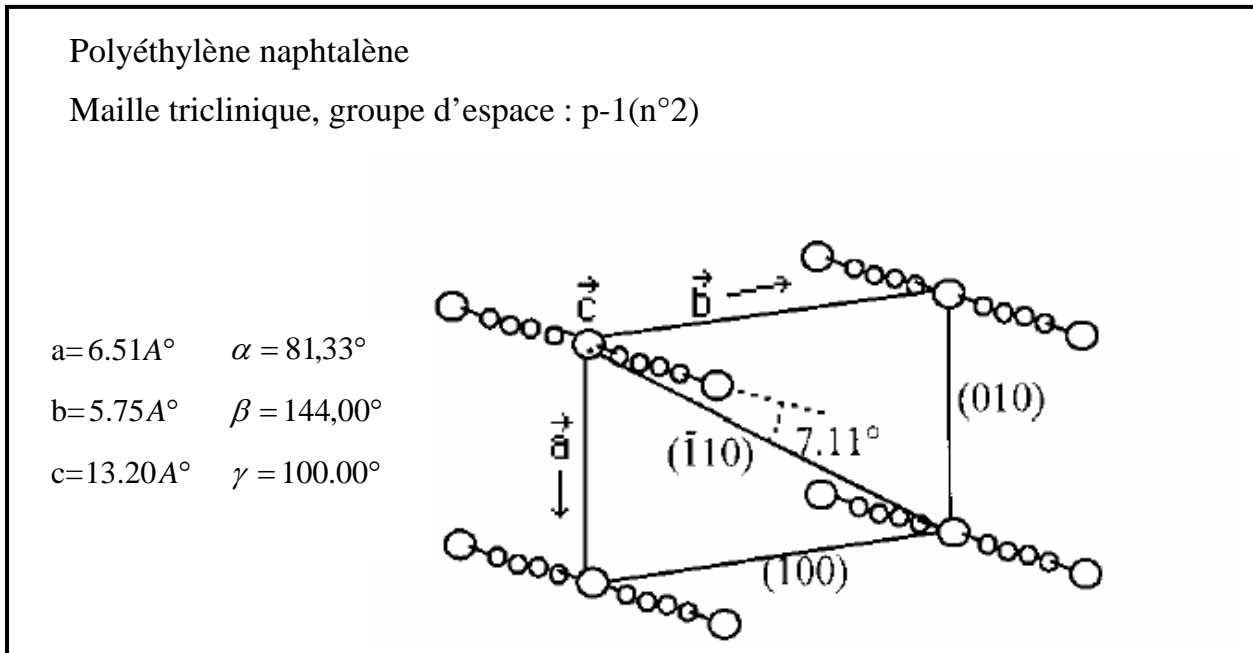


Figure II.1 : Exemple de structure cristalline du PEN [Dou-03]

IV- Préparation des polymères :

On peut distinguer deux mécanismes entièrement différents pour la formation des polymères à savoir :

La polymérisation par étape ou polycondensation.

La polymérisation en chaîne ou polymérisation.

IV.1- Réactions de polycondensation :

Les réactions de polycondensation ont un certain nombre de caractéristiques communes. Les réactions de groupements fonctionnels par étapes successives sont toutes identiques. Les espèces intermédiaires ont donc la même réactivité que les monomères eux-mêmes. On peut distinguer deux types de réactions de polycondensation :

- a) Celles pour lesquelles la réaction s'effectue avec élimination d'un produit de condensation, comme dans la formation des polyesters et des polyamides.
- b) Celles pour lesquelles il n'y a pas formation d'un produit secondaire de la réaction, donc aucune variation de la composition stoechiométrique du système au cours de la réaction.

IV.2- Réaction de polymérisation en chaîne :

La caractéristique commune des réactions de polymérisation, qui les distinguent des polycondensations, est la formation de centres actifs ne préexistant pas dans le monomère. Ces centres actifs ont une réactivité très différente de celles des monomères.

Ils fixent en général de nombreuses molécules de monomères, et la croissance du polymère s'effectue essentiellement par ces additions successives.

D'après la nature des centres actifs, il existe plusieurs types de réactions de polymérisation. [Cha-70]

IV.2.1- Les polymérisations radicalaires :

Les polymérisations radicalaires, pour lesquelles les centres actifs sont des radicaux libres qui se fixent sur l'un des carbones de la double liaison du monomère, le radical se reformant sur le carbone voisin.

IV.2.2- Les polymérisations ioniques ou polaires :

Les polymérisations ioniques ou polaires, dans lesquelles le monomère s'insère entre deux groupements plus ou moins ionisés.

On peut distinguer plusieurs types de polymérisations dans cette catégorie :

- les polymérisations anioniques, où le centre actif est polarisé négativement.
- Les polymérisations cationiques, où il est polarisé positivement.
- Les polymérisations polaires, dans lesquelles il n'y a pas formation de paires d'ions.

V- Le poly(éthylène naphthalène-2,6-dicarboxylate) (PEN) :

V.1- Procédé de fabrication du PEN :

La fabrication du PEN se fait majoritairement par deux procédés : direct qui est la polycondensation, ou indirect qui est la polyestérification.

V.1.1- Procédé direct : la polycondensation :

Vesley et Zamorsky [Ves-63] ont montré que la condensation de l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique et de l'éthylène glycol donne le PEN après élimination, par chauffage, de l'eau créée pendant la réaction (figure II.2)

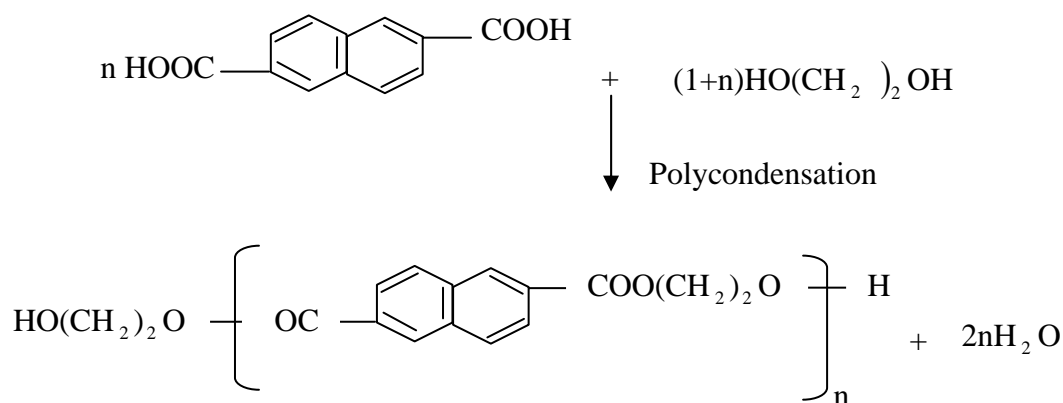


Figure II.2 : Réaction de polycondensation directe

Il est à noter que l'acide naphthalène dicarboxylique présente plusieurs isomères, tel que l'isomère 1,4- ; 1,5- ; 2,7- ou encore 2,6-. Tous ces acides peuvent être utilisés pour réaliser le PEN par polycondensation. Cependant, il faut souligner que l'isomère 2,6 -, le plus symétrique, permet d'obtenir un PEN caractérisé par les températures de transition les plus élevées [**Zou-03**].

V.1.2- Procédé indirect (la polyestérification) :

Dans des travaux récents, Buchner [**Buc-89**] et Chen [**Che-91**] réalisent cette synthèse. La transestérification à chaud, en présence de l'acétate du manganèse comme catalyseur, du naphthalène-2,6-dicarboxylate diméthyle ester avec l'éthylène glycol donne le diéthylène glycol naphthalène-2,6-dicarboxylate. Ensuite, un chauffage à 280°C sous vide de ce composé avec l'éthylène glycol donne par condensation le PEN. Le catalyseur utilisé dans ce cas est le trioxyde d'antimoine (figure II.3). C'est ce procédé qui est utilisé pour la réalisation des films de PEN [**Kra-96**].

V.2- Particularité du PEN :

Il est très utile de comparer la formule développée du PEN et celle du PET (polyéthylène téréphtalate) présentées dans la figure II.4.

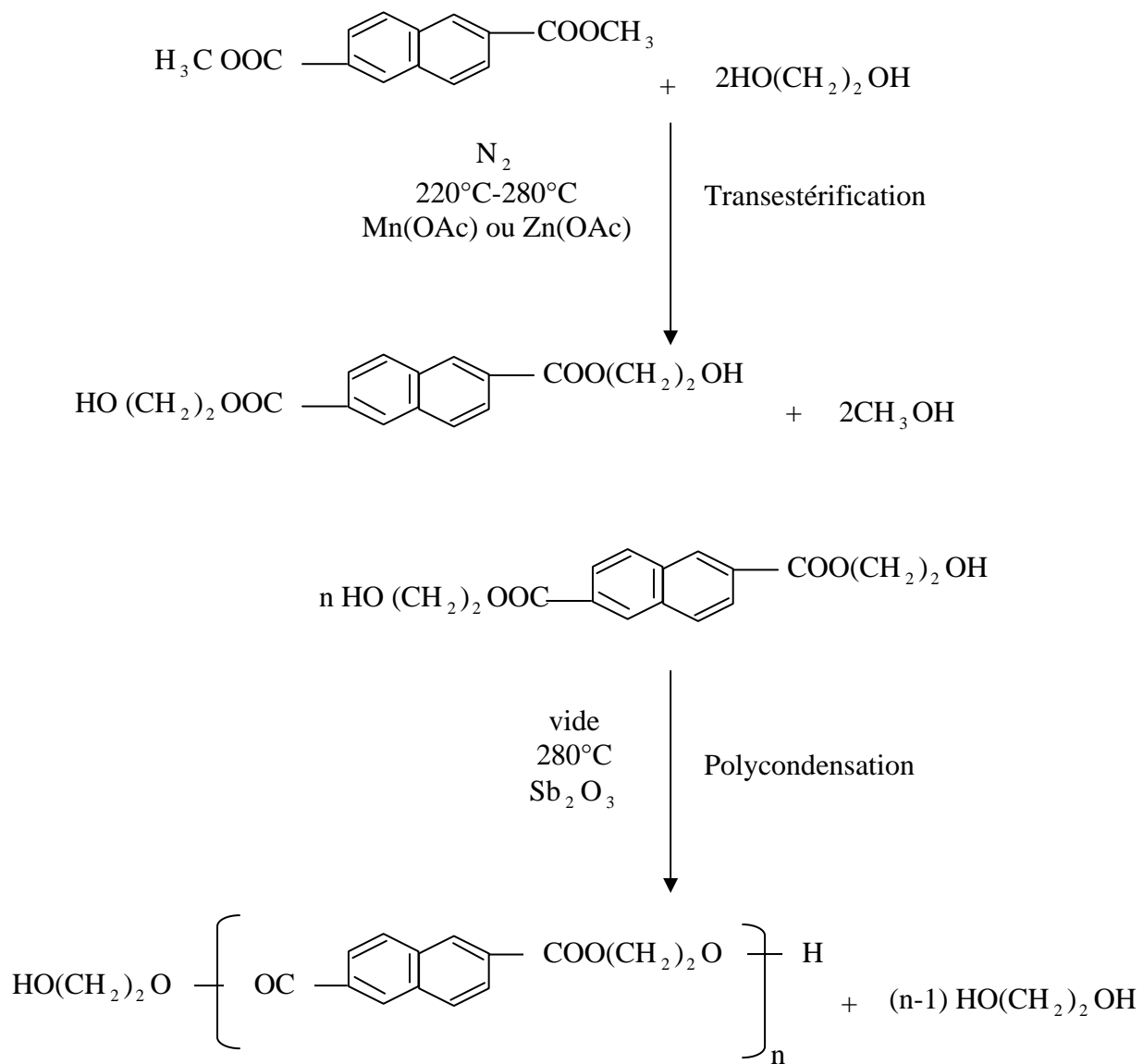


Figure II.3 : Procédé indirect

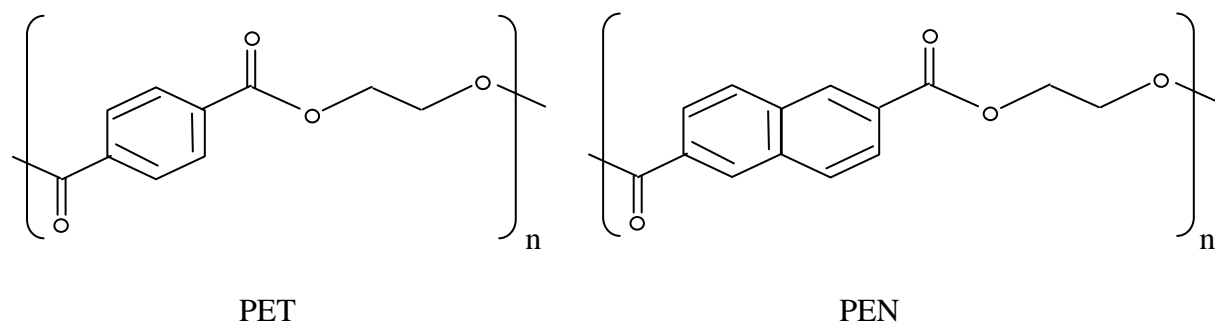


Figure II.4 : Formule développée du PEN et du PET

Le polyéthylène naphthalène (PEN) est un thermoplastique polyester. Le PEN est chimiquement comparable au PET et il est caractérisé par une partie aromatique plus importante que le PET qui représente une proportion de l'unité monomère plus grande et lui confère les vertus d'aromaticité avec un impact accru (propriétés thermiques entre autres) [Kra-03]. Ce type de groupement naphthalénique est de nature à rigidifier les chaînes et justifie une température de transition vitreuse voisine de 126°C, ainsi qu'une température de fusion de l'ordre de 267°C. Le PEN a également une meilleure résistance aux rayonnements ultraviolets. C'est un matériau semi-cristallin qui se présente sous forme de film stabilisé thermiquement et à orientation bi-axiale. Le PEN est essentiellement utilisé dans le domaine électrique et électronique ainsi que dans le domaine de l'audio visuel [Yas-96]. Il peut avoir les mêmes applications que le PET, mais il est plus coûteux et donc d'usage beaucoup plus limité malgré ces propriétés thermiques supérieures [Car-00].

V.3- Métallisation des échantillons :

L'échantillon de PEN utilisé dans ce travail a été fourni par la société Dupont de Nemours (Luxembourg), il se présente sous forme de film de 25 μm d'épaisseur (figure III.1.). Il comporte un système d'électrodes circulaires.

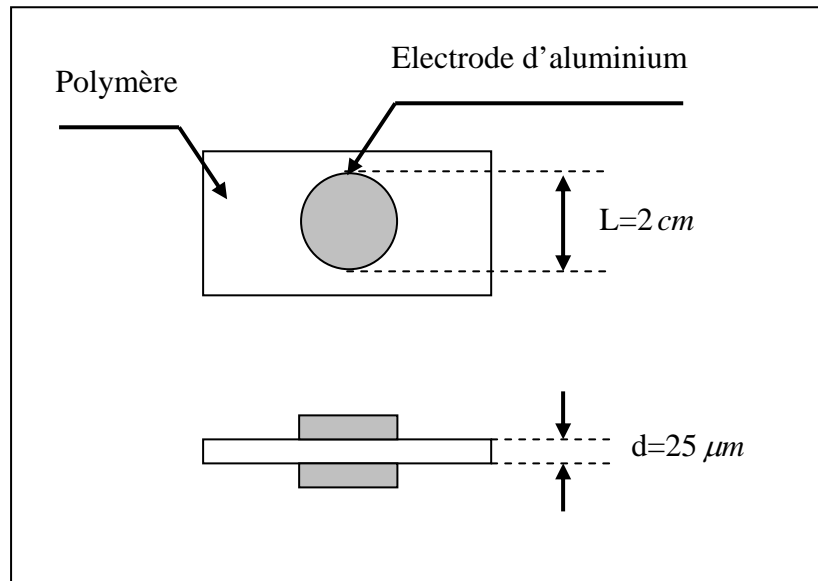


Figure III.1: Echantillon de PEN métallisé

Pour établir un bon contact électrique, ces électrodes sont obtenues en métallisant les deux faces du polymère. Le matériau qui servira à la métallisation, est d'abord dégraissé dans de l'acétone bouillante puis séché, il est ensuite déposé sous forme de morceaux dans un creuset en tungstène qui sert aussi de résistance chauffante. Une fois le vide (10^{-6} torr) atteint dans la cloche, le passage d'un courant de 40A à travers le creuset permet l'élévation de la température du métal jusqu'à son évaporation. Le film de polyéthylène naphthalène est installé entre deux masques identiques munis d'orifices circulaires en regard, ce qui permet d'avoir les deux électrodes présentées précédemment.

V.4- Caractéristiques physiques du PEN :

Les principales caractéristiques physiques de nos échantillons de polyéthylène naphthalène sont présentées dans le tableau suivant :

Caractéristiques physiques	Valeurs	Conditions d'essais
Masse volumique (g/cm^3)	1,36	
Module de Young (MPa)	5000	
Résistivité électrique ($\Omega.cm$)	10^{18}	à $25^\circ C$
Température de fusion ($^\circ C$)	267	
Température de transition vitreuse ($^\circ C$)	128	
Tension de claquage (kV)	30	Pour une épaisseur de $25 \mu m$
Cristallinité (%)	44	
Permittivité relative	$2.9 \leq \epsilon_r \leq 3.0$	$60Hz \leq f \leq 1KHz$

Tableau III.1 : Principales caractéristiques physiques du PEN

Ces diverses caractéristiques lui procurent un large domaine d'applications industrielles. Il est essentiellement utilisé dans les domaines électrique et électronique. Sous forme de films bi-étirés minces ($< 1\mu m$) et avec des propriétés électriques comparables au PET, il occupe une place importante dans certaines applications [Yas-96], il est utilisé par exemple, comme isolant permettant l'enrubannage des conducteurs dans les moteurs électriques. De plus, ses températures caractéristiques ont permis le développement des condensateurs. Ainsi le PEN est utilisé comme support d'enregistrement magnétique grâce à une excellente stabilité dimensionnelle même sous forme de film très mince. Les emballages alimentaires et médicaux ont bénéficié entre autres de sa faible perméabilité à l'oxygène. Leurs appellations usuelles sont : Kaladex ®, Kalidar ®, teonex ®, etc...

Chapitre III :

Techniques expérimentales

Les mesures des courants de charges et de décharges ainsi que les analyses enthalpiques différentielles ont été effectuées par l'équipe des diélectriques du laboratoire de physique des matériaux de la faculté de physique de l'USTHB. Les films de PEN ont été gracieusement fournis par le laboratoire de Génie électrique de l'UPS de Toulouse.

I- Analyse enthalpique différentielle :

I.1- Introduction :

L'analyse Enthalpique Différentielle ou DSC (differential scanning calorimetry), est une technique utilisée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'on les chauffe ou on les refroidit. Elle nous permet de déterminer et de quantifier les processus endothermiques, exothermiques ou athermiques, accompagnant une transition physique au sein d'un polymère.

I.2- Principe de la technique :

C'est une technique utilisée pour étudier le polymère lorsqu'il est soumis à une variation de température au cours du temps. Lors de cette analyse le thermogramme enregistré correspond à la variation de $\frac{dH}{dT}$, c'est-à-dire à celle de la chaleur spécifique à pression constante C_p , avec la température.

Dans la figure II.5, nous avons schématisé le principe de cette technique. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle intégrale permet d'assurer une augmentation linéaire de la température de référence T_R et de l'échantillon T_E en fonction du temps. La boucle différentielle, permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température T_E soit égale à la température T_R , en compensant les effets endothermiques, exothermiques ou athermiques mis en jeu lors des transitions de phase. Dans les

conditions normales d'utilisation ($P = 1 \text{ atm}$) la compensation de la puissance calorifique $\frac{dH}{dT}$ est mesurée en fonction de la température.

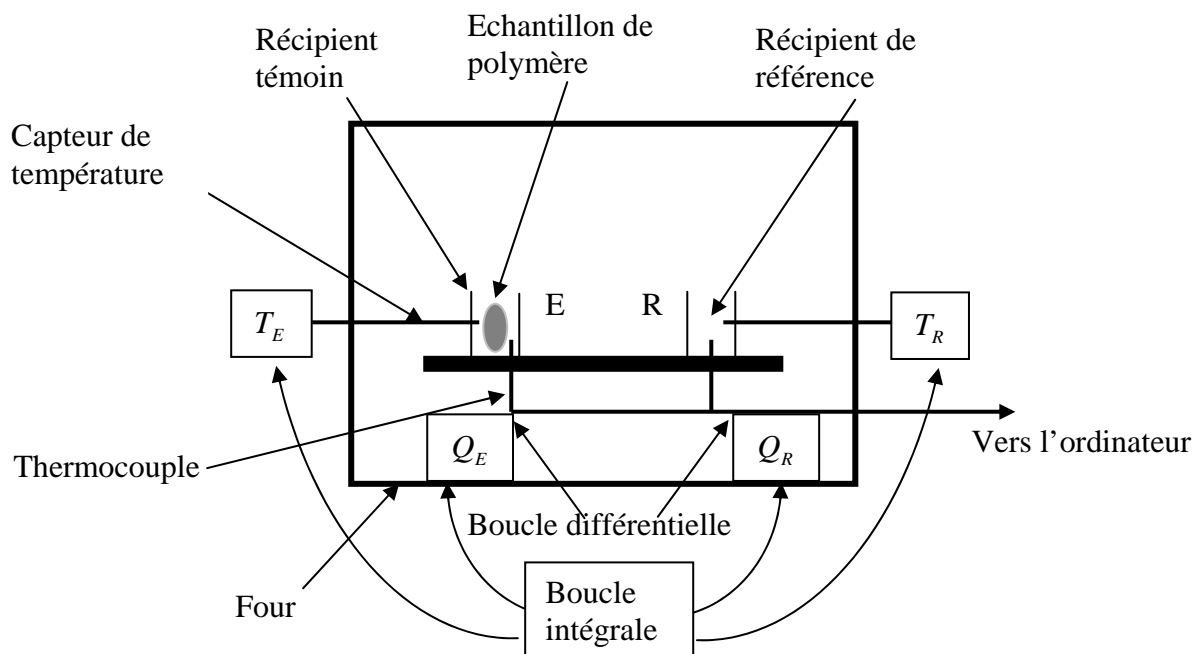


Figure II.5 : Schéma du principe de l'analyse enthalpique différentielle

I.3- Protocole de mesure :

L'appareil utilisé dans notre étude est (**DSC Q10 TA instruments**), présentée dans la photo 1, la gamme de température étudiée s'étale de 30°C à 300°C , balayée à la vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ sous atmosphère inerte qui est dans notre cas l'Azote.

Au départ, la cellule est calibrée avec de l'indium pur. Avant de les placer dans la cellule, les échantillons de PEN, ayant une masse comprise entre 10 et 20mg , sont sertis dans des capsules en Aluminium.



Photo 1 : Appareil utilisé pour l'analyse enthalpique différentielle

I.4- Caractérisation du matériau :

Pour caractériser l'état du matériau à étudier, des analyses par DSC ont été réalisées. Les thermogrammes obtenus sur le PEN non traité et après refroidissement rapide, sont représentés sur les figure II.6 et II.7 respectivement.

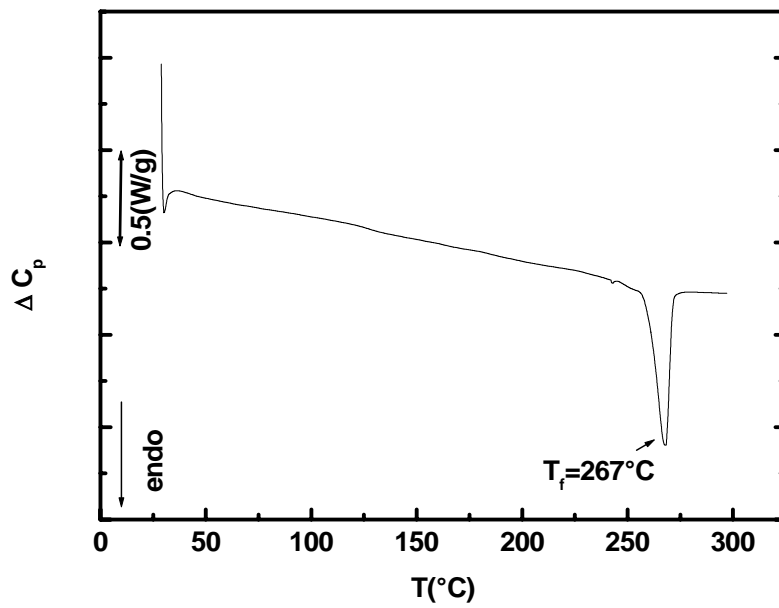


Figure II.6 : Thermogramme du PEN sans traitement

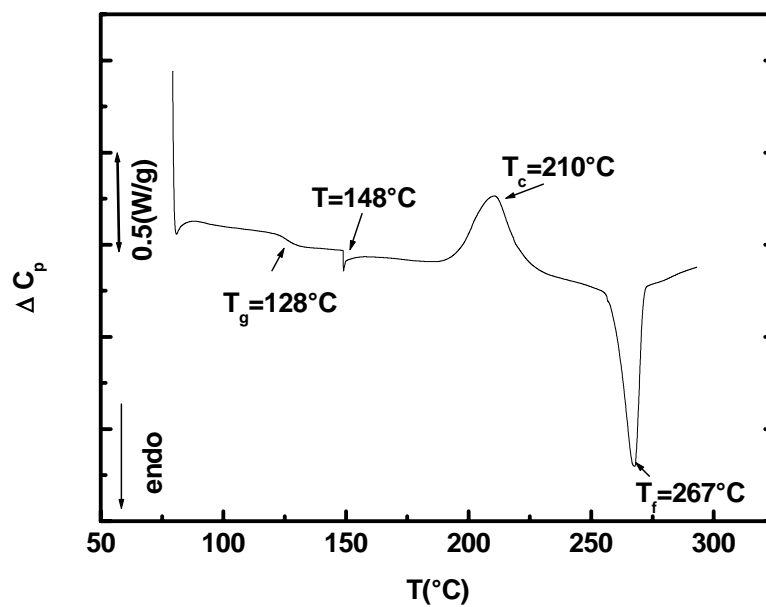


Figure II.7 : Thermogramme du PEN après refroidissement rapide

Plusieurs événements sont observés sur ces courbes :

a : Transition vitreuse :

La courbe (figure II.7), se décale vers le bas (point d'inflexion), cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité calorifique de notre polymère aussi. Ce phénomène se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse et cela s'explique par le fait que ces matériaux ont une capacité calorifique plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse. Grâce à ce changement de capacité calorifique ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse de notre polymère. On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile par la lecture. Afin de résoudre ce problème un programme de calcul lié à l'appareil permet de dire que la transition a lieu à environ $T_g = 128^\circ\text{C}$.

b : Pic exothermique de cristallisation :

Les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et ne restent jamais en position très longtemps. Quand ils atteignent une certaine température, ils gagnent assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés qui sont appelés les cristaux. Alors dans ce cas, le polymère expulse de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur est visible sur la courbe (figure II.7).

Nous en déduisons que la cristallisation se passe à $T_c = 210^\circ\text{C}$. Le taux de cristallinité du matériau est calculé à partir de la figure II.6, suivant la relation

[zou-04] :

$$\chi(\%) = 100 \times \frac{(\Delta H_f + \Delta H_c)}{\Delta H_f^0} \quad (\text{II.1})$$

où :

ΔH_f : enthalpie de fusion du matériau, $40.2 J.g^{-1}$ dans ce cas

ΔH_c : enthalpie de cristallisation, $-1.3 J.g^{-1}$

ΔH_f^0 : enthalpie de fusion d'un cristal parfait de PEN, estimé à $103,4 J.g^{-1}$ par Cheng et al, [Che-88].

Pour le matériau de référence (sans traitement) nous avons calculé une valeur de cristallinité de 37.6 % ce qui confirme la cristallinité du matériau étudié.

c : Pic endothermique de fusion :

Si on continue à chauffer le polymère après son point de cristallisation T_c , il subit une autre transition thermique appelée fusion. Lorsque la température de fusion du polymère T_f est atteinte, ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. La température de fusion obtenue à partir du thermogramme est $T_f = 267^\circ C$.

Il est important de souligner la présence d'un pic endothermique très aigu et de faible amplitude à $150^\circ C$ présenté sur la figure II.7, qui pourrait être dû à la relaxation de contraintes résiduelles induites par le processus de mise en œuvre et présentes dans le matériau.

II- Dispositif expérimental de mesure électrique :

Le dispositif expérimental (photo 2) utilisé pour effectuer les mesures de courant au cours du temps est schématisé sur la figure III.2, il comprend :

- Une cellule de mesures.
- Un circuit d'alimentation électrique.
- Un système de mesure électrique.
- Un système d'acquisition de données.

- Un groupe de pompage.

II.1- Circuit d'alimentation :

Il est constitué d'une source de tension stabilisée (HP 6525A DC) délivrant une tension continue pouvant atteindre une valeur maximale de 4000V (25mA). Les opérations de polarisation et de dépolarisation du matériau s'effectuent grâce à un commutateur relié à cette source.

II.2- Système de mesures :

Le courant qui circule à travers le matériau est mesuré à l'aide d'un électromètre programmable (Keithley 617) pouvant détecter des courants de l'ordre de 10^{-15} Ampères.



Photo 2 : Banc de mesure expérimental

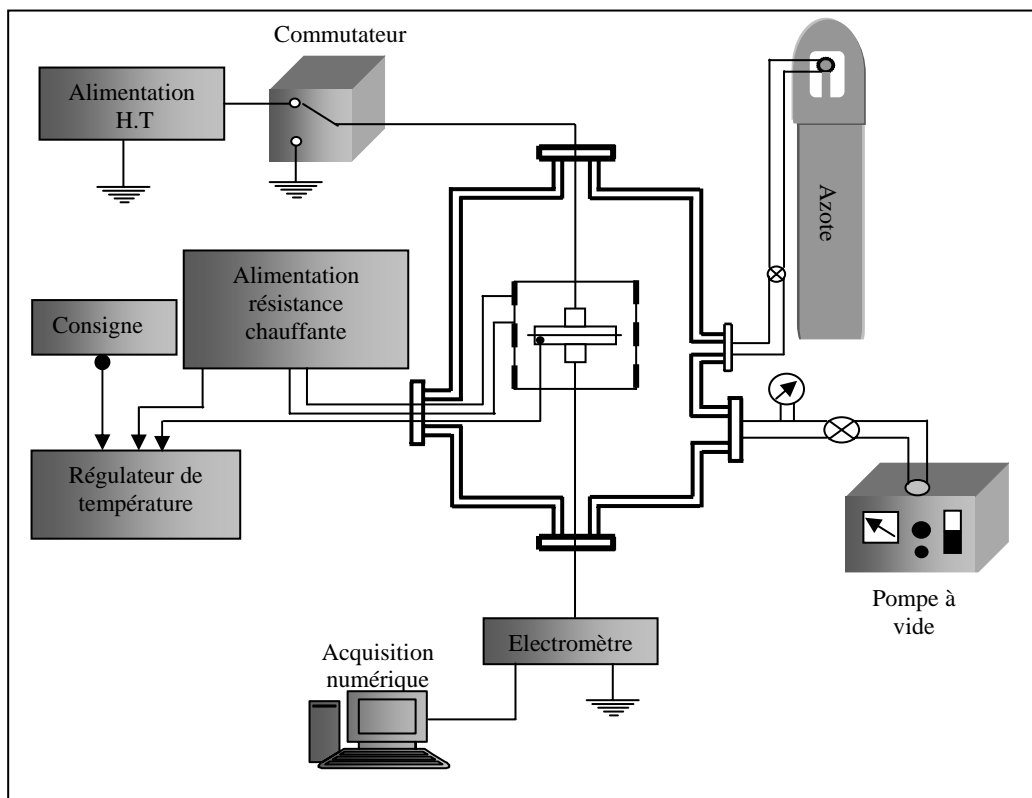


Figure III.2 : Schéma synoptique du dispositif expérimental

II.3- Système d'acquisition des données :

Une carte d'interface GPIB placée entre l'électromètre et un micro-ordinateur à l'aide d'un BUS IEEE 488, permet la lecture des courants à des instants de l'ordre d'une seconde, un programme de pilotage sous visual-basic a été réalisé pour prélever les courants à des intervalles de temps réguliers.

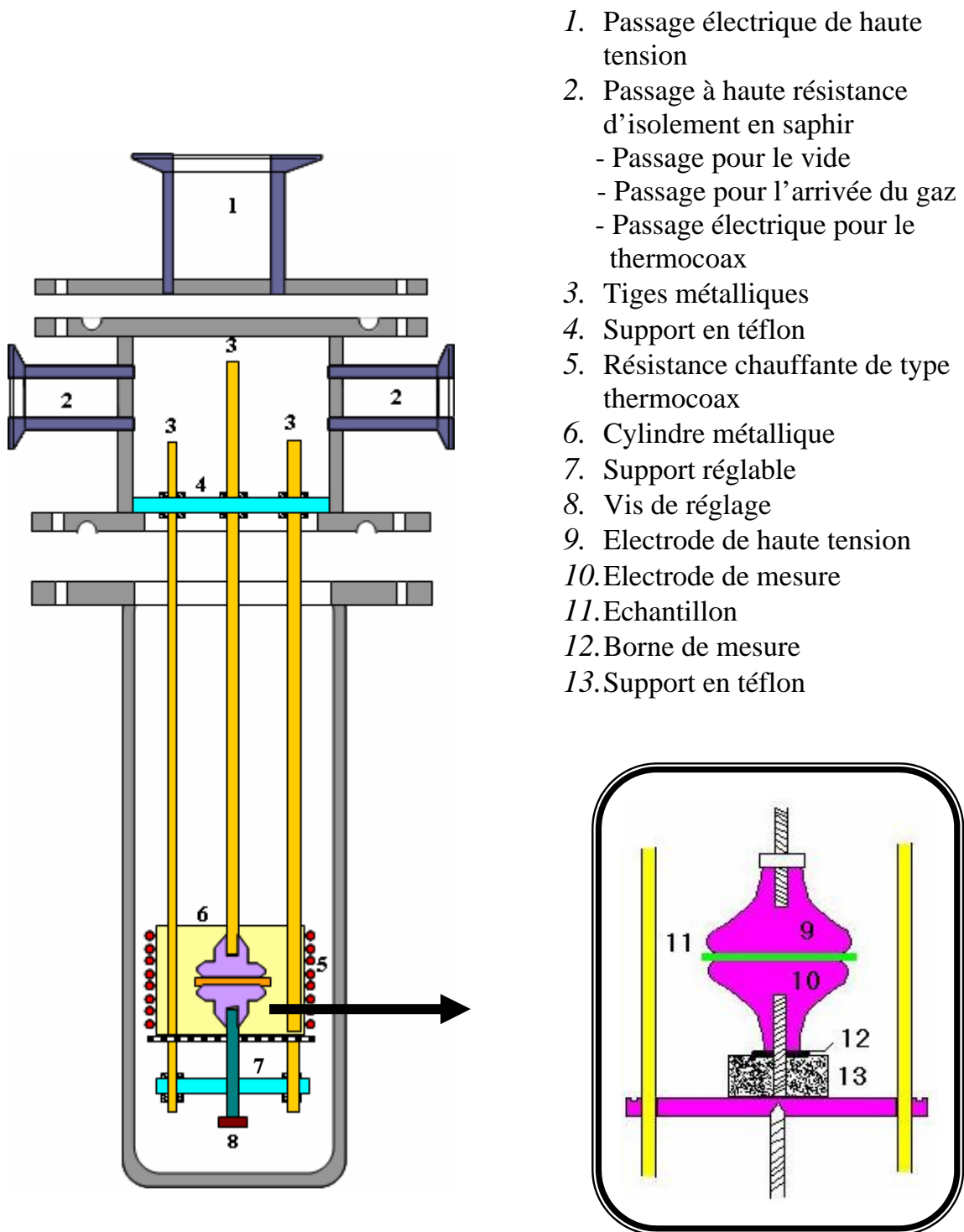
II.4- Groupe de pompage :

La cellule de mesure, permet de travailler dans un milieu où la pression peut varier de 10^{-6} à 2 bar .A cet effet, elle est reliée à une pompe à vide Alcatel ASM10 et possède une entrée de gaz munie d'une vanne à vis micrométrique. La pression à l'intérieur de l'enceinte est lue sur un manomètre de Bourdon et la mesure du vide est effectuée à l'aide d'une jauge Pirani.

II.5- Cellule de mesure :

Les mesures ont été effectuées dans une enceinte cylindrique (figure. III.3) de longueur $L = 49\text{cm}$ et de diamètre $d = 7.6\text{cm}$, surmontée d'une partie fixe qui comporte quatre passages étanches pour les connections extérieures. Le couvercle est muni d'un conduit électrique de haute tension permettant le passage d'une tension continue délivrée par une source d'alimentation, cette enceinte en acier inoxydable est reliée à la terre et constitue un blindage électrostatique. A l'intérieur, l'échantillon est placé entre deux électrodes circulaires, présentant un profil de Rogowsky qui permet d'avoir un champ électrique uniforme. L'électrode supérieure est portée à la haute tension et l'électrode inférieure placée sur un support isolant en Téflon est reliée au circuit de mesure.

Cette cellule permet d'opérer dans un milieu où la température peut varier de -190°C à $+200^{\circ}\text{C}$. Le chauffage est assuré à l'aide d'une résistance de type thermocoax enroulée sur un petit cylindre en cuivre qui entoure les électrodes. Pour obtenir des températures supérieures à la température ambiante : Une sonde à résistance de platine, placée près de l'échantillon, permet de relever la température du milieu, un régulateur thermique (Minicor 41), relié à la sonde et à la résistance chauffante, maintient la cellule à une température constante.



Système d'électrodes à profil Rogowsky

Figure III.3 : Schéma en coupe de la cellule de mesure

III- Protocole expérimental de mesure :

Avant chaque mesure de courant, les échantillons métallisés, placés entre deux électrodes métalliques, sont court-circuités pendant plusieurs heures à température ambiante pour éliminer les charges résiduelles contenues dans le matériau après avoir effectué un vide primaire, on injecte un gaz inerte (azote) pour revenir à la pression atmosphérique. Ensuite l'enceinte est chauffée jusqu'à la température de consigne. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, une tension de polarisation constante est appliquée à l'échantillon, et le courant de décharge est mesuré pendant plusieurs heures. L'application d'un échelon de tension à l'échantillon fait apparaître un courant décroissant dans le temps appelé courant de charge ou de polarisation (figure. III.4). Après un temps suffisamment long, on atteint une valeur du courant quasi constante : C'est le courant permanent. La différence entre le courant de charge et le courant permanent donne le courant d'absorption I_a . Deux régimes caractérisent ainsi la réponse à un échelon en tension : l'un transitoire, traduit les phénomènes de polarisation, l'autre permanent caractérise les mécanismes de conduction électrique. Quand le régime permanent est atteint, la tension de polarisation est supprimée, l'échantillon est de nouveau court-circuité et le courant de décharge ou de résorption I_r est enregistré. Cette opération est renouvelée pour d'autres valeurs de la température et de la tension.

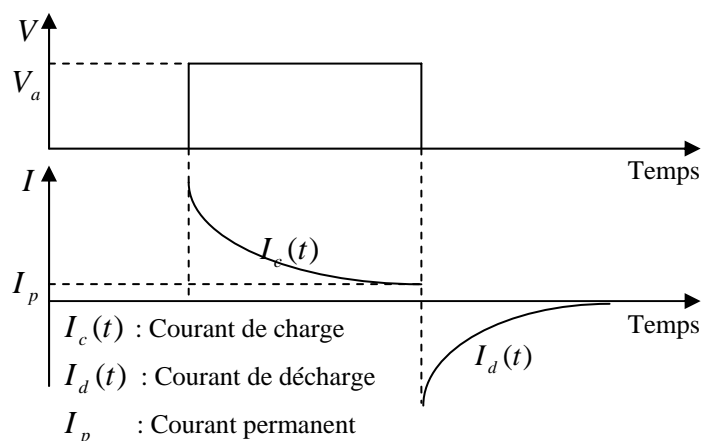


Figure III.4 : Principe de mesure du courant

Chapitre IV :

Résultats expérimentaux et discussion

I- Résultats expérimentaux :

I.1- Conditions expérimentales :

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet combiné du champ électrique et de la température sur le PEN, pour cela les échantillons de polyéthylène naphthalène que nous avons expérimentés sont des films de $25\mu m$ d'épaisseur. Les électrodes sont en aluminium. Les mesures de courant de charge et de décharge sont effectuées dans une gamme de température allant de $90^{\circ}C$ à $180^{\circ}C$.

Afin d'éviter la non reproductibilité des résultats expérimentaux, due en générale à l'effet de l'humidité sur la conductivité électrique [Ben-96], nous avons entamé les mesures à partir des températures élevées. Pour une température fixe, le cycle du champ électrique consistait en une application de créneaux de tension d'amplitude croissante allant de $600V$ à $1800V$ par pas de $200V$ avec un court circuit entre chaque palier de tension, les valeurs de densité de courant J et de champ électrique F sont déduites des courants et tensions connaissant l'épaisseur des films et la surface des électrodes

I.2- Caractéristiques densité de courant temps :

I.2.1- Effet du champ électrique :

Les figures IV.1 à IV.9 représentent l'évolution des densités de courant de charge et de décharge au cours du temps à température constante pour des valeurs croissantes du champ électrique appliqué.

La représentation des courants enregistrés au cours du temps, nous donne une appréciation globale du phénomène de transport, mais n'offre pas suffisamment d'acuité de mener bien loin nos analyses. Il est néanmoins possible de constater que le courant de charge diminue de façon monotone et tend à se stabiliser après quelques heures de polarisation vers un courant permanent appelé courant de transport ou de conduction. La durée du régime transitoire varie très peu avec le champ électrique et le

courant de conduction augmente d'environ deux décades lorsque le champ passe de 24MV/m à 72MV/m .

Il faut noter aussi que le courant de décharge est de signe opposé au courant de charge sur toute la gamme de champ électrique explorée et pour toutes les températures. Sur une échelle logarithmique, on peut dire qu'il décroît au cours du temps de façon monotone jusqu'à s'annuler. Sa variation avec le champ électrique n'est pas très importante (environ une décade).

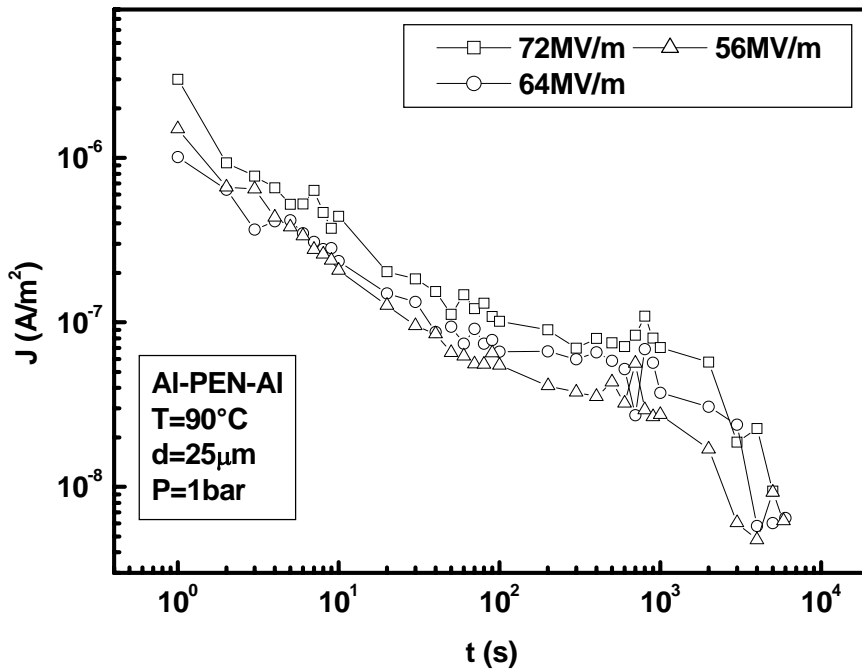


Figure IV.1 : Densité de courant de charge à 90°C

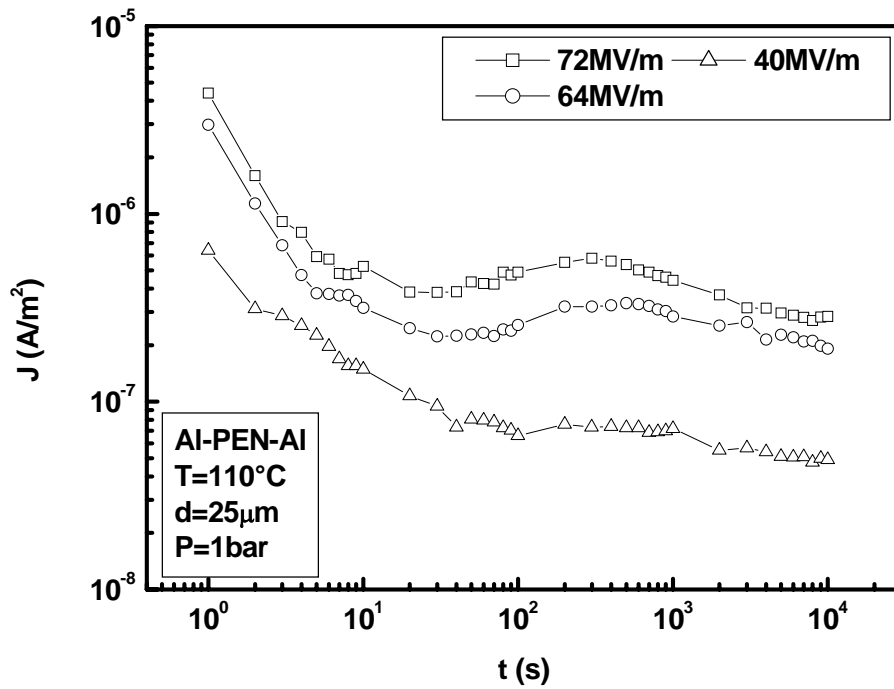


Figure IV.2 : Densité de courant de charge à 110°C

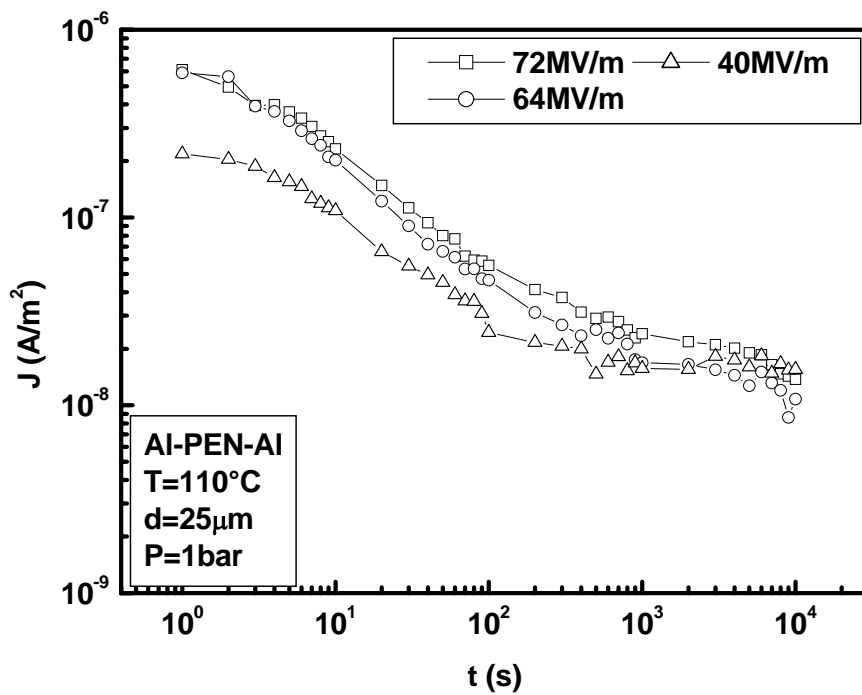


Figure IV.3: Densité de courant de décharge à 110°C

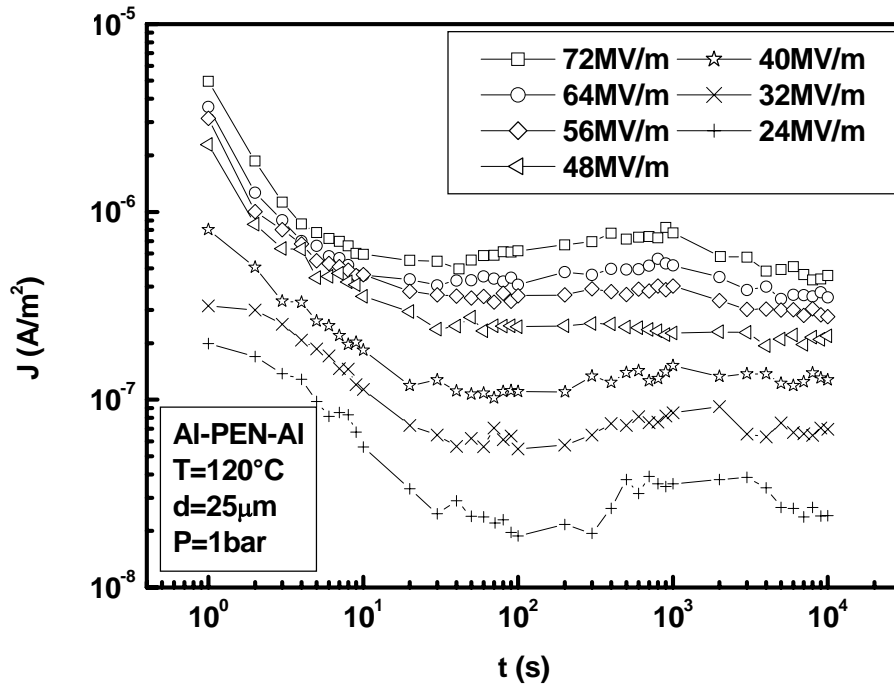


Figure IV.4 : Densité de courant de charge à 120°C

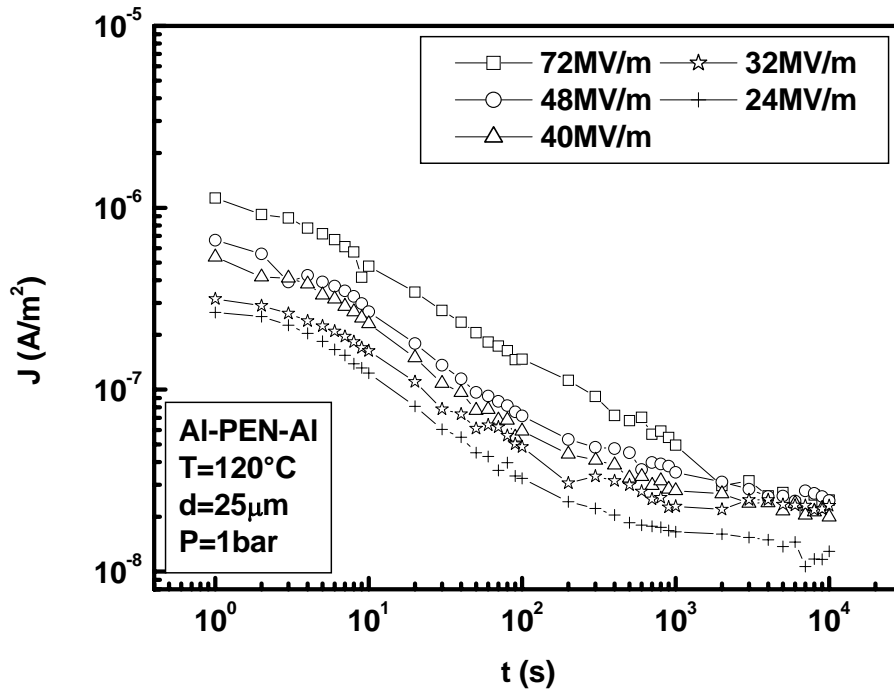


Figure IV.5 : Densité de courant de décharge à 120°C

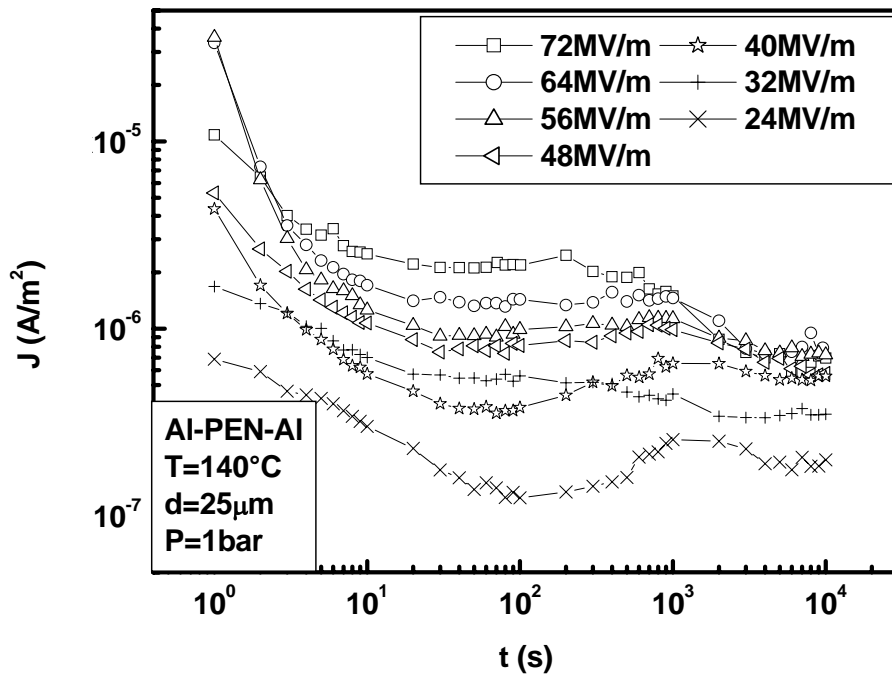


Figure IV.6 : Densité de courant de charge à 140°C

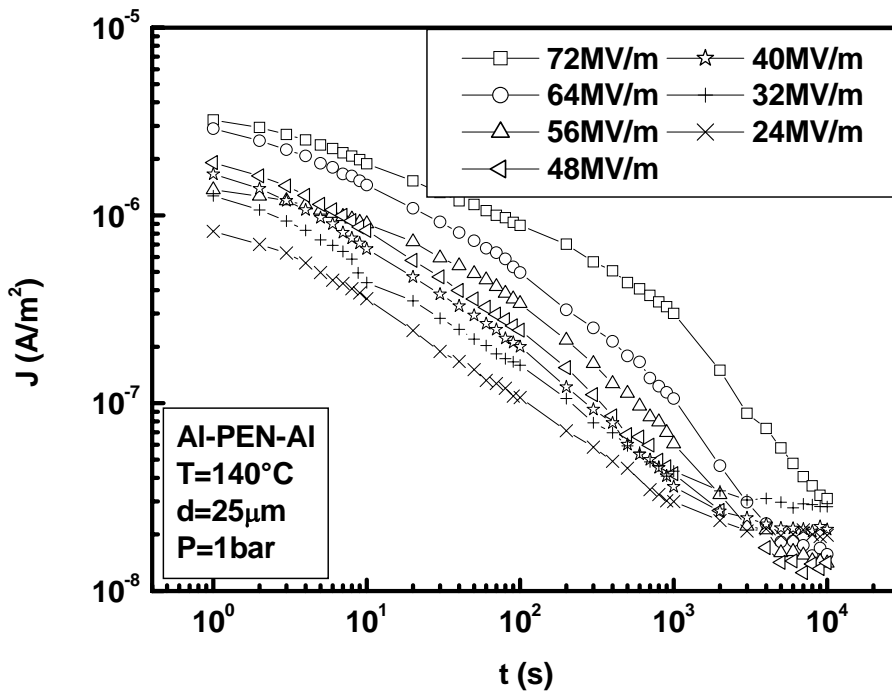


Figure IV.7 : Densité de courant de décharge à 140°C

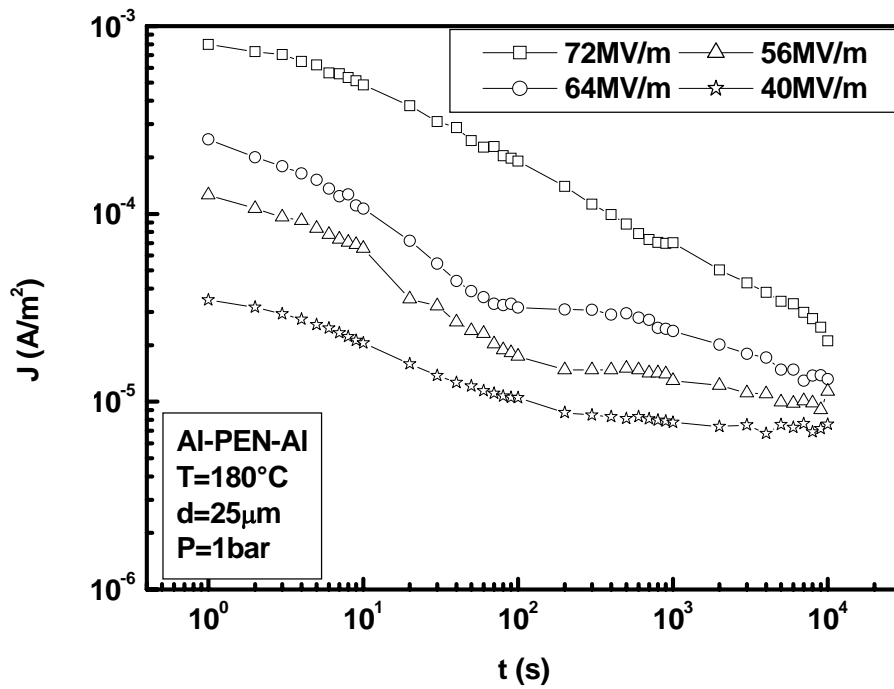


Figure IV.8 : Densité de courant de charge à 180°C

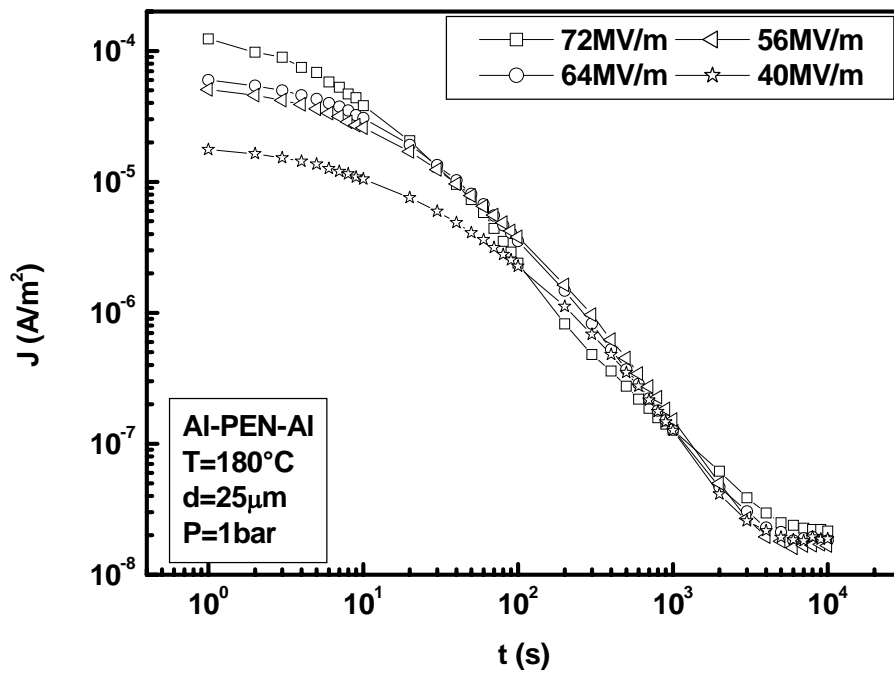


Figure IV.9 : Densité de courant de décharge à 180°C

I.2.2- Effet de la température :

Sur les figures IV.10 à IV.19 sont représentées l'évolution des densités de courant de charge et de décharge en fonction du temps à champ électrique constant et pour différentes valeurs de températures.

La variation du courant permanent de charge augmente de façon monotone d'environ trois décades lorsque la température varie de 90°C à 180°C . En ce qui concerne la densité de courant de décharge elle évolue de façon lente jusqu'à s'annuler au cours du temps. Néanmoins, nous avons observé une superposition entre courant de charge et de décharge nettement visible à basse température à faible champ et au temps court. Au fur et à mesure que la température augmente, un écart se creuse entre ces deux courants et le régime permanent s'établit plus rapidement à haute température pour le courant de charge.

En effet, la figure IV.14 montre que le courant de charge à 170°C est quasi-constant dès les premières secondes de polarisation. Un comportement anormal caractérisé par une remontée du courant de charge est observé au temps longs de polarisation. Ceci peut être dû à un changement dans le mécanisme de transport de charge dans une gamme de température comprise entre 100°C et 150°C .

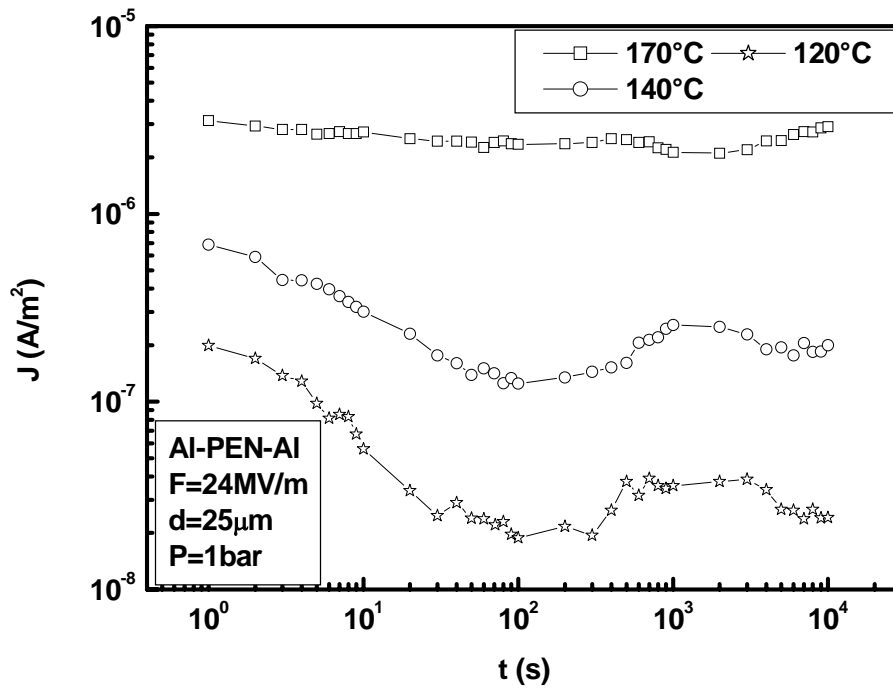


Figure IV.10 : Densité de courant de charge à $24\text{MV} / m$

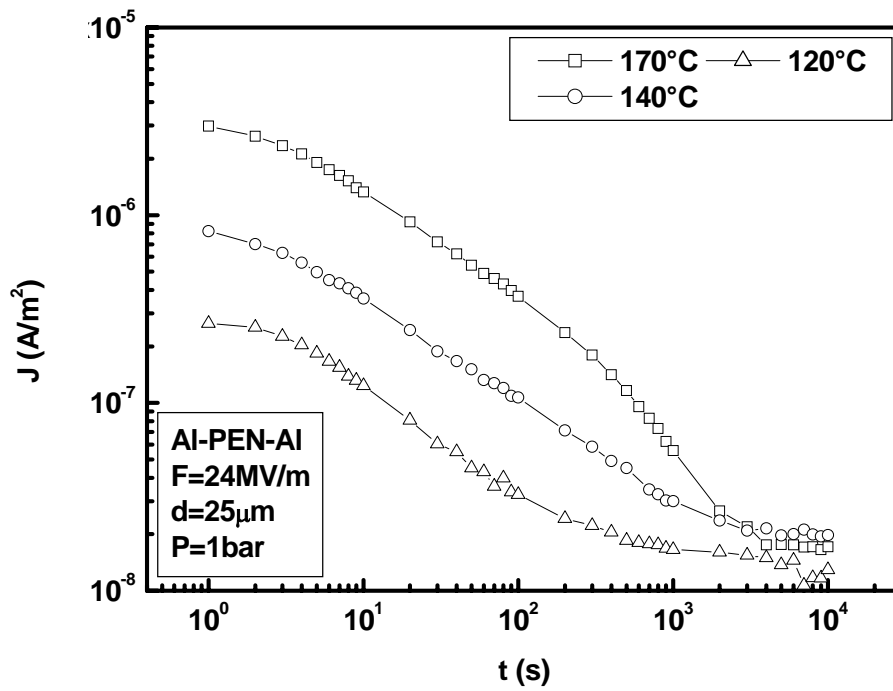


Figure IV.11 : Densité de courant de décharge à $24\text{MV} / m$

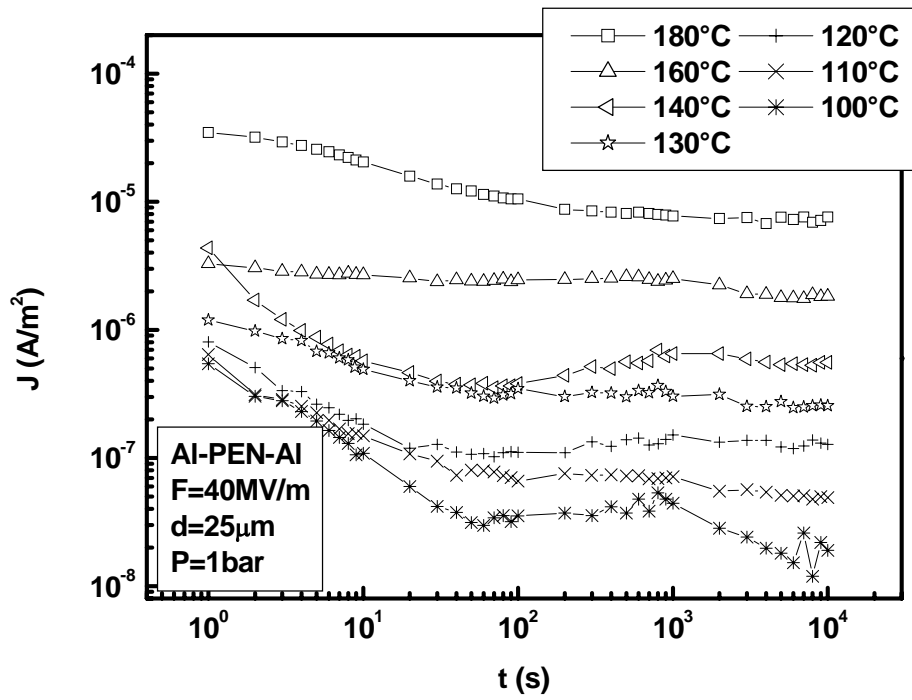


Figure IV.12 : Densité de courant de charge à 40MV / m

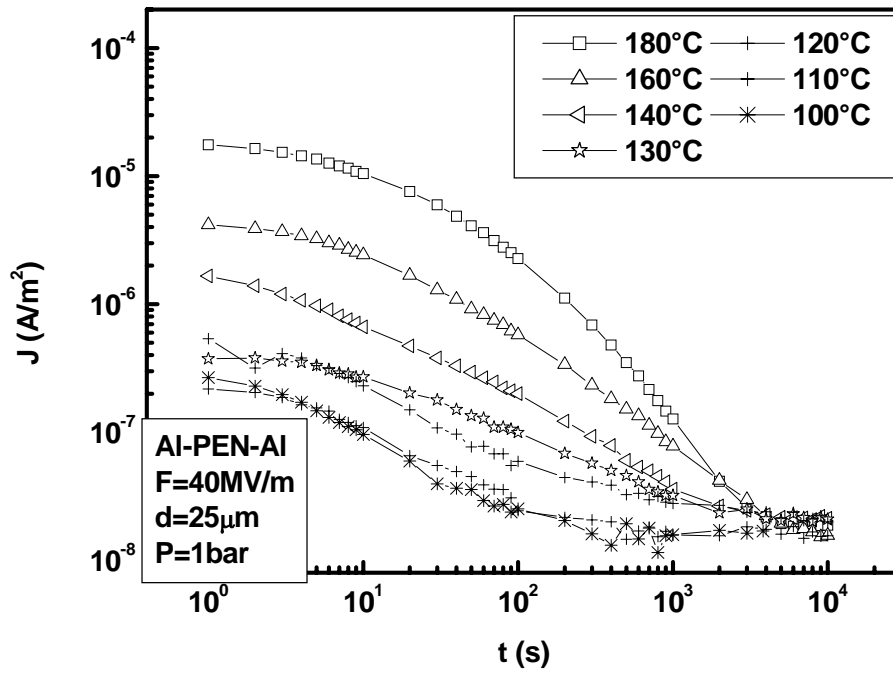


Figure IV.13 : Densité de courant de décharge à 40MV / m

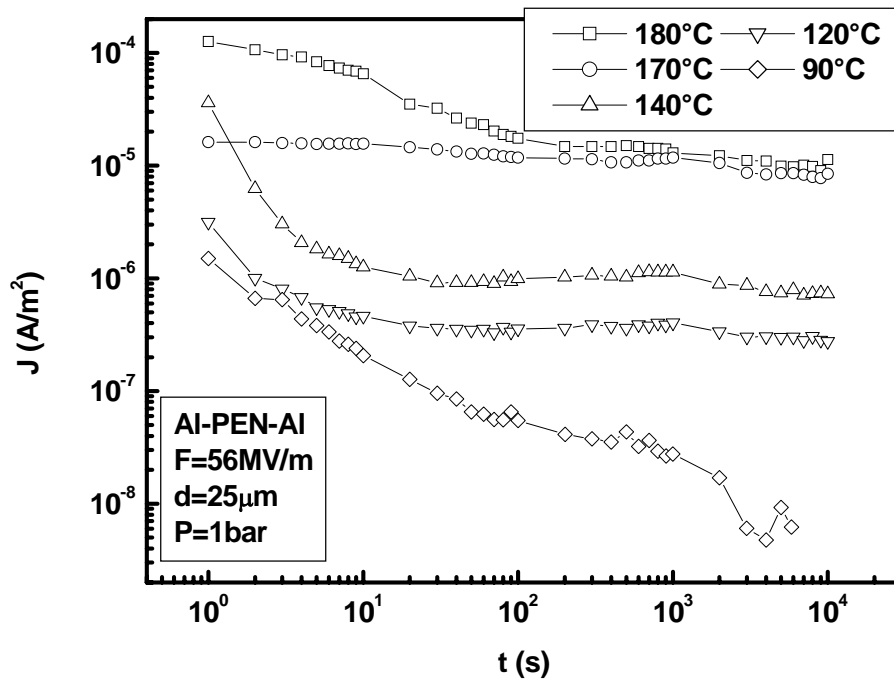


Figure IV.14 : Densité de courant de charge à 56MV / m

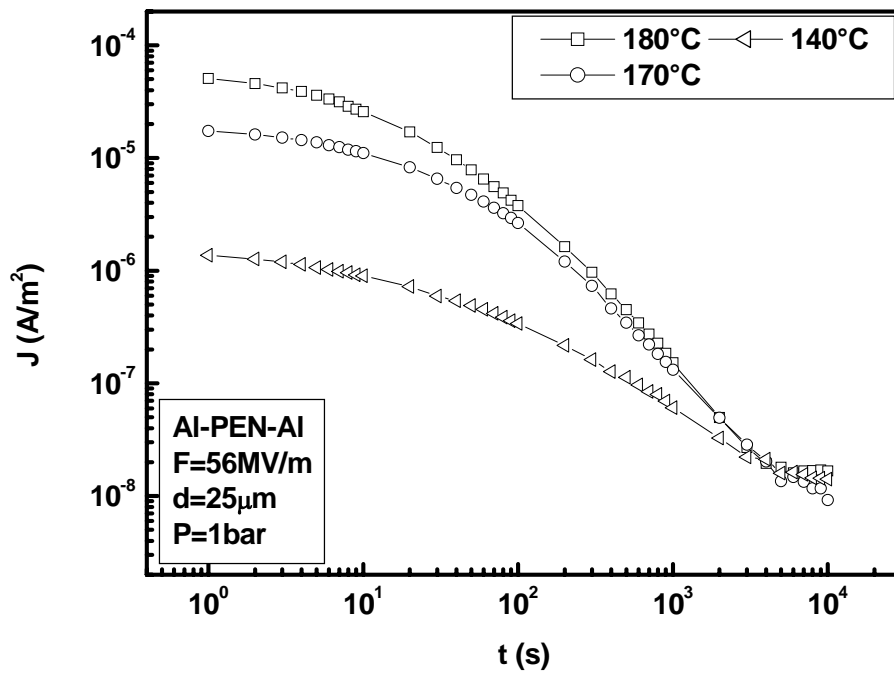


Figure IV.15 : Densité de courant de décharge à 56MV / m

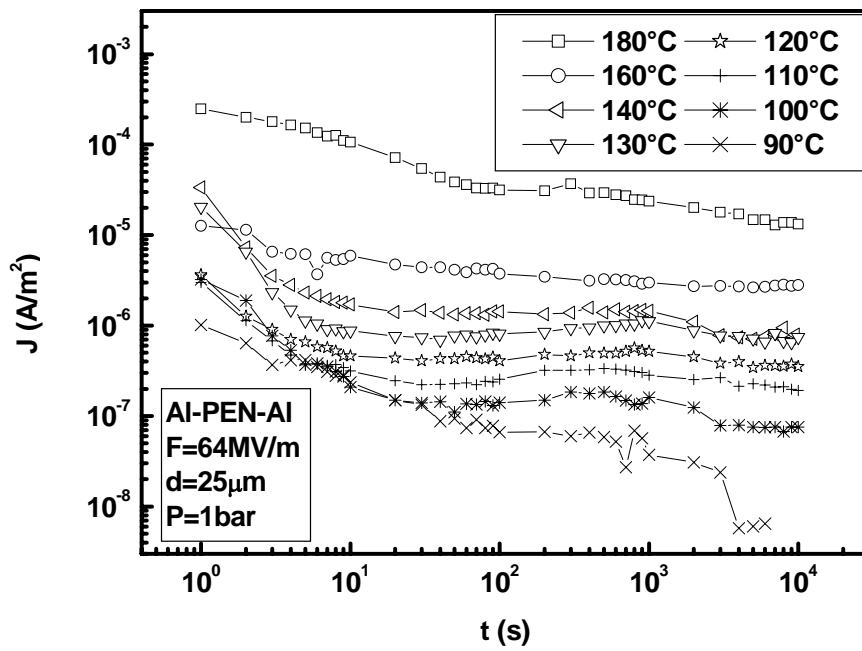


Figure IV.16 : Densité de courant de charge à 64 MV/m

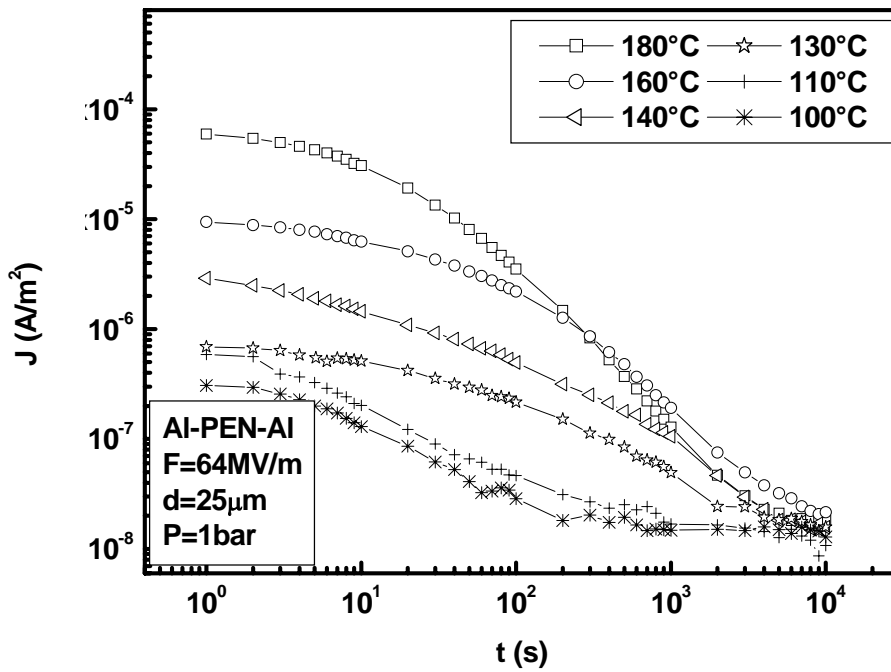


Figure IV.17 : Densité de courant de décharge à 64 MV/m

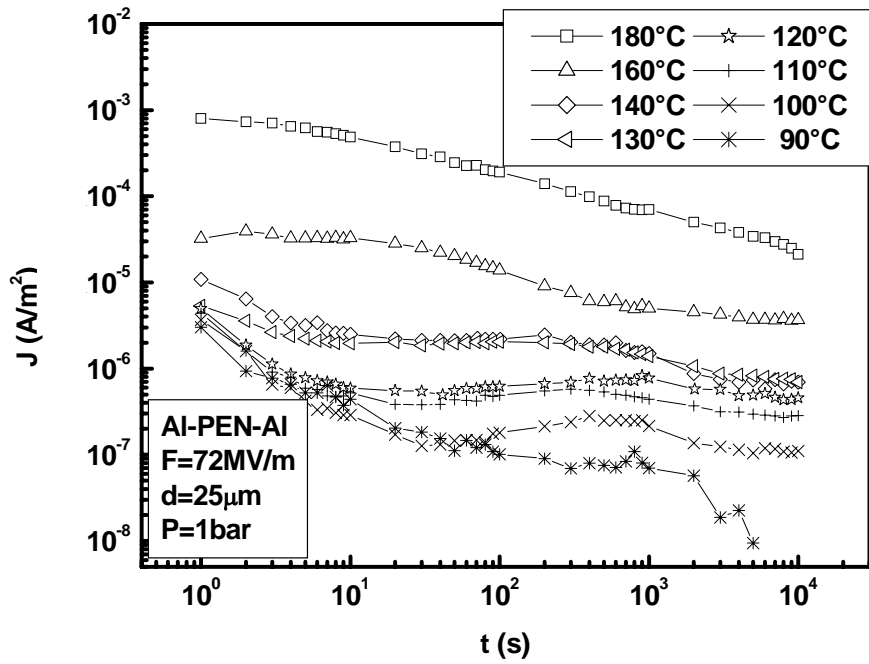


Figure IV.18 : Densité de courant de charge à 72MV / m

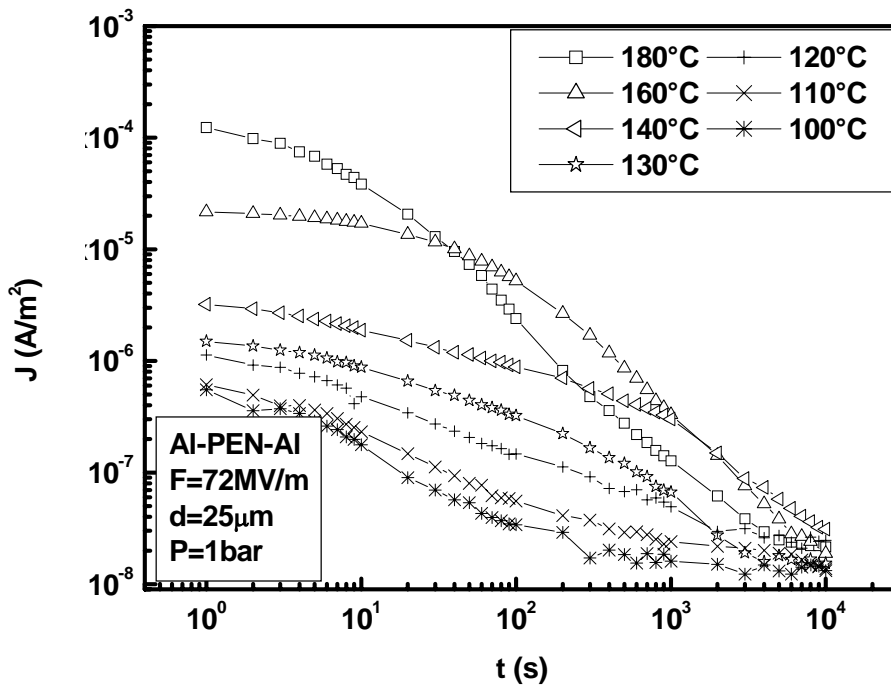


Figure IV.19 : Densité de courant de décharge à 72MV / m

II- Exploitation et discussion :

Dans cette partie, nous allons analyser les résultats expérimentaux et discuter l'interprétation que nous pouvons avancer des différents phénomènes observés.

II.1- Effet de la température sur le courant de conduction :

L'action de la température sur les phénomènes de conduction est un sujet très délicat dans les polymères à cause de l'irréversibilité qu'elle peut entraîner. En effet, une élévation de température à champ constant provoque généralement une augmentation du courant mesuré. La nature exacte du mécanisme est sans doute complexe mais l'on peut supposer que le résultat essentiel est l'augmentation du nombre de porteurs de charge ou l'accroissement de la mobilité de ceux-ci.

L'effet de la température sur le courant de conduction dans le PEN ou sur sa résistivité électrique est montré sur la figure IV.20. Pour $72MV/m$ comme valeur de champ de polarisation, nous remarquons sur la figure deux régions séparées par une valeur critique aux alentours de $135^{\circ}C$, cette valeur correspond à un changement de pente.

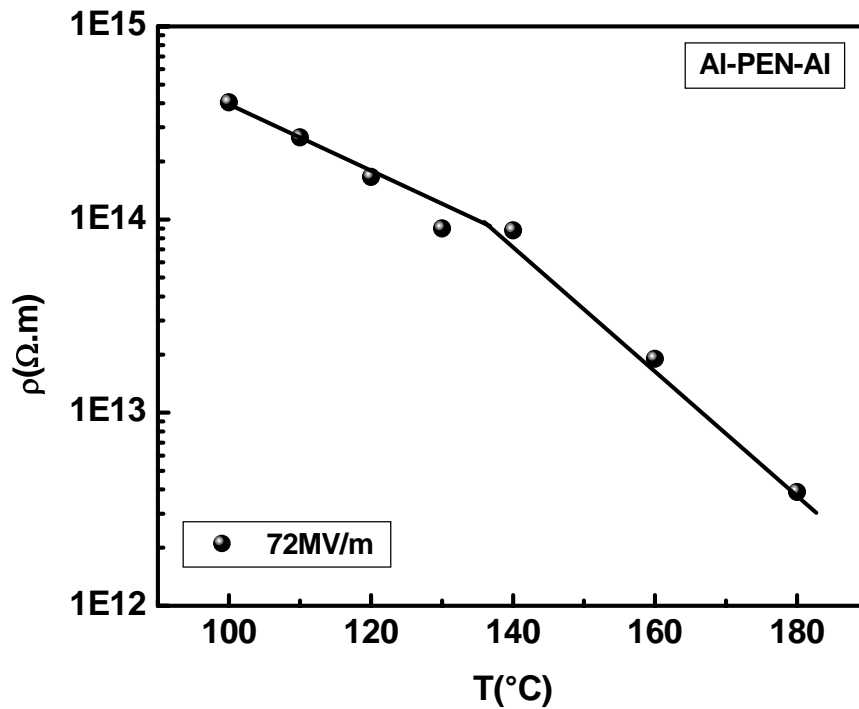


Figure IV.20 : Variation de la résistivité avec la température

Nous pouvons également remarquer, que lorsque la température est supérieure à 135°C , une diminution plus importante de la résistivité et ce quelque soit la valeur du champ appliqué. Par contre, pour des températures inférieures à 135°C , la variation est plus lente. Dans la gamme de température explorée, la valeur de la résistivité électrique est comprise entre $10^{12}\ \Omega\text{m}$ et $10^{15}\ \Omega\text{m}$.

Le tracé de la courbe $\log(\sigma) = f(1000/T)$ de la figure IV.21 représente la valeur de la conductivité électrique sous forme de diagramme d'Arrhenius suivant la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (\text{IV.1})$$

E_A : Energie d'activation.

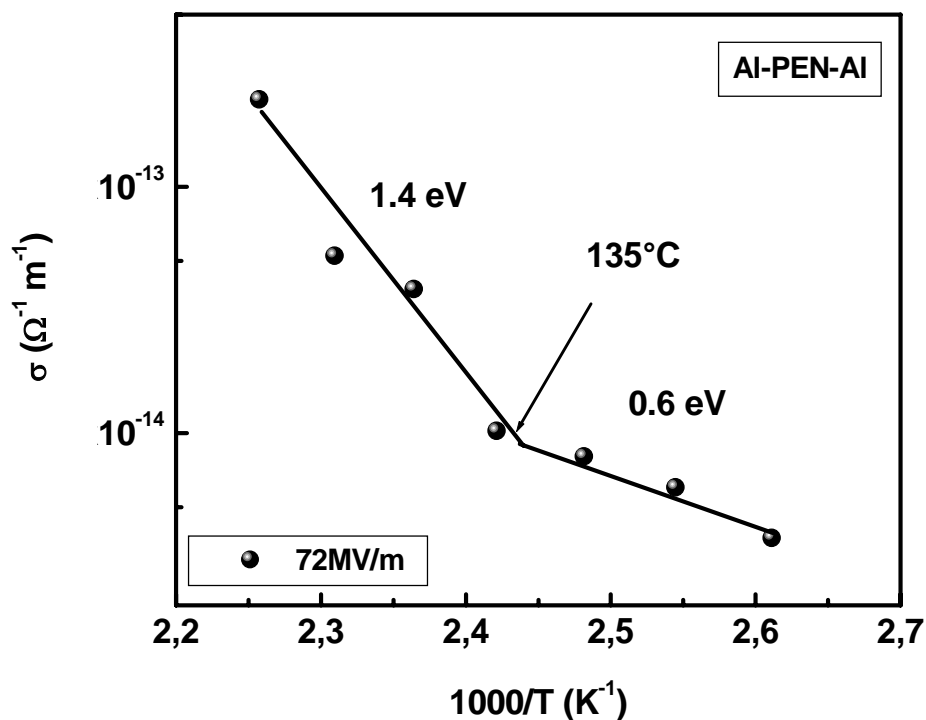


Figure IV.21 : Variation de la conductivité avec la température

Elle montre que l'on est en présence d'un processus activé thermiquement. L'énergie d'activation déduite de la pente des segments de droite est égale à $1.4eV$ pour les hautes températures et $0.6eV$ pour les basses températures. Le changement de pentes est observé à une température au voisinage de $135^{\circ}C$ [Sai-05]. Cette dernière est proche de la température de transition vitreuse de notre matériau donnée dans le tableau III.1 (cf. chapitre III), qui est de l'ordre de $128^{\circ}C$. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature scientifique [Sai-01]. En effet, Saito [Sai-86], dans une étude sur le PEN avec différents taux de cristallinités, trouve des valeurs de $0.8 eV$ et $1.7eV$ pour les basses et hautes températures respectivement, et une cassure autour de $120^{\circ}C$ pour une température de transition vitreuse de l'ordre de $113^{\circ}C$. L'augmentation de la valeur de l'énergie d'activation montre qu'il y a un changement de mécanisme de transport de charge dans le PEN lorsqu'on dépasse la température de transition vitreuse du matériau. L'accroissement de l'énergie d'activation a été observé sur d'autres polymères tels que le polyamide [Sai-01, Ben-96] et le polychlorure de vinyle [Kos-82].

II.2- Effet du champ sur le courant de conduction :

II.2.1- Mécanisme d'injection Schottky :

Les courbes $\ln(J) = f(F^{1/2})$ représentées sur la figure IV.22 pourraient nous faire penser que la variation de l'énergie d'activation avec le champ électrique est due à un effet Schottky ou Poole-Frenkel donné par les équations (I.5) et (I.16) (cf. chapitre I), respectivement est bien suivie dans un domaine de champ assez large. La différence essentielle se situe dans les pentes théoriques des courants. Nous l'avons appelée β_S dans l'effet Schottky et β_{PF} dans l'effet Poole-Frenkel. Or $\beta_{PF} = 2\beta_S$. Si les courants de conduction obéissaient aux équations (I.5) et (I.16), le tracé de la courbe $\log(J)$ en fonction de $F^{1/2}$ serait linéaire avec une pente de valeur β/kT .

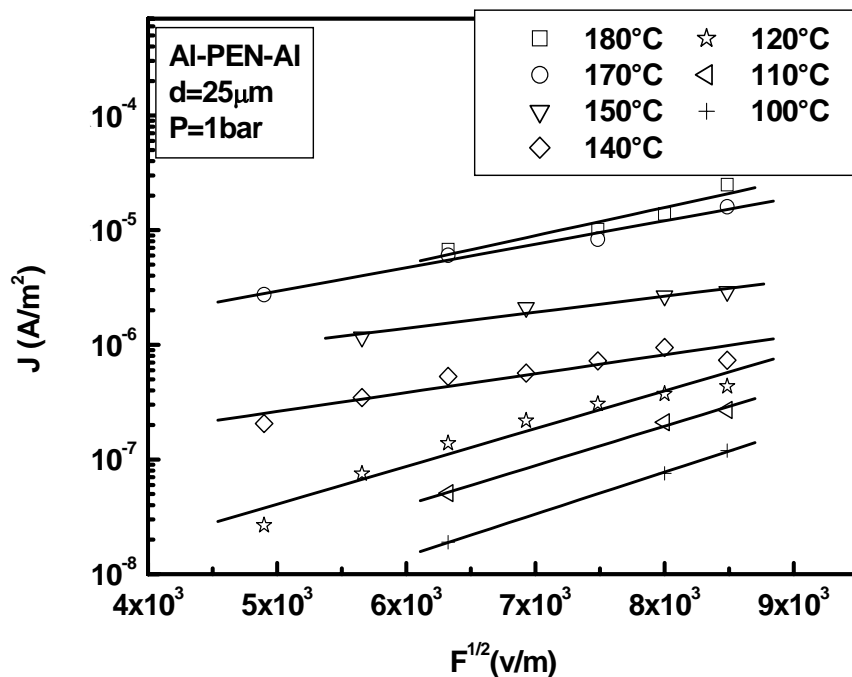


Figure IV.22 : Variation de la densité de courant de conduction en fonction de la racine carrée du champ électrique

Pour une valeur de ε_r égale à 3, caractéristique du PEN (tableau III.1, cf. chapitre III), nous avons calculé le rapport $\beta / \beta_{Schottky}$. Le tableau IV.1 montre que ce rapport est proche de l'unité. A partir de ces résultats, la conduction dans le film de PEN à champ élevé, est bien régie par l'effet Schottky et cela sur toute la gamme de température explorée. Les résultats obtenus par Kenzo [Ken-86] dans la même gamme de température sur le PEN métallisé en aluminium, montrent un comportement similaire.

Tableau IV.1 : Valeurs du rapport des constantes théoriques et expérimentales de Schottky

$T(^{\circ}C)$	100	110	120	140	150	170	180
Pente $\left(10^{-4} m^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{2}}\right)$	8.4	7.9	7.6	4.3	3.7	5.7	6.7
$\beta \left(10^{-24} J m^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{2}}\right)$	4.3	4.1	4.1	2.5	2.2	3.3	3.5
$\beta / \beta_{Schottky}$	1.2	1.1	1.1	0.7	0.6	0.9	1.0

Les points expérimentaux relatifs aux faibles valeurs du champ électrique s'écartent des caractéristiques $J(F^{\frac{1}{2}})$; ce comportement est expliqué par un modèle combiné entre le mécanisme d'injection de porteurs par effet Schottky et le mécanisme de transport de charge de type Poole-Frenkel [Pul-70]. Cette loi a été déjà trouvée dans le PET sur des épaisseurs allant de 0,9 à $6\mu m$ et pour des champs très intenses allant jusqu'à $220MV/m$.

II.2.2- Mécanisme d'injection Fowler-Nordheim :

A des températures très supérieures au zéro absolu l'émission thermoionique (Schottky) est généralement plus importante que l'émission par effet tunnel (Fowler-Nordheim) [O'Dw-73]. La température a un effet négligeable sur ce mécanisme. En

revanche, il nécessite des valeurs de champ supérieures à 1000MV/m pour que des électrons franchissent la largeur de barrière [Lau-99]. Ces valeurs de champ sont très supérieures aux nôtres et ce phénomène est donc peu probable dans notre étude.

Afin de vérifier cela, nous avons représenté dans la figure IV.23, les courbes $\ln(J/F^2)$ en fonction de $1/F$ conformément à l'équation I-6 (cf. chapitre I), relatif à l'effet Fowler-Nordheim.

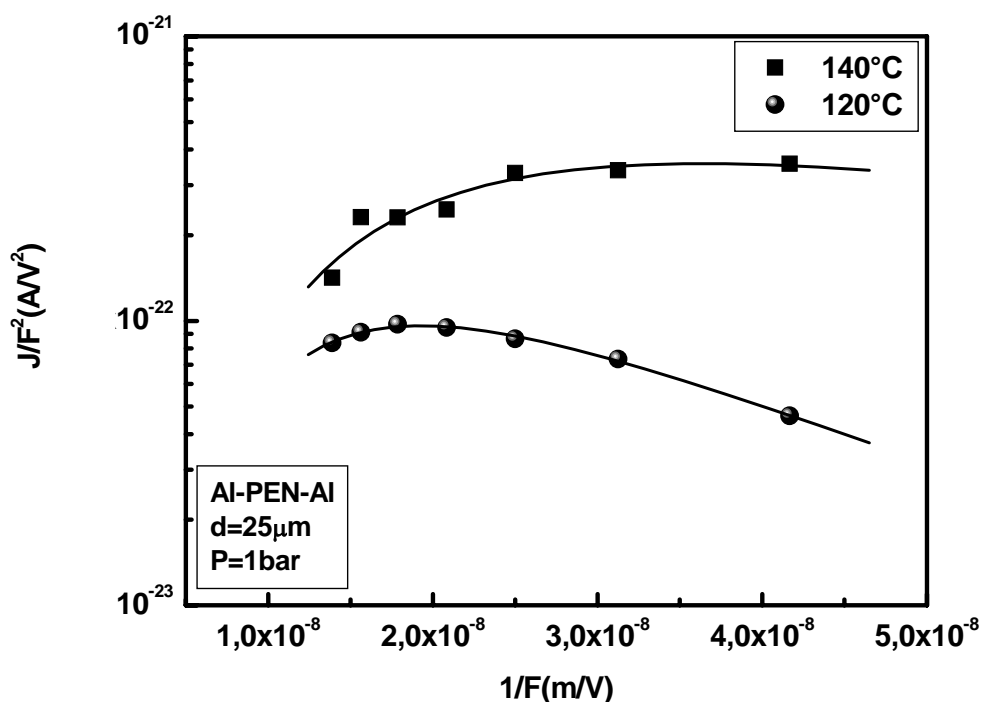


Figure IV.23 : Représentation semi-log de J/F^2 en fonction de l'inverse du champ

Les courbes ne présentent pas un comportement linéaire. Ce qui permet de confirmer l'absence de ce type de mécanisme d'injection.

II.2.3- Conduction ionique :

Dans l'hypothèse d'une conduction d'origine ionique, la densité de courant de conduction à champ élevé $\left(F > \frac{F_{\text{claquage}}}{10} \approx 30 \text{ MV/m} \right)$ s'écrit :

$$J = J_0 \exp\left(-(\Phi_0 - eF\lambda/2)/kT\right) \quad (\text{IV.2})$$

La figure IV.24 montre une linéarité des courbes $\ln(J) = f(F)$ à champ élevé. Les distances de saut λ calculées à partir des pentes de ces droites sont représentées sur le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Valeurs des distances de saut extraits des courbes $\ln(J) = f(F)$

$T(^{\circ}\text{C})$	100	110	120	140	150	170	180
$\lambda (\text{\AA})$	44	41	41	22	20	31	37

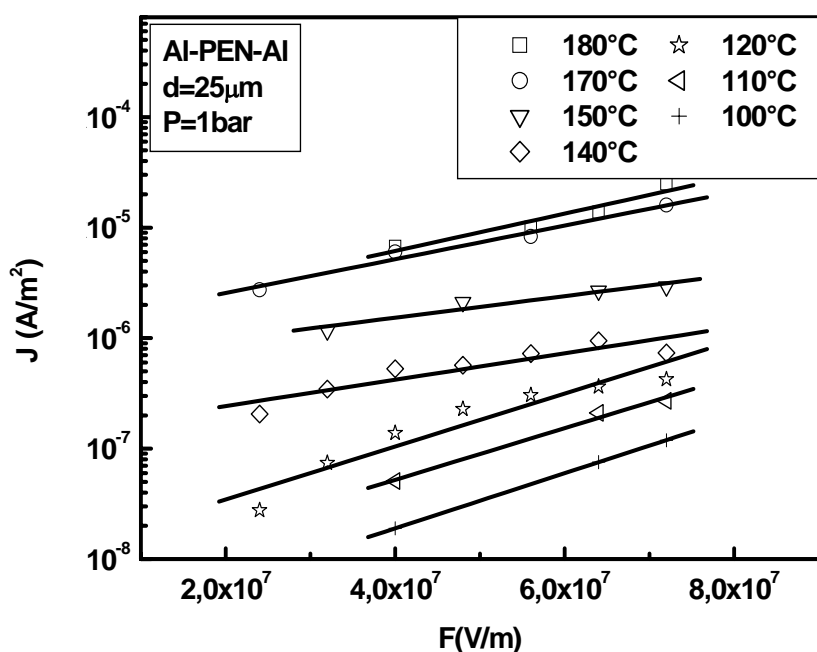


Figure IV.24 : Variation des densités de courant avec le champ électrique

Les valeurs de λ trouvées diminuent lorsqu'on passe de 130°C à 160°C. L'augmentation de l'énergie d'activation et de la distance de saut au-delà de la température de transition vitreuse montre qu'il y a un changement dans le mécanisme de conduction lorsque $T > 130^\circ\text{C}$. Kosaki [**Kos-82**], considère que dans cette gamme de température la conduction ionique est prédominante. Selon Sacher [**Sac-70**], lorsque $T > T_g$, il se produit une transformation du matériau qui se traduit par la cassure des liaisons d'hydrogène dans la chaîne principale du polymère. Ceci entraîne une augmentation du volume libre et donc l'apparition d'une conduction ionique attribuée au proton H^+ .

Tous ces résultats nous conduisent à retenir l'hypothèse d'un processus de conduction d'origine ionique (lorsque $T > T_g$ avec $T_g \approx 130^\circ\text{C}$). En effet, on considère l'ion comme une charge possédant un volume qui ne lui permet de se déplacer que si l'arrangement des molécules et des fragments de chaînes du voisinage prennent une configuration favorable. Cette notion est liée, dans le cas des polymères, à la notion de volume libre [**Mya-73**].

II.2.4- Courant limité par charge d'espace :

Sur la figure IV.25 sont représentées les courbes $\ln(J)$ en fonction de $\ln(F)$, pour différentes valeurs de la température, les courbes sont approximées à des droites dans les pentes sont reportées dans le tableau IV.3 [**Sai-06**].

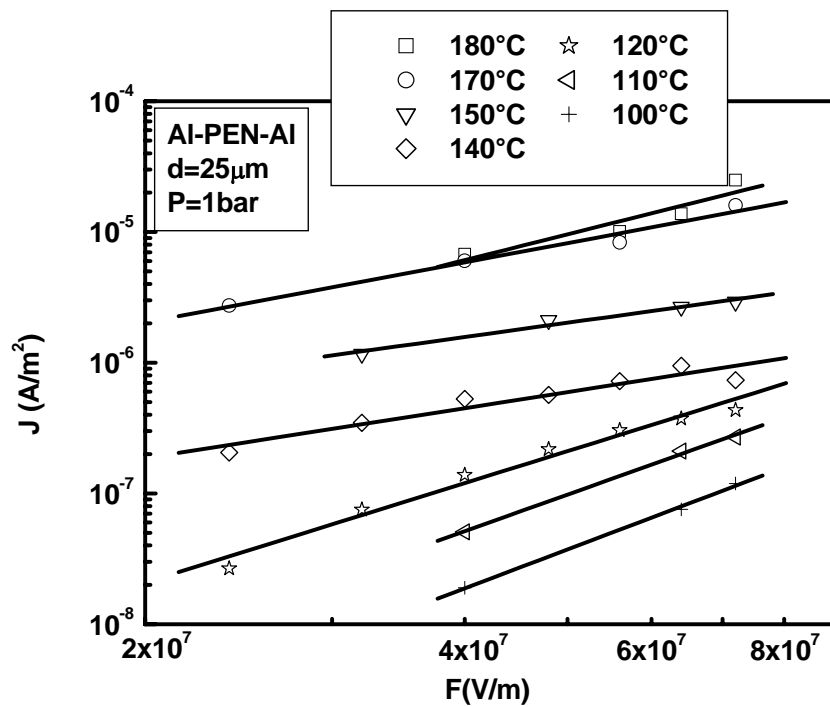


Figure IV.25 : Variation des densités de courant avec le champ en échelle double logarithmique

Tableau IV.3 Valeurs des pentes des droites $\text{Ln}(J) = f[\text{Ln}(F)]$

$T^\circ\text{C}$	100	110	140	150	170	180
n	3	2.8	1.2	1.1	1.5	2.1

Pour cela nous avons tracé sur la figure IV.26 la courbe donnant n en fonction des différentes températures.

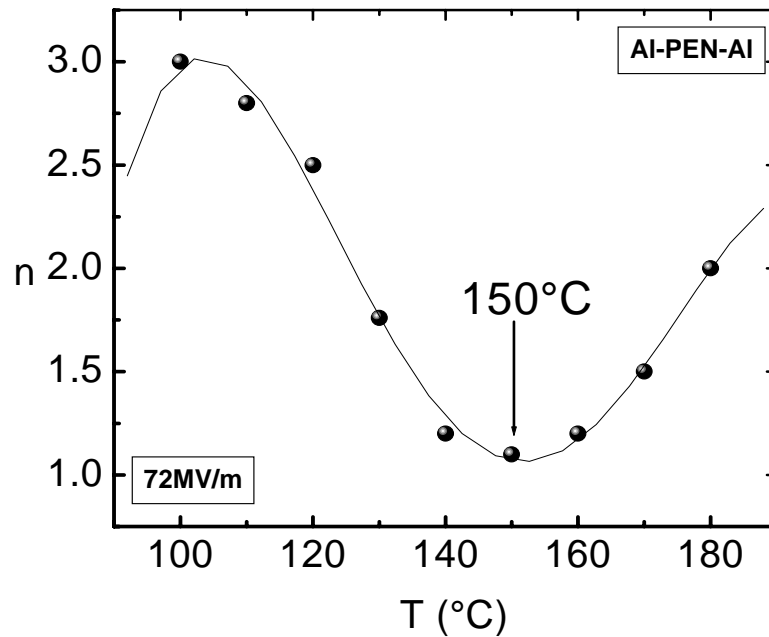


Figure IV.26 : Variation de l'indice n en fonction de la température

Cette figure montre que l'indice n passe par une valeur minimale ($T \approx 150^{\circ}\text{C}$), puis augmente. On peut dire d'une façon générale que la conduction est ohmique dans la zone de température comprise entre 140°C et 160°C , cette température critique a été associée au pic endothermique observé par DSC à 148°C , (figure IV.27).

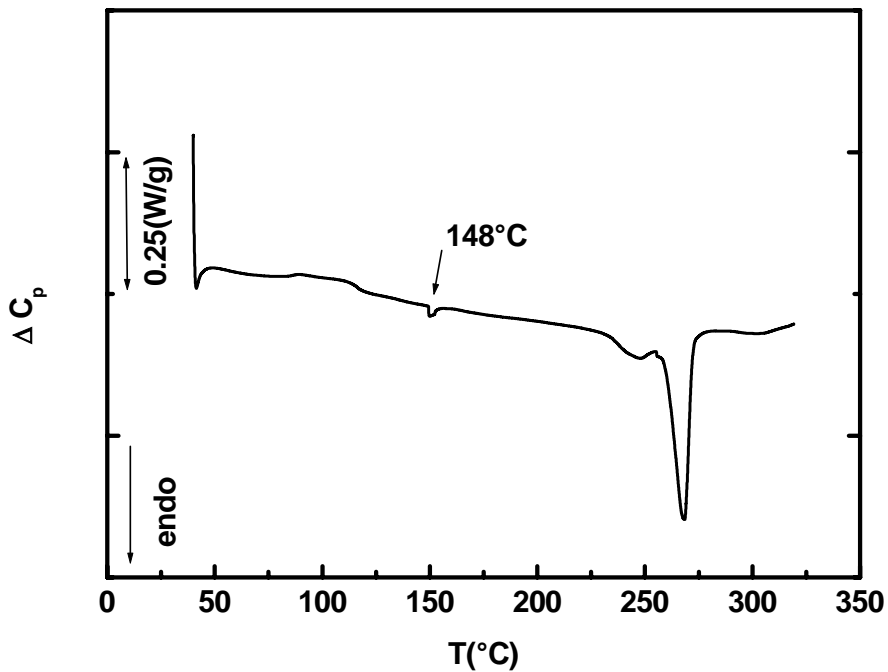


Figure IV.27 : Thermogramme du PEN après étude

Revenons maintenant à la figure IV.25, où le comportement du courant à différentes températures semble conforme au comportement prévu par la théorie des courants limités par la charge d'espace (SCLC) à champ élevé donné par l'équation :

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{IV.3})$$

Ainsi, nous retrouvons un premier régime de pente égal à 1, caractéristique du régime ohmique puis une deuxième pente que l'on approximera à 2 en moyenne. A partir des pentes de ces droites et en supposant $\theta = 1$ et $\epsilon_r = 3$, nous avons calculé la mobilité des porteurs impliqués dans ce mécanisme aux différentes températures. Concernant l'énergie d'activation de la conduction, la représentation de la mobilité dont nous disposons nous permet d'en approcher la forme en mettant nos données sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius, c'est ainsi que la figure IV.28 nous conduit à une valeur de l'énergie d'activation qui passe de 0.6 eV à 1.4 eV avec l'augmentation

de la température. La plage de variation de la mobilité est bien en accord avec les résultats trouvés par Saito [Sai-86] sur le PEN.

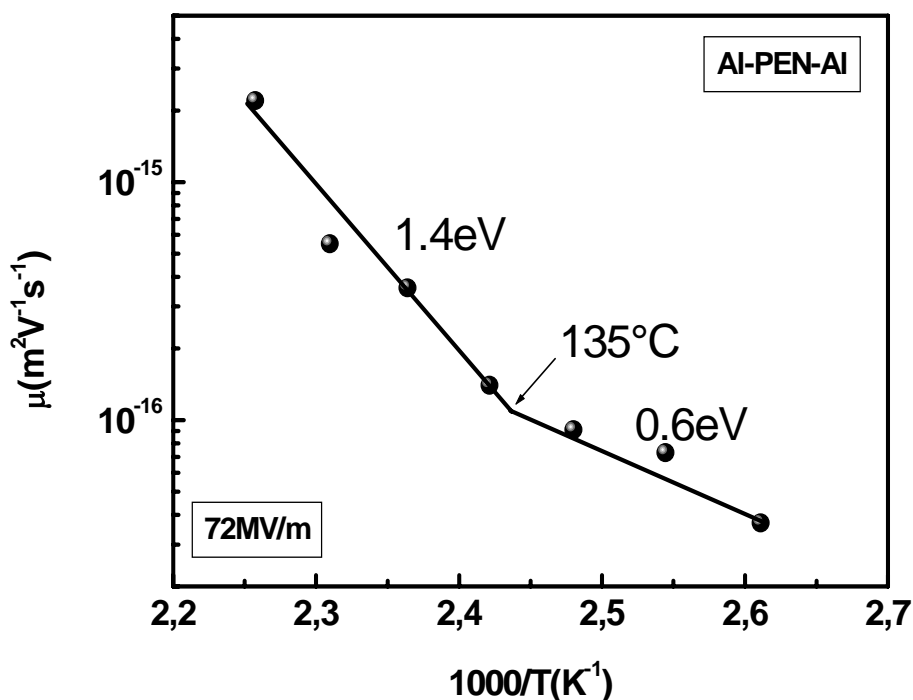


Figure IV.28 : Variation de la mobilité des porteurs avec l'inverse de la température

La variation de la mobilité avec l'inverse de la température conduit au même type de comportement de conductivité électrique (On observe en effet une augmentation de l'énergie d'activation).

Des mesures sur une gamme de température plus large seraient nécessaires pour déterminer si un changement particulier dans la forme de la courbe est observé à basses températures ($T < T_g$).

Tous ces résultats ne nous permettent pas d'exclure la possibilité d'existence d'un mécanisme de charge d'espace au sein du matériau, c'est pourquoi une étude en fonction de l'épaisseur sera effectuée dans un proche avenir puisque c'est un paramètre qui influe sur ce mécanisme de conduction.

II.3- Effet de la nature des électrodes :

Afin de confirmer l'existence de courants régis par l'interface d'un métal-isolant, une étude sur l'effet de la nature du métal constituant les électrodes a été réalisée. Les courants de charge et de décharge isotherme ont été mesurés dans des films de PEN identiques à ceux présentés dans le chapitre précédent et munis d'électrodes en or. Afin de rendre la comparaison plus aisée, la procédure et les conditions expérimentales sont pratiquement identiques à celles utilisées avec les structures Al/PEN/Al.

Les mesures ont été effectuées pour une valeur de champ élevée ($72MV/m$), et pour une large gamme de température (110, 120, 130, 140, 150, 160 et 180°C). La représentation des caractéristiques $J(t)$ pour les structures Al/PEN/Al et Au/PEN/Au est donnée par la figure IV.29.

On constate (immédiatement) que la deuxième structure présente aussi l'anomalie des courants de charge, de plus c'est toujours au voisinage de 150°C que ce pic disparaît.

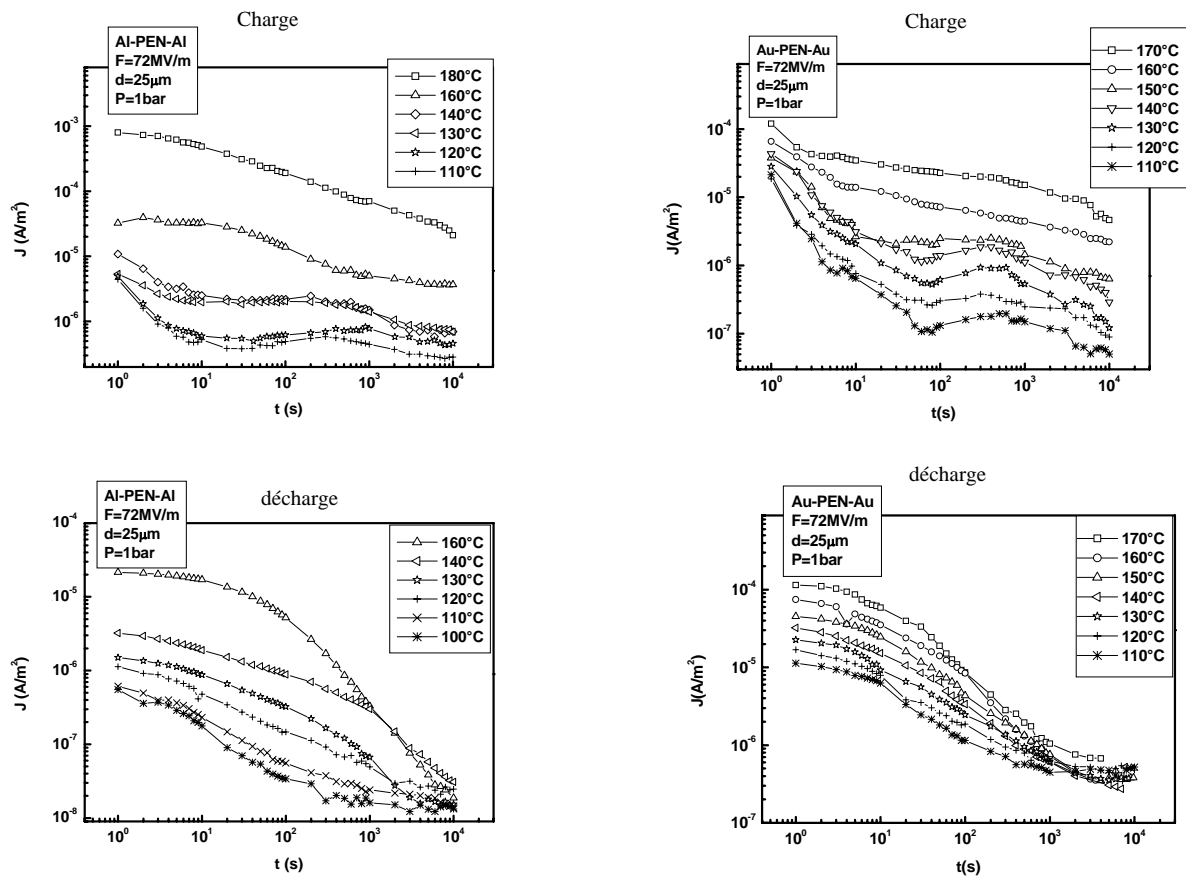


Figure IV.29 : Comparaison entre courant de charge et de décharge pour le PEN métallisé en aluminium et le PEN métallisé en or

Nous observons aussi des courants plus importants dans le cas où l'échantillon est métallisé en aluminium, et ce en charge. Ce phénomène pourrait trouver son explication dans le fait que l'or puisse agir comme une barrière d'injection plus importante que l'aluminium.

Ainsi dans la figure IV.30, la caractéristique $\sigma(1000/T)$ est translatée vers le bas pour le PEN métallisé en or.

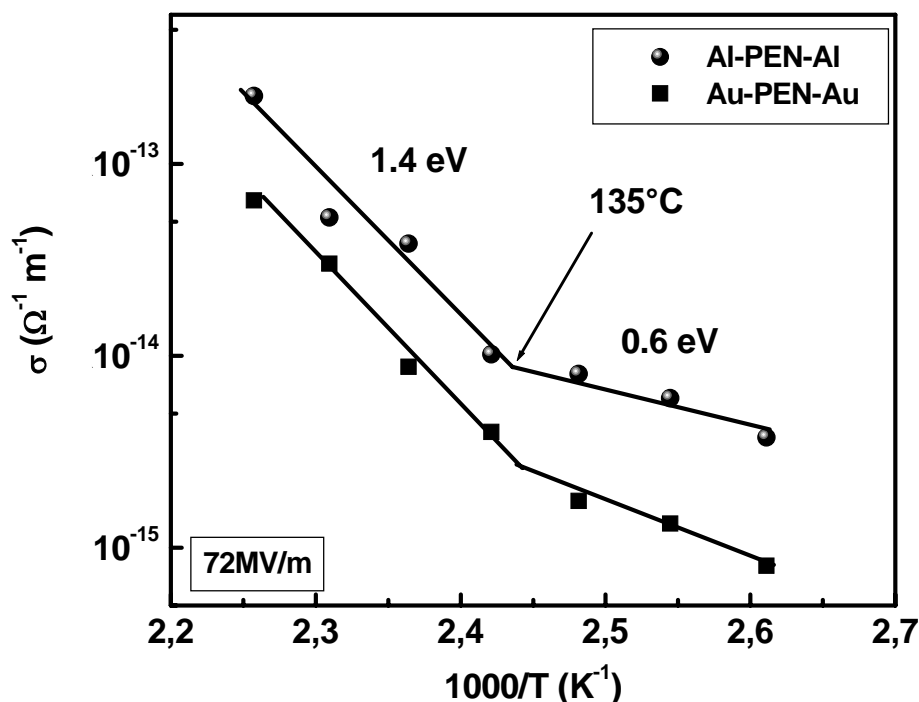


Figure IV.30 : Variation de la conductivité avec la température pour le PEN métallisé en aluminium et le PEN métallisé en or

D'autre part, l'affinité électronique des isolants est toujours faible devant le travail de sortie des électrons des métaux usuels. On peut donc la négliger pour un calcul d'ordre de grandeur. La hauteur de barrière pour l'injection électronique est alors égale au travail de sortie des électrons du métal constituant la cathode, quelques électronvolts en général : 4.19 eV pour l'aluminium, 4.78 eV pour l'or.

Ce phénomène a été observé par Kenzo [Ken-86], pour le PEN métallisé en or et le PEN métallisé en aluminium.

II.4- Courants de décharges finaux :

Cette nouvelle procédure expérimentale, combine le courant de charge et de décharge isotherme avec le courant non isotherme, elle a été récemment proposée par certains auteurs [Nea-04]. La figure IV.31 présente schématiquement le procédé de mesure, afin d'étudier le transport et le piégeage de la charge d'espace dans le PEN, d'abord

l'échantillon est isothermiquement chargé à température constante T_i , pendant un temps t_1 : c'est le courant de charge isotherme ICC (Isothermal Charge Current), et ensuite il est déchargé à la même température pendant un temps t_2 : c'est le courant de décharge isotherme IDC (Isothermal Discharge Current), ces deux courants sont enregistrés et analysés, ensuite l'échantillon est chauffé à un taux constant b pendant un temps t_3 , c'est la technique du courant de décharge final thermiquement stimulé FTSDC (Final Thermally Stimulated Discharge Current). Enfin le matériau est maintenu pendant longtemps (t_4) à la température finale T_f , c'est le courant final de décharge, FIDC (Final Isothermal Discharge Current).

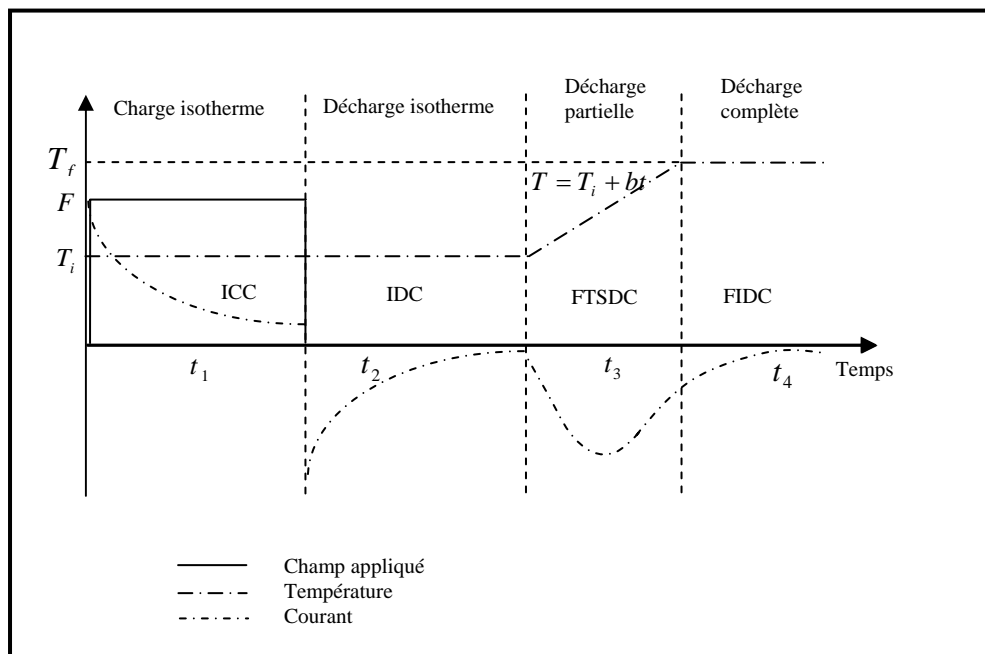


Figure IV.31 : Procédure de la mesure des courants de décharge stimulés finaux

Les résultats de mesures couvrant les quatre étapes précédentes sont présentés dans les figures IV.32, IV.33, pour les températures de charges : $T_1 = 130^\circ\text{C}$ et $T_2 = 100^\circ\text{C}$ respectivement et pour la même valeur du champ électrique : $72\text{MV}/\text{m}$.

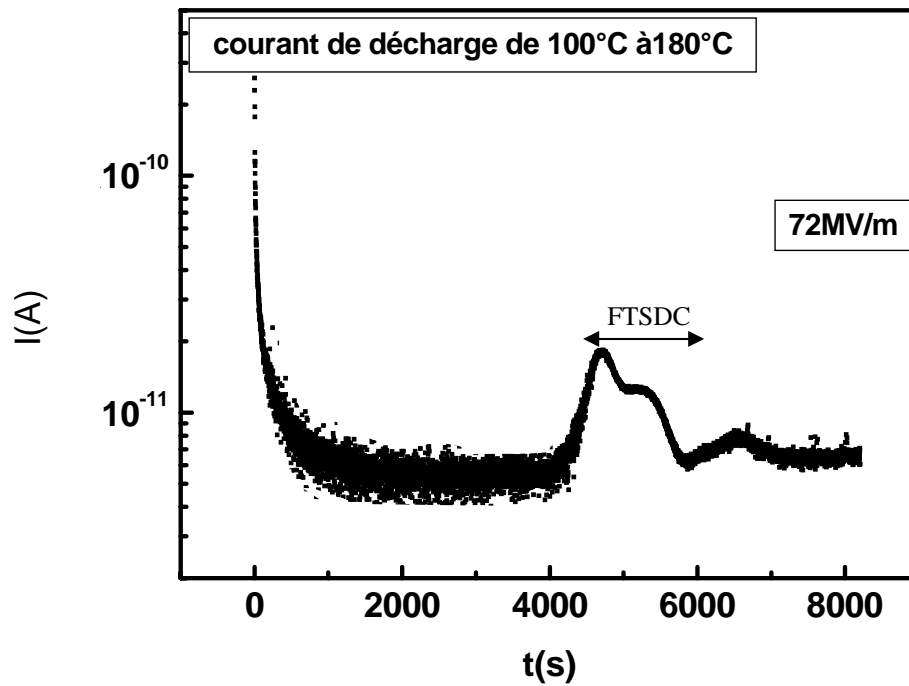


Figure IV.32 : Courant de décharge totale de 100°C à 180°C

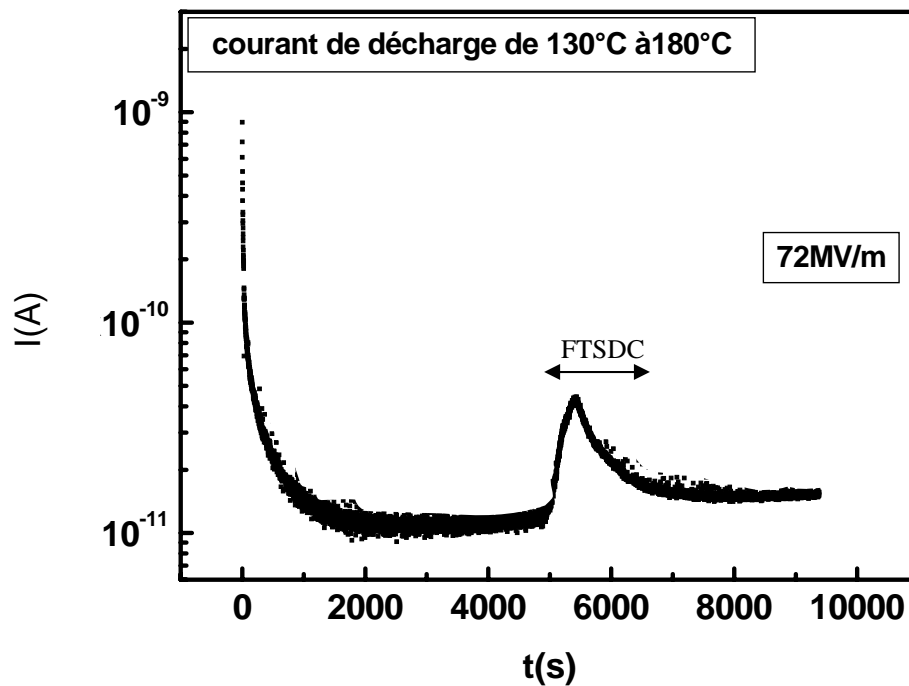


Figure IV.33 : Courant de décharge totale 130°C à 180°C

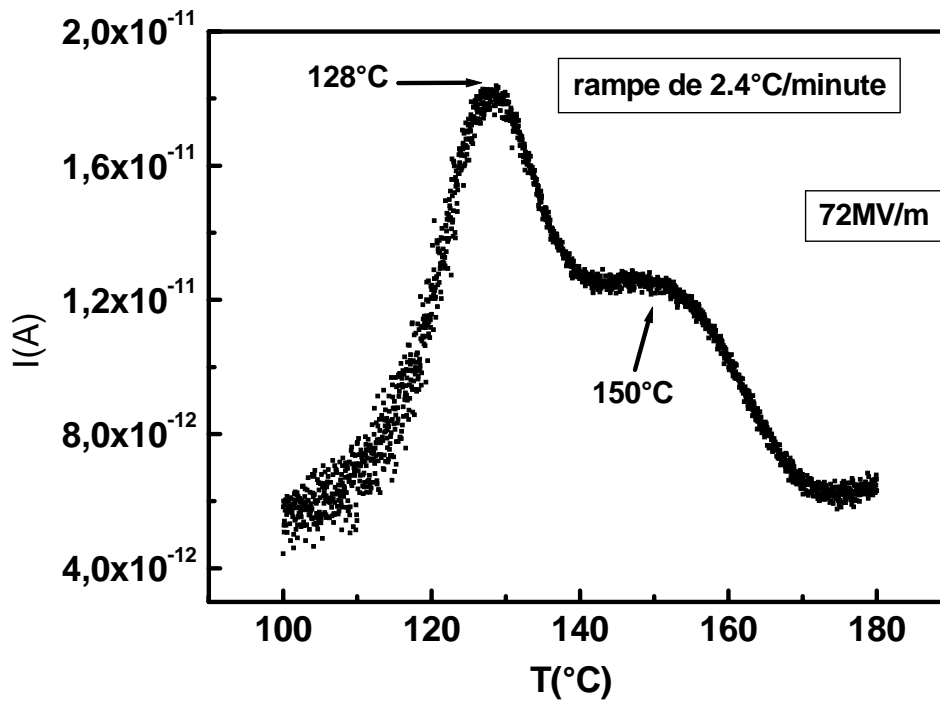


Figure IV.34 : Variation du courant de décharge finale de 100°C à 180°C

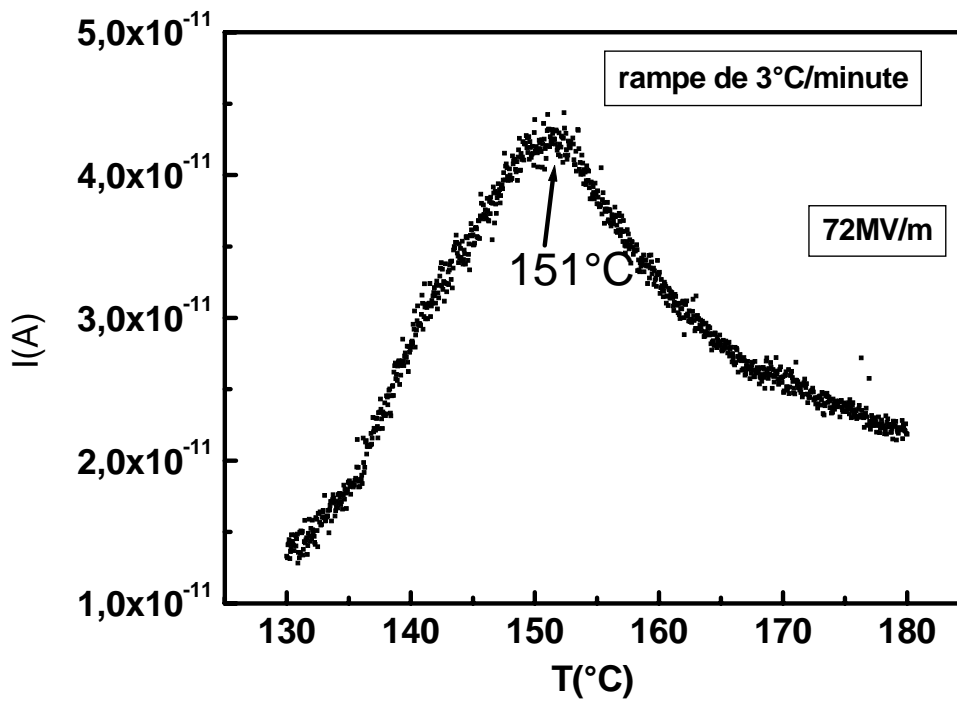


Figure IV.35 : Variation du courant de décharge finale de 130°C à 180°C

On remarque que le courant de décharge décroît de manière monotone jusqu'à une valeur quasi-stable au bout de quelques minutes de mise en court circuit, on effectue une remonté linéaire en température (figure IV.34), de 100°C jusqu'à 180°C, ce qui a pour effet une croissance du courant de décharge. En effet, le courant présente un pic étroit à 128°C proche de la température de transition vitreuse et un épaulement centré à 150°C.

Ces importants changements du courant induit par l'élévation de la température se traduisent également dans le cas du polyéthylène naphthalène par l'apparition de phénomènes de relaxations [Kor-98]. Le pic observé à 128°C qui caractérise le mode de relaxation principal α , et l'épaulement observé à 150°C, c'est-à-dire au dessus de la température de transition vitreuse, est le signe d'un deuxième mode de relaxation secondaire noté ρ , ce mode est aussi observé pour la gamme de température allant de $T=130^\circ\text{C}$ à 180°C illustré sur la figure IV.35. Ce phénomène confirme les résultats trouvés par DSC notamment l'apparition d'un pic aux alentours de 128°C et 150°C et l'étude de la caractéristique $J(F)$. Il faut noter aussi que cette température (150°C), est la température maximale d'utilisation du PEN donnée dans le domaine de l'industrie.

Certains auteurs [Car-02], assimilent cette augmentation du courant électrique en fonction de la température à la charge d'espace, c'est-à-dire après chaque expérience de charge, il est possible que des charges résiduelles restent toujours piégées dans le matériau même si le courant de décharge a atteint sa valeur minimal.

II.5- Etude du régime transitoire :

Les résultats expérimentaux donnés sur les figures représentant les caractéristiques $J(t)$ présentent un comportement différent selon que l'on soit à basse ou à haute température. Pour une température de 120°C (figure IV.36), les courants d'absorption et de résorption présente une réversibilité sur un intervalle de temps, alors que pour une température élevée, à 160°C par exemple (figure IV.37), ces courants ne sont pas superposables dans le temps, ce qui permet de supposer qu'à faible température les mécanismes d'orientation dipolaires sont prépondérants et que les effets de la charge

d'espace intervient au fur et à mesure que la température augmente, nous allons présenter une étude qualitative dans deux régions de température.

II.5.1- Région inférieure à la température de transition vitreuse :

A 120°C (figure IV.36), la courbe $J(t)$ se présente sous forme de deux segments de droite se coupant en un point t de l'ordre de 10^3 secondes, les courants sont alors décrits par la loi de Curie Von Schweidler ($I = I_0 t^{-n}$) avec $n = 0.7$ au temps courts et $n = 1.6$ à long terme.

Ce comportement transitoire est caractéristique des polymères solides ; il a été observé sur le polychlorure de vinyle (PVC) [Atk-80], le polypropylène [Das-73], et le polyéthylène téréphtalate [Das-76, Han-79].

La réversibilité observée entre les courants d'absorption et de résorption peut être expliquée par les phénomènes dipolaires.

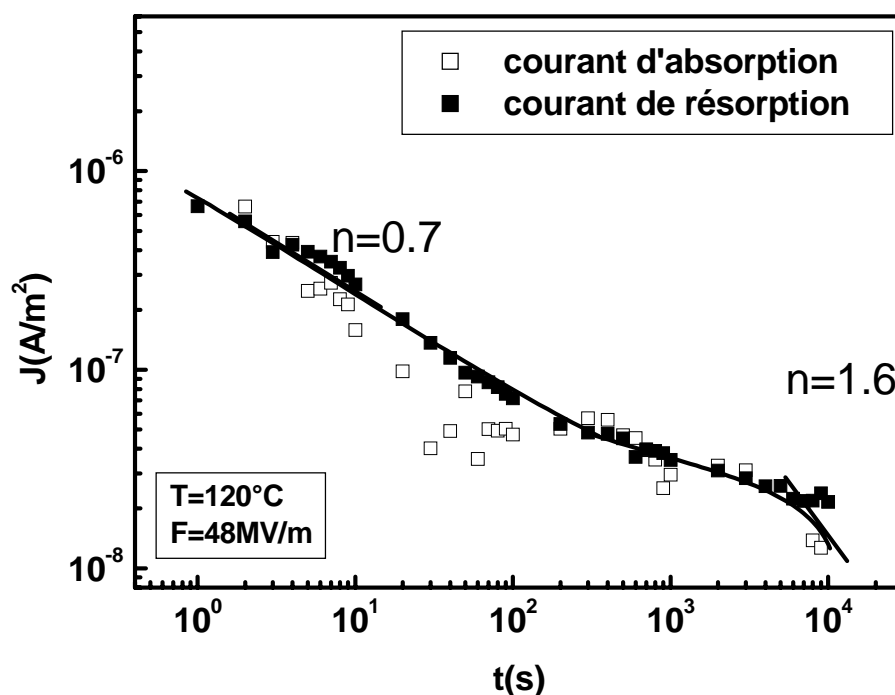


Figure IV.36 : Superposition des courants d'absorption et de résorption à 120°C

II.5.2- Région supérieure à la température de transition vitreuse :

La figure IV.37 montre une réversibilité entre les courants d'absorption et de désorption à $t < 100$ secondes. Un écart se creuse entre les deux courants à partir de 200 secondes en raison de la présence d'un courant de conduction qui s'établit plus rapidement.

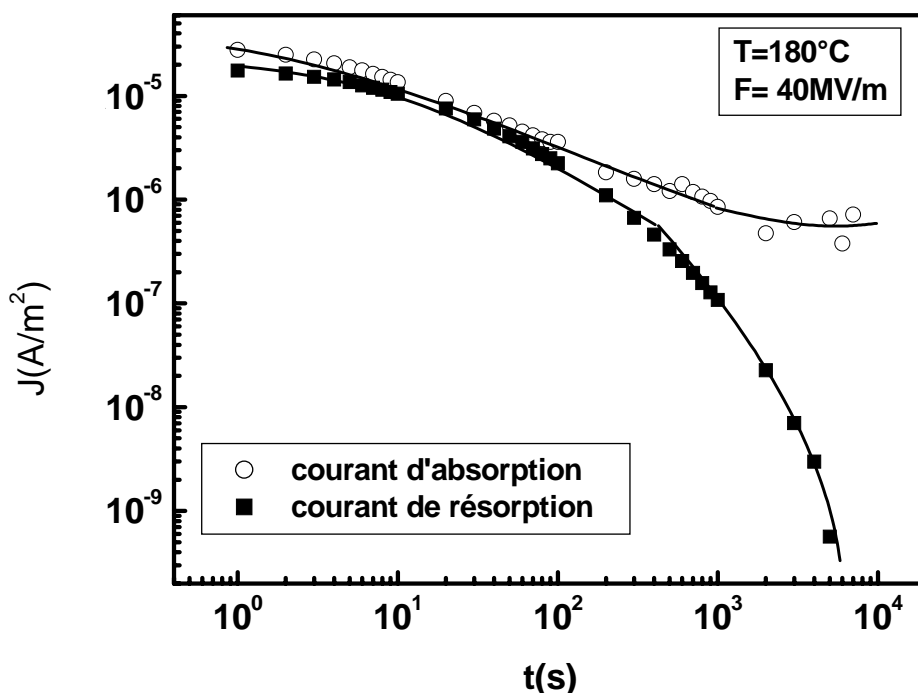


Figure IV.37 : Superposition des courants d'absorption et de désorption à 180°C

Pour de longue durée de polarisation, la figure IV.6 montre que le courant de charge augmente légèrement puis diminue pour tendre vers un courant quasi-constant dit de conduction. Ce comportement est nettement plus apparent à 140°C. Ceci montre qu'à haute température, le régime transitoire ne peut être décrit par un mécanisme de relaxation dipolaire. Au-delà de la température de transition vitreuse, un autre processus de transport de charge apparaît et devient prépondérant à très haute température. Ce phénomène a été déjà observé expérimentalement sur la PEN par Mackersie et al [Mac-04].

En effet Goffaux [Gof-65] attribue la remontée du courant à long terme à l'accumulation des ions à l'interface cathodique, qui provoque ainsi un courant décroissant dans le temps. Cette charge d'espace accroît le champ aux électrodes, ce qui abaisse la barrière de potentiel et donne alors naissance à un courant électronique croissant.

D'après Mizutani et Das-Gupta, ce pic de courant de charge peut être causé par des charges d'espace puisqu'il est similaire à un courant limité par charges d'espace en régime transitoire (figure IV.38) simulé mathématiquement par Many et Rakavy [Man-62] à $t = t_M$ où

$$t_M = \frac{0.786d}{\mu F_a} \quad (\text{IV.4})$$

La caractéristique courant temps en régime transitoire en présence d'un courant limité par charges d'espace est représenté sur la figure IV.38 [Ség-00].

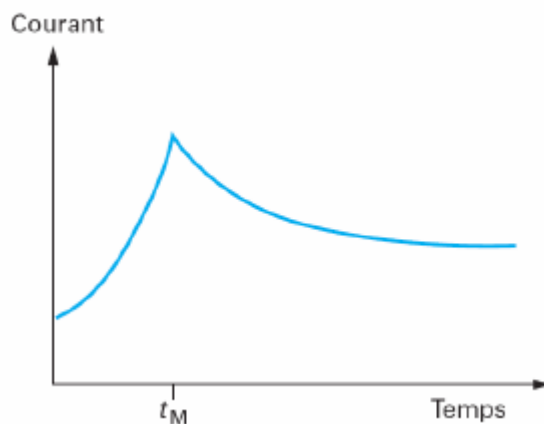


Figure IV.38 : Allure courant-temps pour un mécanisme limité par charge d'espace en régime transitoire

A partir de l'égalité (IV.4) on peut déduire la valeur de la mobilité des porteurs de charge μ .

Les valeurs expérimentales de t_M , pour $F_a = 72MV/m$ sont présentées dans le tableau IV.4, [Sai-06].

Tableau IV.4 : Valeur du temps maximal avec la température

$T(^{\circ}C)$	100	110	140	150	160	180
$t_M (s)$	498	275	197	475	4	1

La valeur de t_M est repérée par la présence d'une anomalie dans la décroissance du courant. Ce phénomène est rarement observé car, aux temps courts, d'autres mécanismes, tels que la relaxation dipolaire ou les courants de déplacement, qui donnent des courants fortement décroissants dans le temps peuvent masquer ce phénomène. La valeur de t_M est caractéristique du temps mis par les premiers porteurs de charge pour atteindre la contre – électrode [Das-80] donc t_M diminue avec l'augmentation de la température.

II.5.3- La réponse en fréquence :

Dans le cas d'un mécanisme de relaxation dipolaire, le courant d'absorption ou de résorption est décrit par la loi $I = I_0 t^{-n}$ avec $n < 1$ à $t < \tau$ et $n > 1$ à $t > \tau$. On rappelle que τ représente le temps de relaxation moyen. Comme nous avons montré précédemment que le régime transitoire peut être décrit par un mécanisme de relaxation dipolaire, nous allons appliquer l'approximation de Hamon sur les courants de résorption pour déterminer le temps de relaxation moyen.

On rappelle que l'approximation de Hamon est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_r^n(\omega) = \frac{i(t)}{C_a V_a \omega} \text{ avec } t = \frac{0.63}{\omega} = \frac{0.1}{f} \quad (\text{IV.5})$$

où C_a est la capacité géométrique de l'échantillon, V_a la tension appliquée et $i(t)$ le courant d'absorption ou de résorption.

Les figures IV.39 et IV.40 montrent que le facteur de pertes diélectriques ε'' présente un maximum à la fréquence f_m caractéristique de la relaxation dipolaire, qui croît lorsque la température augmente. La condition de résonance donnée par $\omega_m \tau_m = 1$ avec $\omega_m = 2\pi f_m$ [Bai-73], nous permet de déterminer le temps de relaxation moyen τ_m de la polarisation correspondante.

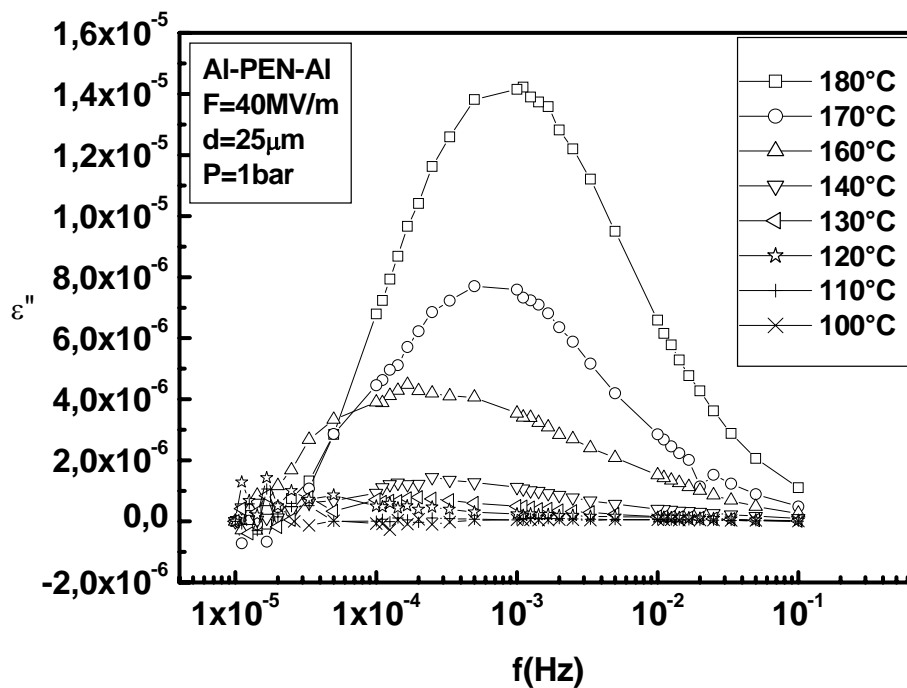


Figure IV.39 : Variation du facteur de pertes diélectrique en basses fréquences obtenue par l'approximation de Hamon à $40\text{MV}/m$

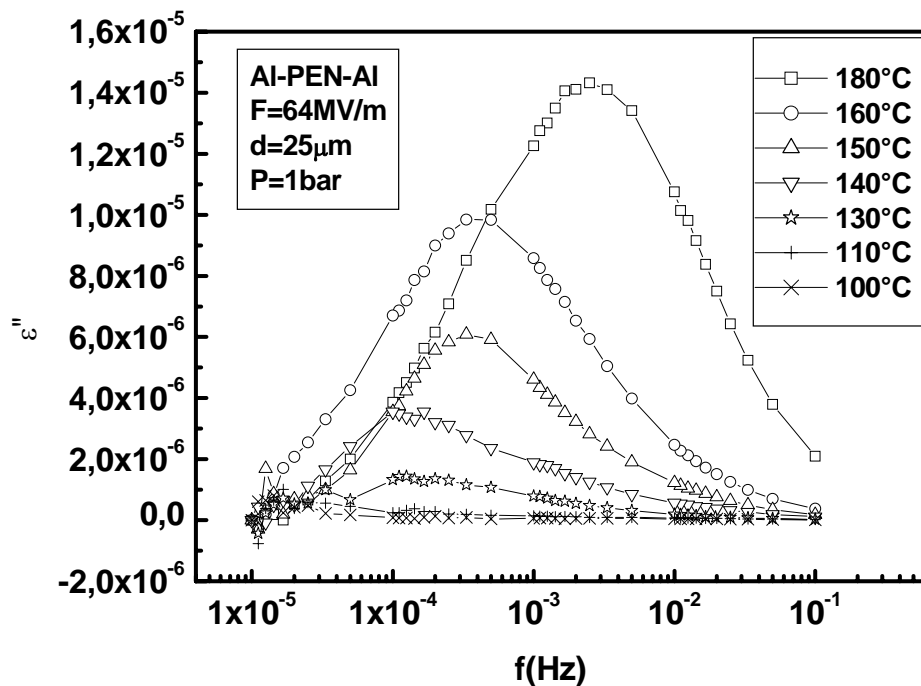


Figure IV.40 : Variation du facteur de pertes diélectriques en basses fréquences obtenue par l'approximation de Hamon à $64MV/m$

La variation du temps de relaxation avec la température est représentée selon le diagramme d'Arrhenius : $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$. Les pentes des droites $\log(\tau) = f(1/T)$ représentées sur la figure IV.41, donnent une faible énergie d'activation égale à $0.36eV$. Les résultats montrent aussi que le temps de relaxation diminue avec la température, ce qui est en accord avec la littérature.

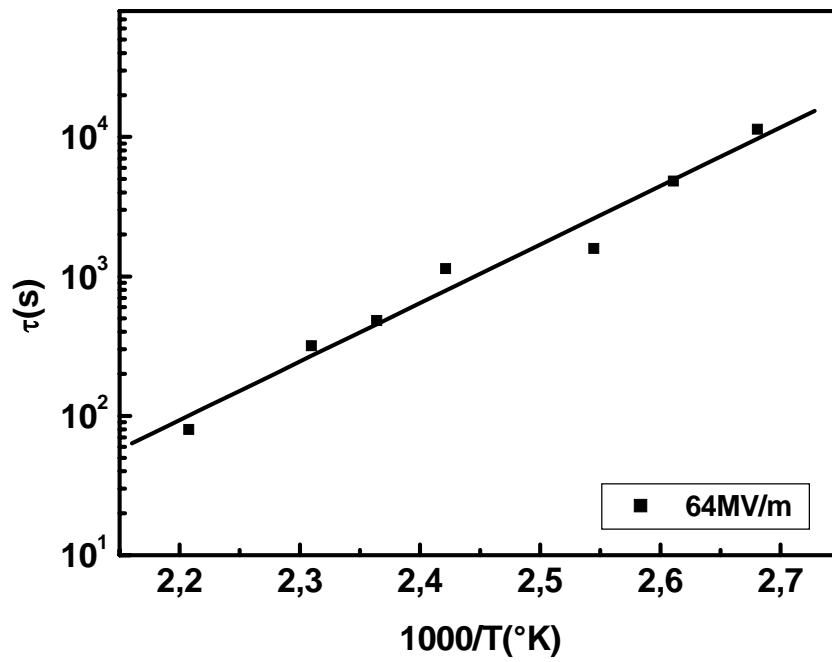


Figure IV.41 : Variation du temps de relaxation avec l'inverse de la température

Conclusion

Les travaux présentés dans ce mémoire avaient pour but d'atteindre une meilleure compréhension des propriétés électriques du polyéthylène naphthalate utilisé dans le domaine de l'isolation électrique.

Nous avons tenté de comprendre les phénomènes qui interviennent dans un isolant lorsqu'il est soumis à des contraintes électriques et thermiques. En particulier, nous nous sommes intéressés au changement de comportement du matériau lorsqu'il passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Ceci d'une part en exploitant le régime permanent par l'étude de caractéristiques $J(F)$ et $J(1/T)$, et d'autre part en régime transitoire, par des caractéristiques $J(t)$, dans différentes conditions expérimentales.

Cette étude, que nous avons menée a nécessité deux dispositifs expérimentaux, le premier pour l'étude des courants de charge et de décharge dans un film de PEN, pour cela nous avons utilisé des instruments sensibles à des courants d'intensités extrêmement faibles, le deuxième comporte un appareil calorimétrique différentiel (DSC), pour les caractérisations physico-chimiques.

Cette étude a montré que le polyéthylène naphthalène présente deux températures critiques à partir desquelles ses propriétés électriques changent complètement.

La 1^{ère} à température comprise entre 120°C et 140°C, se situe au voisinage de la température de transition vitreuse, où au dessous de cette température le polymère se trouve à l'état vitreux, il est dur et cassant, au dessus il est mou et déformable. Les propriétés électriques changent elles aussi (Deux énergies d'activation 0.6eV pour, $T < T_g$ et 1.4eV pour $T > T_g$, en plus l'observation d'un comportement ionique aux températures supérieures et ohmique au dessous de T_g).

Une 2^{ème} température à 150°C, où le comportement est ohmique, cette température a été aussi observé par L'analyse enthalpique différentiel (DSC), qui a marqué un pic endothermique de préfusion qui prouve qu'il y a aussi un changement des propriétés mécaniques dans le PEN.

La nature des électrodes influe énormément sur le courant de charge, ainsi dans le cas de la métallisation en Or, on a remarqué que le courant est plus important dans le cas

où l'échantillon est métallisé à l'aluminium, cette différence est aussi visible pour la caractéristique $\sigma(1000/T)$ qui est translatée vers le bas pour la métallisation en Or.

Une nouvelle étude basée sur la technique des courants finaux de décharge thermostimulés a mis en évidence l'existence de deux modes de relaxation, caractérisant la température de transition vitreuse à 128°C et la température critique à 150°C.

Les courants transitoires sont dûs à l'état vitreux, inférieur à T_g , et aux temps courts à la relaxation dipolaire. Par Contre, au delà de la transition vitreuse, ces courants sont générés par la relaxation de charge d'espace, en plus les courants de charge présentent un comportement anormal caractérisé par une remontée du courant de charge au temps court de polarisation, qui peut être causé par des charges d'espace puisqu'il est similaire à un courant limité par charges d'espace en régime transitoire.

Les travaux effectués durant ce mémoire ont permis d'établir de solides bases dans l'analyse des courants de charge et de décharge dans les polymères et dans la compréhension des mécanismes de conduction de ces matériaux. Cependant ce travail ouvre de larges perspectives tant sur la plan expérimental que sur le plan théorique. En effet, il serait intéressant de pouvoir caractériser nos matériaux dans une large gamme de température, et approfondir nos connaissances de la technique des courants finaux de décharge thermostimulés.

Sur le plan théorique, une étude en fonction de l'épaisseur sera effectuée dans un proche avenir puisque c'est un paramètre qui influe sur le mécanisme de conduction par charge d'espace.

Références

[Ada-71]

H. Adachi, Y. Shibata et S. Ono, J. Phys. D : Appl. Phys, Vol 4, 988-94, (1971).

[Atk-80]

P. J. Atkinson, R.J. Fleming, J. Phys.D.13, 635, (1980).

[Bai-73]

M. E. Baird, « Electrical properties of polymeric materials », published by the plastics institute, London (1973).

[Ben-96]

D. Benzerouk, « Contribution à l'étude des mécanismes de conduction électrique dans le kapton. Effet du champ électrique et de la température », thèse de magister, USTHB(1996),

[Buc-89]

S. Buchner et al, «Kinetics of crystallization and melting behaviour of poly(ethylene naphthalene-2,6-diacrboxylate)», Polymer, Vol. 30,pp. 480-488, (1989).

[Car-00]

M. Carrega et Coll, «Matériaux industriels. Matériaux polymères», Dunod ed. (2000).

[Car-02]

M. Carmo, R. Neagu, N. Marat. Mendes, «Combined isothermal and non-isothermal current measurements applied to space charge studies in low-density polyethylene», J.Phys.D: Appl.Phys, Vol. 35, L29,-L32, (2002).

[Cha-70]

G. Champetier, «Chimie macromoléculaire», Masson ed, Paris, (1970).

[Che-88]

S. Z. D. Cheng et B. Wunderlich, « Glass transition and melting behaviour of polyethylene-2,6- naphthalene dicarboxylate », Macromolecules, Vol. 21, pp. 798-797, (1988).

[Che-91]

D. Chen et H. G. Zachman, « Glass transition temperature of co-polyesters of PET, PEN and PHB as determinated by dynamic mechanical analysis », polymer, Vol.32, No. 9,pp. 1612-1621, (1991).

[Coe-93]

R. Coelho et B. Aladenize, « Les diélectriques- Propriétés diélectriques des matériaux isolants », Hermès ed, (1993)

[Col-42]

K. S. Cole et R. H. Cole, J. Chem.Phys, Vol 10, pp.98,(1942).

[Cur-89]

J. Curie, « Annales de chimie physique », Vol.18, pp.203, (1889)

[Dan-67]

V. V. Daniel, « Dielectric relaxation », London: Academic Press, Chap.6 (1967).

[Das-73]

D. K. Das Gupta et M. K. Barbarez, J of Phys. D6, 864 (1973).

[Das-76]

D. K. Das Gupta et K. Joyner, « A study of absorption currents in polypropylene », Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 9 pp.2041–2048, (1980)

[Das-80]

D. K. Das Gupta, K. Doughty et R. S. Brockley, « Charging and discharging currents in polyvinylidene fluoride », Journal of Physics D : Applied Physics, Vol. 13 pp.2101–2114, (1980).

[Deb-29]

P. Debye, « polar molecules », Chemical Catalog Company, New-York (1929).

[Dou-03]

A. Douillard et al, « Texture and morphology of biaxially stretched poly(ethylene naphthalene-2,6-diacarboxylate) », Journal of applied polymer science, Vol.89, PP.2224-2232, (2003).

[Dub-98]

J. C. Dubois, « Propriétés diélectriques des polymères », Technique d'ingénieur, Paris, (1998).

[Eti-02]

S. Étienne, « Introduction à la physique des polymères », Dunod ed, (2002).

[Mac-04]

J. W. Mackersie, M. J. Given et R. A. Fouracre, « Influence of Gamma Radiation on the Properties of Polyethylenenaphthalate (PEN) », International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, France, July 5-9, (2004).

[Gof-65]

R. Goffaux, R. G. E. 74, 2, p.125, (1965).

[Han-79]

J. R. Hanscomb et Y. Kaahwa, J. Phys. D11.725(1978).

[Hea-53]

J. W. S. Hearles, J.Text. Inst, Vol.44, pp.155-176, (1953)

[Jon-67]

A. K. Jonscher, Thin solid films Vol 1, pp.213, (1967).

[Ken-86]

K. Kenzo, Y. Takai et M. Ieda, « electrical conduction in polyethylene naphthalate at high electric fields », J.Appl.Phys.59.(8),(1986).

[Kor-98]

A. A. Korzhenko, M. Tabellout, J. R. Emery, A. Pud, S. P. Rogalsky et G. S. Shapoval, Synth. Metals, 98 -157, (1998).

[Kos-82]

M. Kosaki, K. Sugiyama et M. Ieda, J. Appl. Phys, Vol 42, N 9, pp. 1195-1198 (1982).

[Kra-96]

E. Krause, « Comportement électrique et physico-chimique des films de poly(éthylène naphthalène-2,6-dicarboxylate) soumis à des contraintes électriques et thermiques », thèse d'université Paul Sabatier, Toulouse, 1996.

[Lau-99]

C. Laurant, « Diélectriques solides et charge d'espace », Techniques de l'ingénieur, D2305-1-D2305-13, 1999.

[Low-90]

J. Lowell, J. Phys. D: Appl. Phys, Vol.23, pp.205-210, (1990).

[Man-62]

A. Many et G. Rakavy, « Theory of transient currents in solids », Phys.Rev, 126,1980, (1962).

[Mol-03]

A. Moliton, « Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants » Collection Technique et Scientifique des télécommunications. Springer (2003)

[Mot-69]

N. F. Mott, « Electronic processes in non crystalline materials », Phil. Mag, Vol. 19, PP.835, (1969).

[Mya-73]

T. Myamoto et K. Shibayama, J. Appl. Phys, Vol.44,No.12, (1973).

[Nea-04]

E. R. Neagu et J. N. Marat Mendes, « Discrimination between dipolar and space charge relaxation using isothermal and non-isothermal measurements », 2004 international conference on solid Dielectrics, Toulouse, France, July 5-9,(2004).

[O'Dw-73]

J. J. O'Dwyer, « The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics », Clarendon press Univ, Oxford, (1973).

[Pul-70]

D. L. Pulfrey, A. H. M. Shousha et L.Young, J.Appl.Phys, Vol41,pp.2838-43, (1970).

[Sac-70]

E. Sacher, J. Macromol. Sci. Phys, B4, 441-8, (1970).

[Sai-86]

S. Saito, M. Ishiharada et S. Hayashi, « Electrical conduction in poly(ethylene-2.6-naphthalate) films of varying crystallinity », Polymer, Vol 27, pp 349-352, (1986).

[Sai-91]

N. A. Saidi, « Contribution à l'étude de la conduction électrique dans le polyéthylène basse densité, effet de la pression hydrostatique », Thèse de magistère, USTHB, (1991).

[Sai-01]

N. Amroun. Saidi, « Contribution à l'étude de la conduction électrique dans le polyéthylène téréphtalate, le polyéthylène basse densité et le polyimide, en fonction du champ électrique, de la température et de la pression », Thèse de doctorat d'état, USTHB (2001).

[Sai-05]

N. Saidi-Amroun, H. Oubouchou, S. Berdous, M. Saidi. et M. Bendaoud, « Temperature Effect on Transient Charge and Discharge Currents in Poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) », International Journal of Polymer Analysis and Characterisation, Vol 11. N° 2, pp 159, (2006).

[Sai-06]

N. Saidi-Amroun, H. Oubouchou, S. Berdous, M. Saidi. et M. Bendaoud, « Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Semi-Crystalline PEN », Proceeding of the CISGM-4, Tlemcen, Algeria, 2- 4th May (2006).

[Ség-74]

Y. Segui, « Contribution à l'étude des mécanismes de conduction dans les films minces de polymère. Application à la passivation des composants à semi-conducteur », thèse de doctorat d'état, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1974).

[Seg-00]

Y. Segui, « Dielectriques-Courants de conduction », Techniques de l'ingénieur, Vol. 301, pp. 1-12, (2000).

[Sim-73]

J. G. Simmons et M. C. Tam, « Theory of isothermal current and direct determination of trap parameters in semiconductors and insulators », Phys. Rev. B7, 3706, (1973).

[Tar-03]

G. Tardieu, « Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques », Thèse de doctorat, U.P.S. Toulouse, (2003).

[Tou-74]

A. Toureille, « Les phénomènes de conduction à champ électrique élevé dans les hauts polymères », Thèse en sciences physiques. Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, (1974).

[Ves-63]

M. Vesly et Z. Zamorsky, « Mixed polycondensates based on terephthalic acid-2,6-naphthalene dicarboxylic acid and ethylene glycol », *Plast and Kautshuk*, Vol. 10, pp. 146-149, (1963).

[Wal-72]

R. H. Walden, *J. Appl. Phys.* Vol.43, No.3, pp.1178-86, (1972).

[Wil-62]

G. Williams, « *Transactions of the Faraday Society* », Vol.58, pp.1041, (1962).

[Wil-67]

G. Williams, N. G. Mac Crum et B. E. Read, « Anelastic and dielectric effects in polymeric solids », John Wiley and Son editor, (1967).

[Win-74]

H. J. Wintle, *J. Non. Crist. Solids*, Vol.15, pp.471-486, (1974).

[Win-90]

H. J. Wintle, « Basic physics of insulators », *IEEE Trans, on E. I*, EI25-27, (1990).

[Yas-96]

S. Yasufuku, « Application of poly(ethylene naphthalate) films to electrical and audio-visual uses in Japan », *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 12, No. 6, pp. 8-14, (1996).

[Zou-03]

N. Zouzou, « Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure », thèse d'université Paul Sabatier, Toulouse, (2003).

[Zou-04]

N. Zouzou et J. J. Martinez-Vega, « Correlation between Activation Parameters of Dielectric relaxations and cristallinity Rate of PEN », international conference on solid Dielectrics, Toulouse, France, July 5-9, (2004).