

N° d'ORDRE : 13/2010-D/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIEN »
FACULTE DE PHYSIQUE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

EN: **PHYSIQUE**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Par : **M^{lle} BERDOUS Sakina**

Sujet

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COURANTS TRANSITOIRES DANS LES
POLYMERES ISOLANTS (POLYETHYLENE NAPHTALATE ET
POLYETHYLENE TEREPTHALATE) UTILISES DANS LA FABRICATION DES
CONDENSATEURS**

Soutenue publiquement le 18/07/2010, devant le jury composé de:

M ^{me} N. Kesri	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Président
M ^{me} N.Saidi-Amroun	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Directeur de thèse
M ^f A. Boubakeur	Professeur	à l'E.N.P. Alger	Examineur
M ^f A. Mekhaldi	Professeur	à l'E.N.P. Alger	Examineur
M ^f S. Bouazabia	Maître de Conférences/A	à l'U.S.T.H.B	Examineur
M ^f H. Moulai	Maître de Conférences/A	à l'U.S.T.H.B	Examineur

A la mémoire de mes grands parents

A mes parents

Avec toute mon admiration, mon affection et ma profonde gratitude

A ma famille

Avec toute mon affection

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe des Diélectriques du Laboratoire Physique des Matériaux. Je voudrai tout d'abord exprimer ma reconnaissance à **Monsieur Mohamed Bendaoud**, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour m'avoir accueillie dans son Equipe.*

*Je tiens à remercier **Madame Nadia Saidi-Amroun**, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir dirigé ce travail et pour avoir participé grandement à sa réalisation. Le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sa rigueur scientifique m'ont été d'un réel soutien.*

***Madame Naziha Kesri**, professeur à l'U.S.T.H.B, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.*

*Je remercie vivement Messieurs **Ahmed Boubakeur** et **Abdelouahab Mekhaldi**, professeurs à l'E.N.P d'Alger, pour l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Messieurs **Slimane Bouazabia** et **Houcine Moulai**, maîtres de conférences à la faculté d'électronique et d'informatique de l'U.S.T.H.B, pour leurs nombreuses remarques et discussions.*

Je tiens également à remercier Mademoiselle Assia Aouiz, Monsieur Souami, Monsieur Omar Arous et Monsieur Ahmed Touati pour leur aide et pour le temps qu'ils ont consacré pour moi.

Ma plus grande pensée est adressée à ma très chère sœur et amie Iness.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	6
Chapitre I: Transport de charges dans les polymères solides	
I. Introduction	9
II. Rôle de la structure	9
III. Mécanismes de conduction électrique	11
III. 1 Mécanismes de conduction régis par l'interface	11
III. 1. 1 Effet Schottky	11
III. 1. 2 Effet Fowler-Nordheim	11
III. 2 Mécanismes de transport contrôlés par le volume	12
III. 2. 1 Effet Poole - Frenkel	12
III. 2. 2 Courants limités par charge d'espace (CLCE)	13
III.2. 2. 1 Régime permanent	13
III. 2. 2. 2 Régime transitoire	15
III. 2. 3 Conduction ionique	16
IV. Propriétés diélectriques des polymères	17
IV. 1 Pertes diélectriques	17
IV. 2 Comportement dynamique de la relaxation dipolaire	20
IV. 2. 1 Modèle de Debye	20
IV. 2. 2 Autres modèles	23
IV. 2. 2. 1 Equation de Havriliak-Negami	23
IV. 2. 2. 2 Equation de Jonscher	24
IV. 3 Courant résultant de l'orientation dipolaire	26
IV. 4 Réponse fréquentielle	26

Sommaire

V. Conclusion	28
VI. References	29
Chapitre II: Structure du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphtalate	
I. Introduction	33
II. Les polymères de l'étude	33
II. 1 Le polyéthylène téréphtalate (PET)	33
II. 1. 1 Structure moléculaire	33
II. 1. 2 Structure cristalline	35
II. 1. 3 Structure amorphe	38
II. 2 Le polyéthylène naphtalate (PEN)	38
II. 2. 1 Structure moléculaire	38
II. 2. 2 Structure cristalline	41
II. 2. 3 Structure amorphe	42
III. Les défauts	42
IV. Conclusion	43
V. Référence	44
Chapitre III: Matériaux et techniques expérimentales	
I. Introduction	47
II. Matériaux	47
III. 1 Caractérisation de la réponse électrique du matériau	49
III. 1. 1 Principe	49
III. 2. 1. 1 Cellule de mesure	50
III. 2. 1. 2 Système de lecture et de régulation de la température	52

Sommaire

III. 2. 1. 3 Dispositif de pompage et d'injection de gaz	52
III. 2. 1. 4 Circuits d'alimentation électrique et de mesure du courant	53
III. 2 Protocole expérimental	53
IV. Techniques expérimentales	54
IV. 1 Analyse enthalpique différentielle	54
IV. 1. 1 Principe	54
IV. 1. 2 Protocole expérimental	55
IV. 2 Caractérisation de la structure et de l'orientation moléculaire	55
IV. 2. 1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	56
IV. 2. 1. 1 Principe	56
IV. 2. 1. 2 Protocole expérimental	57
IV. 2. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
V. Références	59
Chapitre IV: Résultats expérimentaux et discussions	
I. Introduction	61
II. Conduction électrique	61
II.1 Régime transitoire	67
II. 1. 1 Région de températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g	67
II. 1. 2 Région de températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g	71
II. 2 Régime permanent	76
II. 2. 1 Effet de la température	76
II. 2. 2 Effet du champ électrique	83
II. 2. 2. 1 Conduction ionique	83
II. 2. 2. 2 Courant limité par charge d'espace	85

Sommaire

II. 2. 2. 3 Conduction de type Schottky	87
III. Effet des électrodes	90
III. 1 Régime transitoire	90
III. 2 Régime permanent	92
IV. Les pertes diélectriques	95
IV. 1 Effet de la température	96
IV. 2 Effet du champ électrique	102
V. Conclusion	102
VI. Références	106
 Chapitre V: Modélisation numérique des courants de charge	
I. Introduction	115
II. Préliminaire	115
III. Modèle physique	117
IV. Simulation numérique	120
IV. 1 Discrétisation du problème	120
IV. 2 Conditions initiales et conditions aux limites	121
IV. 3 Méthode de résolution	121
V. Résultats et discussions	123
V. 1 Effet du temps de piégeage	123
V. 2 Effet de la densité de porteurs injectés	129
V. 3 Effet du temps de relaxation	131
V. 4 Effet de la mobilité des porteurs de charge	133
VI. Confrontation du modèle à l'expérience	135

Sommaire

VII. Conclusion	141
VIII. Références	143
Conclusion générale	146
Annexe	150

Chapitre I : Transport de charges dans les polymères solides

Figure I.1: Densités des états d'énergie dans les cas de matériaux, incluant les défauts ou impuretés: (a) cristallin, (b) amorphe

Figure I.2: Diagramme d'énergie pour un polymère semi cristallin

Figure I.3: Configuration des bandes d'énergie à l'interface métal/isolant

Figure I.4: Diagramme d'énergie pour l'effet Poole-Frenkel. Le piège est considéré comme étant de type coulombien

Figure I.5: Courbes caractéristiques de courants limités par charge d'espace

Figure I.6: Caractéristique théorique courant-temps pour un processus limité par charge d'espace, d'après Many et al

Figure I.7: Réponse temporelle du diélectrique

Figure I.8: Présentation dans le plan complexe de U^* et I^*

Figure I.9: Représentation schématique des variations de: (a) ε_r' , (b) ε_r'' , en fonction de la fréquence

Figure I.10: (a) Variation des fonctions $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$, (b) Diagramme de Cole-Cole du modèle de Debye

Figure I.11: Diagramme de Cole-Cole de l'équation de Havriliak-Negami

Figure I.12: Diagramme de Cole-Cole de l'équation de Jonscher

Figure I.13: Représentation schématique des équations de D (Debye), C-C (Cole-Cole) et de C-D (Cole-Davidson) dans le plan $(1-n, m)$

Chapitre II : Structure du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphthalate

Figure II.1: Synthèse chimique du PET

Figure II.2: Formule développée de l'unité monomère du PET

Figure II.3: Conformation moléculaire de l'unité monomère du PET

Figure II.4: Conformation moléculaire du groupement éthyle dans le PET

Figure II.5: Schéma de la maille cristalline de PET

Figure II.6: Structure lamellaire d'un polymère partiellement cristallin

Figure II.7: Représentation d'un sphérolite: (a) Morphologie d'un sphérolite au cours de la croissance, (b) Vue d'un sphérolite dans son ensemble

Figure II.8: Vue d'un sphérolite sous microscope optique

Figure II.9: Synthèse chimique du PEN

Figure II.10: Configuration moléculaire de l'unité chimique du PEN

Figure II.11: Conformation moléculaire de l'unité monomère du PEN

Figure II.12: Conformation moléculaire du cycle naphthalène dans le PEN

Figure II.13: Schéma de la maille cristalline du PEN: (a) maille α , (b) maille β

Chapitre III: Matériaux et techniques expérimentales

Figure III.1: Condensateurs à films plastiques

Figure III.2: Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure de courant

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

Figure III.4: Protocole de mesure de courant

Figure III.5: Principe de l'analyse enthalpique différentielle

Figure III.2: Principaux modes de vibration

Photographie N°1: Vue de la Cellule de mesure: (a) de l'extérieure, (b) de l'intérieure

Chapitre IV: Résultats expérimentaux et discussions

Figure IV.1: Evolution du courant de charge, au cours du temps, à $F_a = 40\text{MV/m}$ et à différentes valeurs de la température

Figure IV.2: Evolution du courant de charge, au cours du temps, à $T = 60^\circ\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.3: Evolution du courant de charge, au cours du temps, à $T = 100^\circ\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.4: Evolution du courant de décharge, au cours du temps, à $T = 60^\circ\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.5: Evolution du courant de décharge, au cours du temps, à $T = 100^\circ\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.6: Variation du courant de charge, au cours du temps, à différentes valeurs de la température et à champ électrique égal à 64 MV/m .

Figure IV.7: Variation du courant de décharge, au cours du temps, à différentes valeurs de la température et à champ électrique égal à 64 MV/m .

Figure IV.8: Variation du courant de charge, au cours du temps, à différentes valeurs de la température et à champ électrique égal à 72 MV/m

Figure IV.9: Variation du courant de décharge, au cours du temps, à $T = 90^\circ\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.10: Variation du courant de décharge, au cours du temps, à $T = 170^\circ\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.11: Evolution des courants d'absorption et de résorption, au cours du temps, à $T = 60^\circ\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$

Figure III.12: Evolution des courants d'absorption et de résorption, au cours du temps, à $T = 60^\circ\text{C}$ et $F_a = 72 \text{ MV/m}$

Figure IV.13: Courants isochrones à $t = 100\text{s}$ et $T = 60^\circ\text{C}$ en fonction du champ électrique

Figure IV.14: Evolution des courants d'absorption et de résorption, au cours du temps, à $T = 90^\circ\text{C}$ et $F_a = 56 \text{ MV/m}$

Figure IV.15: Courants isochrones à $t = 10\text{s}$ et $T = 110^\circ\text{C}$ en fonction du champ électrique

Figure IV.16: Evolution des courants de charge et de décharge, au cours du temps, à température ambiante et à différentes valeurs du champ électrique

Liste des figures

Figure IV.17: Evolution des courants de charge et de décharge, au cours du temps,
à $T = 80^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 24 \text{ MV/m}$

Figure IV.18: Evolution des courants de charge et de décharge, au cours du temps,
à $T = 80^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$

Figure IV.19: Variation des courants de charge et de décharge, au cours du temps,
à $F_a = 64 \text{ MV/m}$ et à différentes valeurs de la température

Figure IV.20: Evolution de la densité de courant de charge, au cours du temps, à champ
électrique égal à 20 MV/m et à différentes valeurs de la température

Figure IV.21: Evolution de la densité de courant de décharge, au cours du temps, à champ
électrique égal à 20 MV/m et à différentes valeurs de la température

Figure IV.22: Variation du courant de charge, au cours du temps, à $T = 180^{\circ}\text{C}$ et à
différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.23: Courants isochrones en fonction du champ électrique et à $T = 180^{\circ}\text{C}$: (1) $t = 3 \text{ s}$,
(2) $t = 5 \text{ s}$, (3) $t = 10 \text{ s}$

Figure IV.24: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température,
 $F_a = 40 \text{ MV/m}$

Figure IV.25: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température à
différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.26: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température à
 72 MV/m

Figure IV.27: Variation du courant de charge avec l'inverse de la température, à travers le
PET et le PEN, à 40 MV/m

Figure IV.28: Thermogramme du PEN

Figure IV.29: Image de la surface du PEN sous microscope électronique à balayage

Figure IV.30: Structure lamellaire

Figure IV.31: Spectre infra rouge global du PEN entre 500 cm^{-1} et 2000 cm^{-1}

Figure IV.32: Variation du courant de conduction, dans le PET, en fonction du champ électrique et à différentes valeurs de la température

Figure IV.33: Variation du courant de conduction, dans le PEN, avec en fonction du champ électrique et à différentes valeurs de la température

Figure IV.34: Variation de la densité de courant de conduction en fonction du champ électrique à différentes valeurs de la température

Figure IV.35: Variation de la densité de courant de conduction en fonction du champ électrique à différentes valeurs de la température

Figure IV.36: Variation de l'exposant n en fonction de la température

Figure IV.37: Variation de la densité de courant de conduction, dans le PET, en fonction de la racine carré du champ électrique à différentes valeurs de la température

Figure IV.38: Variation de la densité de courant de conduction, dans le PEN, en fonction de la racine carré du champ électrique à différentes valeurs de la température

Figure IV.39: Variation de la densité de courant de charge, au cours du temps, à $F_a = 56 \text{ MV/m}$ et à différentes valeurs de la température, à travers la configuration Au/PET/Au

Figure IV.40: Variation de la densité de courant de charge, au cours du temps, à $F_a = 56 \text{ MV/m}$ et à différentes valeurs de la température, à travers la configuration Al/PET/Al

Figure IV.41: Variation de la densité de courant de charge, au cours du temps, à différentes valeurs de la température et à $F_a = 72 \text{ MV/m}$, à travers la configuration Al/PEN/Al

Figure IV.42: Variation de la densité de courant de charge, au cours du temps, à différentes valeurs de la température et à $F_a = 72 \text{ MV/m}$, à travers la configuration Al/PEN/Al

Figure IV.43: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température,

$F_a = 40\text{MV/m}$, à travers les structures Al/PET/Al et Au/PET/Au

Figure IV.44: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température,

$F_a = 72\text{MV/m}$, à travers les structures Al/PEN/Al et Au/PEN/Au

Figure IV.45: Variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence, dans le PET, à

différentes températures et à un champ électrique égal à 40MV/m

Figure IV.46: Variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence, dans le PEN, à

différentes températures et à un champ électrique égal à 40MV/m

Figure IV.47: Variation du maximum de pertes avec l'inverse de la température et à

$F_a = 40\text{ MV/m}$

Figure IV.48: Variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence à 100°C et à un

champ électrique égal à 40 MV/m

Figure IV.49: Variation de la position du maximum de pertes avec l'inverse de la

température et à un champ électrique égal à 72 MV/m

Figure IV.50: Variation de l'indice de pertes, expérimental et théorique, en fonction de la

fréquence, dans le PET, à différentes températures et à un champ électrique

égal à 40MV/m

Figure IV.51: Variation de l'indice de pertes, expérimental et théorique, en fonction de la

fréquence, dans le PEN, à différentes températures et à un champ électrique

égal à 40MV/m

Figure IV.52: Variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence, dans le PEN, à

différentes températures et à un champ électrique égal à 72MV/m

Figure IV.53: Variation des paramètres m et n en fonction de la température et à champ électrique égal à 72MV /m

Figure IV.54: Variation du maximum de pertes en fonction de la fréquence, dans le PET, à 60°C et à différentes valeurs du champ électrique

Figure IV.55: Variation du maximum de pertes en fonction de la fréquence, dans le PEN, à 150°C et à différentes valeurs du champ électrique

Chapitre V: Modélisation numérique des courants de charge

Figure V.1: Exemple de l'évolution de la charge d'espace en tenant compte des mécanismes d'injection, de piégeage, de dissociation et de transport de charges

Figure V.2: Echantillonnage du domaine d'étude

Figure V.3: Variation, au cours du temps, des densités de courants de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = \infty$

Figure V.4: Variation, au cours du temps, des densités de courants de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = 4 t_0$

Figure V.5: Variation, au cours du temps, des densités de courants de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = t_0$

Figure V.6: Variation, au cours du temps, des densités de courant de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = 0,5 t_0$

Figure V.7: Variation, au cours du temps, des densités de courant de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = 0,125 t_0$

Figure V.8: Profil des densités de charges libre et piégée à deux instants de polarisation:
(a) $t_{\text{charge}} = 0,4 t_0$, (b) $t_{\text{charge}} = 0,787 t_0$

Figure V.9: Profil du champ électrique à deux instants de polarisation: (a) $t_{\text{charge}} = 0,4 t_0$,
(b) $t_{\text{charge}} = 0,787 t_0$

Figure V.10: Variation, au cours du temps, des densités de charges libre et piégée pour un temps de piégeage égal à $0,125 t_0$ et $t_p = 2 t_0$

Figure V.11: Profil du champ électrique pour différentes valeurs du temps de piégeage et un temps de charge $t_p = 2 t_0$

Figure V.12: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un coefficient d'injection égal à 10^{-6} A/m²

Figure V.13: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un coefficient d'injection égal à 10^{-3} A/m²

Figure V.14: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un coefficient d'injection égal à 1 A/m²

Figure V.15: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un temps de relaxation $\tau = 0,05 t_0$

Figure V.16: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un temps de relaxation $\tau = 0,5 t_0$

Figure V.17: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un temps de relaxation $\tau = 5 t_0$

Figure V.18: Variation, au cours du temps, du courant de charge pour différentes valeurs de la mobilité: (a) $t_p = \infty$; (b) $t_p = 0,5 t_0$

Figure V.19: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PET, à $T = 60^\circ\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

Figure V.20: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PEN, à $T = 100^\circ\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

Figure V.21: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PET, à $T = 100^\circ\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

Figure V.22: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PEN, à $T = 140^\circ\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

Figure V.23: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PET, à $T = 100^\circ\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$

Figure V.24: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PEN, à $T = 140^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$

Figure V.25: Distribution de la densité des charges libres à 100°C : (a) dans le PET, (b) dans le PEN

Figure V.26: Distribution de la densité des charges piégées à 100°C : (a) dans le PET, (b) dans le PEN

Chapitre I: Transport de charges dans les polymères solides

Tableau I.1: Formes asymptotiques de la composante ε'' avec les différentes équations

Chapitre II: Structure du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphtalate

Tableau II.1: Paramètres de la maille de PET

Chapitre III: Matériaux et techniques expérimentales

Tableau III.1: Caractéristiques physiques du PET

Tableau III.2: Caractéristiques physiques du PEN

Chapitre IV: Résultats et discussions

Tableau IV.1: Attribution des bandes IR du PEN

Tableau IV.2: Valeurs de la distance de saut λ , dans le PET, à différentes valeurs de la température

Tableau IV.3: Valeurs de la distance de saut λ , dans le PEN, à différentes valeurs de la température

Tableau IV.4: Valeurs de l'exposant n , dans le PET, à différentes valeurs de la température

Tableau IV.5: Valeurs de l'exposant n , dans le PEN, à différentes valeurs de la température

Tableau IV.6: Rapport de la constante Schottky théorique et expérimentale à plusieurs températures

Tableau IV.7: Rapport de la constante Schottky théorique et expérimentale à plusieurs températures

Tableau IV.8: Valeurs des énergies d'activation pour les deux configurations de la structure métal/PET/métal

Tableau IV.9: Valeurs des énergies d'activation pour les deux configurations de la structure métal/PEN/métal

Tableau IV.10: Valeurs du temps de relaxation central τ_0 , à 72 MV/m, et à différentes températures

Chapitre V: Modélisation numérique des courants de charge

Tableau V.1: Valeurs des mobilités dans les polymères

Tableau V.2: Comparaison entre les paramètres du PET et du PEN à l'état vitreux

Tableau V.3: Comparaison entre les paramètres du PET et du PEN à l'état caoutchoutique

Liste des symboles

α	facteur de correction compris entre 0 et 1
β_{Sch}	constante de Schottky
β_{PF}	constante de Poole - Frenkel
β_{FN}	constante de Fowler-Nordheim
ε	permittivité diélectrique
ε_0	permittivité diélectrique du vide
ε_r	permittivité diélectrique relative
ε_s	permittivité en basse fréquence (statique)
ε_∞	permittivité en haute fréquence
ε_r^*	permittivité complexe relative
ε_r'	partie réelle de la permittivité diélectrique relative
ε_r''	partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative
δ	angle de pertes
ϕ_0	barrière de potentiel en champ nul
ϕ_t	profondeur des pièges
$\Delta\phi$	abaissement de la barrière de potentiel
ν	facteur numérique de correction
Γ	fonction eulérienne de deuxième espèce
λ	distance entre deux sites
μ, μ_n, μ_p	mobilité des porteurs de charge, des électrons et des trous
μ_0	moment dipolaire permanent
γ	fréquence de vibration de l'ion
θ	rapport entre charges libres et charges piégées
ρ	densité de charges
σ	conductivité en courant continu
τ	temps de relaxation
τ_0	temps de relaxation le plus probable
ω	pulsation du champ appliqué
A	constante de Richardson-Dushman
A_1	constante de proportionnalité

Liste des symboles

C_0	capacité géométrique de l'échantillon
C^*	capacité complexe
C_p	la chaleur spécifique à pression constante
d	épaisseur de l'isolant
D	constante de diffusion
e	charge de l'électron
E_a	énergie d'activation
E_F	niveau d'énergie de Fermi
E_t	niveau d'énergie
E_j	hauteur de la barrière de potentiel
F	champ électrique
F_a	champ électrique appliqué
F^*	champ alternatif
i	nombre imaginaire
$I(t)$	courant en fonction du temps
I_a	courant d'absorption
I_r	courant de résorption
I^*	courant complexe
I_c	composante capacitive du courant complexe
I_R	composante conductive du courant complexe
J	densité de courant
J_c	densité de courant de conduction
J_d	densité de courant de polarisation
J_s	densité de courant de charge d'espace de saturation
k	constante de Boltzmann
K_1	constante de proportionnalité
K_2	constante de proportionnalité
n_l	concentration de porteurs libres
n_0	concentration initiale de porteurs libres
n_p	concentration de porteurs piégés
n_{p0}	concentration initiale de porteurs piégés

Liste des symboles

N_c	densité d'état
N_p	densité des pièges
P	polarisation électrique
P_s, P_∞	polarisation à saturation et polarisation induite
P_d	polarisation dipolaire
Q	charge totale par unité de surface
q	charge ponctuelle
S	surface de l'électrodes
T	température absolue
T_E	température de l'échantillon
T_R	température de référence
t	variable temps
t_c	temps correspondant au changement de pente dans le courant de décharge
t_p	temps de piégeage
U^*	tension complexe
V	tension ou potentiel électrique
V_a	tension électrique appliquée
V_{TFL}	tension correspondant au remplissage de tous les pièges
V_f	volume libre
Y^*	admittance
W	énergie de dissociation ionique
x	variable position

Liste des abréviations

B.I	Bande interdite
B.C	Bande de conduction
B.V	Bande de valence
CLCE	Courant limité par charge d'espace
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscope électronique à balayage
PAI	Polyamide imide
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEN	Polyéthylène naphtalate
PET	Polyéthylène téréphtalate
PP	Polypropylène
SMT	Surface monted technology
TSC	Thermally stimulated current
TSDC	Thermally stimulated depolarization current

Introduction générale

Les polyesters thermoplastiques linéaires trouvent un large champ d'application dans l'industrie. En particulier, dans le domaine de l'électronique et du génie électrique. De beaucoup, le plus utilisé des thermoplastiques dans la fabrication des condensateurs, est le polyéthylène téréphtalate (PET), en raison de son faible coût, de ses propriétés thermique et mécanique remarquables et de sa facilité de mise en œuvre en film biétiré très mince ($< 0,9\mu\text{m}$), autorisant ainsi la miniaturisation des condensateurs.

Le PET est un polymère résultant de l'assemblage de molécules élémentaires, en chaînes, appelées monomères. L'unité monomère du PET contient un groupement ester, donnant un caractère polaire au matériau, et un cycle aromatique qui confère à la chaîne une stabilité thermique, avec une température de fusion de 255°C . La maille cristalline du PET est triclinique et contient un seul motif constitutif où le segment glycol et le segment téréphtalate sont en configuration trans, ce qui facilite la régularité des chaînes et donc une cristallinité élevée.

L'étude de la conduction électrique dans le PET lorsqu'il est soumis à des contraintes électrique et thermique montre un changement de comportement qui se manifeste par une anomalie dans le courant transitoire de charge, dont l'amplitude augmente brusquement au delà de sa température de transition vitreuse T_g ($T_g \approx 75^\circ\text{C}$). A l'échelle de l'unité structurale, cette transition est liée aux mouvements microbrowniens des segments de chaîne dus aux réarrangements configurationnels de la chaîne principale. Pour voir l'effet de cette dernière, et par conséquent de la molécule monomère, sur le comportement électrique, nous proposons de compléter le travail par l'étude d'un matériau qui diffère du PET par la présence d'un cycle aromatique supplémentaire dans son unité chimique. Une telle structure, caractérisée à partir de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), correspond à celle du polyéthylène naphtalate (PEN). Ce travail comporte deux volets:

Le premier volet, relatif aux mesures expérimentales, est une contribution à l'étude de la conduction électrique dans le PET et le PEN, en fonction du champ électrique et de la température. Il s'agit dans cette partie, de déterminer, d'une part la nature des porteurs de charge responsables de la conduction électrique, et d'autre part de mettre en évidence les mécanismes qui régissent les phénomènes de conduction. Aussi, d'entreprendre une étude comparative entre les deux comportements dans le but d'en déduire, l'effet de l'addition d'un cycle aromatique sur la conduction électrique de l'isolant.

Quant au deuxième volet, il est consacré à la modélisation du comportement électrique du PET et du PEN, par résolution numérique des équations différentielles le régissant. Le modèle théorique proposé est basé sur la coexistence de mécanismes d'origine dipolaire, liés à la nature polaire des polymères, en supposant la présence de dipôles permanents et identiques de temps de relaxation τ , de phénomènes d'injection de charges, supposées positives, à l'interface métal/isolant, en étroite liaison avec l'état du polymère (vitreux ou caoutchoutique) et d'un courant limité par la charge d'espace associée à la présence de centres pièges, supposés profonds, générés par les défauts existant dans ce type de matériaux et qui sont en partie lié à leur structure semi-cristalline. Dans ces conditions, La simulation numérique est effectuée en fonction des paramètres tels que la mobilité, le temps de piégeage, le temps de relaxation...etc. Une confrontation de ce modèle à l'expérience nous permettra de l'améliorer et de faire une comparaison entre le PET et le PEN à partir des différents paramètres du calcul.

Cette thèse comporte cinq chapitres:

Le premier chapitre, tentera de faire passer en revue ce qui peut distinguer, du point de vue de sa conductivité, un isolant réel d'un isolant parfait, ne présentant strictement aucune conduction dans un champ électrique constant. Les différentes théories relatives à la conduction, en régime transitoire et permanent, à l'interface et dans le volume, et aux pertes diélectriques, associées aux phénomènes de relaxation, seront rappelées.

Le second chapitre, est consacré à la représentation structurale du PET et du PEN, suivant différents niveaux d'organisation.

La description des matériaux de l'étude, du dispositif expérimental, conçu pour la mesure de très faibles courants sous hautes tensions, et des différentes techniques de caractérisation utilisées est représentée dans le troisième chapitre.

La présentation ainsi que l'interprétation des résultats de mesure de courants, effectuées à des champs électriques compris entre 24MV/m et 72MV/m et dans une gamme de température allant de 40°C à 180°C, feront l'objet du quatrième chapitre.

Dans le cinquième chapitre, la modélisation du comportement électrique du PEN et du PET nous permettra de déduire la variation du courant de charge, du profil du champ électrique, et de la densité de charge dans tout le matériau.

CHAPITRE I

Transport de charges dans les polymères solides

I. Introduction

Pour comprendre la conduction électrique dans les isolants, il est essentiel de connaître les types, l'origine, les concentrations des porteurs de charge, ainsi que les mécanismes de transport mis en jeu. Néanmoins ces exigences sont difficiles à satisfaire, notamment pour des polymères isolants. Connaissant l'extrême complexité de la morphologie des polymères, il n'est donc pas surprenant que la conduction électrique dans ces substances soit difficile à comprendre. Toutefois, l'expérience montre qu'il existe certaines similitudes de comportement électrique avec les isolants ordinaires (organiques ou inorganiques). Par conséquent, ce rapprochement nous permet de penser que les causes physiques peuvent en être identiques, et de ce fait, de pouvoir appliquer aux polymères les théories de conduction déjà établies pour ces matériaux [1]. Dans cette partie, nous citons, en premier, le rôle important de la structure macromoléculaire conduisant à la notion d'états localisés. En second, une brève synthèse des mécanismes de conduction électriques applicables aux polymères a été introduite. Par la suite nous faisons appel successivement à la permittivité complexe et aux relaxations diélectriques dans les polymères.

II. Rôle de la structure

Les isolants polymériques ne sont pas les simples cristaux à liaison covalente traités en physique de l'état solide. Leur caractère amorphe ou partiellement cristallin, et leur grand poids moléculaire rendent difficile l'application de la théorie des bandes.

Une structure cristalline composée d'atomes où les interactions sont fortes (liaisons covalentes) donne lieu à de larges bandes d'énergie permise. Par contre, dans le cas de cristaux moléculaires où les liaisons sont faibles (de type Van der Waals, cas des cristaux polymériques) les bandes sont plus étroites. En fait, la largeur de bande est un paramètre important qui relie la structure à la mobilité des porteurs de charge, par le biais des interactions atomiques ou moléculaires. Toutefois, les valeurs de mobilité obtenues à partir de la théorie des bandes pour des monocristaux polymériques sont loin de la réalité. Par exemple, pour un monocristal de polyéthylène (PE), la mobilité minimale déterminée est de l'ordre de $0,1 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ alors que dans un polyéthylène réel, la mobilité est comprise entre $10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et $10^{-7} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Il faut donc tenir compte du caractère amorphe des polymères cristallisables.

Dans une structure amorphe il n'y a pas d'ordre à longue portée; toutefois, on admet qu'il existe un ordre à très courte portée, permettant ainsi de conserver les concepts de la théorie des bandes. Les changements importants qu'il faut introduire se situent en bordure des bandes comme l'illustre la figure I.1. Les états délocalisés des bandes de valence et de conduction se prolongent dans la bande interdite en états de plus en plus localisés appelé "queue de bande". À cela il faut ajouter, bien entendu, la présence de défauts ou d'impuretés qui contribuent à d'autres états

localisés dans la bande interdite et ce, autant pour une structure amorphe que cristalline. Dans le cas des polymères semi cristallins, comme les matériaux de notre étude, on peut donc imaginer la situation décrite à la figure I.2, c'est-à-dire alternance entre zones cristalline et amorphe. Pour ces structures, la mobilité des porteurs de charge est fondamentalement modifiée par les états localisés. On parle de mobilité effective " μ_{eff} ".

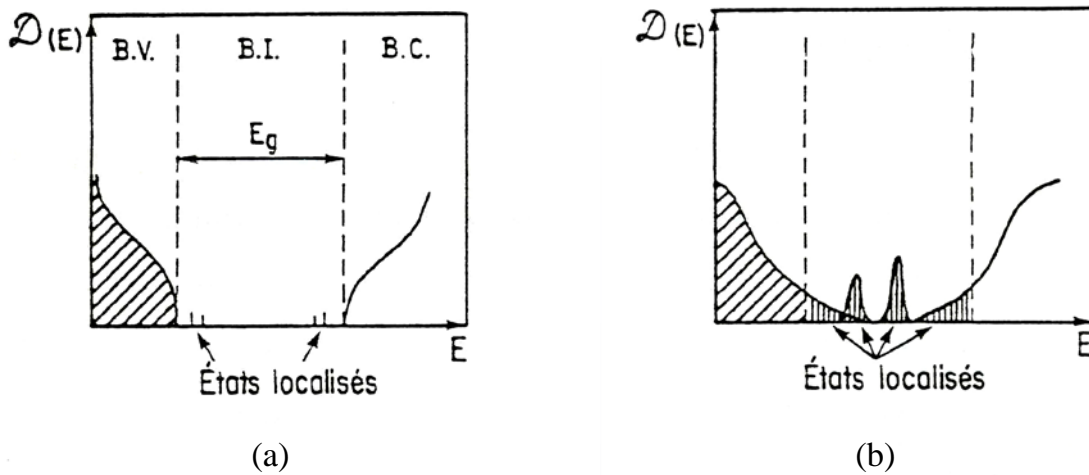


Figure I.1: Densités des états d'énergie dans les cas de matériaux, incluant les défauts ou impuretés : (a) cristallin, (b) amorphe

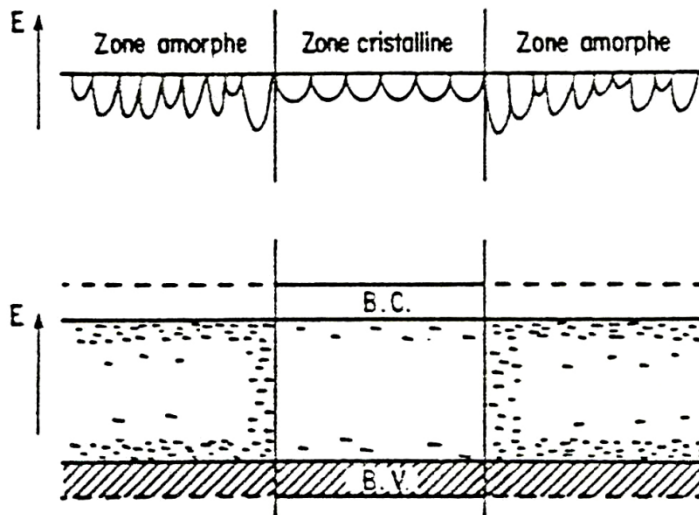


Figure I.2: Diagramme d'énergie pour un polymère semi cristallin [2]

Les états localisés jouent un rôle primordial dans la conduction électrique des polymères. Ils agissent comme des centres de piégeage ou de recombinaison selon la position du quasi niveau de Fermi. La profondeur et la distribution de ces états dans la bande interdite sont des paramètres

importants à déterminer. Dans le cas de bien des polymères, ces paramètres ainsi que la nature même des pièges font, encore de nos jours, l'objet de nombreuses spéculations.

III. Mécanismes de conduction électrique

Lorsqu'on applique à un isolant un champ électrique important, on observe un courant qui dévie d'un comportement ohmique. Pour expliquer cette déviation deux types de mécanismes de transport sont proposés. Le premier type se réfère aux mécanismes de conduction régis par l'interface métal/ isolant, et le second a trait aux mécanismes contrôlés par le volume.

III. 1 Mécanismes de conduction régis par l'interface

III.1. 1 Effet Schottky

C'est l'émission thermoïonique d'un porteur de l'électrode dans l'isolant (Figure I.3 (voie 3)). Les électrons émis par une des électrodes métalliques tombent dans la bande de conduction de l'isolant et créent un courant [3]. L'expression de la densité de courant, si on suppose que tous les porteurs injectés dans l'isolant sont évacués sans zones où ils peuvent être piégés, est

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{sch}}{kT} \sqrt{F}\right) \quad (I-1)$$

avec $J_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right)$, et $\beta_{sch} = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$

III. 1. 2 Effet Fowler-Nordheim

C'est le passage des porteurs dans l'isolant par effet Tunnel [1]. Cet effet ne se manifeste que pour des champs très intenses et à basse température (Fig. I.3 (voie 1)). Pour des températures plus élevées, le passage s'effectue à un niveau dont l'énergie est supérieure à l'énergie de Fermi. C'est l'effet Fowler Nordheim assisté thermiquement (Fig. I.3 (voie 2)). La densité de courant dans l'approximation d'un diélectrique sans pièges et à $T = 0K$ est:

$$J(0) = A_1 F^2 \exp\left(-\frac{\beta_{FN}}{F}\right) \quad (I-2)$$

À une température au delà du zéro Kelvin, l'expression du courant devient:

$$J(T) = J(0) \frac{\left(\frac{\pi k T}{d}\right)}{\sin\left(\frac{\pi k T}{d}\right)} \quad (\text{I-3})$$

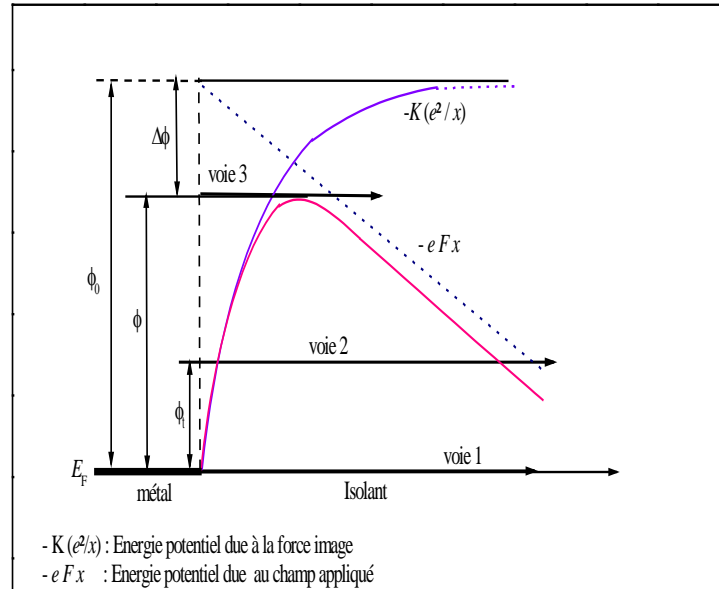


Figure I.3: Configuration des bandes d'énergie à l'interface métal/isolant

III. 2 Mécanismes de transport contrôlés par le volume

III. 2. 1 Effet Poole - Frenkel

Ce mécanisme est similaire en nature à l'effet Schottky [1], mais appliqué au volume du diélectrique. L'effet Poole-Frenkel représente en fait, l'interaction du champ électrique avec des centres ionisés (pièges), c'est-à-dire que le champ provoque une décroissance de l'énergie d'ionisation induisant ainsi une augmentation des porteurs dépiégés (voir figure I.4). Ce modèle suppose des contacts ohmiques et seulement un régime permanent. De plus le courant total est le résultat de transitions entre niveau de piège et la bande de conduction, ou un autre piège supposé vide, il s'exprime par:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF}}{kT} \sqrt{F}\right) \quad (\text{I-4})$$

avec $\beta_{PF} = 2\beta_{sch}$

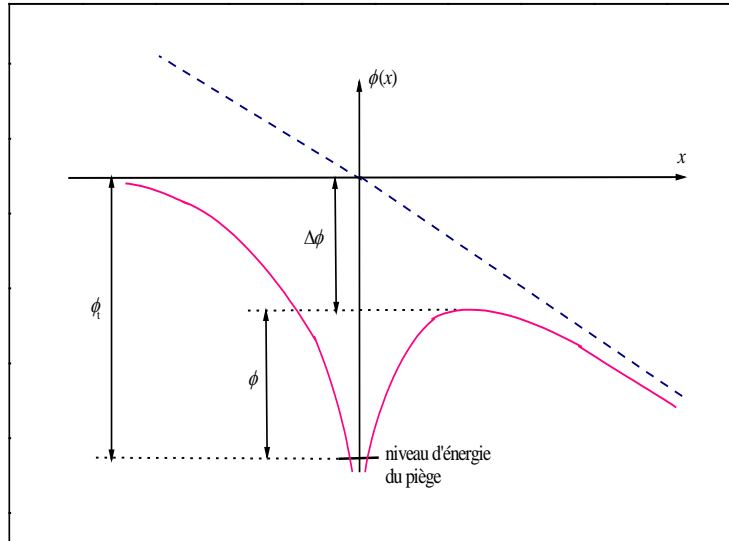


Figure I.4: Diagramme d'énergie pour l'effet Poole-Frenkel. Le piège est considéré comme étant de type coulombien

III. 2. 2 Courants limités par charge d'espace (CLCE)

La présence de charges injectées ou internes au sein d'un isolant a pour effet de rompre la neutralité électrique. Mathématiquement, ceci se traduit dans le cas unidimensionnel par:

$$\varepsilon \frac{\partial F(x,t)}{\partial x} = -\rho(x,t) \quad (\text{I-5})$$

Cette expression explique le fait que le champ dans le diélectrique n'est plus égal au champ moyen appliqué. Il s'en suit que les phénomènes de transport sont affectés par la présence de ces charges. La résolution des équations gouvernant le transport de charge dans un isolant conduit aux expressions des courants limités par charge d'espace en régime permanent et transitoire. Pour plus de détails concernant ces équations et leur résolution, le lecteur est invité à consulter Many et Rakavy [4] et Lampert et Mark [5]. Nous mentionnerons seulement que dans leur résolution la mobilité des porteurs fut considérée indépendante du champ électrique. Dans ce qui suit, nous limiterons notre étude au cas d'une injection unipolaire (électrons) avec contacts ohmiques.

III.2. 2. 1 Régime permanent

A la figure I.5 nous avons schématisé les cas typiques de courant limité par charge d'espace (CLCE) dans une représentation log-log du courant en fonction de la tension appliqué.

Le courant (parcours DG), attribué à des porteurs injectés dans un isolant parfait sans pièges ni porteurs internes est donné par l'expression:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{I-6})$$

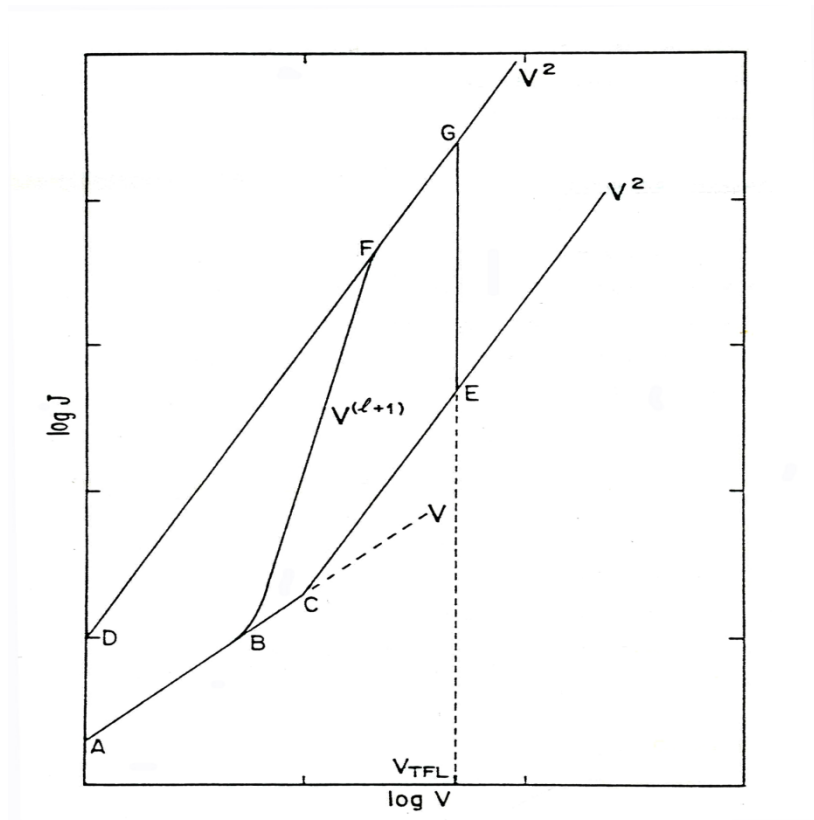


Figure I.5: Courbes caractéristiques de courants limités par charge d'espace

Par contre, dans le cas d'un isolant avec des porteurs internes et des pièges peu profonds on obtient pour des champs:

- faibles (porteurs internes majoritaires) un comportement ohmique (parcours AC) avec:

$$J = e n_0 \mu \frac{V}{d} \quad (\text{I-7})$$

- forts (porteurs injectés majoritaire) une loi de type (parcours CE)

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{I-8})$$

Dans cette dernière, θ représente le rapport entre les porteurs libres et piégés. Ce facteur peut être interprété comme une décroissance du courant ou de la mobilité.

A partir d'une tension V_{TFL} tous les pièges se remplissent, on observe alors une augmentation brutale du courant (parcours EG), due au mouvement du quasi niveau de Fermi vers la bande de conduction. Pour des tensions plus élevées, l'isolant se comporte comme dans le premier cas (équation (I-6)).

Une autre possibilité est de considérer un isolant ayant une distribution exponentielle de pièges comme:

$$N_t(E) = \frac{N_t}{kT_c} \exp\left(-\frac{(E_c - E_t)}{kT}\right) \quad (I-9)$$

pour ce cas, après un régime (AB) le courant suit le parcours (BF) exprimé par :

$$J = K_1 \frac{V^{(l+1)}}{d^{(2l+1)}} \quad (I-10)$$

avec $l = \frac{T_c}{T}$, puis un régime quadratique (FG).

Pour une distribution quelconque de pièges le courant serait:

$$J = K_2 V^n \quad (I-11)$$

où l'exposant $n > 2$ est caractéristique de la distribution.

III. 2. 2 Régime transitoire

Many et Rakavy [4] furent les premiers à fournir une solution aux équations de transport de charge pour le régime transitoire. Toutefois, cette solution n'a pu être possible qu'en considérant un seul niveau de pièges, et certaines approximations, dont une mobilité des porteurs indépendante du champ. Leurs résultats sont schématisés sur la figure I.6 dans le cas de diélectrique avec et sans pièges.

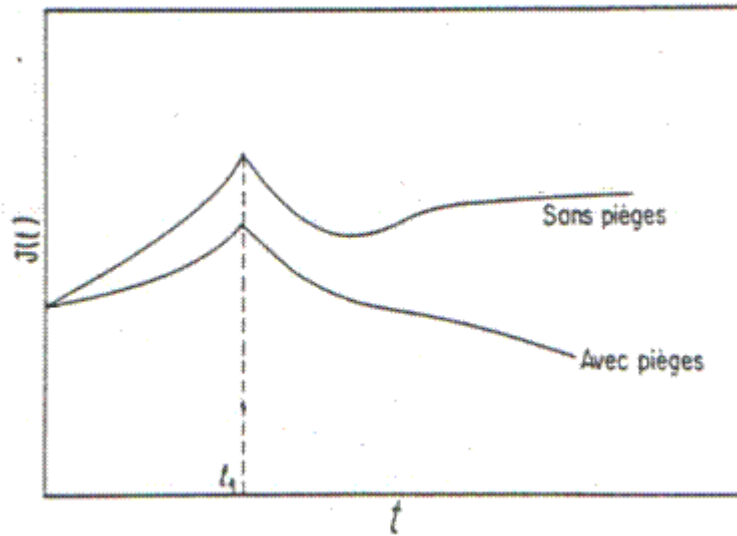


Figure I.6: Caractéristique théorique courant – temps pour un processus limité par charge d’espace, d’après Many et Rakavy [4]

Ces courbes nous décrivent l’évolution de la charge d’espace dans l’isolant. Dès l’application du champ électrique, le front de la charge d’espace transite d’une électrode à l’autre en un temps t_1 , et correspondant au temps nécessaire pour établir la charge d’espace Q ($Q=CV$), déterminé par:

$$t_1 = 0,786 \frac{d^2}{\mu V} \quad (\text{I-12})$$

Par la suite le courant s’en trouve limité par cette dernière d’où une décroissance, puis une stabilisation dépendamment de la durée de piégeage. Notons que la présence de diffusion aura pour effet de donner aux pics une forme plus arrondie [6].

III. 2. 3 Conduction ionique

En général, la conduction ionique dans les polymères est reliée à la présence d’impuretés: additifs, produits de catalyse, initiateurs, stabilisateurs, eau, etc. Car l’extraction d’ions de molécules organiques, si ce n’est pas par irradiation (rayons X, γ , U.V), est peu probable, en raison de leur grande énergie d’ionisation. Certaines de ces impuretés sont toutefois inévitables, on ne peut donc négliger la possibilité d’une conduction ionique dans les polymères.

Les mécanismes de transport électroniques Poole-Frenkel et CLCE peuvent parfaitement s’appliquer aux porteurs ioniques. Ceci fut mis en évidence, notamment pour certains polymères [7-10]. Bean et al [11], Lamb [3] et Dignam [12] ont développé un modèle de transport ionique

pour des structures cristallines. Dans ce modèle les ions se déplacent dans un système de puits de potentiel, d'égale profondeur et réparties uniformément, sous l'effet du champ électrique. Ce déplacement, tenant compte de l'émission contre-courant, donne lieu à un courant exprimé par :

$$J \approx \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) sh\left(\frac{eaF}{kT}\right) \quad (\text{I-13})$$

pour les champs forts cette expression se réduit à :

$$J \approx \exp\left[-\frac{\left(\phi - \frac{eaF}{2}\right)}{kT}\right] \quad (\text{I-14})$$

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. Miyamoto et al [13] ont élaboré un modèle de transport ionique, applicable aux matériaux amorphes, 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. Dans ces conditions, le courant s'exprime par :

$$J = 2n_0 e \alpha \nu \lambda \exp\left[\frac{-1}{kT}\left(E_j + \frac{W}{2\varepsilon}\right) - \gamma \frac{V_i^*}{V_f}\right] sh\left[\frac{e \lambda F}{2kT}\right] \quad (\text{I-15})$$

IV. Propriétés diélectriques des polymères

IV. 1 Pertes diélectriques

Lorsqu'on soumet un condensateur, à diélectrique réel, à une tension alternative sinusoïdale $u(t)$ de pulsation ω , il induit un courant $i(t)$. Un déphasage ($\theta'' \neq \pi/2$) entre ces deux grandeurs est enregistré. La tension, le courant et l'admittance (ou impédance) du matériau sont des grandeurs complexes qui peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$u(t) = U \sin(\omega t) = \text{Im}(U^*) \quad \text{où} \quad U^* = U \exp(i \omega t) \quad (\text{I-16})$$

$$i(t) = I \sin(\omega t + \theta'') = \text{Im}(I^*) \quad \text{où} \quad I^* = I \exp(i(\omega t + \theta'')) \quad (\text{I-17})$$

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{I^*}{U^*} \quad (\text{I-18})$$

La figure I.7 présente la réponse temporelle des fonctions $u(t)$ et $i(t)$ déphasé d'un angle θ'' . D'une manière complémentaire nous représentons sur la figure I.8 la configuration des vecteurs courant-tension dans le plan complexe.

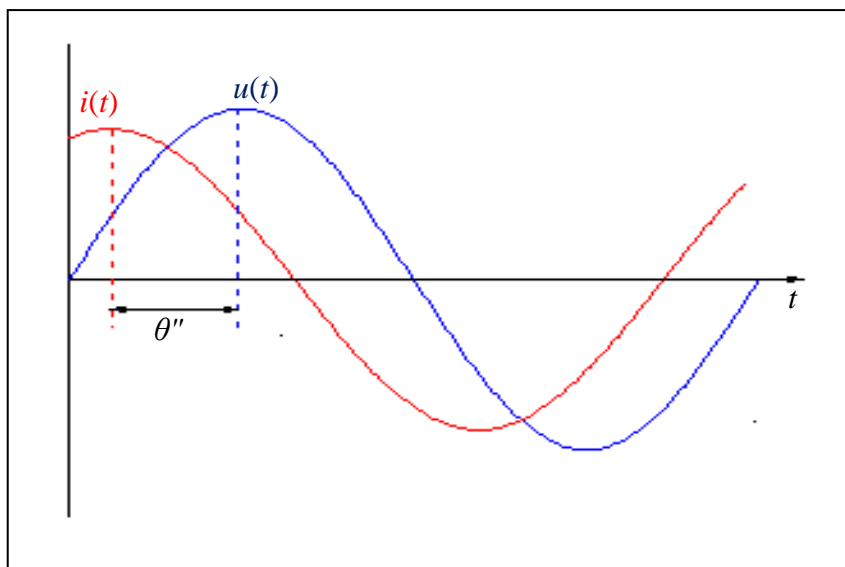


Figure I.7: Réponse temporelle du diélectrique

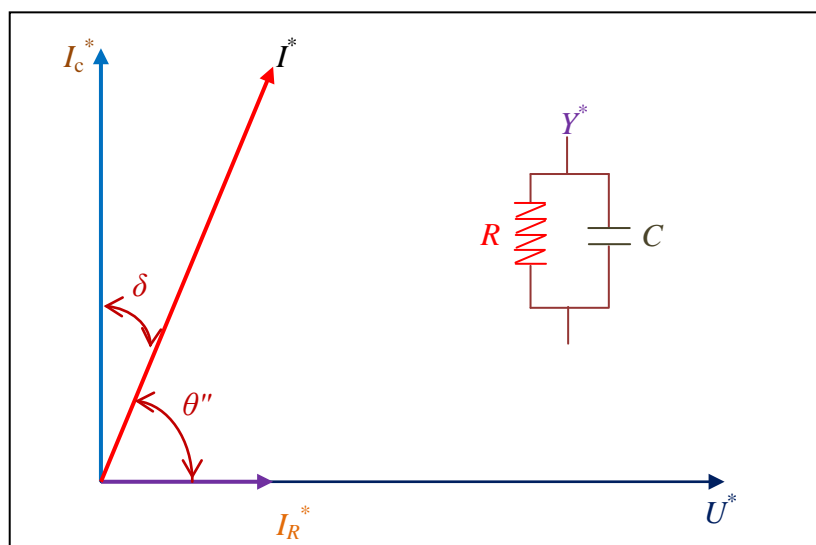


Figure I.8: Présentation dans le plan complexe de U^* et I^*

Transport de charges dans les polymères solides

L'écart du comportement diélectrique du matériau vis-à-vis d'un comportement purement capacitif est quantifié par l'angle δ ($\delta = \pi/2 - \theta''$). L'angle δ est souvent appelé angle de perte diélectrique.

La constante diélectrique, ou permittivité relative complexe, $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, est définie comme étant le rapport de la capacité complexe C^* à la capacité à vide C_0 :

$$C^* = (i\omega)^{-1} \cdot Y^* \quad (\text{I-19})$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*}{C_0} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} \quad (\text{I-20})$$

avec

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \quad (\text{I-21})$$

La constante de perte $\tan(\delta)$ est donnée par la relation suivante:

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{I-22})$$

La figure I.9(a), représente l'allure de la composante réelle de la permittivité ε' en fonction de la fréquence du champ. On constate, que lorsque la fréquence du champ électrique augmente, des diminutions de ε' autour de certaines valeurs particulières f_i , sont enregistrées, ceci provient du fait que certaines unités polarisables ne peuvent plus suivre le champ électrique. Pour ces fréquences considéré

es il se produit un phénomène de résonance et ceci lorsque la fréquence du champ est égale à la fréquence de vibration propre des unités polarisables en question. Quant à la partie imaginaire de la permittivité complexe, ou indice de pertes ε'' , elle présente des maximaux aux fréquences considérées (Figure I. 9(b))

Chaque pic de pertes correspond à un mécanisme de polarisation différent. On peut classer ces derniers en quatre catégories distinctes: les polarisations électronique et atomique dont les pics se situent aux plus hautes fréquences (10^{12} à 10^{15} Hz), et qui sont dues respectivement à, la déformation du nuage électronique entourant chaque atome, la distorsion par le champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule. La polarisation d'orientation (ou dipolaire) dont la

fréquence est comprise entre 10^2 à 10^8 Hz en raison de la grande diversité des dipôles impliqués et de leurs environnements moléculaires, et enfin les polarisations dues à des charges d'espaces qui apparaissent aux fréquences plus basses, due à la présence dans le matériau de porteurs de charges (électronique ou ionique) en excès. Ces charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectées par les électrodes au cours de l'application du champ. Cette polarisation provient de l'accumulation de ces charges aux interfaces entre deux phases qui ont des permittivités et des conductivités différentes [14].

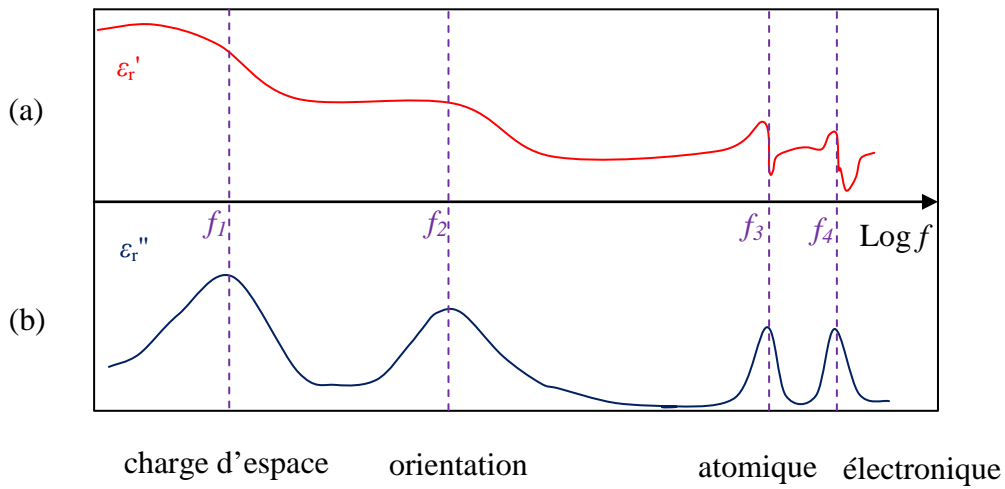


Figure I.9: Représentation schématique des variations de : (a) ϵ_r' ; (b) ϵ_r'' , en fonction de la fréquence

IV. 2 Comportement dynamique de la relaxation dipolaire

Le passage de l'état polarisé en absence du champ électrique à un état polarisé en équilibre avec le champ est appelé *relaxation diélectrique* [15].

IV. 2. 1 Modèle de Debye

Selon Debye [13-16], la relaxation dipolaire est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique et donc du premier ordre. L'équation type d'un tel phénomène est, par exemple, celle qui décrit le mouvement d'une particule de masse non négligeable après application d'une force constante dans un milieu visqueux exerçant sur la particule une force de freinage.

Par analogie, on peut écrire que la polarisation dipolaire P_d d'un ensemble de dipôles en équilibre thermique obéit à l'équation:

$$\frac{dP_d}{dt} = \frac{1}{\tau_0} [\epsilon_0 \cdot (\epsilon_s - \epsilon_\infty) F(t) - P_d(t)] \quad (I-23)$$

Imaginons maintenant que les dipôles (ou par analogie les particules) sont dans un champ alternatif de la forme:

$$F^* = F_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{I-24})$$

En régime alternatif, toutes les variables, et en particulier la polarisation P_d oscillent sinusoïdalement à la pulsation ω , si bien que l'on peut écrire:

$$P_d^* = |P_{d0}| \cdot \exp(i\omega t + \varphi) \quad (\text{I-25})$$

Et obtenir directement la solution de l'équation (I-23):

$$P_d^*(\omega) = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)F^*}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{I-26})$$

Sachant que:

$$P_d^* = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)F^* \quad (\text{I-27})$$

Il est donc possible de déterminer la constante diélectrique relative complexe:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{I-28})$$

Cette relation est la formule de Debye.

Par convention:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{I-29})$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{I-30})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{I-31})$$

Les variations de ces deux paramètres en fonction de la fréquence de sollicitation sont présentées sur la figure suivante:

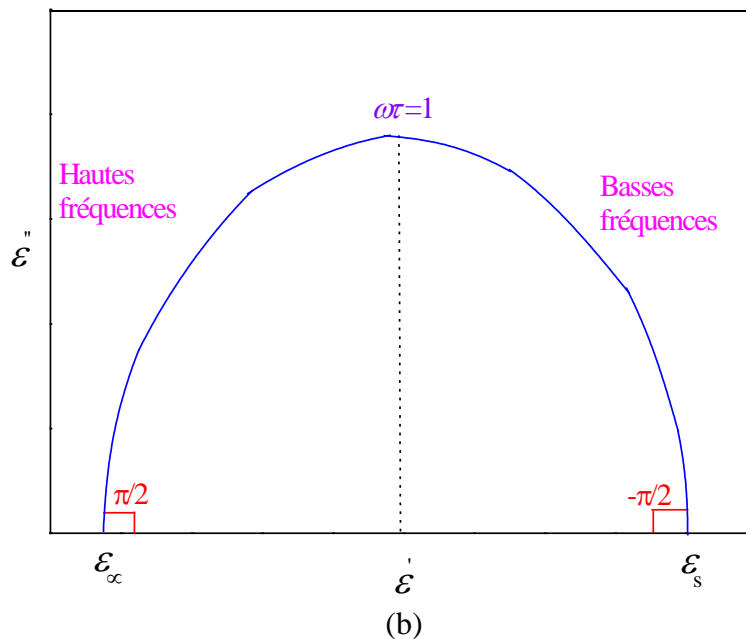
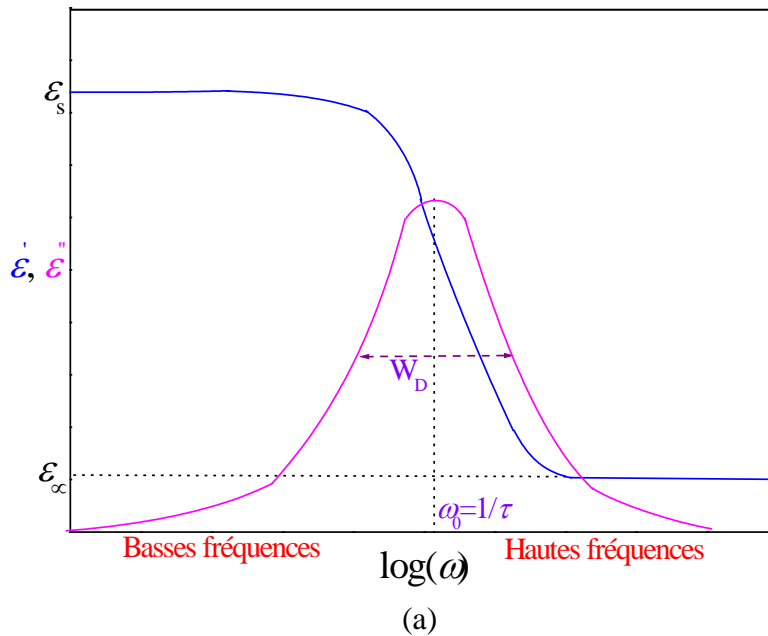


Figure I.10: (a) Variation des fonctions $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$, (b) Diagramme de Cole-Cole du modèle de Debye

Ce modèle à temps de relaxation unique se caractérise par une réponse diélectrique dont la largeur à mi-hauteur du pic est $W_D = 1,44$ décades en échelle logarithmique. La représentation de cette équation dans le plan complexe, appelée diagramme d'Argand ou plus communément digramme Cole-Cole quand il s'agit du diagramme $(\varepsilon', \varepsilon'')$, est un demi cercle de rayon $\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)$ et dont le centre est placé sur l'axe des ε' à l'abscisse $\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)$ (Figure I.10).

IV. 2. 2 Autres modèles

A partir de plusieurs études sur les phénomènes de relaxations diélectriques dans les systèmes condensés [17, 18], il est devenu clair que les fonctions décrivant le comportement dynamique s'éloignent considérablement des prédictions de la loi exponentielle de Debye. De nombreuses études ont invoqué les distributions des temps de relaxation et celles des énergies d'activation, et parfois seulement des considérations empiriques, pour expliquer la déviation des résultats expérimentaux. On peut citer, entre autres, les équations de Cole-Cole [19], de Cole-Davidson [20] ou encore l'équation de Havriliak-Negami [21-22].

IV. 2. 2. 1 Equation de Havriliak-Negami

Havriliak et Negami ont analysé les données de relaxation de nombreux polymères, en particulier le polycarbonate, et ils ont montré les limites des équations existantes, en proposant la généralisation suivante [26, 23]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left(1 + (i\omega\tau)^\alpha\right)^\beta}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \text{ et } 0 \leq \beta \quad (\text{I-32})$$

Les expressions de Cole-Cole et de Cole-Davidson sont retrouvées lorsque respectivement

$\beta = 1$ et $\alpha = 1$. L'expression simple de Debye correspond à $\beta = \alpha = 1$.

Dans ce cas les spectres de relaxation sont plus étalés que ceux prédits par Debye (comme avec l'équation de Cole-Cole) et asymétriques (comme dans le cas de l'équation de Cole-Davidson).

Dans le diagramme de Cole-Cole (Figure I.11), les angles d'intersection avec l'axe des ε' prennent toutes les valeurs possibles entre 0 et $\pi/2$, puisque à basses fréquences l'angle est de $(-\alpha \pi/2)$, alors qu'elle est de $(\alpha \beta \pi/2)$ pour les hautes fréquences.

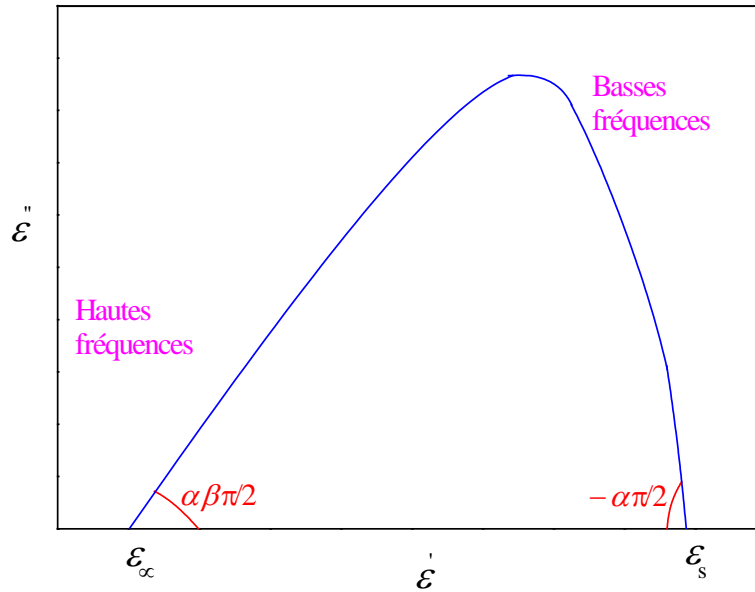


Figure I.11: Diagramme de Cole-Cole de l'équation de Havriliak-Negami

IV. 2. 2. 2 Equation de Jonscher

La complexité de la réponse est également décrite par d'autres relations plus ou moins voisines. C'est notamment le cas de la fonction $\varepsilon''(\omega)$ décrite par Jonscher [17], qui s'apparente à l'équation de Havriliak-Negami ou encore l'équation de Fuoss-Kirkwood [24] qui ne satisfait que les comportements relaxionnels symétriques. Jonscher suggère une expression pour $\varepsilon''(\omega)$, qui généralise l'équation de Fuoss-Kirkwood, telle que:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon''_{\max}}{(\omega\tau)^{-m} + (\omega\tau)^{1-n}} \quad (\text{I-33})$$

Avec $0 \leq m \leq 1$ et $0 \leq n \leq 1$.

Selon Jonscher, l'équation de Havriliak et Negami aurait due être représentée par l'équation suivante:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\left[1 + (i\omega\tau)^m\right]^{\frac{n-1}{m}}}, \quad 0 \leq m \leq 1 \text{ et } 0 \leq n \leq 1 \quad (\text{I-34})$$

Dans ce cas les limites hautes et basses fréquences sont indépendantes (Figure I.12).

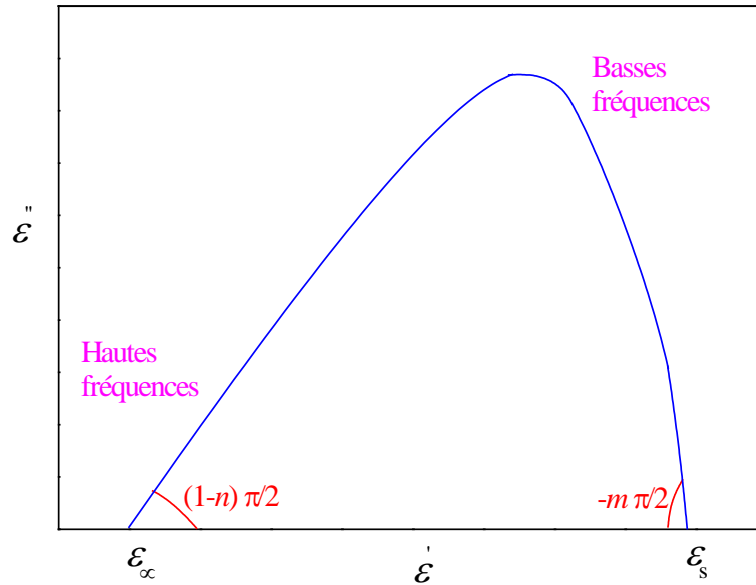


Figure I.12: Diagramme de Cole-Cole de l'équation de Jonscher

On peut comparer les formes asymptotiques de la composante ε'' aux basses fréquences ($\omega \ll 1/\tau$) et aux hautes fréquences ($\omega \gg 1/\tau$) pour les modes de relaxation précédents à l'aide du tableau suivant:

Tableau I.1: Formes asymptotiques de la composante ε'' avec les différentes équations

Equation	$\omega \ll 1/\tau$	$\omega \gg 1/\tau$
Debye	ω	ω^{-1}
Cole-Cole	ω^α	$\omega^{-\alpha}$
Cole-Davidson	ω	$\omega^{-\beta}$
Havriliak-Negami	ω^α	$\omega^{-\alpha\beta}$
Jonscher	ω^m	ω^{n-1}

Les lignes quatre et cinq du tableau I.1 introduisent deux paramètres ajustables pour représenter les formes asymptotiques de ε'' lorsque $\omega \ll 1/\tau$ et $\omega \gg 1/\tau$ avec toute la souplesse nécessaire. Dans une analyse générale des pics de pertes, Jonscher [25] a montré que les exposants m et n dans l'équation (I-33) sont parfaitement indépendants l'un de l'autre, et que les formules empiriques de Debye, de Cole-Cole et de Cole-Davidson ne permettent pas de représenter les résultats expérimentaux avec une grande précision. Cette étude s'est basée sur l'analyse de 100 matériaux dipolaires différents (solides et liquides), en traçant la carte des points $(1-n, m)$ pour tous ces matériaux.

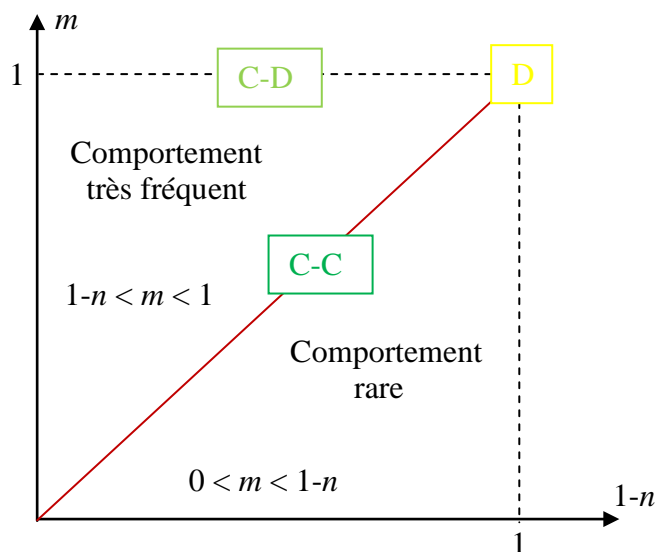


Figure I.13: Représentation schématique des équations de D (Debye), C-C (Cole-Cole) et de C-D (Cole-Davidson) dans le plan $(1-n, m)$

IV. 3 Courant résultant de l'orientation dipolaire

Le déplacement local, induit par l'orientation des dipôles sous l'effet du champ électrique, crée un courant dans le circuit extérieur. Si l'on suppose une famille de dipôles identiques et sans interaction entre eux, et dans le cas d'une sollicitation continue, les dipôles vont s'orienter et atteignent une position d'équilibre qui correspond à l'annulation du courant de polarisation. Une fois la contrainte relaxée, les dipôles vont se redistribuer grâce à l'énergie thermique. Cette redistribution est à l'origine d'un courant de dépolarisation. Le courant suit une décroissance exponentielle liée au temps de relaxation τ . Dans le cas d'un diélectrique réel, où les temps de relaxation sont distribués en fonction des différents dipôles disponibles dans le matériau, l'expression de la densité de courant suit la loi de Curie-Von Schweidler [15] en t^{-l} où $l \approx 1$.

IV. 4 Réponse fréquentielle

On sait que dans la mesure où ils sont linéaires, les mécanismes de polarisation peuvent être étudiés en analysant la réponse indicielle ou la réponse fréquentielle du système. Si la réponse à un échelon de tension est linéaire, on peut passer à la réponse fréquentielle en appliquant l'approximation de Hamon [26] à la courbe courant - temps.

IV. 4. 1 Méthode de calcul de ε'' par l'approximation de Hamon:

A partir de la théorie des circuits linéaires, la réponse fréquentielle d'un échantillon est donnée à partir de la réponse indicielle par la relation:

$$\varepsilon_r^*(\omega) - \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \varepsilon_{r\infty} + \frac{1}{C_0 V_0} \int_0^{\infty} I(t) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{I-35})$$

Transport de charges dans les polymères solides

Dans les matériaux polymères, l'allure temporelle est de la forme At^m . En remplaçant dans l'expression (I-35) le courant $I(t)$ par l'expression analytique:

$$I(t) = A t^m C_0 V_0 \quad (\text{I-36})$$

on peut calculer les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe.

$$\begin{cases} \varepsilon_r'(\omega) - \varepsilon_{r\infty} = \omega^{m-1} A \Gamma(1-m) \sin \frac{m}{2} & \text{pour } 0 < m < 1 \\ \varepsilon_r''(\omega) - \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \omega^{m-1} A \Gamma(1-m) \cos \frac{m}{2} & \text{pour } 0 < m < 2 \end{cases} \quad (\text{I-37})$$

La méthode proposée par Hamon consiste d'une part à introduire la valeur de $I(t)$ dans l'équation (I-37), on obtient:

$$\varepsilon_r''(\omega) - \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \frac{I(t)}{V_0 C_0 \omega} \left\{ \frac{\Gamma(1-m) \cos\left(\frac{m\pi}{2}\right)}{(\omega t)^{-m}} \right\} \quad (\text{I-38})$$

et d'autre part à faire l'approximation suivante pour un t donné:

$$\varepsilon_r''(\omega) - \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \frac{I(t)}{V_0 C_0 \omega} \quad (\text{I-39})$$

Il en résulte donc:

$$\omega t = \left\{ \Gamma(1-s) \cos \frac{s\pi}{2} \right\}^{\frac{-1}{s}} \quad (\text{I-40})$$

Le deuxième membre de cette dernière égalité a une valeur d'environ 0,63, pour les valeurs de s comprises entre 0,3 et 1,2, ce qui permet d'obtenir, à partir de la courbe des courants d'absorption ou de résorption $I(t)$, la valeur de $\varepsilon_r''(\omega)$

$$\varepsilon_r''(\omega) - \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \frac{I(t)}{C_0 V_0 \omega} \quad \text{avec} \quad t = \frac{0,63}{\omega} = \frac{0,1}{f} \quad (\text{I-41})$$

Il convient de signaler que cette méthode pourrait donner des informations importantes du point de vue qualitatif sur les phénomènes de relaxation dans les diélectriques [27]. Du point de vue quantitatif, elle reste encore valable si l'on admet une certaine erreur. Williams [28] et ses collaborateurs ont estimé l'erreur calculée de l'ordre de 5%. Ce qui permet de dire que la méthode de Hamon est une bonne approximation.

V. Conclusion

L'étude de la conduction électrique dans les isolants vise à fournir des éléments de réponse sur: la nature, l'origine et la concentration des porteurs de charge, le mécanisme de transport, la profondeur des pièges ainsi que leur distribution. Les principaux paramètres dont on dispose pour résoudre ce problème sont: le champ électrique, la température, et la nature des électrodes. A l'aide de ces paramètres on peut obtenir les caractéristiques: $I(V)$, $I(t)$, $I(1/T)$, afin de trouver le mécanisme de transport le plus probable. Par ailleurs, la détermination du mécanisme de transport n'implique pas nécessairement celle de la nature des porteurs. Il faut noter qu'il est extrêmement difficile en pratique de préciser la nature de ces derniers.

VI. Références

[1] J. J. O'Dwyer

The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics. Clarendon Press, Oxford. (1973).

[2] S. Pelissou

Propriétés Diélectriques du Polyéthylène à Température Elevée. Thèse Ph. D. Ecole Polytechnique. Montréal. Canada. (1986).

[3] D. R. Lamb

Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films Methuen's Monographs on Physical Subjects, B. L. Worshnoed. London. (1967).

[4] A. Many and G. Rakavy

Theory of Transients Currents in Solids. Phys. Rev. Vol. 129, pp. 1980. (1962).

[5] M. A. Lampert and P. Mark

Current Injection in Solids. Academic Press, New-York. (1970).

[6] A. Rose

Space-Charge-Limited Currents in Solids. Phys. Rev. Vol. 97, pp. 1538-1544. (1955).

[7] R. Lovell

Decaying and Steady Currents in an Epoxy Polymer at High Electric Fields. J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 7, pp. 1518-1529. (1974).

[8] S. R. Hostein in ref [2]

Appl. Phys. Lett. Vol. 10, pp. 291. (1967).

[9] J. R. Handscomb and Y. Kaahwa in ref [2]

J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 12, pp. 587. (1979).

[10] T. Hino and F. Kaneka in ref [2]

Conf. Elect. Insul. Dielec. Penom. Annual Report, 236. (1977).

[11] C. P. Bean, J. C. Fischer and D. A. Vermilyea

Ionic Conductivity of Tantalum Oxide at very High Fields. Phys. Rev. Vol. 101, pp. 501. (1956).

[12] M. J. Dignam

Oxydation and Oxides Films. J. W. Diggle Ed., M. Dekker Inc., pp. 91. (1972).

[13] T. Miyamoto and K. Shibayama

Free Volume Model for Ionic Conductivity in Polymers. J. Appl. Phys. Vol.44, pp. 5372-5376. (1973).

- [14] J. C. Dubois
Propriétés Diélectriques des Polymères. Techniques de l'ingénieur. E1850. Paris. (1998).
- [15] C. J. F. Bottcher and P. Bordewijk
Theory of Electric Polarization. Vol.II. (1978).
- [16] R. Coelho et B. Aladenize
Les diélectriques. Propriétés Diélectriques des Matériaux Isolants. Edition Hermes. (1994).
- [17] A. K. Jonscher
Dielectric Relaxation in Solids, ch.6. Chelsea Dielectric Group Press. (1983).
- [18] A. K. Jonscher
The Universal Dielectric Response and its Physical Significance. IEEE Transaction in Electrical Insulation. Vol. 27. N° 3, pp. 407-423. (1992).
- [19] K. S. Cole and R. H. Cole
Dispersion and Absorption in Dielectrics-1 Alternation Currents Characteristics. The Journal of Chemical Physics. Vol. 9, pp. 341-351. (1941).
- [20] D. W. Davidson and R. H. Cole
Dielectric Relaxation in Glycerol Propylene, and n-propanol. The Journal of Chemical Physics. Vol.19, pp. 1484-1490. (1951).
- [21] S. Havriliak and S.Negami
A Complex Plane Analysis of α Dispersion in Some Polymers. Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics. Vol. 14, pp. 99-117. (1966).
- [22] S. Havriliak and S.Negami
Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials, Analysis and Interpretation to Polymer. Hanser, Grottingen. (1997).
- [23] S. Havriliak and S.Negami
A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. Polymer. Vol 8. 14, pp. 161-210. (1967).
- [24] R. M. Fuoss and J. G. Kirkwood
Electrical Properties of Solids. VIII Dipoles Moments in Polyvinyl chloride-biphenyl Systems. Journal of the American Chemical Society. Vol. 63, pp. 385-394. (1941).
- [25] A. K. Jonscher
Dielectric Relaxation in Solid. J. Phys. D: Appl. Phys, Vol. 32, pp. 57-70. (1999).
- [26] B. V. Hamon
An Approximation Method of Deducing Dielectric Loss Factor Direct Current Measurements. Proc. IEEE. Vol. 99, N° IV, pp. 151-155. (1952).

[27] R. Loussier

Contribution à l'Etude de l'Evolution en Fonction de la Pression, des Caractéristiques Electriques des Polymères sous Champ Continu-Cas du Polyamide 6. Thèse de doctorat. Toulouse. France. (1974).

[28] K. Deutsch, E. A. W. Hoff and W. Reddish in ref [2]

Journal Polymer Science. Vol. 13, pp. 565. (1954).

CHAPITRE II

Structures du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphthalate

I. Introduction

Les polymères sont des matériaux à molécules géantes résultant de l'assemblage de molécules élémentaires appelées monomères. Les chaînes obtenues par la répétition de ces monomères vont avoir des tailles et des masses molaires très importantes, typiquement supérieures à 10000 g/mol. Les polymères sont dans l'ensemble peu denses, compte tenu de leur origine organique et par la présence d'éléments constitutifs légers (carbone, oxygène, hydrogène, azote).

Il existe plusieurs catégories de polymères: les polymères amorphes et les polymères semi cristallins. La connaissance de la nature de la morphologie d'un polymère a une influence considérable sur ses propriétés électriques. Pour cela, dans cette partie nous avons estimé important de faire une représentation de nos deux polymères de l'étude sur le plan morphologique.

II. Les polymères de l'étude

II. 1 Le polyéthylène téréphtalate (PET)

II. 1. 1 Structure moléculaire

Le poly (oxy-ethanediyl-1,2 oxycarbonylphenylèncarbonyl) est un polyester aromatique obtenu par polycondensation de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique (figure II.1). Il est couramment appelé polyéthylène téréphtalate (PET) [1].

Cette réaction ne se réalise pas directement, mais en passant par l'intermédiaire du téréphtalate diméthylique: $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{CH}_3$.

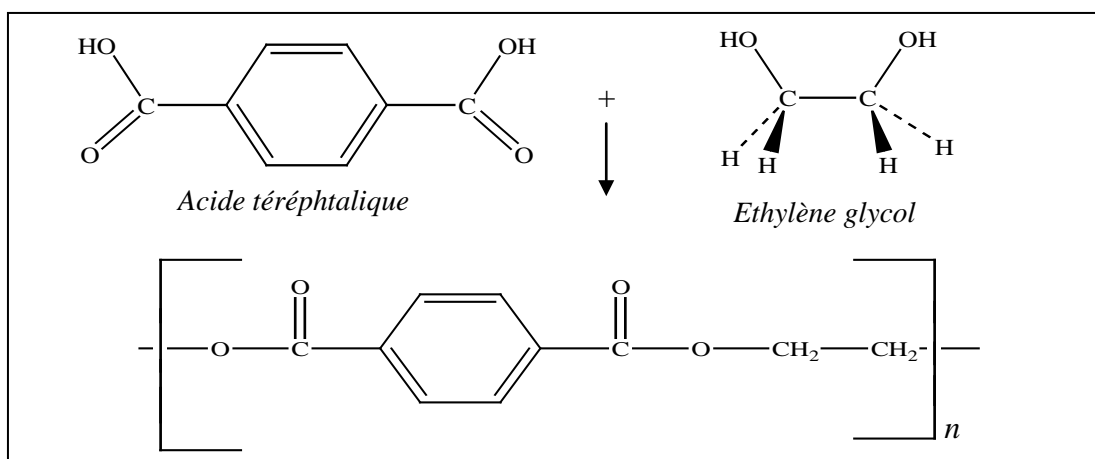


Figure II.1: Synthèse chimique du PET

Structure du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphthalate

Cependant, le motif constitutif, donné sur la figure II.2, est formé d'un phényle, associé de chaque côté à un radical carboxyle, dont l'un est relié à un radical éthyle.

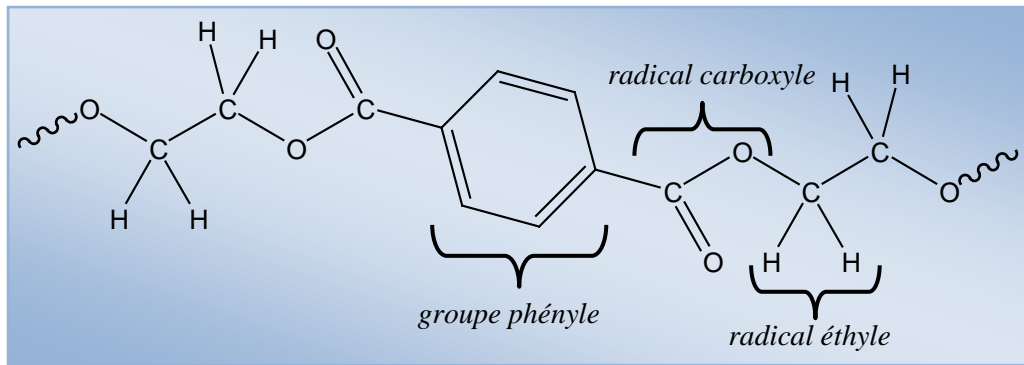


Figure II.2: Formule développée de l'unité monomère du PET

La conformation est plane, c'est-à-dire que le noyau benzénique se trouve dans le plan du zigzag planaire (Figure II.3).

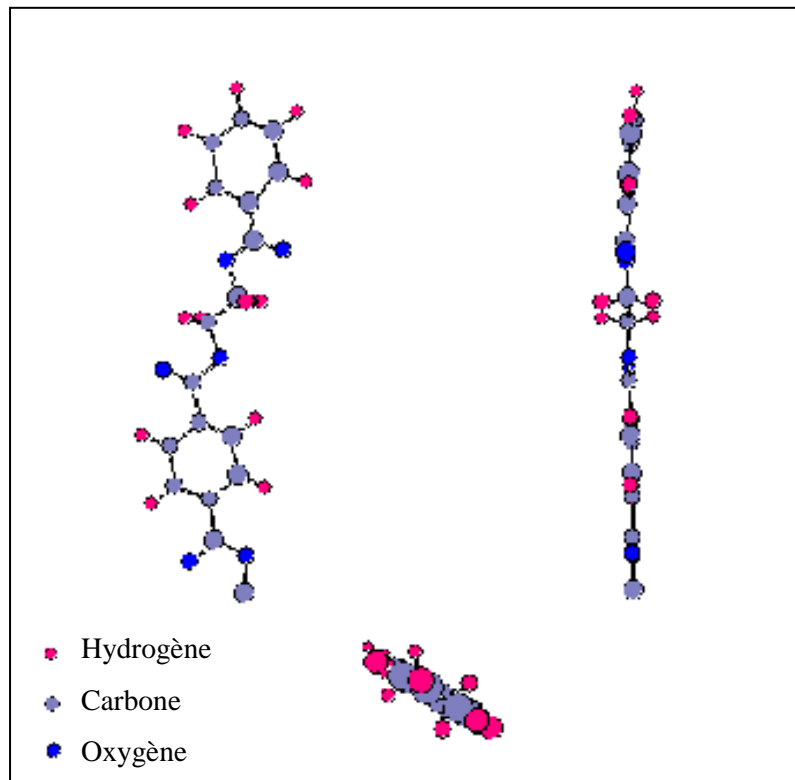


Figure II.3: Conformation moléculaire de l'unité monomère du PET

Structure du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphthalate

Il existe deux isoméries de conformation au groupement éthyle: la conformation trans qui donne le zigzag planaire et la conformation gauche (Figure II.4). La conformation trans est la seule qui peut donner lieu à une cristallisation du PET.

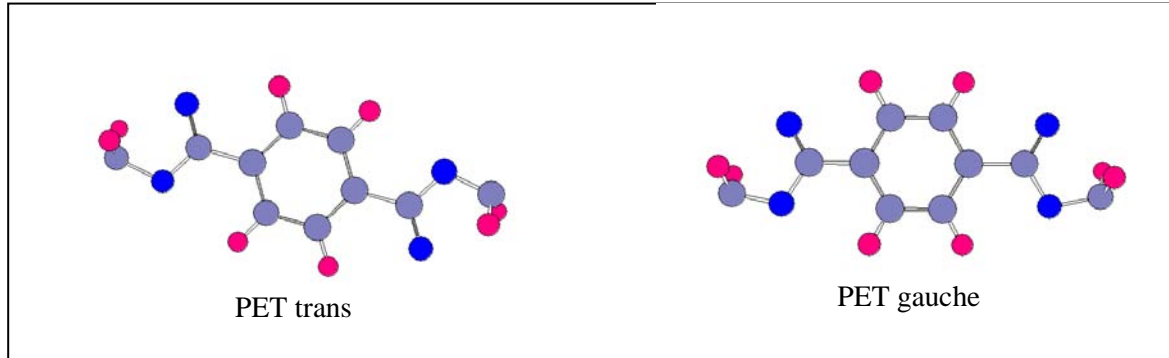


Figure II.4: Conformation moléculaire du groupement éthyle dans le PET

II. 1. 2 Structure cristalline

La structure cristalline d'un polymère comme le polyéthylène téréphtalate peut se décomposer en trois échelles d'organisation.

La première a trait à la maille élémentaire, cette dernière est triclinique et contient un seul motif constitutif. La distance de répétition de la molécule est de 10,75 Å (Figure I.5). Le tableau II.1 montre les paramètres de la maille de PET.

Tableau II.1: Paramètres de la maille de PET

Paramètre (Å)	$a = 4,56$	$b = 5,94$	$c = 10,75$
Angle (°)	$\alpha' = 98,60$	$\beta' = 118$	$\gamma' = 112$

La figure II.5, donnant la maille cristalline du PET, montre que l'axe **c** de la maille élémentaire est dans la même direction que les chaînes du polymère. L'axe **a** est le long de la ligne d'interaction des électrons π des noyaux aromatiques. L'axe **b** est dans la ligne d'interaction dipôle-dipôle des groupes carboxyles des mêmes chaînes.

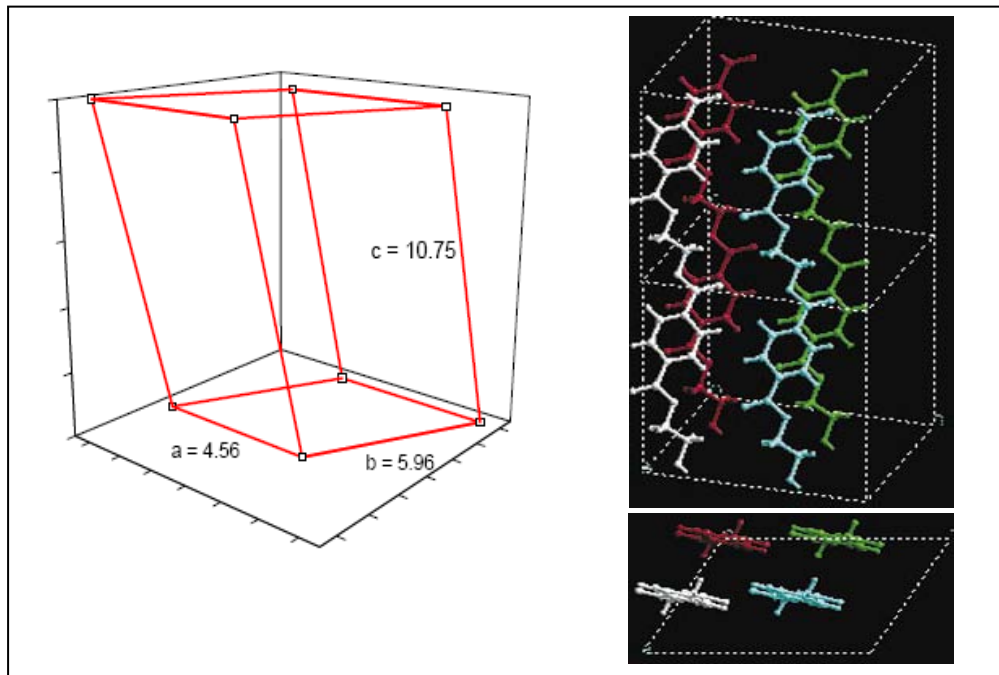


Figure II.5: Schéma de la maille cristalline de PET [2, 3]

La seconde est associée à l'organisation des chaînes en lamelles cristallines (ou cristallites). Ces cristallites ont une dimension de l'ordre de cent d'Angström (10nm), ce qui est inférieure à la longueur d'une macromolécule (100nm à 10 μ m). Cette observation conduit à ce qu'une même chaîne macromoléculaire appartient à plusieurs domaines cristallins et amorphes et que la chaîne macromoléculaire peut être repliée sur elle-même dans une même cristallite. Généralement les polymères partiellement cristallins présentent une alternance de plaquettes de phase amorphe et de phase cristalline appelée structure lamellaire, comme le montre la figure II.6.

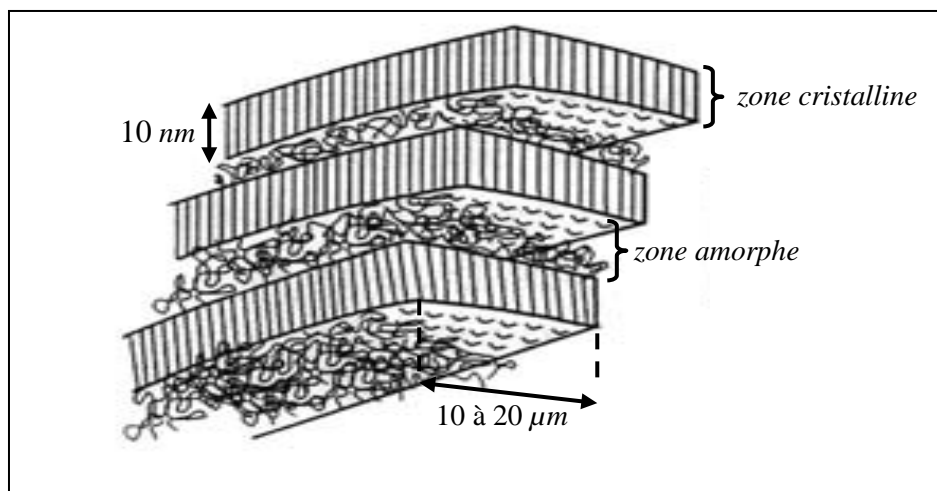


Figure II.6: Structure lamellaire d'un polymère partiellement cristallin [3]

Structure du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphthalate

Quant à la troisième échelle d'organisation, elle se réfère à l'arrangement des lamelles en une structure appelée sphérolite (Figure II.7).

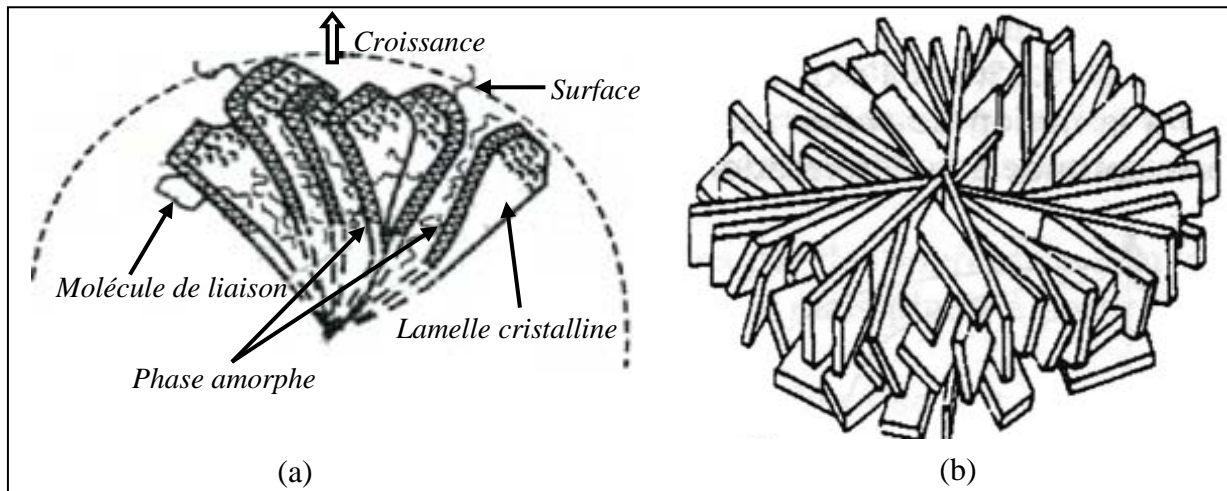


Figure II.7: Représentation d'un sphérolite: (a) Morphologie d'un sphérolite au cours de la croissance, (b) Vue d'un sphérolite dans son ensemble [3, 4]

Les sphérolites peuvent atteindre des tailles d'environ 1mm. Ils sont constitués par un arrangement hélicoïdal des lamelles à partir d'un centre de nucléation. Bien que les sphérolites soient une superstructure cristalline, elles ne sont pas elles mêmes totalement cristallines. Il y a toujours une phase amorphe présente, notamment entre les lamelles constituant les sphérolites. La différence d'indices entre les directions radiales et tangentielles produit une biréfringence qui permet d'observer les sphérolites en microscopie optique entre polariseurs croisés. Les sphérolites ont alors l'aspect d'une croix de malte sombre sur fond clair (Figure II.8).

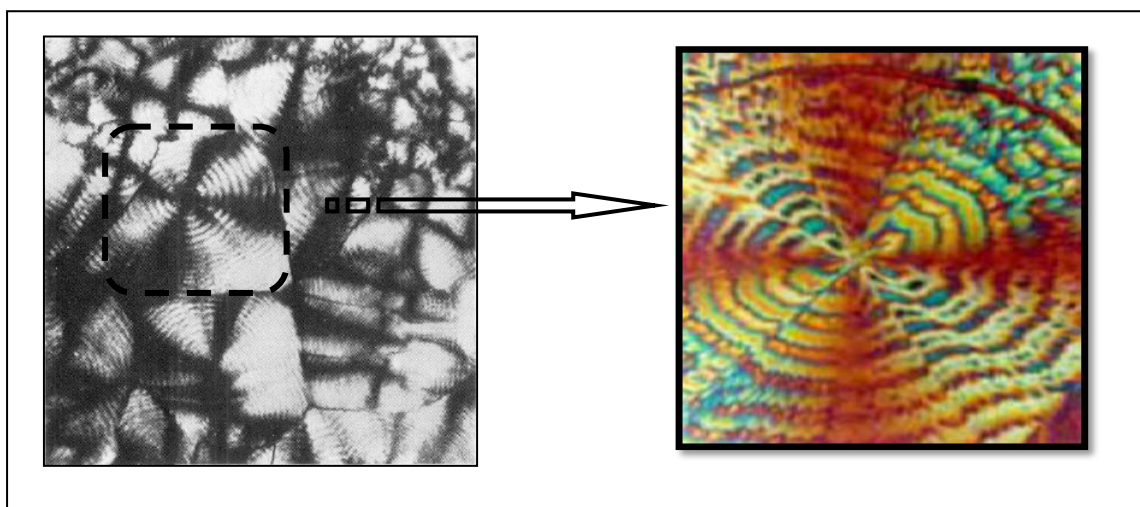


Figure II.8: Vue d'un sphérolite sous microscope optique [5]

II. 1. 3 Structure amorphe

A l'état amorphe les molécules de polyéthylène téréphtalate prennent une configuration cis-trans qui conduit généralement à une conformation non linéaire. Mentionnons, de plus, que le caractère amorphe des polymères, en général, et du polyéthylène téréphtalate, en particulier, donne lieu à une transition du second ordre, appelée transition vitreuse.

Au-dessous de la température de transition vitreuse, le polymère est fragile ou vitreux, par contre au-dessus, il a un comportement dit viscoélastique.

II. 2 Le polyéthylène naphthalate (PEN)

II. 2. 1 Structure moléculaire

Le poly (éthylène naphthalène-2,6-dicarboxylate), encore appelé poly (oxyéthylèneoxycarbonyl) selon la nomenclature UPAC, est un polymère thermoplastique linéaire, dont la synthèse remonte à une date assez ancienne. En 1976 Mencik étudiait déjà la cristallinité de ce polymère [6], synthétisé par polycondensation de l'acide naphthoïque et de l'éthylène glycol dès 1963 par Vesely et Zamorsky [7]. Plusieurs chercheurs [8] réalisèrent cette synthèse par transesterification du diméthyle ester de l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique avec l'éthylène glycol selon le schéma reporté sur la figure II.9 [9]. Il s'agit du procédé utilisé dans la fabrication de films.

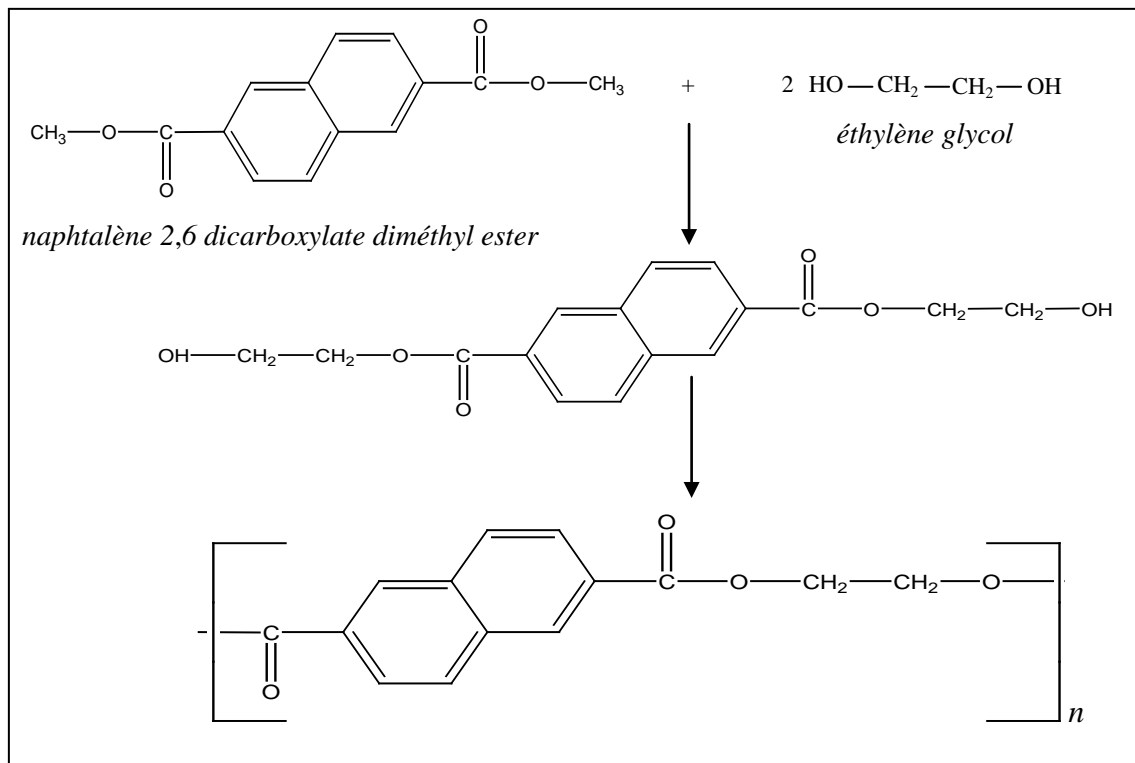


Figure II.9: Synthèse chimique du PEN

Structure du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphthalate

Le motif constitutif est formé d'un groupe naphthalène, contrairement au PET, comme le montre la figure II.10.

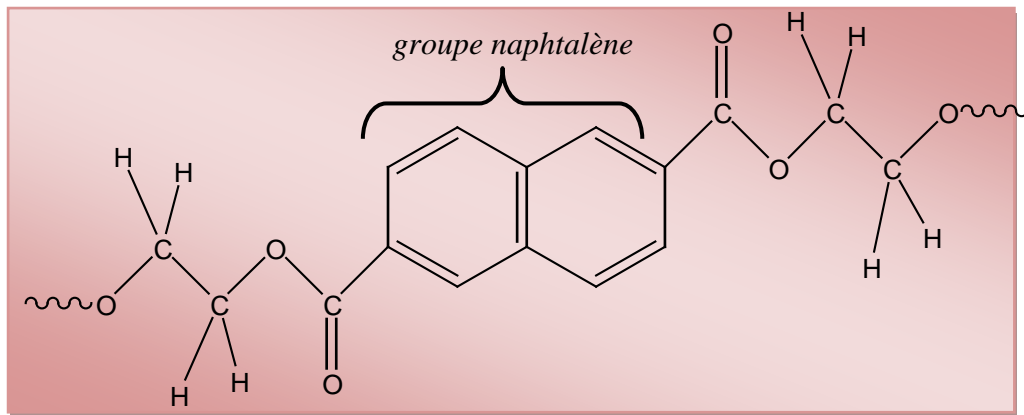


Figure II.10: Configuration moléculaire de l'unité chimique du PEN

Dans cette dernière, les liaisons carbone-oxygène des groupements carbonyles de type π , ne sont séparées du naphthalène que par une liaison simple, la conjugaison du système aromatique peut également s'étendre sur les groupements carbonyles. Cette délocalisation des électrons s'accompagne d'une modification des distances de valence de certaines liaisons, à savoir:

- une prolongation de la liaison $C = O$ (1,3 Å par rapport à 1,24 Å),
- un raccourcissement de $C-O$ (1,35 Å par rapport à 1,43 Å),
- une distance entre carbones carboxylique et aromatique plus courte (1,47 Å) que la distance $C-C$ d'une liaison simple (1,54 Å).

Zachmann [8], dans son étude où il met le PEN en parallèle avec le PET, met en particulier en exergue que l'augmentation des espaces aliphatiques souples dans le PET flexibilise les chaînes et diminue les températures caractéristiques de ce matériau. Tandis que le noyau naphthalénique, plus rigide et représentant une plus grande partie du motif élémentaire que le noyau benzénique, joue un rôle contraire dans le PEN.

Comme tous les polymères, les macromolécules de polyéthylène naphthalate peuvent contenir jusqu'à plus de 10.000 unités répétitives. Elles ont une structure régulière comme l'illustre la figure II.11. Cette dernière montre l'arrangement spatial "planaire zigzag", le plus stable, c'est à dire correspondant à une énergie libre minimale.

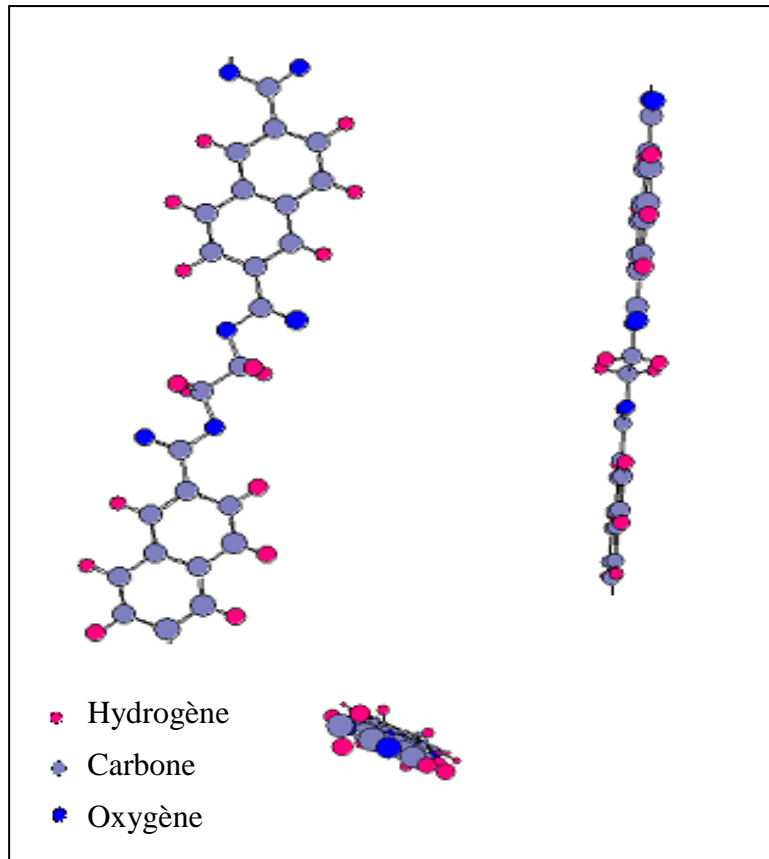


Figure II.11: Conformation moléculaire de l'unité monomère du PEN

Il existe trois isoméries de conformation du naphtalène: La conformation trans qui donne le zig-zag planaire, et la conformation gauche ou (cis) (Figure II. 12). Les nominations α et β , sont relatives à la conformation des chaînes et à la position des naphthalènes dans les mailles cristallines du PEN. De plus, l'existence de deux conformations trans du cycle naphthalène dans le PEN, est due à l'absence d'un axe de rotation autour de la liaison $C_{\text{aliphatique}}-C_{\text{aromatique}}$. Notons qu'un tel axe est présent dans le PET.

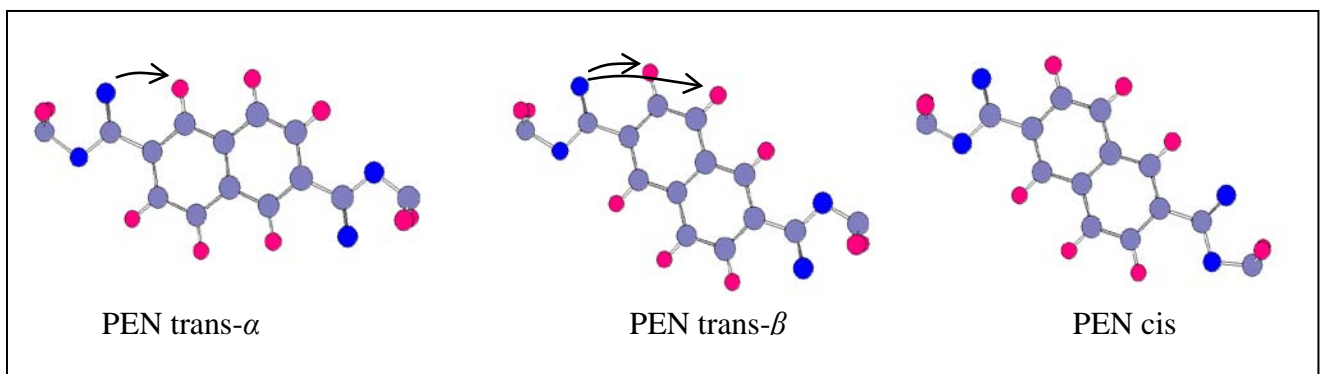


Figure II.12: Conformation moléculaire du cycle naphthalène dans le PEN

Les deux conformations trans du PEN peuvent être distinguées à partir du nombre d'atomes d'hydrogène aromatique avoisinant le système carbonyle-oxygène. En effet, comme le montre la figure II.12, dans le cas de la conformation α un seul atome d'hydrogène aromatique est opposé au groupement, tandis que deux hydrogènes sont présents dans le cas de la conformation β . La cristallisation de telles molécules ne peut être complète, en raison d'un encombrement stérique évident, de sorte que le polyéthylène naphthalate est un matériau semi-cristallin.

II. 2. 2 Structure cristalline

Les macromolécules du polyéthylène naphthalène cristallisent dans deux types de réseaux [10]. Le mode basse température ou réseau (α) cristallise à la température de 160°C à partir du fondu tandis que le réseau (β) cristallise à la température de 245°C à partir du fondu. Le fondu est quant à lui obtenu à une température supérieure à 280°C.

La maille du réseau basse température, indiquée sur la figure II.13(a), dite maille (α), telle qu'elle a été déterminée par Mencik [9, 11], est une maille triclinique ($a = 0,651\text{nm}$; $b = 0,575\text{nm}$ et $c = 1,32\text{nm}$; $\alpha' = 81,33^\circ$; $\beta' = 144^\circ$ et $\gamma' = 100^\circ$). Sa densité est de $1,407\text{g/cm}^3$ et une chaîne passe dans chaque cellule unité, parallèlement à l'axe c . Cette structure cristalline ressemble à celle du PET.

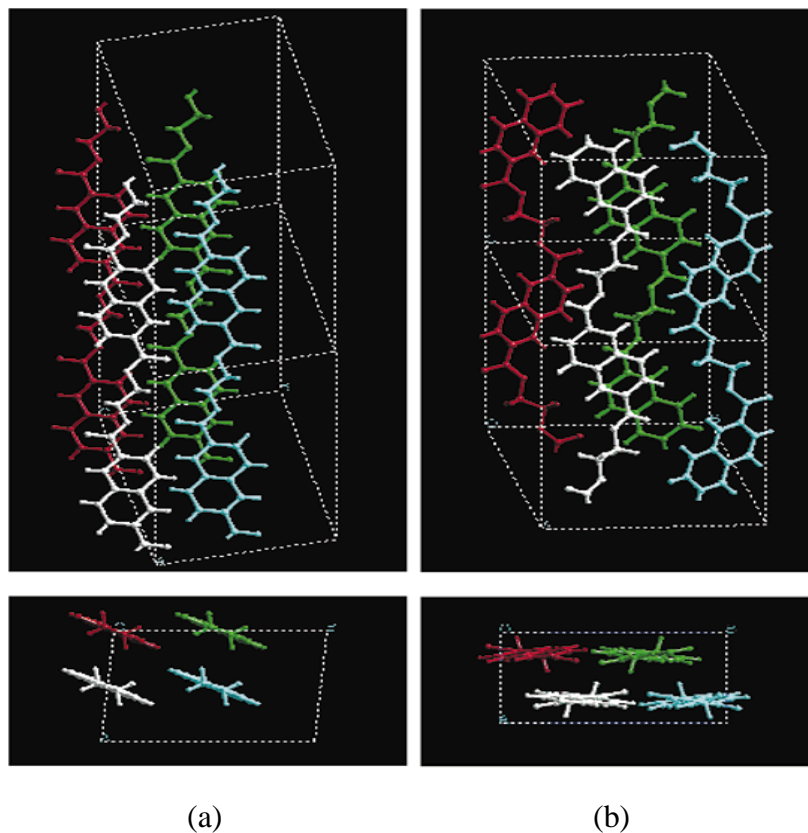


Figure II.13: Schéma de la maille cristalline du PEN: (a) maille α , (b) maille β [2]

La structure haute température, dite structure (β) a été mise en évidence par Zachmann en 1985 [9--12], sa cellule unité est également triclinique ($a = 0,926$ nm; $b = 1,559$ nm; $c = 1,273$ nm; $\alpha' = 121,6^\circ$; $\beta' = 95,57^\circ$ et $\gamma' = 122,52^\circ$) et sa densité est de $1,439$ g/cm³. Dans cette structure, quatre chaînes passent dans chaque cellule unité.

Des études ont proposé un autre réseau pour la forme β , c'est le monoclinique. Lieu et al [6] proposent un modèle basé sur des mesures de diffraction d'électrons avec un réseau monoclinique à quatre chaînes. Par ailleurs, Van der Heuvel et Klop [2] trouvent un réseau monoclinique légèrement différent avec une densité élevée.

La figure I.13(b) montre que, l'axe **c** de la maille élémentaire est dans la même direction que les chaînes du polymère. L'axe **a** est le long de la ligne d'interaction des électrons des noyaux aromatiques. L'axe **b** est dans la ligne d'interaction dipôle-dipôle des groupes carbonyles des mêmes chaînes. Comme pour le PET, la forme cristalline la plus fréquente est la lamelle qui est formée de chaînes repliées en "accordéon". L'association de plusieurs lamelles cristallines forme les sphérolites.

II. 2. 3 Structure amorphe

Dans la phase amorphe ou à l'état liquide les molécules de polyéthylène naphthalate prennent une conformation cis. D'autres conformations peuvent également exister dans un état partiellement ordonné. Elles sont soit cis-trans-cis ou cis-trans-trans, ce qui conduit à une conformation non planaire.

III. Les défauts

Les défauts, jouent un rôle primordial dans les propriétés électriques des polymères. On distingue essentiellement deux types de défauts [13]. Le premier regroupe les défauts conformationnels, ou encore d'ordre physique, notamment:

- les petites branches le long des chaînes qui provoquent des modifications conformationnelles locales dans la phase cristalline
- les repliements des chaînes sur les faces des lamelles.
- ainsi que les défauts pouvant exister au niveau de la limite de séparation de la phase amorphe et cristalline.

Le second type se réfère aux défauts d'ordre configurationnel (chimique), c'est-à-dire:

- aux branches accrochées aléatoirement le long des chaînes,
- aux groupes polaires issus d'une oxydation volontaires ou accidentelle,
- aux liaisons doubles
- aux liens brisés sur une même chaîne.

- aux additives (antioxydants, les stabilisateurs, etc.), impuretés, les catalyseurs résiduels ainsi que les molécules adsorbées.

Les propriétés physiques des polymères sont fortement influencées par la présence de tous ces défauts. Par exemple, les défauts configurationnels ont pour effet de détruire localement la stéréorégularité des molécules de polymères. En d'autres termes, de rompre la symétrie de la chaîne principale, et de ce fait créer des dipôles électriques localisés, qui jouent un rôle essentiel dans la relaxation diélectrique des matériaux [14].

IV. Conclusion

Les polymères synthétiques trouvent un champ d'application très large dans les domaines de l'électronique et du génie électrique, où la connaissance de la morphologie du matériau est une condition nécessaire. Ce chapitre a montré que le polyéthylène téréphtalate et le polyéthylène naphthalate, sont des polymères qui comportent des zones cristallines donc organisées et des zones amorphes de désordre. Une telle structure dite semi cristalline du PET et du PEN ainsi que leur composition macromoléculaire en font des matériaux forts complexes en regard de l'interprétation de leurs propriétés physiques en général et électriques en particulier. Les relations sont quantitativement mal connues ou n'ont pas pu être développées avec précision.

V. Références

[1] P. Dubois

Plastiques Modernes. Tome 1. Massont et C^{le} édition. (1968)

[2] C. J. M. Van den Heuvel and E. A. Klop

Relations between Spinning, Molecular Structure and End-Use Properties of Polyethylene naphthalate Tyre Yarns. *Polymer*, Vol. 41, pp. 4249-4266. (2000).

[3] C. Dutriez

Corrélations entre les Propriétés Diélectriques et Mécaniques des Polymères. Influence de la Température. Thèse de doctorat. Ecole Centrale de Lyon et Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon. (2004).

[4] P. Combette et I. Emlout

Physique des Polymères : Structure, fabrication, emploi. Chapitre IV: Structure des Polymères Semi-Cristallins.

[5] P. Avenas

Rôle de la Cristallinité dans la Mise en Forme des Polymères. *Journal de Physique*. Colloque C2, Supplément au n°6. Tome 39. Page C2-37. (1978).

[6] J. Liu, G. Sidoti, J. A. Hommema, P. Hgeil, J. C. Kim and M. Cakmak

Crystal Structures and Morphology of Thin Film, Melt Crystallized, and Polymerized Poly(ethylene naphthalate). *Journal of Macromolecular Science-Physics*. Vol. B38, N°4, pp. 567-586. (1998).

[7] M. Vesely and Z. Zamorsky

Mixed and Polycondensates Based on Terephthalique acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and Ethylene Glycol. *Plaste und Kautschuk*, Vol. 10, pp. 146-149. (1963).

[8] S. Buchner, D. Wiswe and H. G. Zachmann

Kinetics of Crystallization and melting behavior of Poly (ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). *Polymer*, Vol. 30, pp. 480-488. (1989).

[9] E. Krause

Comportement Electrique et Physico Chimique des Films de Poly (éthylène-2,6-naphthalène dicarboxylate) Soumis à des Contraintes Electriques et Thermiques, Thèse PhD, N°. 2288, Université Paul. Sabatier, Toulouse. (1996).

[10] H. G. Zachmann, D. Wiswe, R. Gehrke and C. Riekel

Characterization of Polymers with Specific Properties by means of Synchrotron Radiation *Makromol. Chem. Suppl.* Vol. 12, pp.175-188. (1985).

[11] J. Guastavino, E. Krause and C. Mayoux

Influence of Aging on Electrical Properties of Polyethylene Naphthalate-2,6 Dicarboxylate Films. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. Vol. 6, N°6, pp. 792-797. (1999).

[12] S. Wang, D. Shen and R. Qian

Infrared Spectroscopic Studies of Melting Behavior of Poly(ethylene 2,6- dicarboxylate). Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, pp. 1385-1389. (1996).

[13] T. Mizutani

Behavior of Charge Carriers in Organic Insulating Materials. Annual Report on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. (2006).

[14] S. Pelissou

Propriétés Diélectriques du Polyéthylène à Température Elevée. Thèse Ph. D. Ecole Polytechnique. Montréal. Canada. (1986).

CHAPITRE III

Matériaux et techniques expérimentales

I. Introduction

Dans le cas des polymères, l'interprétation des résultats expérimentaux, relatifs à la conduction électrique, soulèvent souvent certaines difficultés, comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre. Ceci provient principalement du fait que les résultats dépendent fortement du polymère étudié, de sa provenance et des conditions expérimentales. Afin de permettre une exploitation plus éclairée, nous faisons appel à d'autres techniques expérimentales de caractérisation et estimons important de rappeler le principe de chacune d'elles ainsi que le protocole d'analyse pris en compte.

II. Matériaux

Le PET possède, comme le montre le tableau III.1, d'excellentes propriétés mécaniques aux températures moyennes, et de bonnes propriétés électriques [1]. Bien que ses performances, en ce qui concerne les pertes, restent moyennes, il a une bonne rigidité diélectrique et une résistivité électrique élevée même en atmosphère humide. De ce fait, le PET est considéré comme étant un matériau de choix pour l'usage des différentes applications en électrotechnique. En effet, il est employé pour l'isolation des machines, des câbles et des fils électriques notamment en basse tension. De plus, la possibilité d'obtenir des films de PET très minces, dont l'épaisseur peut atteindre $1\ \mu\text{m}$, permet d'utiliser ce matériau pour la fabrication des condensateurs [2].

La figure III.1 montre quelques condensateurs à films plastiques.

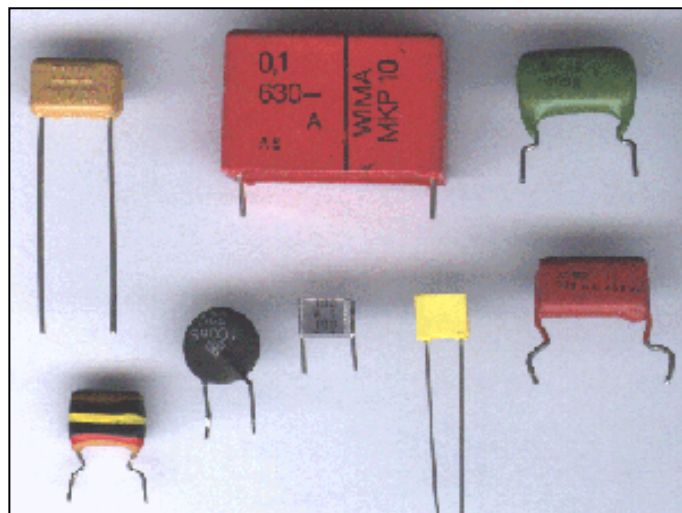


Figure III.1: Condensateurs à films plastiques

Le polyéthylène téréphtalate trouve de nombreuses applications dans les autres secteurs de l'industrie: Emballage, fabrication de bouteilles pour les boissons gazeuses, de films pour la photographie, de transparents pour les rétroprojecteurs etc. [3].

Tableau III.1: Caractéristiques physiques du PET

Caractéristiques physiques	Valeurs	Conditions d'essais
Masse volumique (g / cm ³)	1,395	
Taux de cristallinité (%)	40	
Module de Young (Pa)	3,4 10 ⁹	
Température de fusion (°C)	$T_f = 260$	
Température de transition vitreuse (°C)	$T_g = 73$	
Absorption d'eau en 24 heures	< 0,5 %	
Permittivité relative	$3 \leq \epsilon_r \leq 3,2$	$50 \text{ Hz} \leq f \leq 10^6 \text{ Hz}$
Facteur de pertes diélectriques	$10^{-3} \leq \text{tg } \delta \leq 10^{-1}$	$50 \text{ °C} \leq T \leq 200 \text{ °C}$ à 60 Hz
Résistivité électrique (Ωcm)	$10^{12} \leq \rho \leq 10^{20}$	$60 \text{ °C} \leq T \leq 100 \text{ °C}$
Tension de claquage (kV)	9	pour une épaisseur de 50 μm

Quant au polyéthylène naphthalate (PEN) [4], son utilisation industrielle est très récente alors qu'il a été synthétisé pour la première fois en 1948. Récemment, cet intérêt s'est accentué avec la disponibilité de grandes quantités de monomères de base utilisé dans sa synthèse, et d'autre part avec les possibilités de mise en œuvre et d'élaboration du produit avec la forme souhaitée [5]. Ainsi le PEN est utilisé comme support d'enregistrement magnétique grâce à une excellente stabilité dimensionnelle même sous forme de film très mince. Comme barrière de diffusion, les emballages alimentaires et médicaux ont bénéficié de sa faible perméabilité, à l'oxygène entre autre [6].

Dans le domaine du génie électrique, sous la forme de films bi-étirés minces (<1 μm) et avec des propriétés diélectriques comparables au PET, il occupe une place importante dans certaines applications. Il est utilisé, comme isolant de classe F (opérationnel jusqu'à 155°C) permettant l'enrubannage des conducteurs dans les moteurs électriques. Ses températures caractéristiques, tableau III.2, ont permis, en plus, le développement des condensateurs appelés *Chips* [7]. Ces condensateurs miniaturisés peuvent être montés en surface par la technologie SMT (Surface Monted Technology) [8, 9, 10]. Ceci implique la résistance du matériau à une impulsion

de 10 secondes à 260°C, ce qui était irréalisable avec les autres polyesters. La tendance actuelle dans le domaine de l'électronique vers la miniaturisation des systèmes est donc assurée par l'utilisation de ce type de matériau.

Tableau III.2: Caractéristiques physiques du PEN

Caractéristiques physiques	Valeurs	Conditions d'essais
Masse volumique (g / cm ³)	1,360	
Module de Young (Pa)	5 10 ⁹	
Température de transition vitreuse (°C)	T _g = 128	
Température de fusion (°C)	T _f = 273	
Perméabilité à l'eau en 24 heures (g / m ²)	6,7	
Permittivité relative	2,8 ≤ ε _r ≤ 3	-40 °C ≤ T ≤ 200 °C à 60 Hz
Facteur de dissipation diélectrique (%)	10 ⁻³ ≤ tg δ ≤ 10 ⁻¹	10 ² Hz ≤ f ≤ 5.10 ⁶ Hz à 23°C
Résistivité électrique (Ω.cm)	10 ¹⁸	à 25°C
Tension de claquage (kV)	15	Pour une épaisseur de 50μm

Aussi, le PEN est utilisé comme produit support flexible pour cellule solaire, et encore comme fibre participant aux renforts de pneus [11].

Les échantillons de PET et de PEN que nous avons utilisé, nous ont été fournis respectivement par les firmes, Rhône Poulenc et Dupont de Nemours (Luxembourg). Ils se présentent sous forme de films métallisés de 25μm d'épaisseur, et les électrodes déposées sous vide sont en aluminium ou en or.

III. 1 Caractérisation de la réponse électrique du matériau

L'étude de la conduction électrique, dans les isolants en général et les polymères en particulier, nécessite une attention particulière dans le temps d'établissement du régime permanent. En effet si, dans le cas d'un conducteur, l'application d'un échelon de tension conduit à un courant instantané, dans un isolant le courant présente un régime transitoire de quelques secondes à plusieurs jours avant d'atteindre une valeur stable. Par ailleurs, un isolant réel possède une conductivité extrêmement faible, ce qui nécessite une technique spéciale.

III. 1. 1 Principe

Le principe de la technique consiste à mesurer la variation temporelle des courants de charge et de décharge circulant dans un système métal/polymère/métal lorsque celui ci est soumis à une contrainte électrique. Le banc de mesures représenté en figure III. 2 est constitué essentiellement:

- d'une cellule à l'intérieur de laquelle se trouve l'échantillon

- d'un système de chauffage, de lecture et de régulation de la température
- d'un dispositif de pompage et d'injection de gaz
- de circuits d'alimentation électrique et de mesure du courant

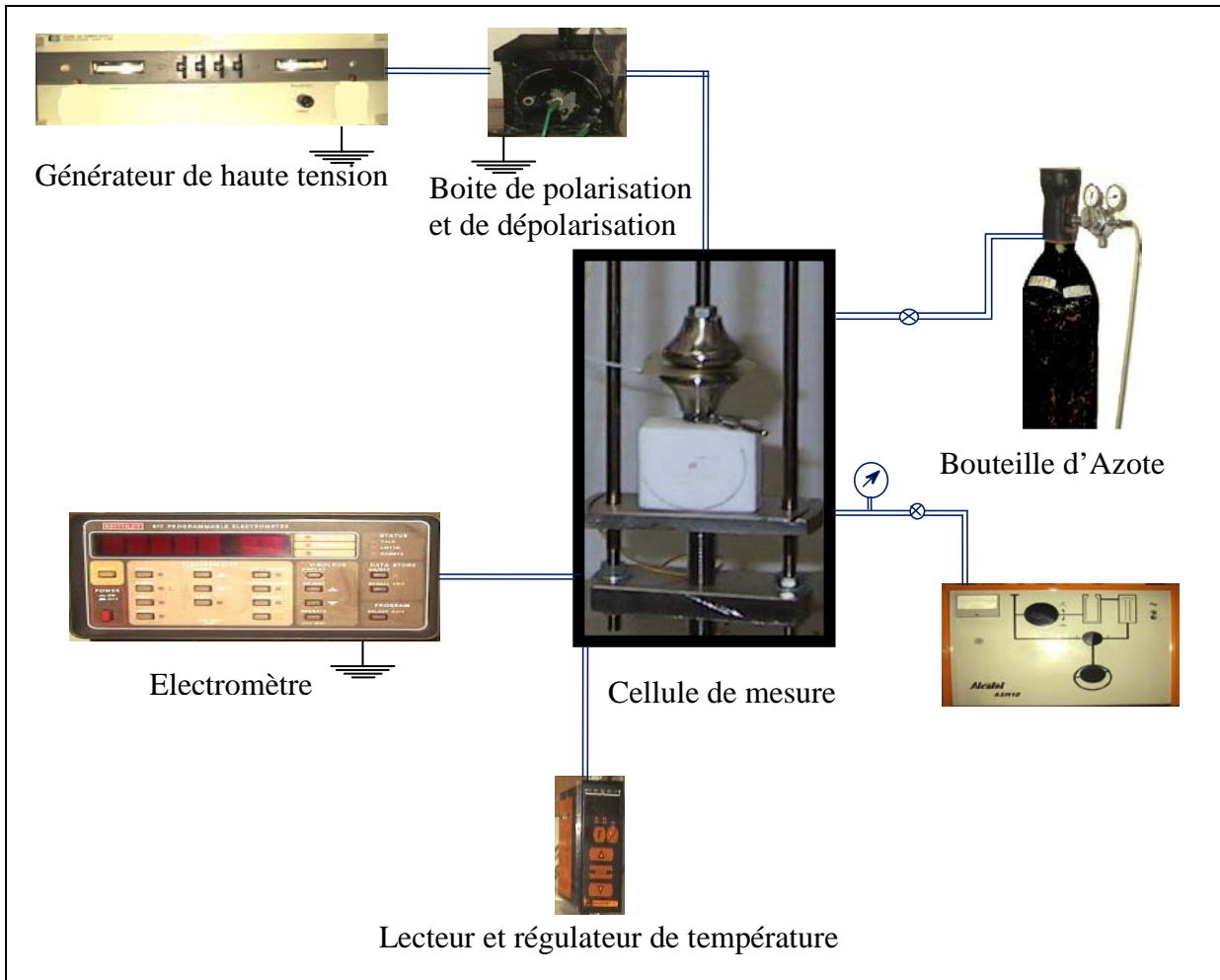


Figure III.2: Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure de courant

III. 2. 1. 1 Cellule de mesure

La cellule, représentée sur la figure III.3 et sur la photographie N°1, permet d'opérer dans un milieu dont on peut faire varier la nature, le taux d'humidité relative, la température de -190°C à 200°C , et la pression de 10^{-6} à 2 bars. Cette cellule, en acier inoxydable, est reliée à la terre, et constitue un blindage électrostatique. Elle comporte trois parties:

- une partie centrale fixe munie de quatre passages étanches et portant le système d'électrodes.
- un couvercle comportant un passage électrique à haut isolement ($10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$) qui permet d'injecter la haute tension.

- un cylindrique amovible, de 49 cm de longueur et de 7,6 cm de diamètre, entoure le système porte échantillon.

Cette enceinte peut être utilisée pour des mesures à basse température. Dans ces conditions, le cylindre est alors placé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide.

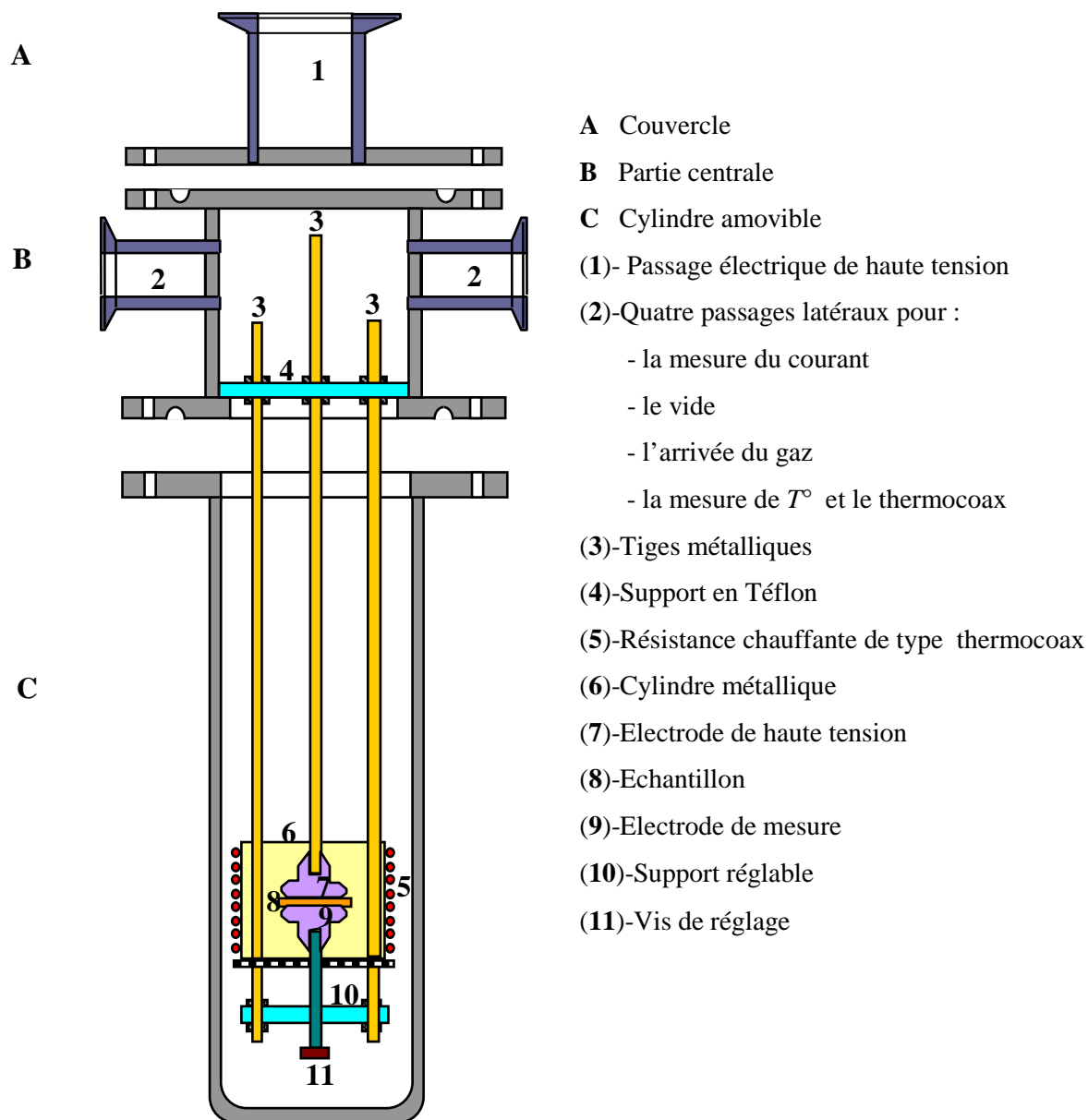
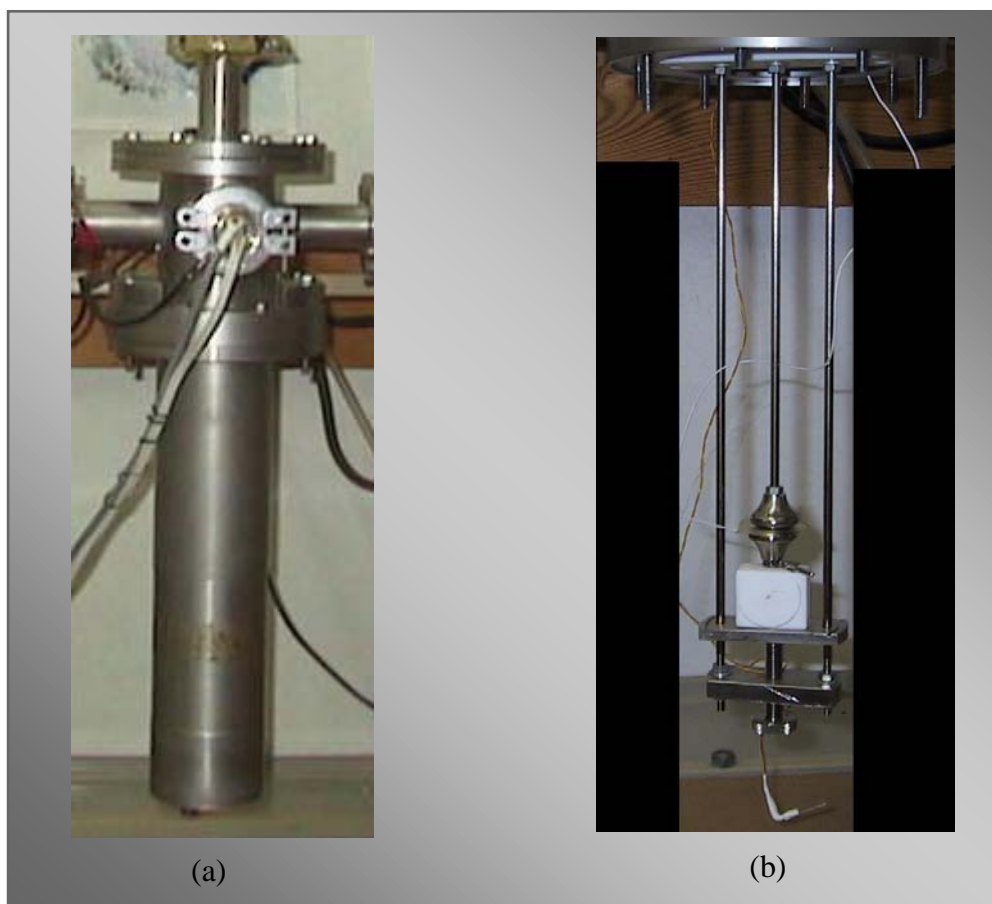


Figure III.3: Schéma en coupe de la cellule de mesure



Photographie N°1: Vue de la Cellule de mesure: (a) de l'extérieure, (b) de l'intérieure

III. 2. 1. 2 Système de lecture et de régulation de température

Afin d'obtenir une température uniforme au voisinage de l'échantillon, une résistance chauffante, blindée de type thermocoax, est enroulée en spirale sur un cylindre en cuivre entourant les électrodes. Elle est alimentée par le secteur à l'aide d'un transformateur variable (220V/0 à 24V) de type Variac. Une sonde, à résistance de platine, placée près de l'échantillon, permet de relever la température du milieu. Un régulateur Minicor 41, relié à cette sonde et à la résistance chauffante, maintient autour de l'échantillon une température constante avec une précision de 0,5°C.

III. 2. 1. 3 Dispositif de pompage et d'injection de gaz

Un premier passage relie l'enceinte à une pompe à vide Alcatel ASM10 et un second, à une bouteille de gaz par l'intermédiaire d'une vanne tout ou rien et d'une vanne micrométrique permettant de régler la pression de gaz dans la cellule avec précision. Cette pression est lue sur

un manomètre de Bourdon et la mesure du vide est effectuée à l'aide d'une jauge Pirani. L'azote a été utilisé comme milieu ambiant en raison de sa neutralité électrique et de sa bonne rigidité diélectrique (32 kV/cm).

III. 2. 1. 4 Circuits d'alimentation électrique et de mesure du courant

Pour maintenir les tensions appliquées constantes durant plusieurs heures, un générateur de tension continue de type (HP 652517 DC, 0-4000V, 0-50 mA) a été utilisé. Cette source de tension est connectée à un circuit de polarisation et de dépolarisation électriques. Le courant qui traverse l'échantillon est mesuré à l'aide d'un électromètre Keithley 617 programmable pouvant détecter des courants de valeurs comprises entre 10^{-16} A et 10^{-3} A. Ce dernier est relié au passage à haute résistance d'isolation par l'intermédiaire d'un câble coaxial muni d'une fiche de type BNC, et par une autre liaison à un micro-ordinateur.

Une carte d'interface de type GPIB (IEEE 488) placée entre le micro ordinateur et l'électromètre permet l'acquisition des données.

III. 2. 2 Protocole expérimental

Le courant dans un isolant varie très rapidement les premières secondes et de plus en plus lentement au fur et à mesure que le temps passe. Pour cette raison, il est nécessaire de représenter le courant et le temps sur des échelles logarithmiques. Un programme a été conçu pour prélever les valeurs du courant toutes les secondes. Il permet aussi d'initialiser et d'effectuer tous les réglages nécessaires de l'électromètre (remise à zéro, choix du calibre, affichage etc.) avant chaque mesure.

Avant chaque expérience, les échantillons métallisés sont court-circuités pendant plusieurs heures pour éliminer les charges résiduelles contenues dans le matériau. Après avoir effectué un vide primaire, on injecte l'azote pour revenir à la pression atmosphérique. On procède ensuite au chauffage de l'enceinte jusqu'à la température de consigne. Lorsque celle ci est atteinte et l'équilibre thermique établi, on branche la source de tension et on procède à la mesure du courant. 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 I_{charge} . La mise en court-circuit de l'échantillon, après polarisation, permet d'enregistrer le courant de décharge ou de résorption $I_{\text{décharge}}$, de signe opposé au courant de charge. Lorsque l'échantillon est totalement déchargé, l'opération est renouvelée à la même température et à une tension plus élevée. Ces séries de mesures sont répétées à d'autres températures.

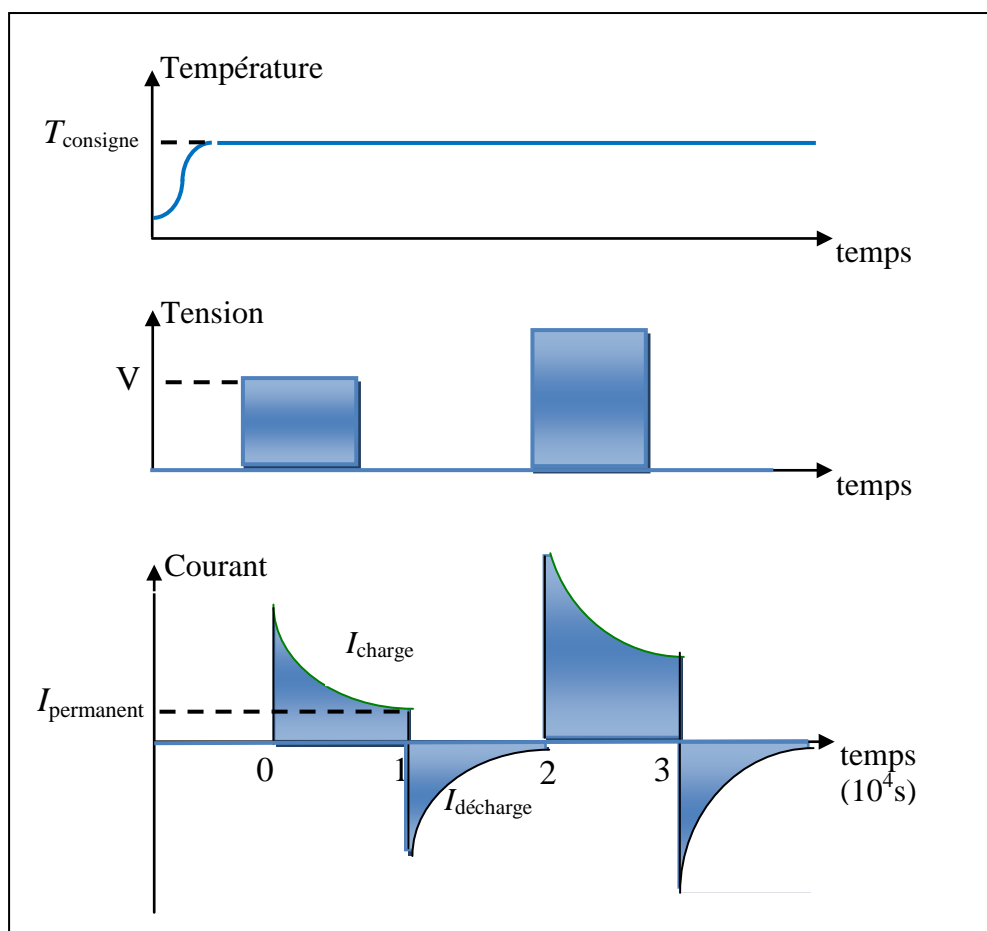


Figure III.4: Protocole de mesure de courant

IV. Techniques expérimentales

Depuis plusieurs années, des efforts considérables ont été effectués pour mettre au point des techniques de caractérisation des polymères et de leurs propriétés. Ces dernières sont la réponse, à l'échelle macroscopique, des mouvements intervenant à l'échelle moléculaire, impliquant toute ou une partie de la molécule.

IV. 1 Analyse enthalpique différentielle

Elle permet de déterminer et de quantifier les processus endothermiques, exothermiques ou athermiques accompagnant une transition physique au sein d'un polymère.

IV. 1. 1 Principe

Le principe de la technique consiste à mesurer la variation de flux de chaleur lorsque le matériau est soumis à une variation de température avec le temps. Lors de cette analyse, le

thermogramme enregistré correspond à la variation de dH/dt , c'est-à-dire à celle de la chaleur spécifique à pression constante C_p , avec la température.

La figure III.5 représente le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle intégrale permet d'assurer une montée linéaire de la température de la 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 (pression $P = 1\text{atm}$), la compensation de la puissance calorifique dH/dt est mesurée en fonction de la température.

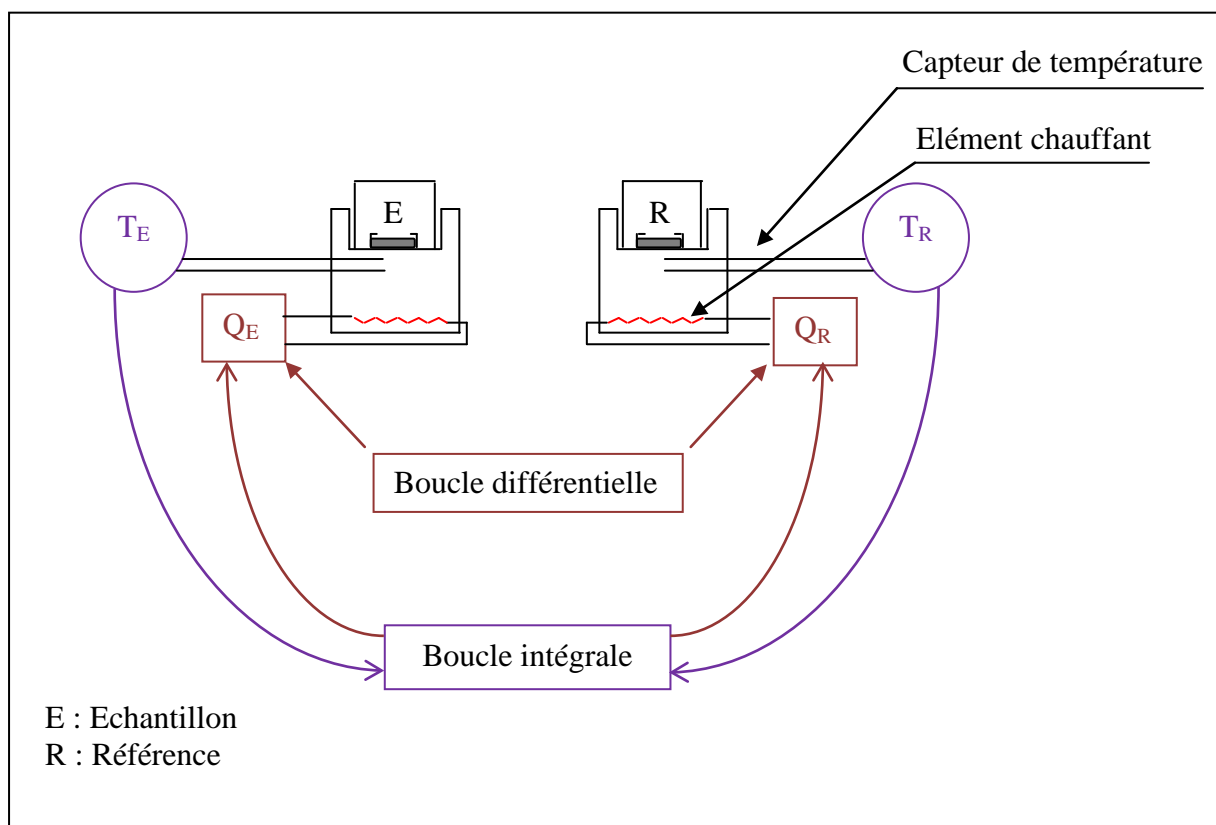


Figure III.5: Principe de l'analyse enthalpique différentielle

IV. 1. 2 Protocole expérimental

L'appareil utilisé est un analyseur "TA Instrument DSC Q10". 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 (Azote).

Au départ, la cellule est calibrée avec de l'indium pur. Avant de les placer dans la cellule, les échantillons, avec une masse de 10mg, sont sertis dans des capsules en aluminium.

IV. 2 Caractérisation de la structure et de l'orientation moléculaire

Dans l'étude de la conduction électrique d'un matériau isolant une analyse de la configuration moléculaire et de la morphologie peut s'avérer un instrument intéressant pour apprécier la structure du matériau et quantifier sa réponse aux contraintes externes qui peuvent lui être appliquées.

Pour déterminer la composition chimique et les interactions intermoléculaires une technique expérimentale, bien adaptée aux polymères, s'impose c'est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La microscopie électronique à balayage (MEB), fournit quant à elle des données morphologiques intéressantes à la compréhension du comportement électrique du polymère.

IV. 2. 1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les atomes formants les molécules sont reliés entre eux par des liaisons chimiques. Celles-ci peuvent être étirées, fléchies, subir une torsion axiale ou encore vibrer latéralement. Tous ces déplacements et déformations satisfont, en l'absence de forces extérieures, l'approximation de l'oscillateur harmonique. La molécule est donc constituée par un ensemble d'oscillateurs harmoniques qui sont mis en résonance par une perturbation de leur état d'équilibre.

IV. 2. 1. 1 Principe

Le matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde excitatrice appartient au domaine de l'infrarouge, $2,5 \times 10^{-6} \text{ m} < \lambda < 15 \times 10^{-6} \text{ m}$, il s'agit de la longueur d'onde du sélénium.

En spectroscopie infrarouge, une radiation qui a la même fréquence qu'un mode de vibration sera absorbée, la molécule passe d'un niveau d'énergie stable à un autre. Les règles de sélection de la spectroscopie font qu'il doit y avoir un changement dans le moment dipolaire de la molécule pour que la vibration soit active en infrarouge. Si la molécule possède un centre de symétrie, seules les vibrations asymétriques par rapport à ce centre sont actives. L'analyse spectrale du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondant à une vibration ou à une combinaison de vibrations pour une longueur d'onde donnée. Chaque type de groupement vibre dans des domaines de longueur d'onde (ou de nombre d'onde) bien défini, selon le mode de vibration.

Pour désigner les vibrations localisées on utilise les symboles suivants:

- ν étirement d'élongation,
- δ cisaillement,

- γ_r balancement,
- γ_ω rotation,
- τ torsion.

Une autre classification désigne la vibration symétrique et antisymétrique par l'indice **s** et **as** successivement. La figure III.6 représente certains modes de vibration ainsi que les déplacements atomiques associés.

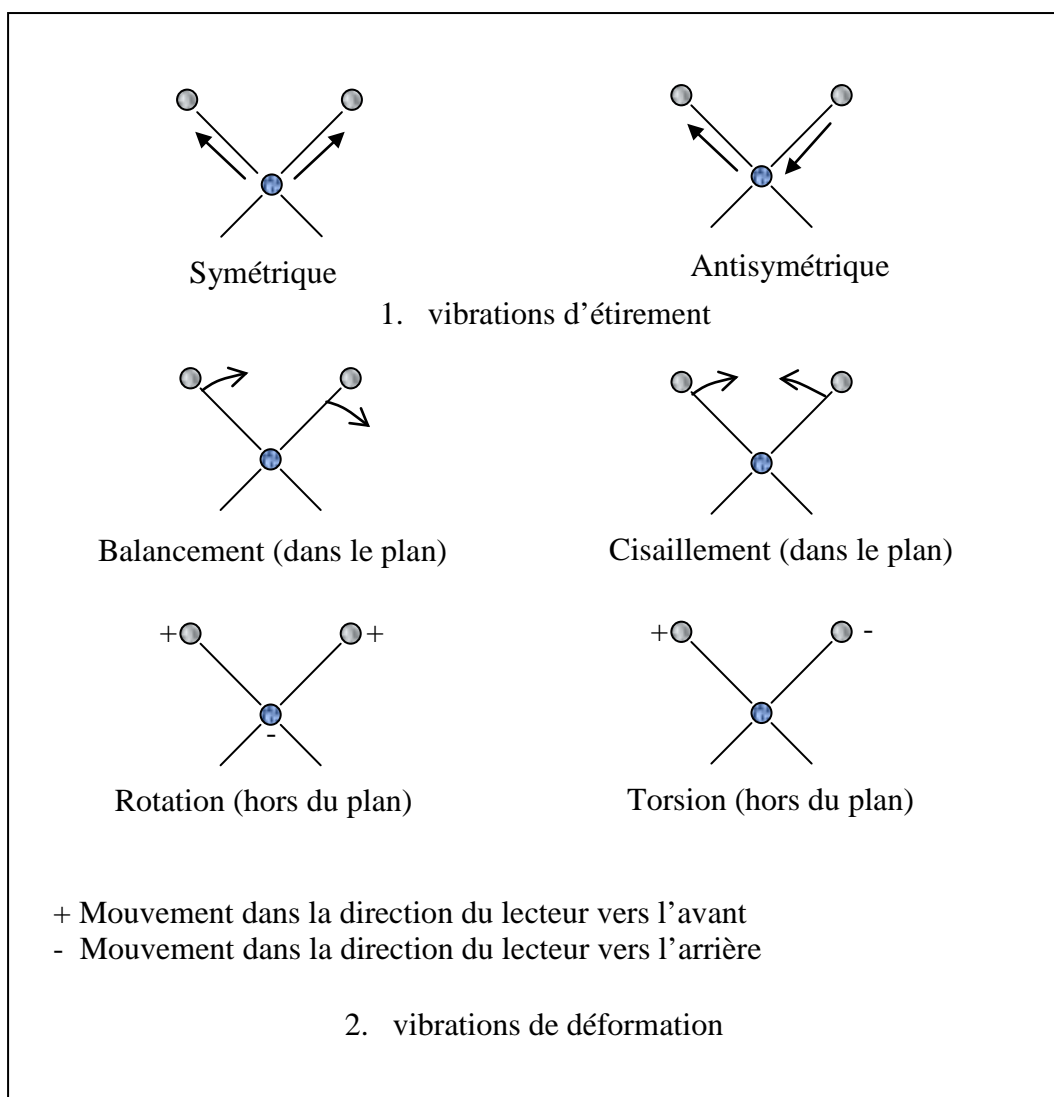


Figure III.6: Principaux modes de vibration

IV. 2. 1. 2 Protocole expérimental

Le spectre IR global de l'échantillon est enregistré sur un spectromètre de type PERKIN-ELMER (SPECTRUM ONE), dans la région spectrale située entre 500 et 4000 cm^{-1} (le sous

domaine le plus utilisé en analyse des polymères), avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le temps nécessaire pour l'enregistrement est de l'ordre de 8 minutes (32scan).

IV. 2. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthode permet d'observer la morphologie des matériaux en raison de la valeur importante de son grossissement (≈ 100.000). Les informations obtenues par cette technique peuvent provenir de divers rayonnements produits par l'interaction électron-matière. La topographie de la surface des échantillons observés ainsi que les contrastes des images obtenues sont dus aux électrons diffusés appelés électrons secondaires.

Il est à noter que les caractérisations des matériaux de l'étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par microscopie électronique à balayage ont été réalisées respectivement, au Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Moléculaire Inorganique de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B et au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

IV. Références

- [1] S. Yasafuku and M. Tokodi
Behavior of Moisture in Poly(ethylene terephthalate) and Poly (ethylene naphthalate) Films, IEEE trans. Dielec. Elec. Insul., Pending. (1996).
- [2] K. Abe
Biaxially oriented PET Films. Industrial Materials, Vol. 41, N° 6; pp. 25-30. (1993).
- [3] P. Seguin
Polytéréphtalates. Techniques de l'ingénieur. D2626-1, 4, 5. (1967).
- [4] P. J. Cygan and J. P. Zheng
Thermal Treatment of Polyethylene-2,6-naphthalate (PEN) Film and its Influence on the Morphology and Dielectric Strength. Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. 630-635. (1993).
- [5] E. Krause
Comportement Electrique et Physico-Chimique de Films de Poly (éthylène-naphtalène 2,6 dicarboxylate) Soumis à des Contraintes Electriques et Thermiques. Thèse de Ph.D magister. Université Paul Sabatier. Toulouse. France. (1996).
- [6] H. Kato
Biaxially Oriented PEN Films. Industrial Materials. Vol. 41, N°6, pp. 31-36. (1993).
- [7] C. J. Heffelfinger and K. Knox
The Science and Technology of Polymer Films, Vol II, Chap.14. Sweeting, ed., Wiley-Interscience, New York. (1971).
- [8] G. Feyder
A New Material System for Film Chip Capacitors. In 16th European Capacitor and Resistor Technology Symposium CARTS-Europe, Bruges'92, pp.59-64. (1992).
- [9] I. Clelland and R. A. Price
New Dielectrics in SMT Metalized Film, Multilayer Capacitors. In 16th European Capacitor and Resistor Technology Symposium CARTS-Europe'92. pp. 21-31. (1992).
- [10] P. J. Cygan and T. R. Jow
The Investigation of 6 μm Biaxially Oriented Polyethylene-2,6-naphthalate as a Possible Dielectric for Pulse Power Capacitors. U.S. Army Research Laboratory. Ft. Monmouth. NJ. Vol. 908, pp. 21-31. (1992).
- [11] S. Yasufuku
Application of Poly (ethylene naphthalate) Films to Electrical and Audio-Visual uses in Japan. IEEE Elec. Insul. Mag. Vol. 12, N°6, pp. 8-14. (1996).

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux et discussions

I. Introduction

Dans ce chapitre nous exposons les différentes mesures électriques effectuées, sur les systèmes métal/PET/métal et métal/PEN/métal à des champs électriques variant de 24 à 72 MV/m, et pour des gammes de températures allant respectivement, de 40 à 140°C et de 80 à 180°C. L'étude de l'effet de ces deux contraintes sur la conduction électrique, en régime transitoire et permanent, nous a permis de fournir des éléments de réponses sur le comportement électrique de ces deux systèmes via la nature, l'origine des porteurs de charge ainsi que le(s) mécanisme(s) de transport. Ceci en se basant, d'une part sur les données structurales obtenues via les techniques citées dans le chapitre précédent et d'autre part en faisant appels à d'autres travaux qui ont été effectués sur les polymères, en général, et sur nos deux matériaux, en particulier.

L'effet de la nature des électrodes sur la conduction électrique ainsi que l'étude de la réponse en fréquence, ont été entrepris et ce pour une analyse complémentaire de la réponse électrique à travers le PET et le PEN.

II. Conduction électrique

La figure IV.1 donne l'évolution au cours du temps, des courants de charge, à champ électrique égal à 40MV/m, circulant à travers le PET, à des températures inférieures et supérieures à la température de transition vitreuse estimée au voisinage de 75°C.

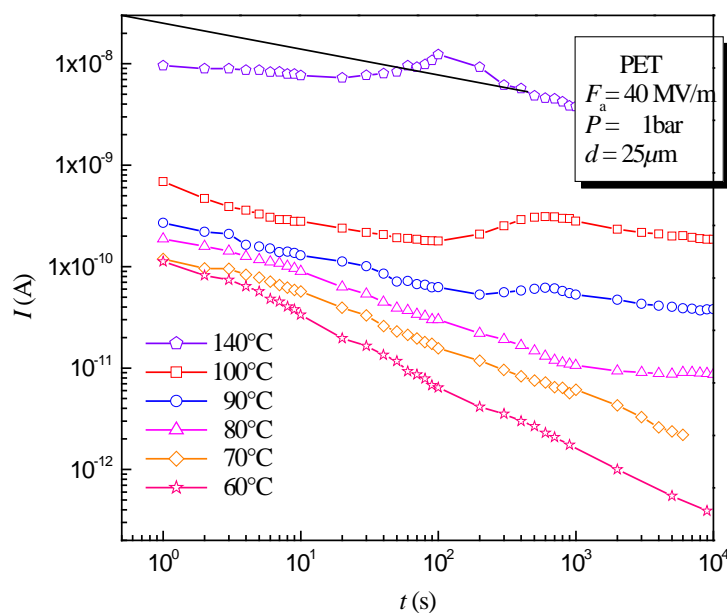


Figure IV.1: Evolution du courant de charge au cours du temps à $F_a = 40\text{MV/m}$ et à différentes valeurs de la température

A partir de cette dernière, on remarque que, lorsque la température croît, le courant de charge augmente d'environ deux décades. De plus, l'allure des courbes diffère selon que la température soit inférieure ou supérieure à 70°C .

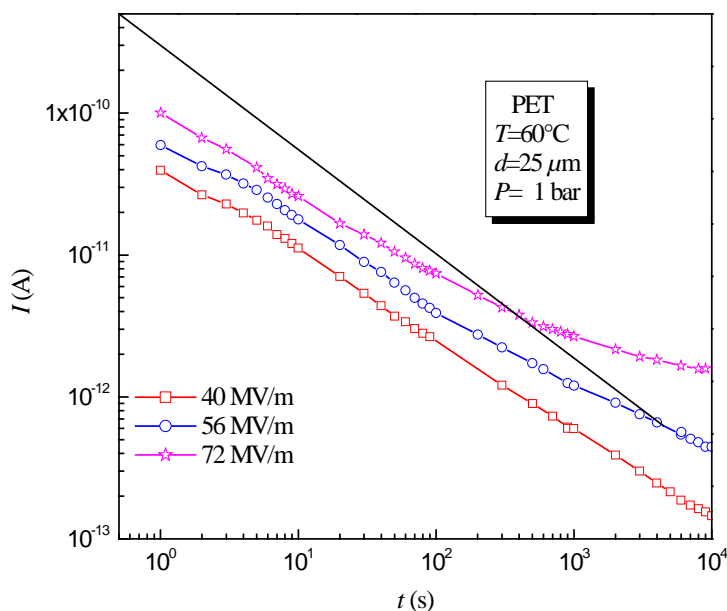


Figure IV.2: Evolution du courant de charge au cours du temps à $T = 60^{\circ}\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

A l'état vitreux ($T < T_g$), la figure IV.2 montre que le courant décroît de façon monotone en fonction du temps et se stabilise lorsque le régime permanent est atteint. On remarque que la durée du régime transitoire diminue à mesure que l'intensité du champ électrique augmente. C'est ainsi qu'avec un champ de 72MV/m le régime permanent est atteint au bout de cent minutes environ alors qu'à 40MV/m il faut plus de temps pour mesurer le courant permanent.

Au delà de T_g , à l'état caoutchoutique (figure IV.3), les courants de charge semblent présenter un comportement anormal, caractérisé par l'existence d'un pic étalé, situé entre 10^2 et 10^3 secondes. Ce pic [1, 2], accentué à 100°C et 140°C , est suivi d'une décroissance du courant jusqu'à atteindre une valeur constante, aux temps longs de polarisation.

Cette réponse est similaire à celle déjà signalée par plusieurs auteurs sur différents échantillons à savoir, le polypropylène (PP) [3, 4], le polyéthylène (PE) [5, 6], le polyéthylène basse densité (PEBD) [6, 7] et le polychlorure de vinyle [8].

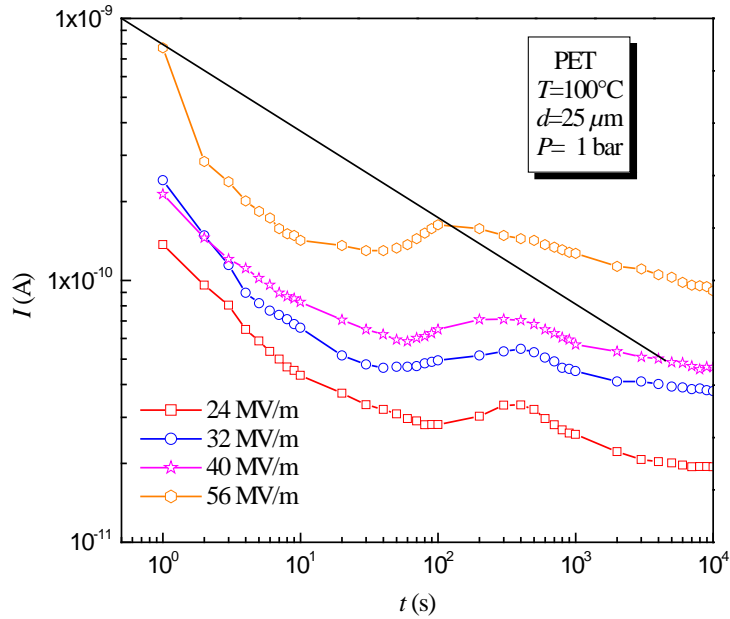


Figure IV.3: Evolution du courant de charge au cours du temps à $T = 100^{\circ}\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

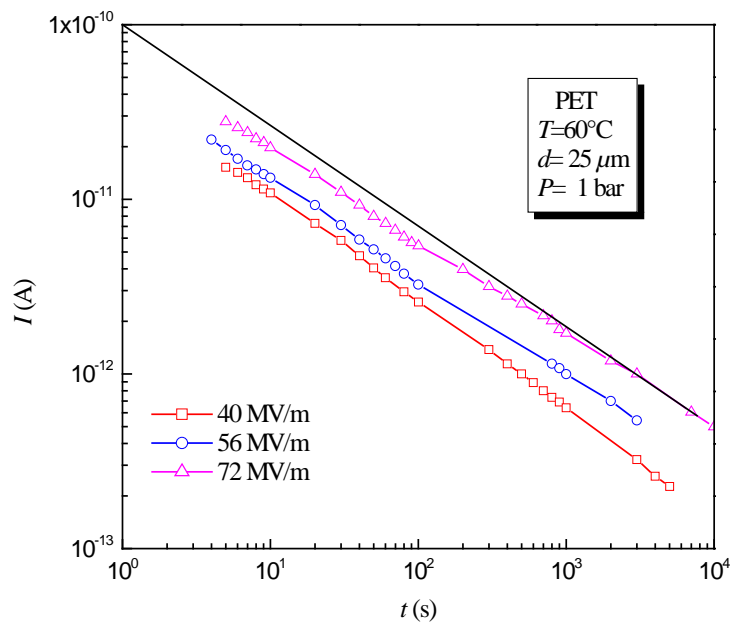


Figure IV.4: Evolution du courant de décharge au cours du temps à $T = 60^{\circ}\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

Les figures IV.4 et IV.5 représentent les courants de décharge, à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique, respectivement. Là encore les courants ne présentent pas la même allure selon que l'on opère au dessous ou au dessus de T_g . Dans le premier cas, le courant décroît régulièrement. Par contre, dans le second cas, les courbes présentent un changement de pente en un temps t_c qui diminue à mesure que le champ électrique appliqué croît.

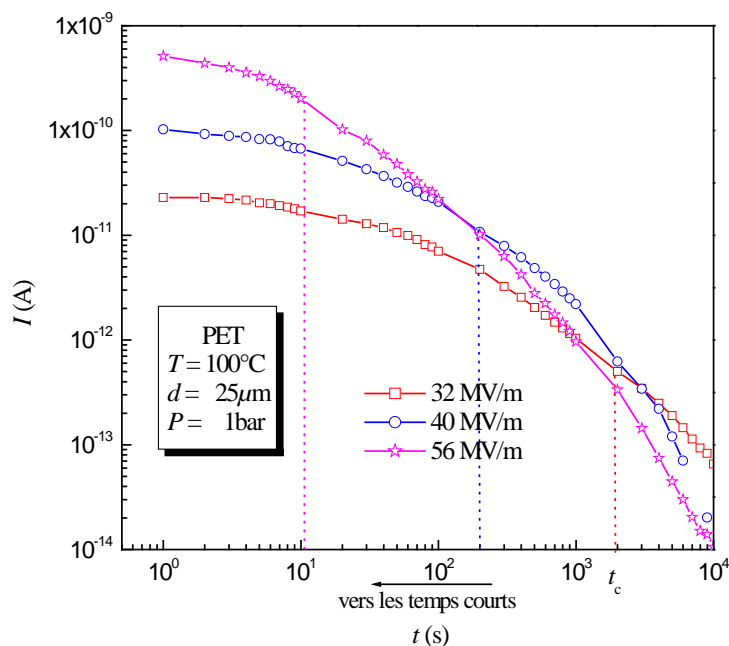


Figure IV.5: Evolution du courant de décharge au cours du temps à $T= 100^{\circ}\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

L'évolution au cours du temps des courants de charge et de décharge, circulant dans le PEN à champ électrique égal à 64 MV/m , obtenue à différentes valeurs de la température, est illustrée par les figures IV. 6 et IV.7.

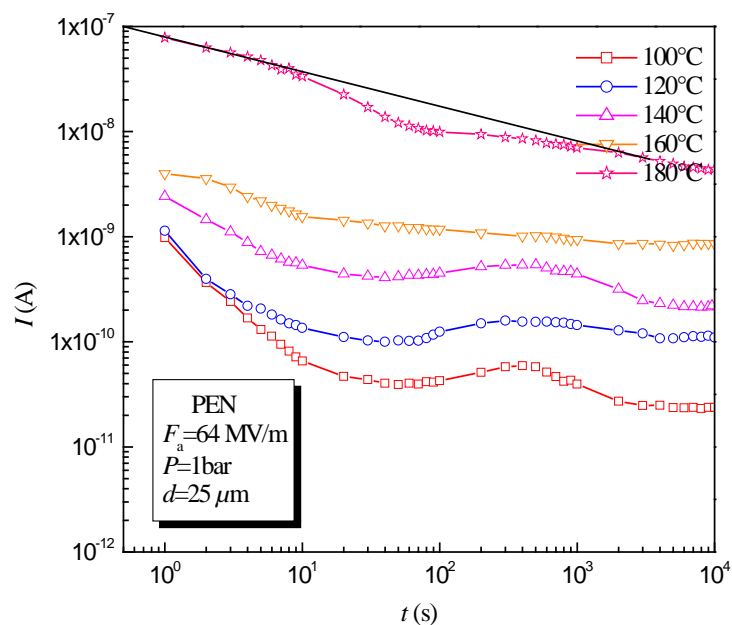


Figure IV.6: Variation du courant de charge au cours du temps à différentes valeurs de la température et à champ électrique égal à 64 MV/m

Résultats expérimentaux et discussions

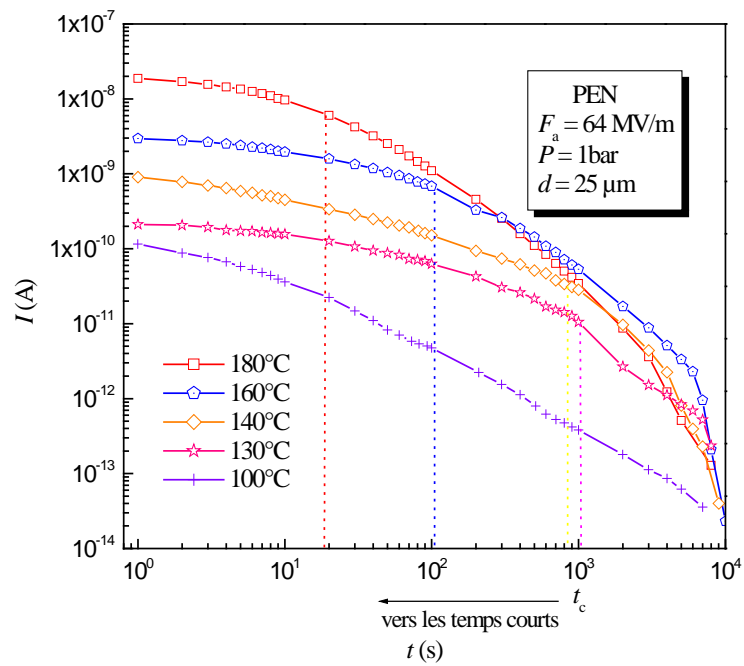


Figure IV.7: Variation du courant de décharge au cours du temps à différentes valeurs de la température et à champ électrique égal à 64 MV/m

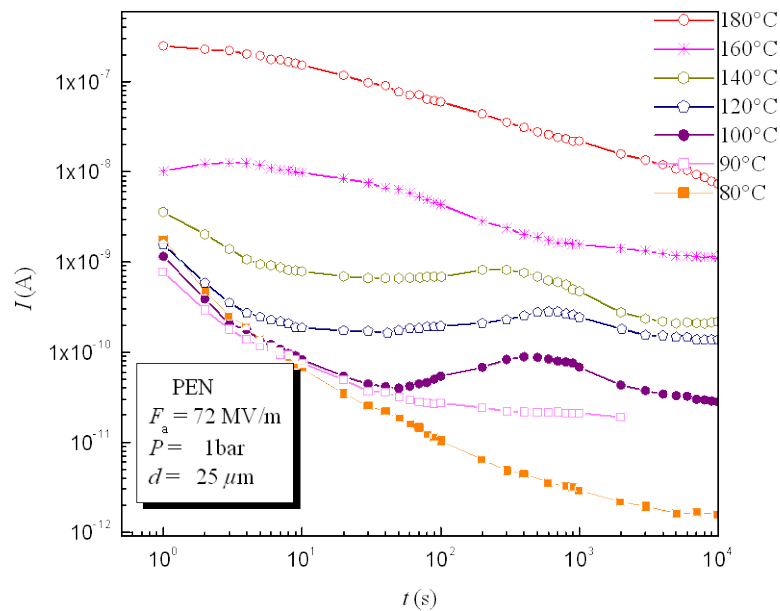


Figure IV.8: Variation du courant de charge au cours du temps à différentes valeurs de la température et à champ électrique égal à 72 MV/m

Résultats expérimentaux et discussions

La variation du courant de charge, en fonction de la température, dans le PEN, met en évidence la manifestation de la réponse anormale à l'état vitreux ($T < 120^{\circ}\text{C}$), et ce à partir d'une température située entre 80°C et 100°C , comme l'indique la figure IV.8, qui donne l'évolution du courant de charge dans le PEN pour différentes valeurs de la température et à champ électrique égal à 72MV/m . Un tel résultat a été observé dans le PET, dans la même gamme de température mais, à l'état caoutchoutique. De plus, la durée du régime transitoire diminue à mesure que le champ électrique augmente, comme l'illustre la figure IV.9.

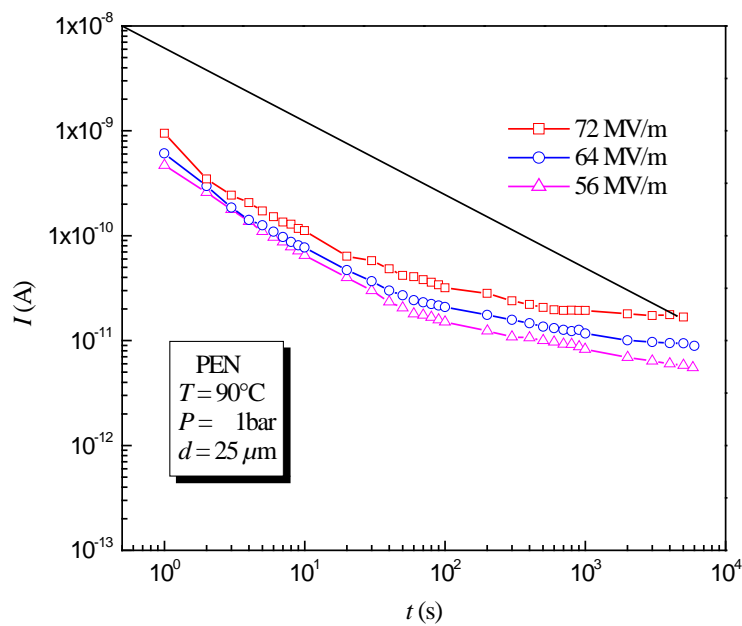


Figure IV.9: Variation du courant de décharge au cours du temps à $T = 90^{\circ}\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

Quant au courant de décharge, la figure IV.7 montre un comportement similaire à celui observé dans le cas du PET, à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique. Dans ce dernier cas une diminution de la durée de la décharge est enregistrée au fur et à mesure que le champ électrique augmente, comme l'indique la figure IV.10.

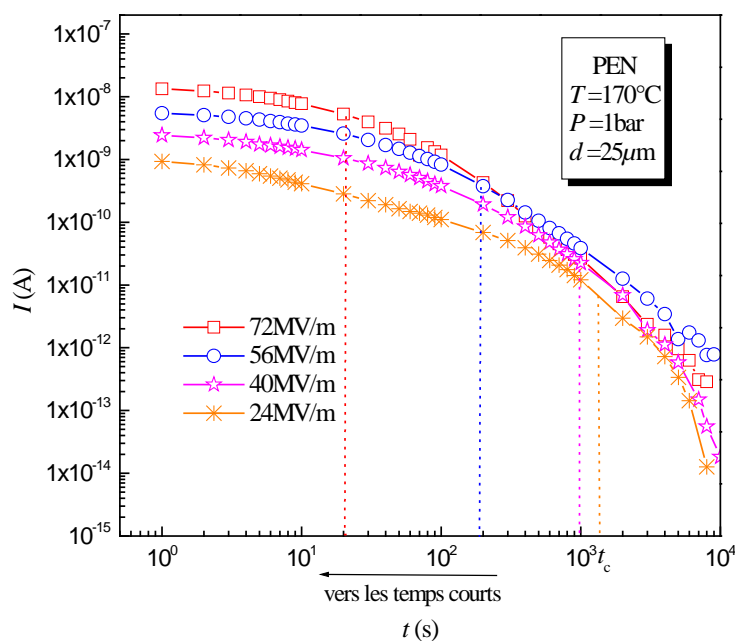


Figure IV.10: Variation du courant de décharge au cours du temps à $T = 170^\circ\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

II.1 Régime transitoire

II. 1. 1 Région de températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g

A l'état vitreux et aux temps courts, les courbes représentées sur les figures IV.11 et IV.12, mesurées à travers le PET à 60°C , mettent en évidence un recouvrement entre les courants d'absorption I_a et de résorption I_r , à 40MV/m et 72MV/m . Ces courants sont, par conséquent, dus à un mécanisme dipolaire [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], comme le confirme la figure IV.13 qui montre une bonne linéarité des courants isochrones, relevés au bout de 100 secondes, en fonction du champ électrique appliqué.

Dans ces conditions, les courants obéissent à la loi de Curie-Von Schweidler $I \approx A t^{-l}$, $l = 0,63$ pour $F_a = 40\text{ MV/m}$ et $l = 0,61$ pour $F_a = 72\text{ MV/m}$. Aux temps longs de polarisation, les courants d'absorption et de résorption ne sont plus superposables. Le phénomène de conduction, généré par le mouvement des charges libres, commence à prendre de l'importance [9, 4] et se manifeste plus tôt à mesure que le champ électrique augmente, au bout de 1000s pour $F_a = 56\text{MV/m}$ et 100s lorsque $F_a = 72\text{MV/m}$.

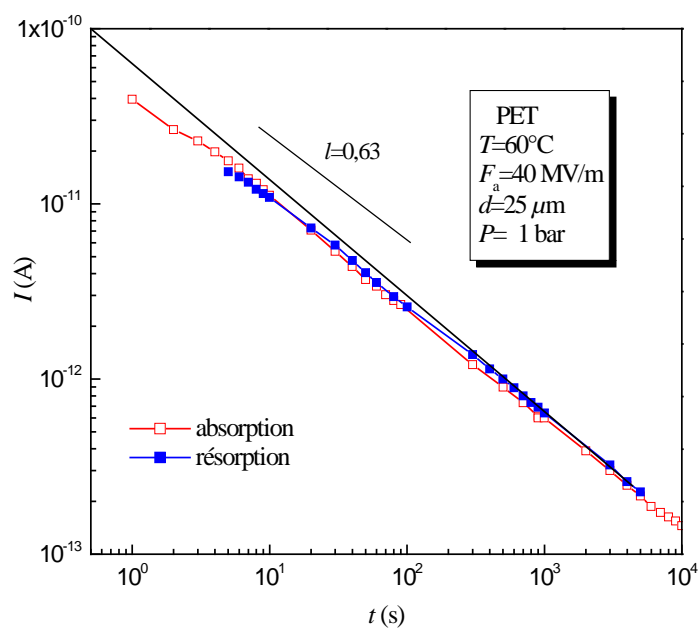


Figure IV.11: Evolution des courants d'absorption et de résorption au cours du temps à $T = 60^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

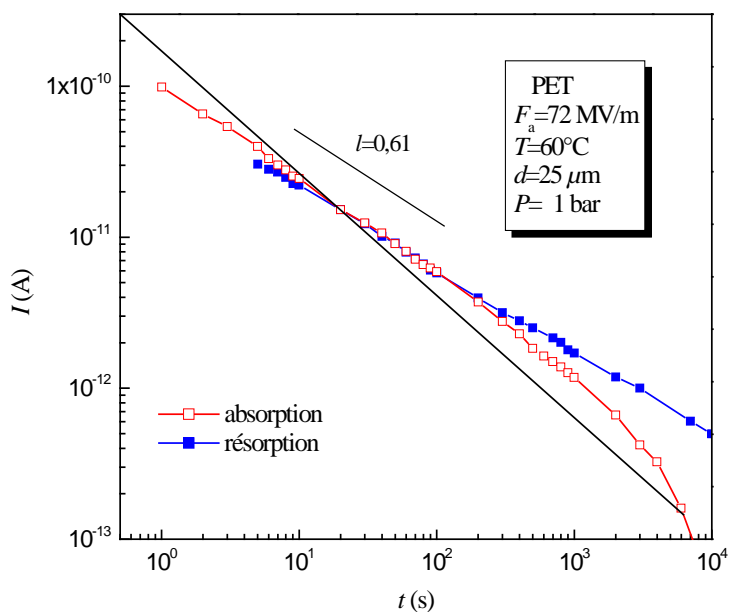


Figure IV.12: Evolution des courants d'absorption et de résorption au cours du temps à $T = 60^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 72\text{ MV/m}$

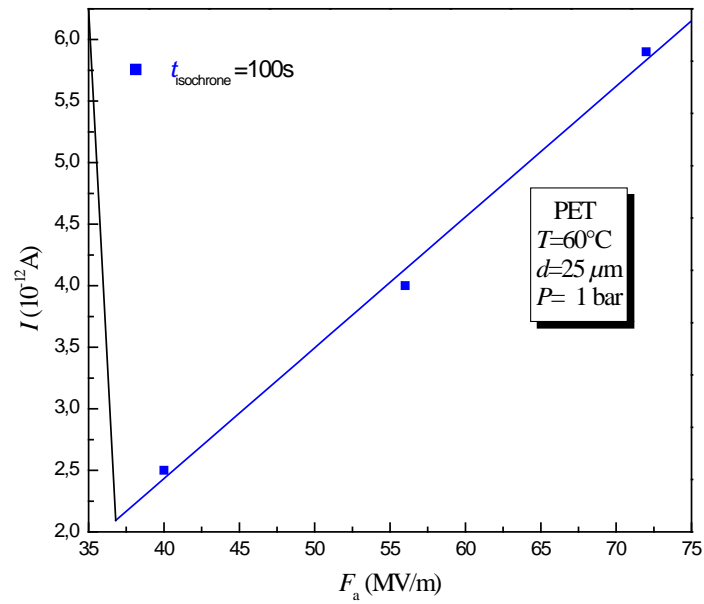


Figure IV.13: Courants isochrones à $t = 100\text{s}$ et $T = 60^\circ\text{C}$ en fonction du champ électrique

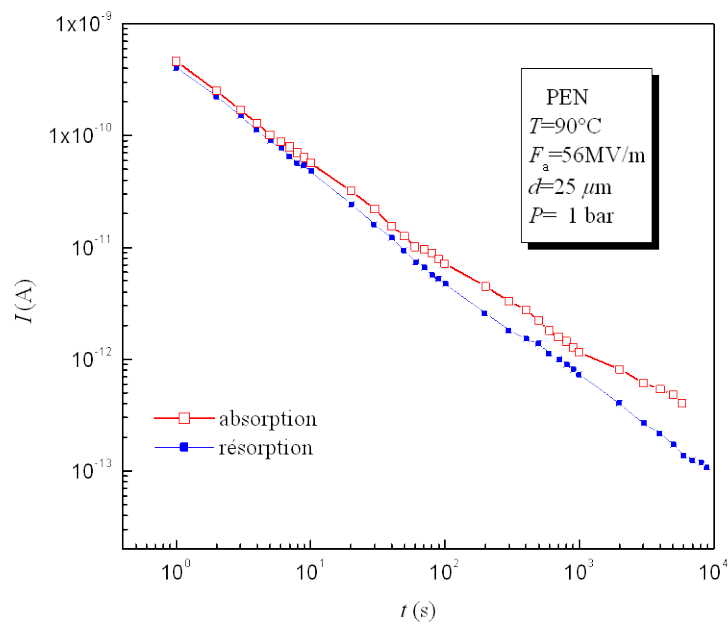


Figure IV.14: Evolution des courants d'absorption et de désorption au cours du temps à $T = 90^\circ\text{C}$ et $F_a = 56\ \text{MV/m}$

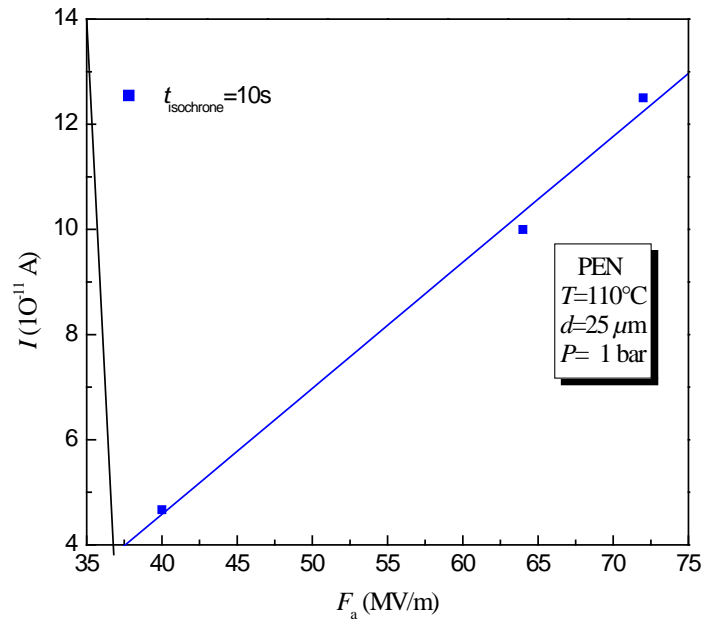


Figure IV.15 : Courants isochrones à $t = 10\text{s}$ et $T = 110^\circ\text{C}$ en fonction du champ électrique

La contribution des mécanismes dipolaires à la circulation du courant, à travers le PEN et à l'état vitreux est illustrée par les figures IV.14 et IV.15, indiquant, dans ces conditions, que les courants transitoires après polarisation et dépolarisation sont symétriques. Cette même observation a été enregistrée à température ambiante par plusieurs auteurs [17, 18, 9, 19], comme le montre la figure IV.16, et ce pour des valeurs de champ électrique allant de 12 kV/mm à 132 kV/mm. Dans ces conditions, le courant de conduction suit la loi de Curie en t^{-l} avec $l \approx 1$.

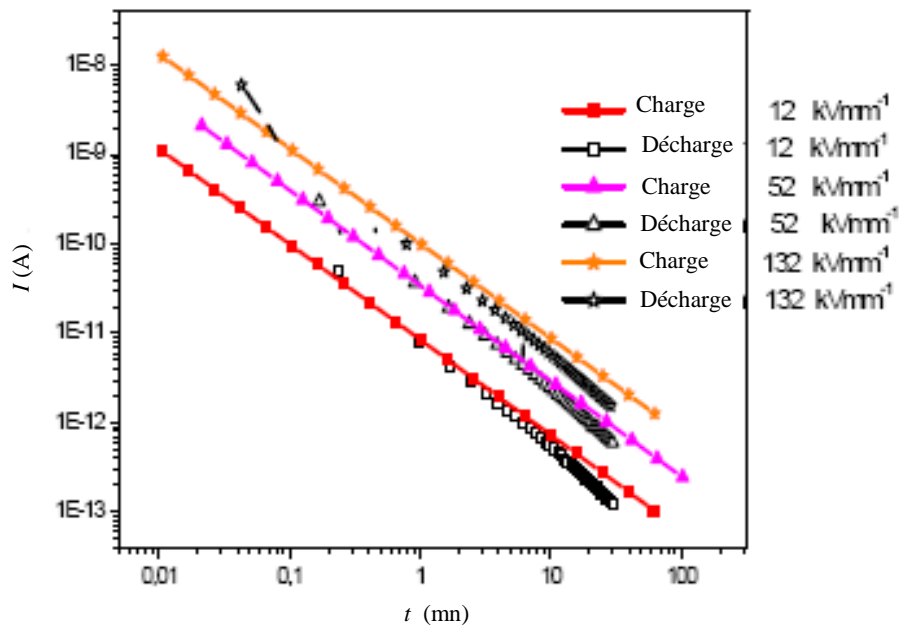


Figure IV.16: Evolution des courants de charge et de décharge au cours du temps à température ambiante et à différentes valeurs du champ électrique [18]

Aux temps longs de polarisation les figures IV.14 et IV.16, mettent en évidence la manifestation d'un mécanisme de conduction supplémentaire participant à la décroissance du courant en régime transitoire.

II. 1. 2 Région de températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g

A l'état caoutchoutique ($T > T_g$), la superposition des courants ne peut se faire, dans le PET, qu'à des températures légèrement supérieures à T_g , aux faibles champs, et aux temps courts, comme le montrent les figures IV.17 et IV.18. Sur la figure IV.17, la courbe $\text{Log } I = f(\text{Log } t)$, relevée à $T = 80^\circ\text{C}$ et $F_a = 24 \text{ MV/m}$, présente l'allure d'une droite de pente $l = 0,62$ durant les 100 premières secondes seulement.

Aux températures plus élevées les courbes représentées sur les figures IV.3 et IV.5, montrent que la symétrie entre courants d'absorption et résorption n'est plus vérifiée. La relaxation dipolaire devient alors négligeable devant le mouvement des charges libres. Cette observation est aussi présente dans le PEN, pour toutes les valeurs de la température au delà de 120°C , comme le montre la figure IV.19. Un tel résultat a été obtenu par Mackersie et al [20], dans leurs travaux sur l'influence des radiations gamma sur les propriétés du polyéthylène naphthalate (PEN), dans une gamme de température comprise entre 130°C et 150°C , et pour un champ électrique égal à 20 MV/m , comme le montrent les figures IV.20 et IV.21.

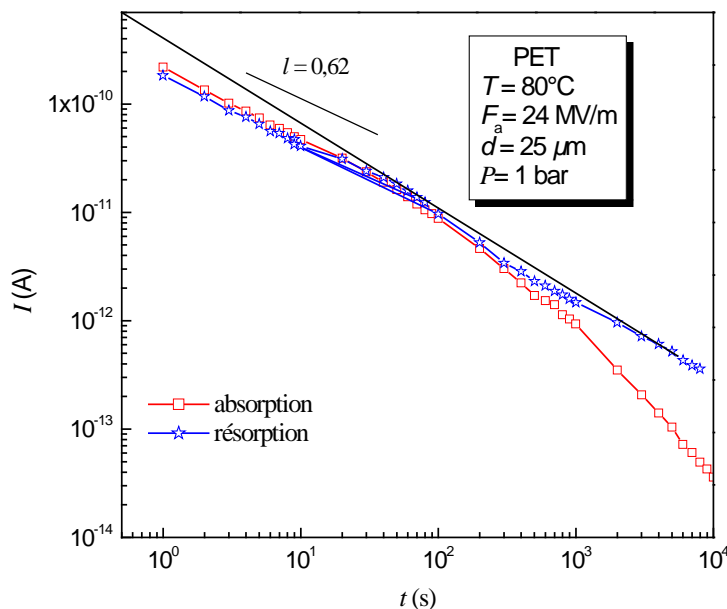


Figure IV.17: Evolution des courants de charge et de décharge au cours du temps à $T = 80^\circ\text{C}$ et $F_a = 24 \text{ MV/m}$

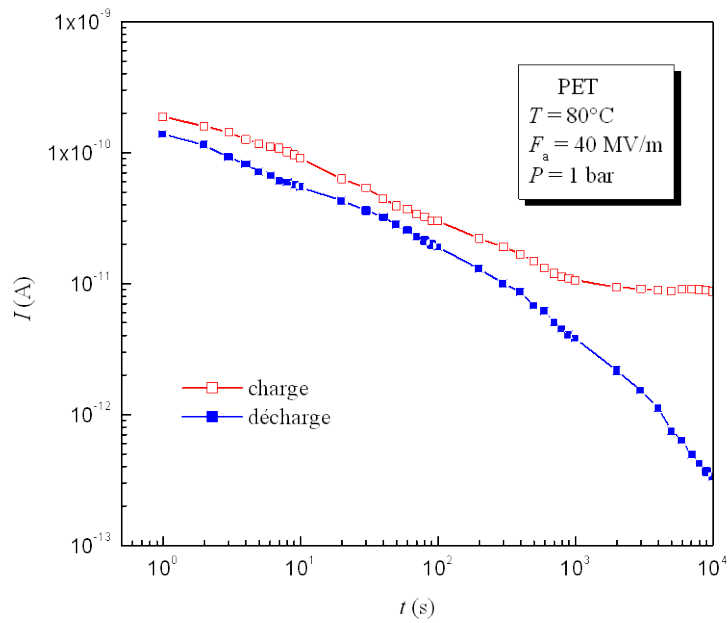


Figure IV.18: Evolution des courants de charge et de décharge au cours du temps à $T = 80^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$

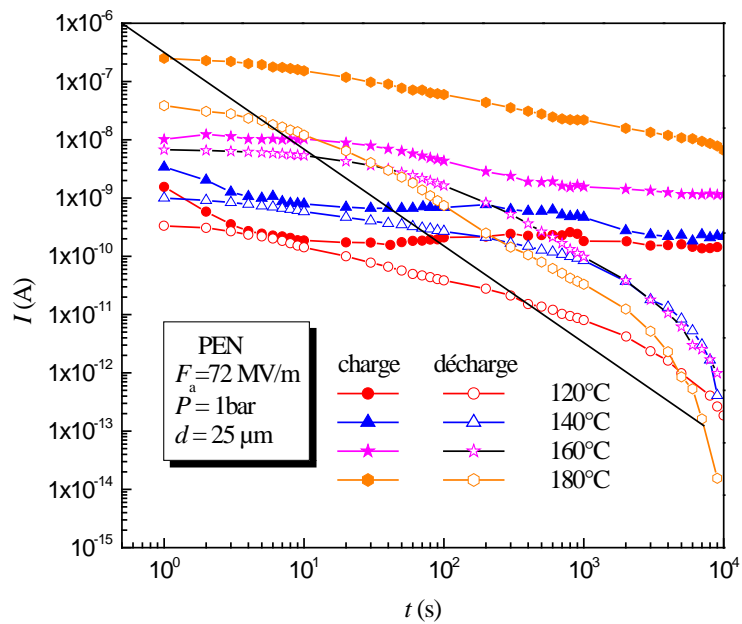


Figure IV.19: Variation des courants de charge et de décharge au cours du temps à $F_a = 64 \text{ MV/m}$ et à différentes valeurs de la température

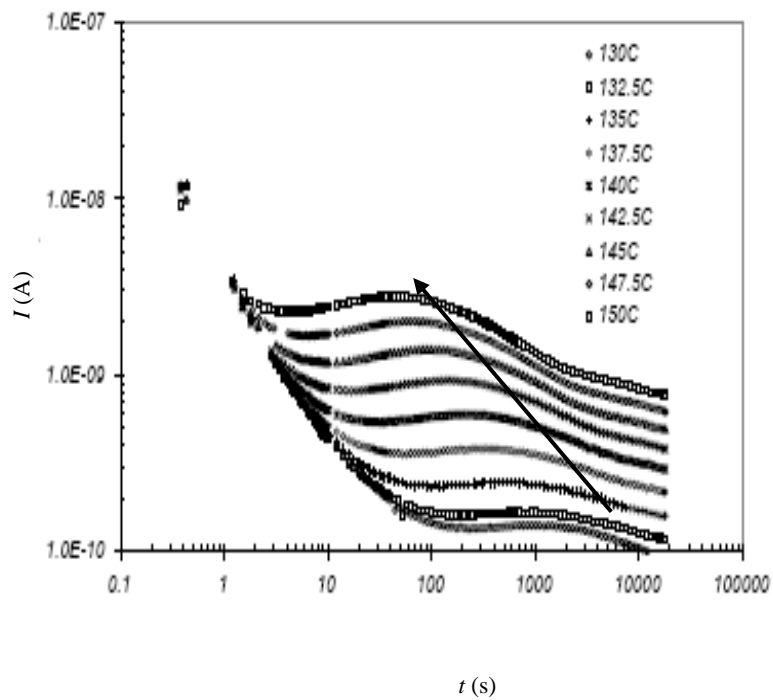


Figure IV.20: Evolution de la densité de courant de charge au cours du temps à champ électrique égal à 20 MV/m et à différentes valeurs de la température [20]

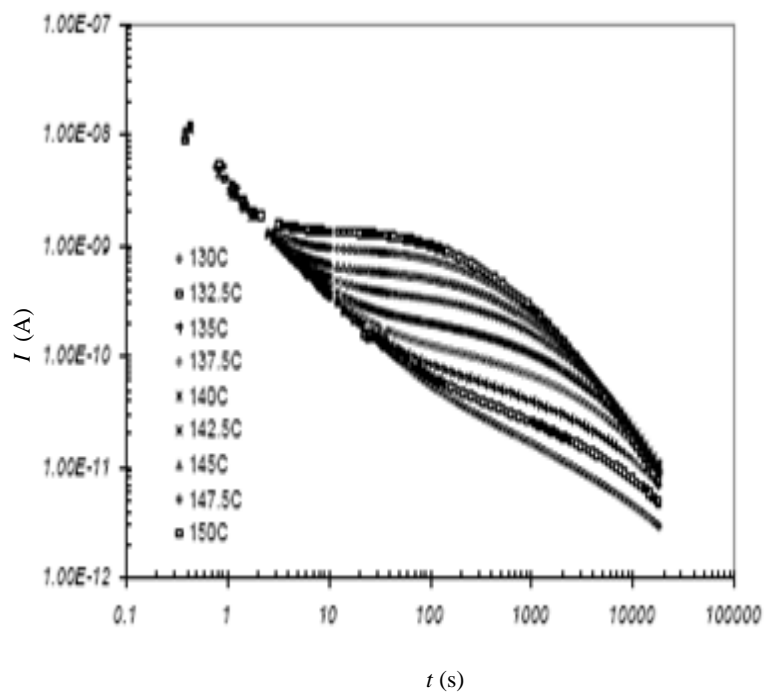


Figure IV.21: Evolution de la densité de courant de décharge au cours du temps à champ électrique égal à 20 MV/m et à différentes valeurs de la température [20]

Au delà de T_g les mouvements des charges libres commencent à prendre de l'importance devant les mécanismes dipolaires à mesure que la température augmente et que le champ devient plus intense.

A hautes températures, 180°C par exemple, les courants dus à la polarisation dipolaire s'effacent devant les courants de conduction, comme le montre la figure IV.22 et le confirme la figure IV.23 par la présence d'une variation non linéaire du courant isochrone avec le champ électrique appliqué. Ce qui indique que le mécanisme responsable de la décroissance du courant transitoire n'est pas ohmique. Dans ces conditions et d'après Khare [21], le courant est dû à l'effet de la charge d'espace des porteurs injectés. De plus les figures IV.3 et IV.6 sont comparables à celle obtenue par Many et Rakavy dans l'étude du courant limité par charge d'espace en présence de centres pièges (Fig. I.6). L'existence de ces derniers dans des films de PET et de PEN irradiés, a été prouvée expérimentalement à partir des mesures de courants thermo stimulés (TSC) [22], des mesures de thermoluminescence (TL) [23, 24] et d'électroluminescence [25]. Dans ces travaux, la présence de pièges profonds et peu profonds, dont la profondeur varie entre 0,1 eV à 0,2 eV, a été mise en évidence pour les deux matériaux à la différence que dans le PET, les centres pièges sont à électrons, tandis que dans le PEN des pièges à électrons et à trous existent.

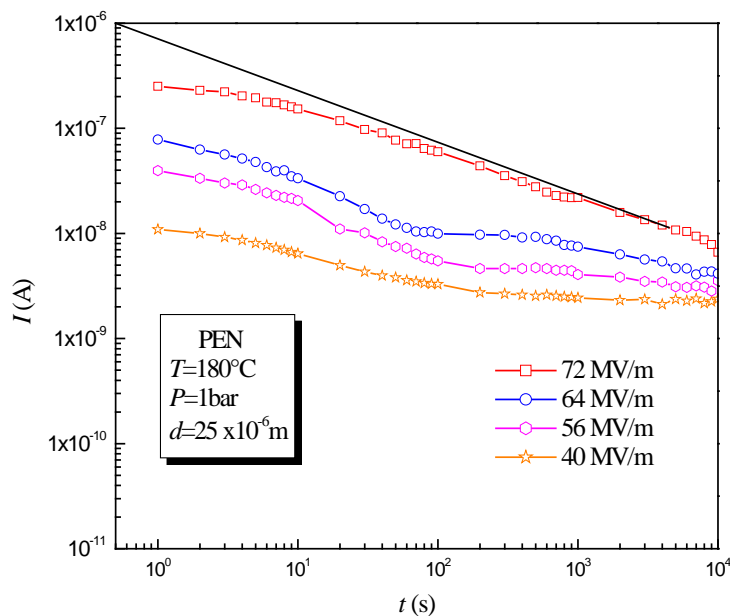


Figure IV.22: Variation du courant de charge au cours du temps à $T= 180^\circ\text{C}$ et à différentes valeurs du champ électrique

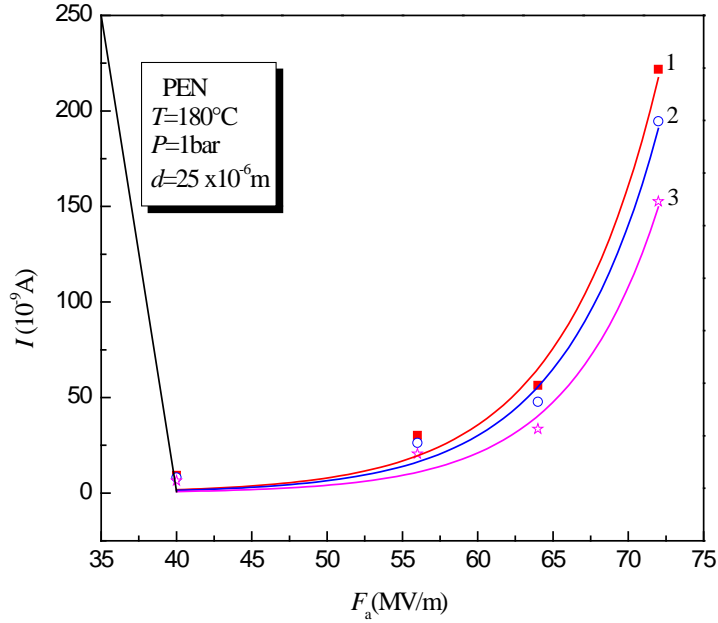


Figure IV.23: Courants isochrones en fonction du champ électrique et à $T= 180^\circ\text{C}$: (1) $t=3$ s, (2) $t= 5$ s, (3) $t= 10$ s

Dans le cas des pièges peu profonds, qui capturent rapidement des porteurs de charge, la mobilité des porteurs de charge est réduite par un facteur θ qui traduit le rapport de la densité de porteurs libres à celle des porteurs piégés. Dans ce cas la mobilité des porteurs μ_e est donnée par:

$$\mu_e = \left(\frac{n_l}{n_p} \right) \mu \approx \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT} \right) \quad (\text{IV-1})$$

Un résultat pratique de l'étude du régime transitoire, concerne l'évaluation de la mobilité des porteurs injectés [26]. Une étude détaillée de ce régime transitoire [27], a montré que la mobilité pouvait être déduite de l'intervalle de temps t_1 au bout duquel le courant transitoire atteint sa valeur maximale, selon l'expression suivante:

$$\mu_e = 0,786 \frac{d}{F_a t_1} \quad (\text{IV-2})$$

Cette relation a été utilisée pour évaluer la mobilité des trous injectés dans divers matériaux isolants (caractérisés par une mobilité trop faible pour être évaluée par une technique conventionnelle) [28]. Par conséquent en associant t_{pic} au temps de transit de porteurs on trouve

une mobilité effective de l'ordre de $10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valeur très comparable avec celles obtenues par d'autres auteurs [29, 30]. Cette faible valeur de la mobilité suggère un mode de transport par saut entre états localisés ou pièges.

La prédominance d'un tel mécanisme de transport de charges (ioniques ou électroniques) peut être indiquée, une fois de plus, par le changement de pente, observé dans l'allure du courant de décharge, figures IV.7 et IV.10, délimitant ainsi deux régions selon la valeur que l'exposant l . D'après Jonscher [31] et Wintle [32], la valeur de l'exposant l passe de $l=0$ aux temps courts à $l \approx 1$ aux temps longs de dépolarisation.

En résumé, lorsqu'on applique un champ électrique constant, à température constante, à un polymère les unités polarisables et les charges libres, qui existent ou qui prennent naissance, vont subir différents mouvements [23-37]. La polarisation induite s'établit presque instantanément. Elle est suivie de la polarisation dipolaire: ce sont les groupements latéraux de faible encombrement qui relaxent les premiers, puis interviennent les entités polarisables plus volumineuses et enfin c'est la chaîne principale qui se meut sous l'action du champ. A haute température et lorsque le champ est intense, un mouvement de charges libres prend naissance dans le matériau, il en résulte un phénomène de conduction. Si ces charges sont gênées dans leur déplacement, elles s'immobilisent, s'accumulent au niveau des discontinuités ou près des électrodes et forment des charges d'espace. Lorsque le matériau est entièrement polarisé (polarisation dipolaire et par charges d'espace) seul un courant permanent, dû à un mouvement de charges libres, circule dans le circuit extérieur.

L'annulation du champ électrique et la mise en court-circuit de l'échantillon, se traduit par un phénomène de dépolarisation. La polarisation induite s'éteint immédiatement, les dipôles se réorientent au hasard, en raison de l'agitation thermique, et les charges d'espace diffusent à travers le milieu, le matériau retrouve son état initial [38].

II. 2 Régime permanent

II. 2. 1 Effet de la température

L'étude de la conduction électrique, en régime permanent et à température ambiante, dans le polyéthylène téréphtalate et le polyéthylène naphtalate, a fait l'objet de nombreuses études depuis plus d'une trentaine d'années. Il ressort de ces études que la nature des porteurs de charge peut être aussi bien ionique qu'électronique et de nombreux mécanismes de conduction (effet Schottky, Poole-Frenkel, charge d'espace, conduction ionique etc.) ont été évoqués pour expliquer les résultats obtenus [17, 18, 9, 19, 39, 23].

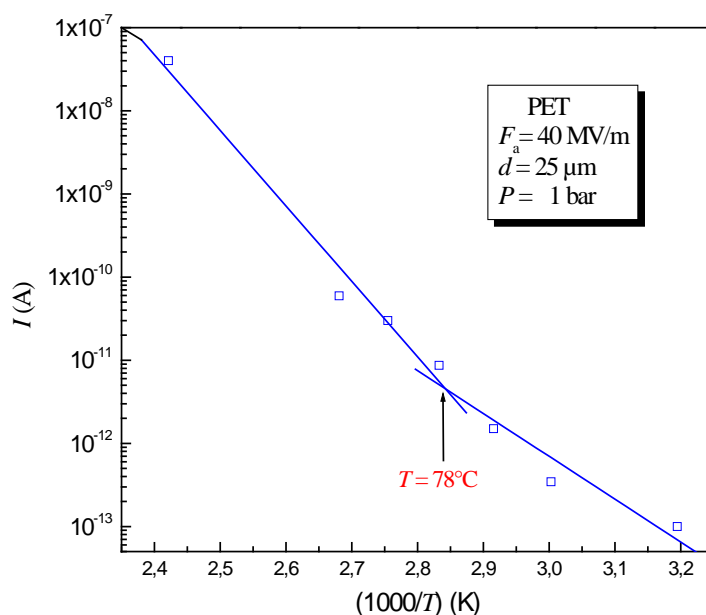


Figure IV.24: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température, $F_a = 40$ MV/m

La courbe $\text{Log } J = f(1000/T)$, représentée sur la figure IV.24, dans le PET, met en évidence un phénomène d'activation thermique et un changement de pente au voisinage de la température de transition vitreuse, $T_g \approx 78^\circ\text{C}$. Les énergies d'activation déduites des pentes des droites obtenues, en supposant une loi d'Arrhenius telle que:

$$J = J_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{IV-3})$$

sont:

$$\begin{array}{lll} E_a = 1 \text{ eV} & \text{lorsque} & T < 78^\circ\text{C} \\ E_a = 1,8 \text{ eV} & \text{lorsque} & T > 78^\circ\text{C} \end{array}$$

Ces valeurs s'approchent de celles trouvées dans la littérature. En effet, Matsumoto et al [40] trouvent des énergies de l'ordre de 1,3 eV pour des températures supérieures à 90°C , tandis que Lilly et al [41], trouve une énergie égale à 1,9 eV pour une gamme de température allant de 40 à 120°C .

L'effet de la température sur le courant permanent circulant à travers le PEN est illustré par la figure IV.25, donnant la variation du courant de conduction en fonction de l'inverse de la température.

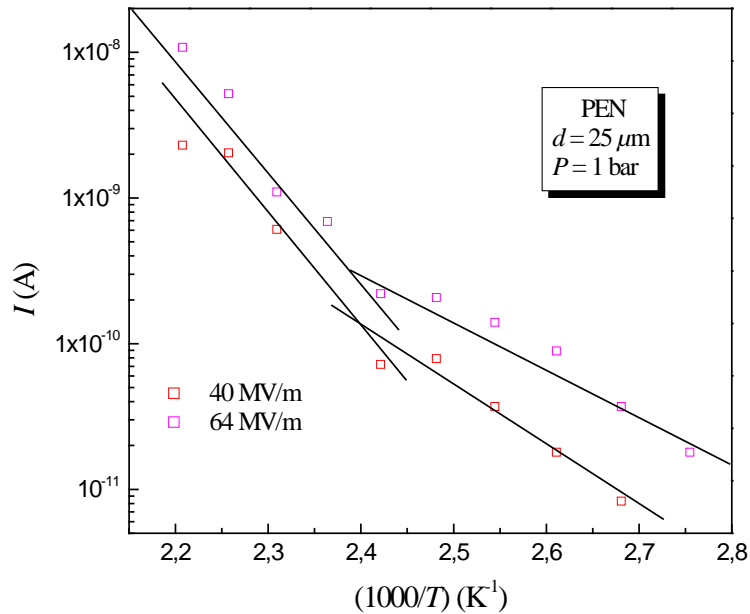


Figure IV.25: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température à différentes valeurs du champ électrique

Ces courbes mettent en évidence la présence d'un point de cassure entre 130 et 150°C, délimitant deux régions de variation selon la valeur de l'énergie d'activation. Cette dernière passe de 0,67 eV dans la région de températures allant de 90 à 140°C, à une valeur de 1,56 eV pour les températures au delà de 140°C, engendrant ainsi un changement dans le comportement électrique à une température supérieure à celle trouvée dans le PET, comme l'indique la figure IV.27, ce qui confirme la stabilité thermique du PEN [42-45]. Une telle cassure a été déterminée à 135°C, dans d'autres travaux [39] comme le montre la figure IV.26, et associée à la température de transition vitreuse du PEN (128°C). La présence du point de cassure en température a été observée par plusieurs auteurs autour de 108°C ($T_g = 113^\circ\text{C}$) [19], où les valeurs de l'énergie d'activation déduites sont respectivement égales à 0,8 eV et 3,7 eV. Une telle augmentation, au voisinage de la transition vitreuse, implique que les porteurs de charge contribuant à la conduction électrique sont de type ionique. D'après Hardy et al [46], le processus de conduction au delà de 80°C, est gouverné par des porteurs ioniques influencé par le mouvement moléculaire de la chaîne de PEN autour de la transition vitreuse. Tandis que pour les températures inférieures à 80°C, les porteurs de charge sont de type électronique [19].

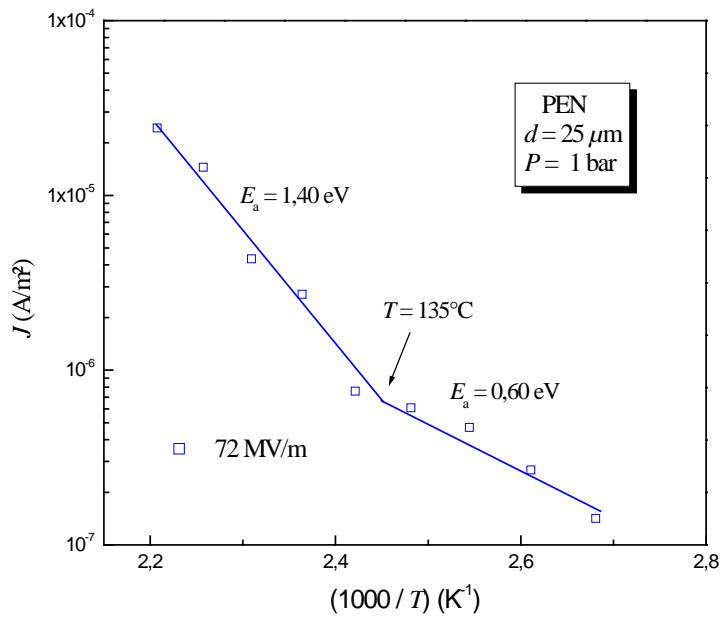


Figure IV.26: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température à 72 MV/m

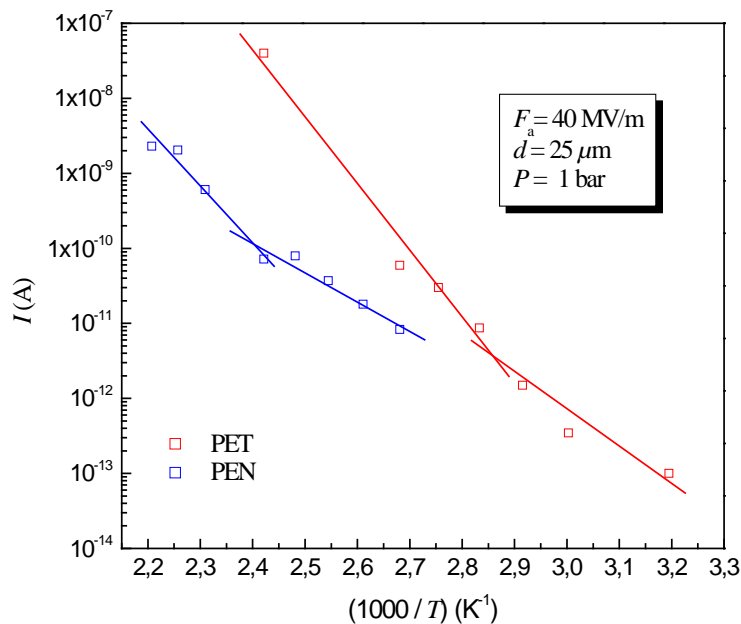


Figure IV.27: Variation du courant de charge avec l'inverse de la température, à travers le PET et le PEN, à 40 MV/m

La figure IV.27, donnant la variation du courant de conduction en fonction de la température, à champ électrique égal à 40 MV/m, montre également un écart important en amplitude du courant entre le PEN et le PET. Des travaux portant sur l'étude de l'effet de la structure sur les propriétés du PEN, ayant différents degrés de cristallinité [23, 42, 46], ont montré qu'au fur et à mesure que le taux de cristallinité augmente le polymère devient plus résistant au déplacement des porteurs de

Résultats expérimentaux et discussions

charge. De ce fait, si à l'échelle d'organisation le PEN présente un taux de cristallinité important par rapport au PET, ceci peut être considéré comme l'un des facteurs conduisant à cet écart.

Or, à partir de la figure IV.28, donnant la variation de la capacité calorifique en fonction de la température, déterminée à partir d'une analyse enthalpique différentielle effectuée sur le PEN, le taux de cristallinité calculé est comparable à celui du PET et est égal à 40%. Ce dernier a été déterminé à partir de la loi suivante:

$$\chi(\%) = 100 \frac{(\Delta H_f + \Delta H_c)}{\Delta H_f^0} \quad (\text{IV-4})$$

où:

ΔH_f : enthalpie de fusion du matériau, dans ce cas égale à $41,36 \text{ J.g}^{-1}$

ΔH_c : enthalpie de cristallisation (pratiquement nulle)

ΔH_f^0 : enthalpie de fusion d'un cristal parfait du PEN, estimée égale à $103,4 \text{ J.g}^{-1}$ [47].

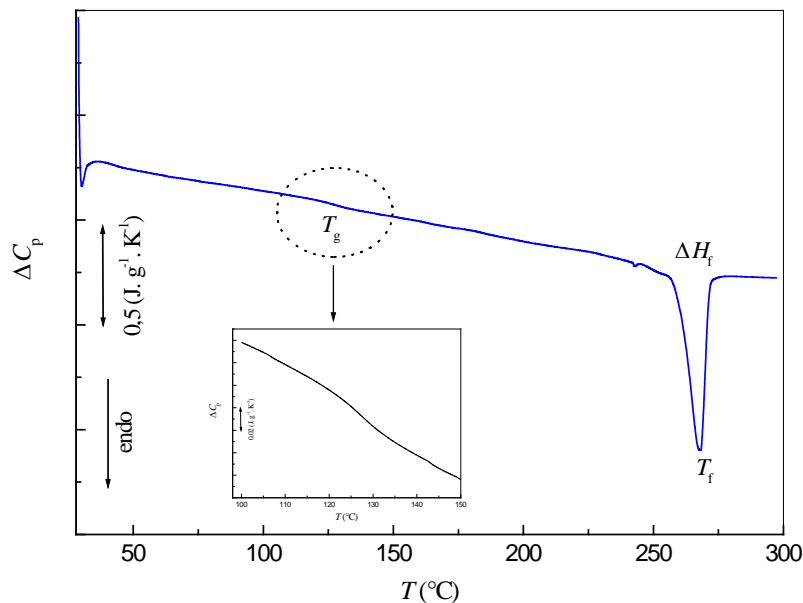


Figure IV.28: Thermogramme du PEN

Une telle valeur du taux de cristallinité est due au fait que le PEN, comme le PET [48], est un film biétiré. Dans ces conditions, l'étirage provoque une destruction des sphérolites du polymère semi cristallin et conduit à une orientation privilégiée des chaînes et des lamelles cristallines, ce qui augmente la cristallinité du matériau [24, 49, 30]. La figure IV.29, donnant une image sous microscope électronique à balayage de la surface du PEN, indique le sens de l'étirement. Les

Résultats expérimentaux et discussions

repliements des chaînes sont difficilement observables mais une structure lamellaire en volume apparaît [22], comme l'indique la figure IV.30.

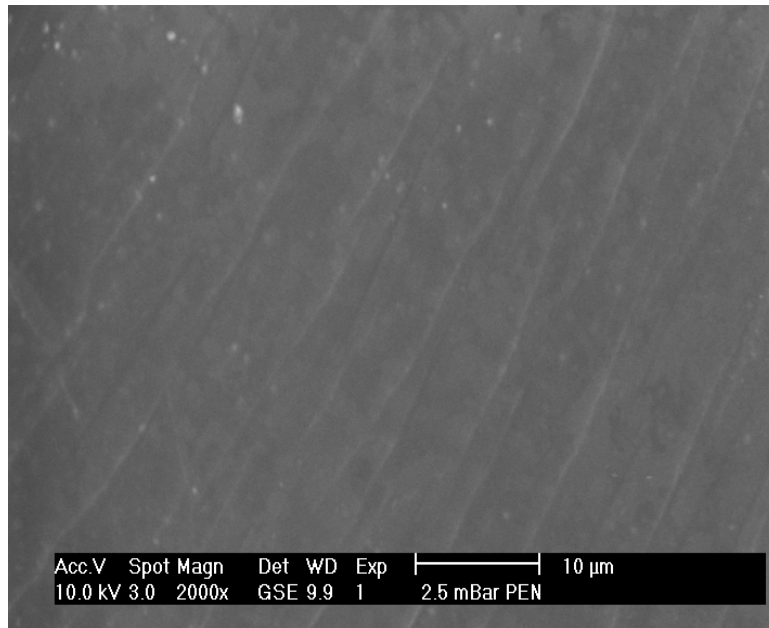


Figure IV.29: Image de la surface du PEN sous microscope électronique à balayage

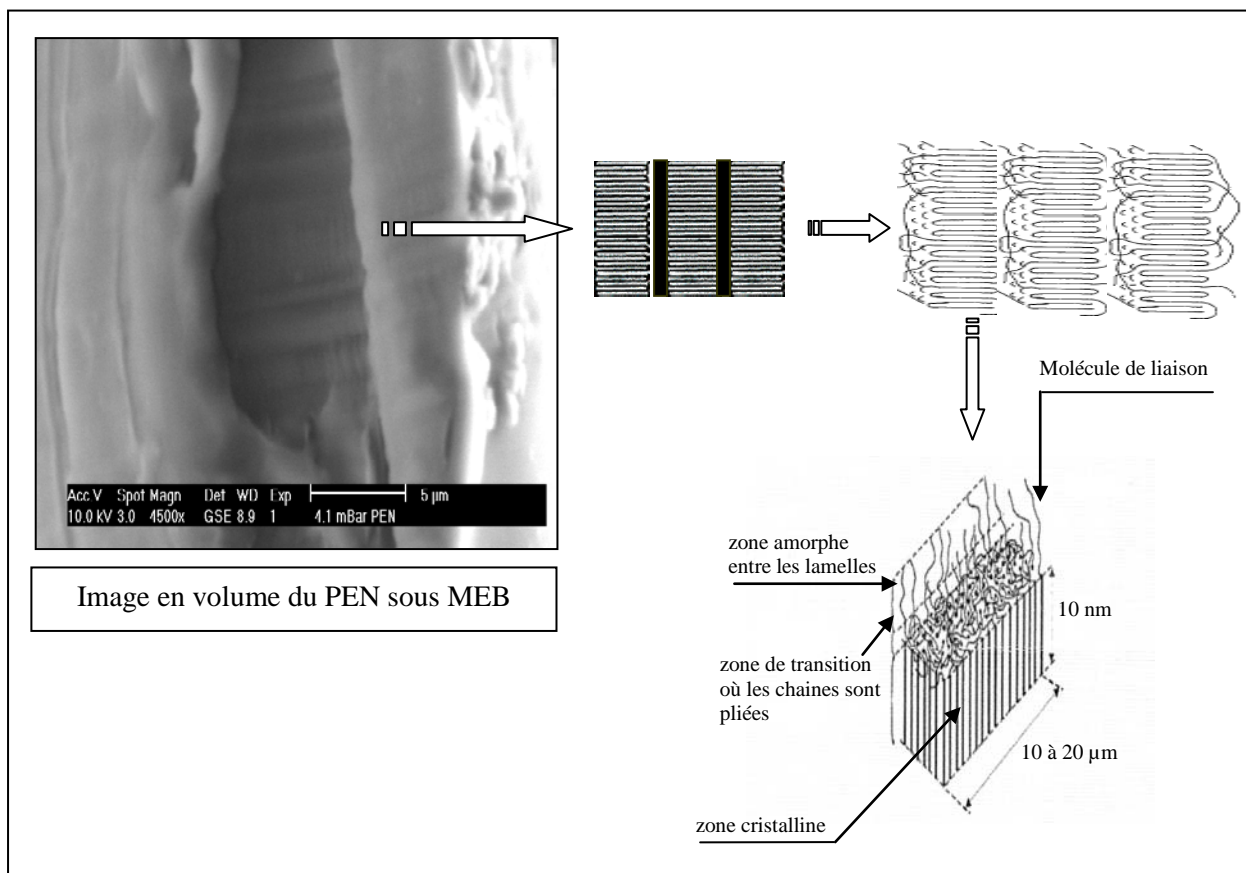


Figure IV.30: Structure lamellaire dans le PEN [50]

De plus, et à l'échelle élémentaire de la structure cristalline, Cakmak [51] a montré que dans le cas de films de PEN biétirés, c'est le réseau α qui est rencontré. Un tel réseau est similaire à celui du PET, où une chaîne passe dans chaque cellule (Chapitre II. § II. 1. 2 et II. 2. 2). Cette structure élémentaire peut être déduite par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, à partir de l'identification des différents pics d'absorption induits. La figure IV.31 représente le spectre IR global du PEN entre 500 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} .

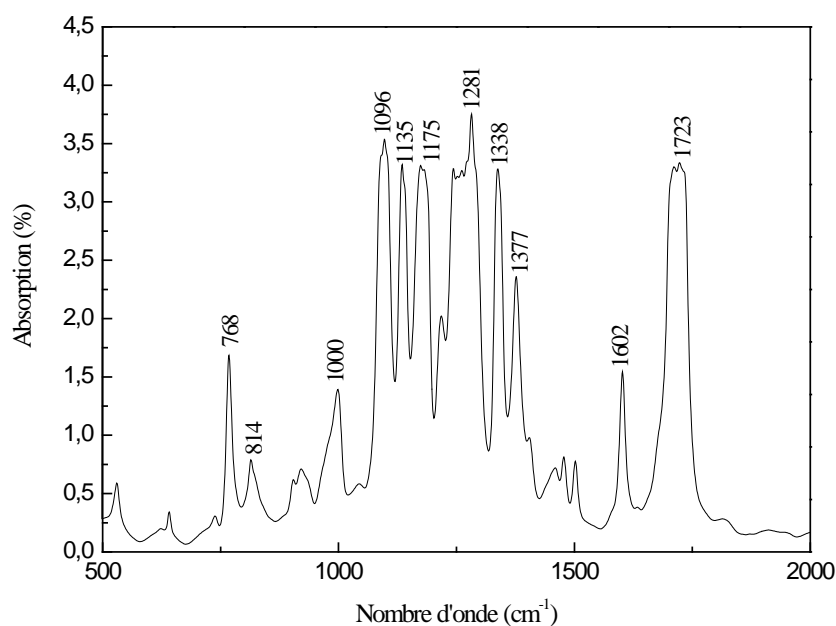


Figure IV.31: Spectre infra rouge global du PEN entre 500 cm^{-1} et 2000 cm^{-1}

Comme l'indique le tableau IV.1, la bande à 768 cm^{-1} est due à un cisaillement hors du plan des CH aromatiques [52, 53]. La bande à 814 cm^{-1} , caractérisant l'état cristallin, est associée à la vibration du groupement CH_2 en conformation *trans*. La vibration hors du plan du groupement (O=C-O), en conformation *trans*, apparaît à 920 cm^{-1} . Les bandes à 1135 cm^{-1} et 1096 cm^{-1} sont attribuées respectivement, à la vibration du cycle naphthalène et à l'étirement symétrique du groupement C-O, en conformation *gauche* [54, 55]. La bande à 1602 cm^{-1} est attribuée à la vibration du cycle naphthalène [53], et les bandes à 1377 cm^{-1} et 1338 cm^{-1} sont attribuées respectivement, à la rotation des CH_2 , en conformation *gauche* et *trans*, dans la phase cristalline [56, 57]. La bande à 1723 cm^{-1} est associée à un mode d'étirement du groupe C=O [58]. La présence des pics à 814 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 1338 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} et 1723 cm^{-1} , indique la cristallisation du PEN dans le réseau basse température (α).

A partir de ces considérations morphologiques, l'écart en courant observé expérimentalement, sur toute la gamme de temps explorée et pour toutes les valeurs du champ électrique appliqué,

ainsi que la stabilité thermique du PEN peuvent être expliqués par la rigidité de la chaîne de PEN due à la présence, dans son unité monomère, d'un cycle aromatique supplémentaire.

Tableau IV.1: Attribution des bandes IR du PEN

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
768	δ (CH aromatique hors plan)
814	Cristalline
920	(O=C-O)
1000	Cristalline
1096	ν _s (C-O) gauche
1135	Vibration du cycle naphthalène
1175	Vibration du cycle naphthalène
1281	Vibration du cycle naphthalène
1338	ω (CH ₂) trans
1377	ω (CH ₂) gauche
1602	Vibration du cycle naphthalène
1723	ν(C=O)

II. 2. 2 Effet du champ électrique

Les résultats expérimentaux (figures IV.1-10) mettent en évidence une augmentation de la densité de courant avec le champ électrique appliqué.

II. 2. 2. 1 Conduction ionique

Dans le cas d'une conduction générée par des porteurs d'origine ionique, la densité de courant s'exprime par:

$$J = 2ne\lambda v \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \text{Sh}\left(\frac{eF\lambda}{2kT}\right) \quad (\text{IV-5})$$

A haut champ, on peut faire l'approximation suivante:

$$J = J_o \exp\left(-\frac{2\phi_0 - eF\lambda}{2kT}\right) \quad (\text{IV-6})$$

Résultats expérimentaux et discussions

Afin de déterminer les distances de saut mises en jeu, dans le PET et le PEN, ainsi que leur évolution avec la température, nous avons représenté, respectivement, sur les figures IV.32 et IV.33, les courbes $\text{Log } J = f(F_a)$.

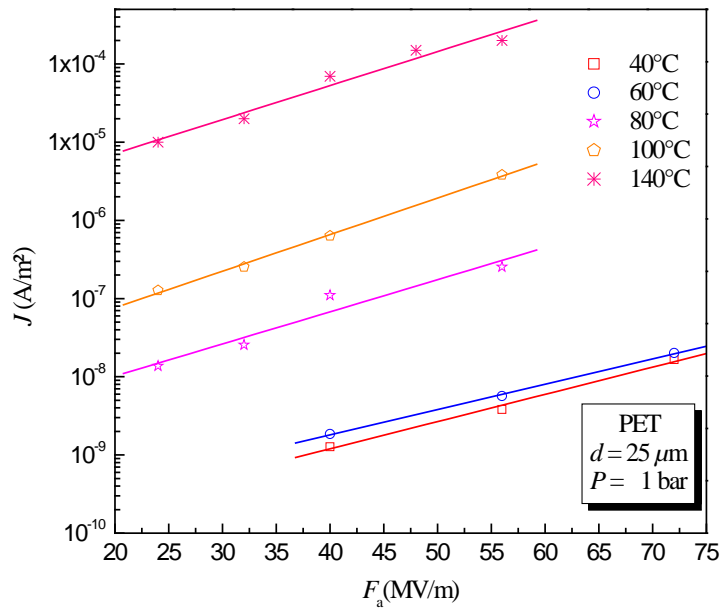


Figure IV.32: Variation du courant de conduction, dans le PET, en fonction du champ électrique et à différentes valeurs de la température

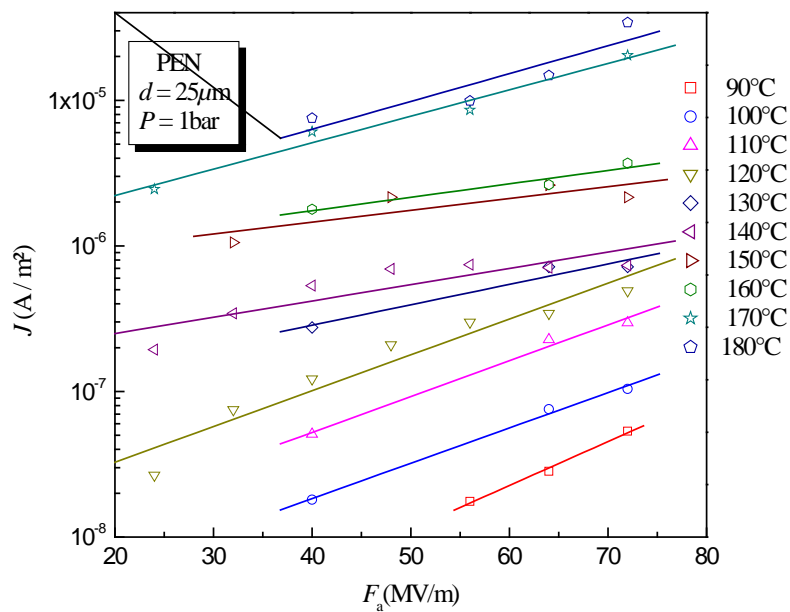


Figure IV.33: Variation du courant de conduction, dans le PEN, en fonction du champ électrique et à différentes valeurs de la température

Résultats expérimentaux et discussions

Les valeurs de la distance de saut λ , résumées dans les tableaux IV.2 et IV.3, obtenues à partir des pentes à haut champ, sont comparables, respectivement, à celles obtenues par Hanscomb et al [54] et par Saidi-Amroun et al [39].

Tableau IV.2: Valeurs de la distance de saut λ , dans le PET, à différentes valeurs de la température

$T(^{\circ}\text{C})$	40	60	80	100	140
$\lambda(\text{\AA})$	19	19	25	30	31

Pour les températures comprises entre 40 et 80°C, la valeur de λ se situe autour de 20 Å. Pour les températures supérieures à 80°C, λ a une valeur constante et plus élevée par rapport à sa valeur dans la gamme précédente. Encore une fois on constate un changement de comportement au voisinage de la température de transition vitreuse.

Tableau IV.3: Valeurs de la distance de saut λ , dans le PEN, à différentes valeurs de la température

$T(^{\circ}\text{C})$	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
$\lambda(\text{\AA})$	43	36	37	38	21	18	13	16	32	34

La valeur de λ trouvée à 90°C diminue et atteint une valeur moyenne de 37Å pour les températures comprises entre 100°C et 120°C. Pour les températures allant de 130 à 160°C, on assiste à une décroissance considérable de la distance de saut, engendrant ainsi un changement de comportement. Au delà de 160°C, la distance λ augmente et retrouve une valeur moyenne de 33Å.

II. 2. 2. 2 Courant limité par charge d'espace

Les figures IV.34 et IV.35 représentent la variation du courant de conduction en fonction du champ électrique sur une échelle logarithmique, $\log J = f(\log(F_a))$, dans le PET et le PEN, respectivement. Les valeurs de l'exposant n déterminées pour ces deux matériaux, à différentes températures, sont données dans les tableaux IV.4 et IV.5.

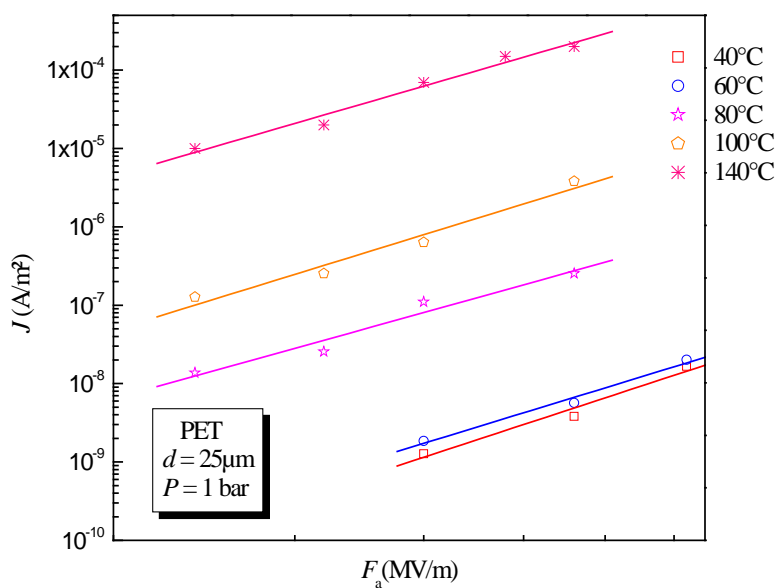


Figure IV.34: Variation de la densité de courant de conduction en fonction du champ électrique à différentes valeurs de la température

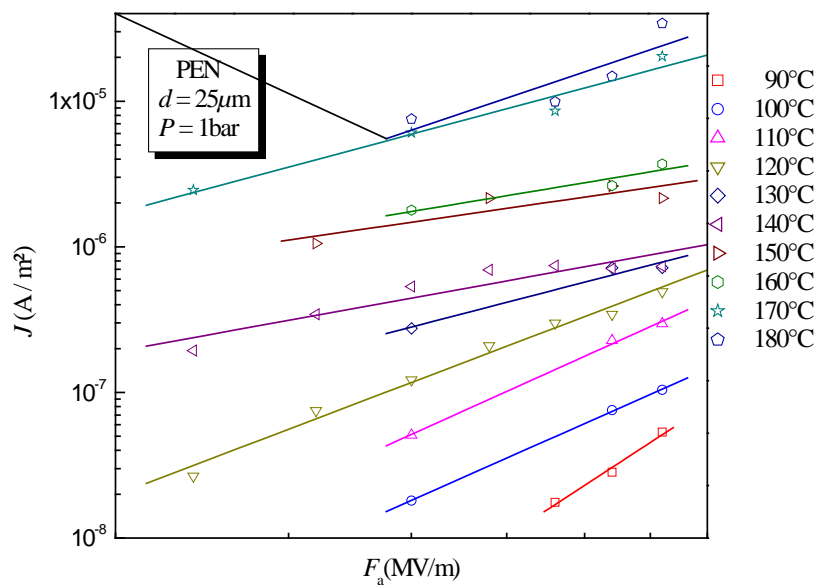


Figure IV.35: Variation de la densité de courant de conduction en fonction du champ électrique à différentes valeurs de la température

Tableau IV.4: Valeurs de l'exposant n , dans le PET, à différentes valeurs de la température

$T(^{\circ}\text{C})$	40	60	80	100	140
n	4,3	4,0	3,6	4,0	3,8

Résultats expérimentaux et discussions

Pour les températures inférieures et supérieures à T_g , les courbes peuvent être assimilées dans toute la gamme de champ, à des droites de pente n pratiquement égale 4. Ceci indique que le courant est limité par la charge d'espace en présence de centres pièges [9, 21].

Tableau IV.5: Valeurs de l'exposant p , dans le PEN, à différentes valeurs de la température

$T(^{\circ}\text{C})$	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
n	1,6	3,0	3,0	2,6	1,7	1,2	1	1,1	1,8	2,3

Là encore, selon la valeur de l'exposant n , les courbes ne présentent pas le même comportement, dans toute la gamme de champ et pour toutes les températures. De 90 à 110°C, l'exposant n augmente et atteint une valeur maximale au voisinage de 105°C, comme l'indique la figure IV.36, ceci montre que la conduction est limitée par la charge d'espace. Au delà de 120°C et lorsque $130^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$, n diminue et atteint une valeur minimale à 150°C. Là le comportement devient ohmique. Une réaugmentation de la valeur de n est enregistrée pour les températures supérieures à 160°C, le courant est à nouveau limité par la charge d'espace en présence de centres pièges.

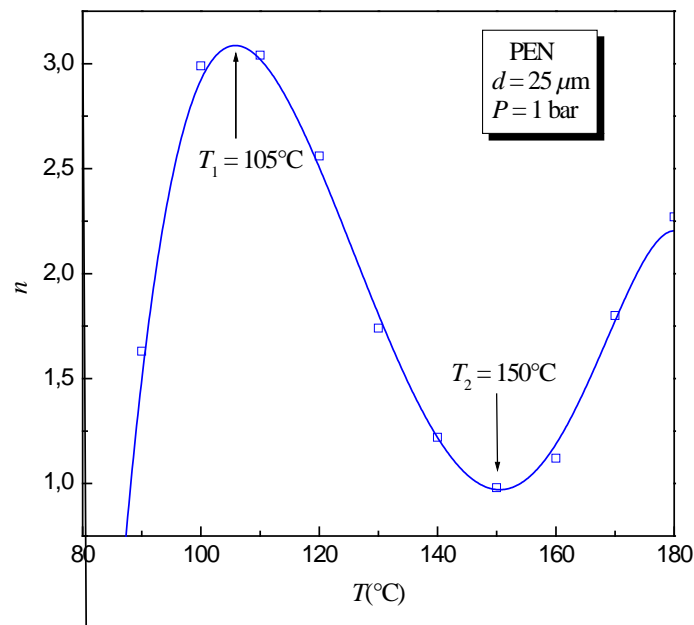


Figure IV.36: Variation de l'exposant n en fonction de la température

II. 2. 2. 3 Conduction de type Schottky

Afin de mettre en évidence les mécanismes intervenant à l'interface métal-isolant, nous avons tracé sur les figures IV.37 et IV.38, les courbes $\text{Log } J = f(F_a^{1/2})$ pour respectivement, le PET et le PEN.

Si on considère un mécanisme d'interface de type Schottky, la densité de courant est donnée par l'équation:

$$J \approx \exp\left(-\frac{\phi_o - \beta_s \sqrt{F}}{kT}\right) \quad (\text{IV-7})$$

La valeur de $\beta_{\text{Sch-exp}}$, déduite à partir des pentes des droites, et son rapport relatif à la valeur théorique $\beta_{\text{Sch-thé}}$, calculée en prenant $\epsilon_r = 3,2$ est donnée dans les tableaux IV.6 et IV.7, à différentes valeurs de la température.

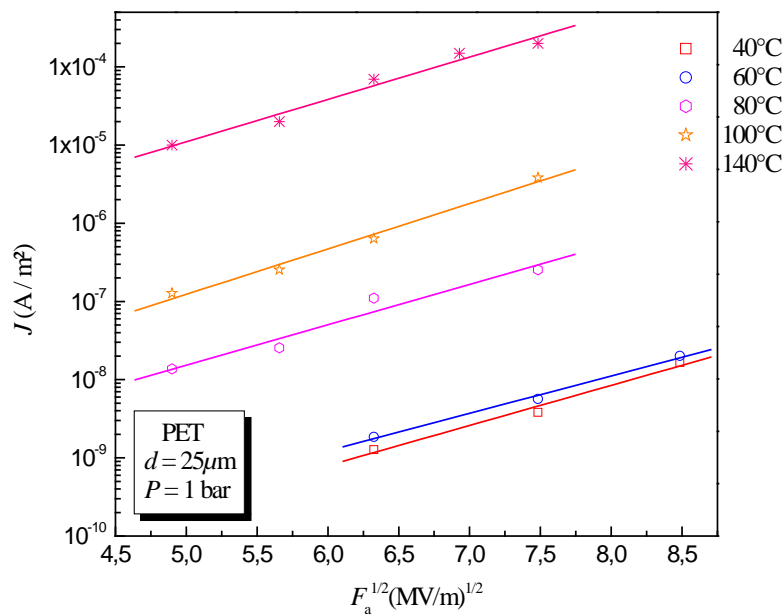


Figure IV.37: Variation de la densité de courant de conduction, dans le PET, en fonction de la racine carré du champ électrique à différentes valeurs de la température

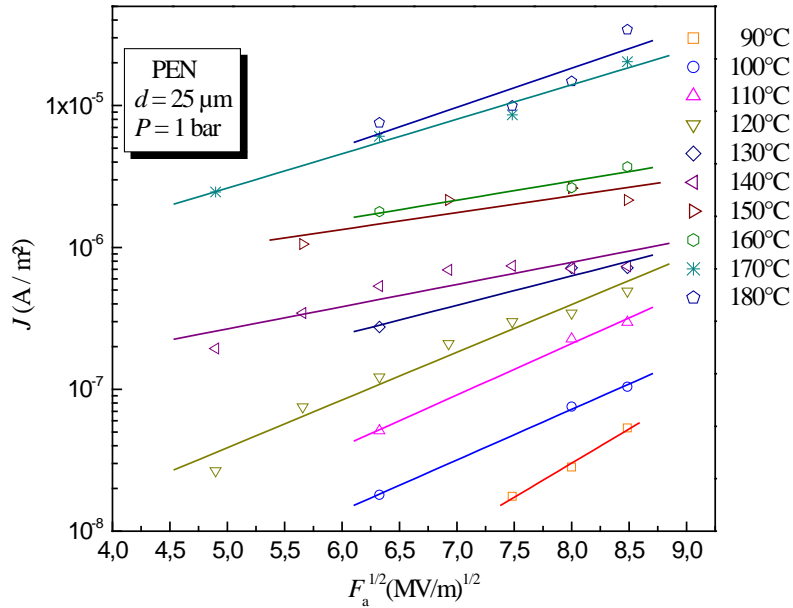


Figure IV.38: Variation de la densité de courant de conduction, dans le PEN, en fonction de la racine carré du champ électrique à différentes valeurs de la température

Tableau IV.6: Rapport de la constante Schottky théorique et expérimentale, dans le PET, à différentes températures

$T(^{\circ}C)$	40	60	80	100	140
$\beta_{Sch-exp} / \beta_{Sch-thé}$	0,6	0,5	0,6	0,7	1

D'après le tableau IV.6, le rapport $\beta_{Sch-exp} / \beta_{Sch-thé}$ augmente et tend vers 1, pour les températures supérieures à la température de transition vitreuse. L'écart enregistré à l'état vitreux peut être dû à l'existence d'une corrélation entre l'effet thermoélectronique et un autre mécanisme de transport de charge [23, 59].

Tableau IV.7: Rapport de la constante Schottky théorique et expérimentale, dans le PEN, à différentes températures

$T(^{\circ}C)$	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
$\beta_{Sch-exp} / \beta_{Sch-thé}$	1,3	1,3	1,3	1,3	0,8	0,6	0,5	0,6	1	1,3

Une fois de plus, pour le PEN, le tableau IV.7 indique un changement de comportement entre 130°C et 160°C, où les valeurs du rapport calculé s'écartent de l'unité. Ceci peut être expliqué par le saut des porteurs de charge (ionique ou électronique) entre centres pièges [9, 21].

En résumé, et d'après l'ajustement des différents mécanismes cités ci-dessous, on peut dire que, dans le PET, la conduction dans le volume est due à la présence de deux mécanismes de

conduction, la conduction ionique et celle liée à la présence de la charge d'espace. A $T > T_g$ vient se superposer un phénomène d'injection à l'interface métal-isolant. Ce dernier disparaît dans le PEN entre 130°C et 160°C. Pour les températures allant de 90 à 130°C et de 160 à 180°C, la conduction dans le volume du PEN est assurée par un mouvement d'ions en présence de la charge d'espace.

III. Effet des électrodes

L'étude de l'effet des électrodes sur le comportement du PET et du PEN, en régime transitoire et permanent, a pour but de mettre en évidence le type de mécanisme mis en jeu dans la conduction électrique, et ce en comparant leur réponse lorsqu'ils sont métallisés en or ou en aluminium.

III. 1 Régime transitoire

Les figures IV.39 et IV.40, représentent l'évolution au cours du temps du courant de charge à champ électrique égal à 56MV/m, à travers un film de PET métallisé, respectivement, en or (Au) et en aluminium (Al). Ces deux figures mettent en évidence la même réponse électrique. En effet, le courant de charge décroît de façon monotone à l'état vitreux. A l'état caoutchoutique, le pic en courant apparaît.

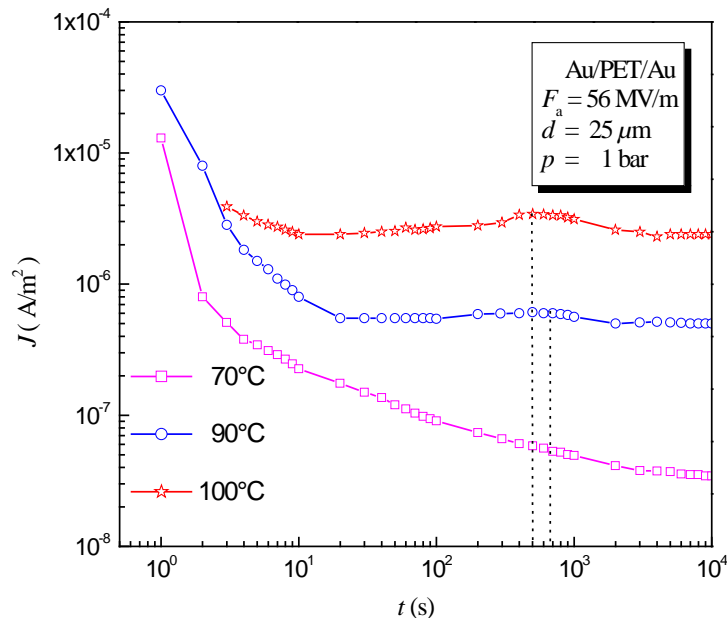


Figure IV.39: Variation de la densité de courant de charge au cours du temps, à $F_a = 56 \text{ MV/m}$ et à différentes valeurs de la température, à travers la configuration Au/PET/Au

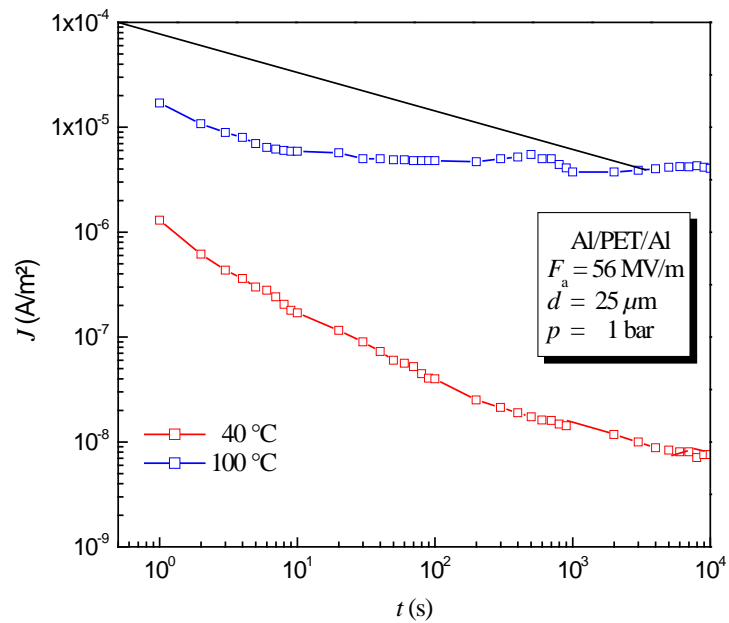


Figure IV.40: Variation de la densité de courant de charge au cours du temps, à $F_a = 56$ MV/m et à différentes valeurs de la température, à travers la configuration Al/PET/Al

Encore une fois, les figures IV.41 et IV.42, donnant l'évolution du courant de charge à travers un film de PEN à champ électrique égal à 72MV/m, présentent une allure du courant identique.

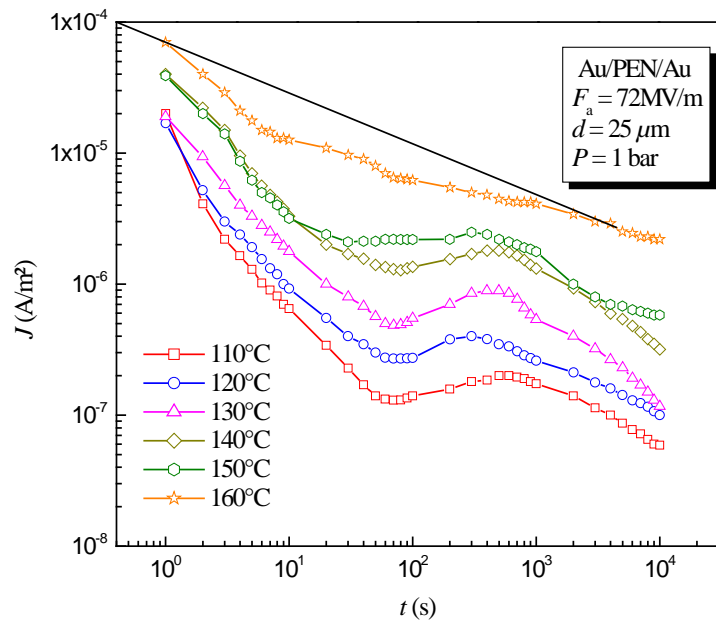


Figure IV.41: Variation de la densité de courant de charge au cours du temps, à différentes valeurs de la température et à $F_a = 72$ MV/m, à travers la configuration Al/PEN/Al

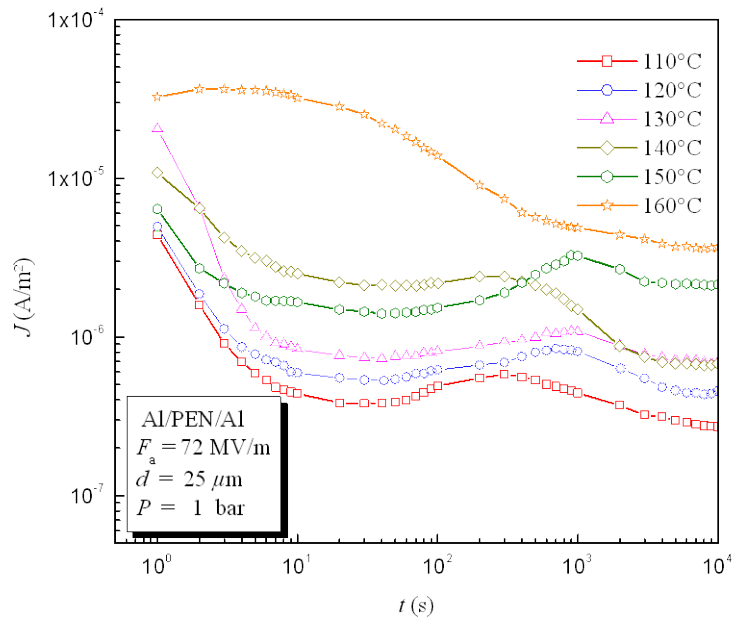


Figure IV.42: Variation de la densité de courant de charge au cours du temps, à différentes valeurs de la température et à $F_a = 72$ MV/m, à travers la configuration Al/PEN/Al

En résumé, on note que l'électrode de contact n'a pas d'effet sur l'allure du courant en régime transitoire. En revanche, l'amplitude de ce dernier, d'après les figures ci-dessus, est plus importante lorsque l'électrode est en aluminium. Les mêmes observations ont été enregistrées par Kenzo et al [21] dans leurs travaux sur la conduction électronique dans le polyéthylène naphthlate à champs élevés.

III. 2 Régime permanent

L'effet des électrodes sur le courant permanent est effectué en traçant sur le même graphe, la variation du courant de conduction en fonction de l'inverse de la température, à travers les deux configurations des systèmes métal/PET/métal et métal/PEN/métal, comme le montrent les figures IV.43 et IV.44.

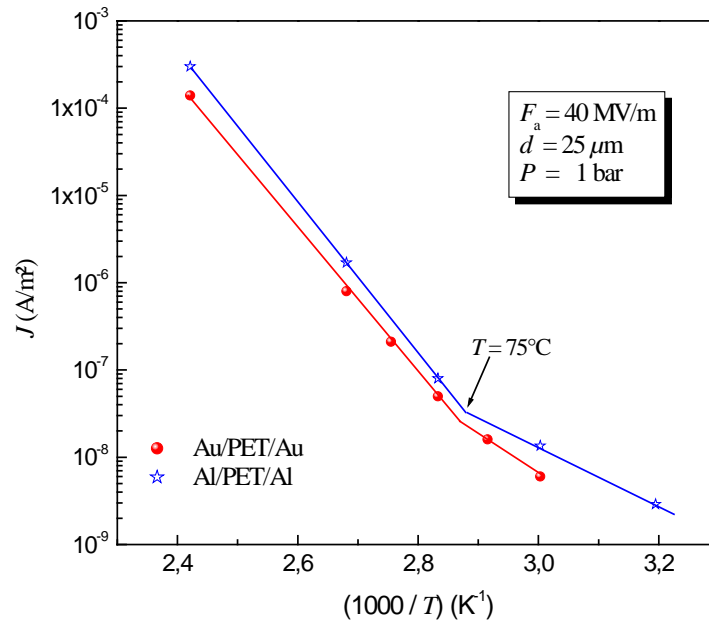


Figure IV.43: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température, $F_a = 40\text{MV/m}$, à travers les structures Al/PET/Al et Au/PET/Au

A partir de la figure IV.43 on note, d'une part, la manifestation d'un mécanisme d'injection, car pour toute la gamme de température explorée l'amplitude du courant est plus importante dans la configuration où l'électrode est en aluminium [49]. Ceci est dû à la hauteur de la barrière de potentiel, que doit franchir les porteurs de charge au niveau de l'interface métal/isolant.

Vu que l'affinité électronique des isolants est faible par rapport au travail d'extraction des métaux, la hauteur de la barrière de potentiel que doit vaincre les porteurs de charge pour passer du métal dans l'isolant est pratiquement égale au travail de sortie du métal. Ce dernier vaut 4,3 eV pour une électrode en aluminium, tandis qu'elle est égale à 4,8 eV dans le cas de l'or.

De plus, une augmentation de l'énergie d'activation est enregistrée au voisinage de 75°C, comme l'indique le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Valeurs des énergies d'activation pour les deux configurations de la structure métal/PET/métal

	$40^\circ\text{C} \leq T \leq 75^\circ\text{C}$	$75^\circ\text{C} \leq T \leq 140^\circ\text{C}$
E_a (Al/PET/Al) (eV)	0,6	1,7
E_a (Au/PET/Au) (eV)	0,9	1,6

Résultats expérimentaux et discussions

Les valeurs des énergies d'activation déduites à partir des deux configurations étudiées ne sont pas affectées par la nature des électrodes, ce qui confirme que l'augmentation de l'énergie d'activation au delà de 75°C est le résultat de la présence d'un mécanisme de conduction régi par le volume [49]. En effet, au delà d'une température critique, supérieure ou égale à la température de transition vitreuse du polymère, le volume libre augmente et facilite le transport des porteurs de charge. Une telle augmentation a été déjà observée sur d'autres échantillons à savoir le polyimide [60] et le polychlorure de vinyle [61]. De tels effets ont été enregistrés dans le PEN, comme le montre la figure ci-dessous. Là encore, un changement de comportement au delà d'une température située entre 130°C et 150°C est enregistré dans les deux configurations accompagné d'une augmentation de l'énergie d'activation.

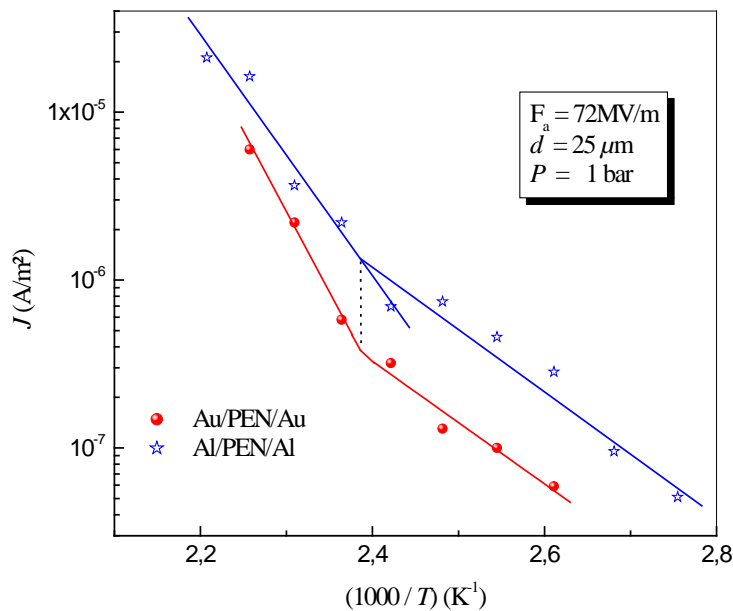


Figure IV.44: Variation du courant de conduction avec l'inverse de la température, $F_a = 72$ MV/m, à travers les structures Al/PEN/Al et Au/PEN/Au

Tableau IV.9: Valeurs des énergies d'activation pour les deux configurations de la structure métal/PEN/métal

	$90^{\circ}\text{C} \leq T \leq 140^{\circ}\text{C}$	$140^{\circ}\text{C} \leq T \leq 180^{\circ}\text{C}$
E_a (Al/PEN/Al) (eV)	0,73	1,42
E_a (Au/PEN/Au) (eV)	0,72	1,88

IV. Les pertes diélectriques

La réponse fréquentielle, déterminée après application de la transformée de Hamon sur les courants de résorption ou d'absorption, est étudiée en représentant l'évolution du facteur de dissipation ϵ_r'' dans une gamme de fréquence allant de 10^{-5} Hz à 1 Hz. Les figures IV.45 et IV.46, donnent la variation fréquentielle du facteur de pertes, à travers le PET et le PEN respectivement, à différentes températures, et à champ électrique égal à 40MV/m.

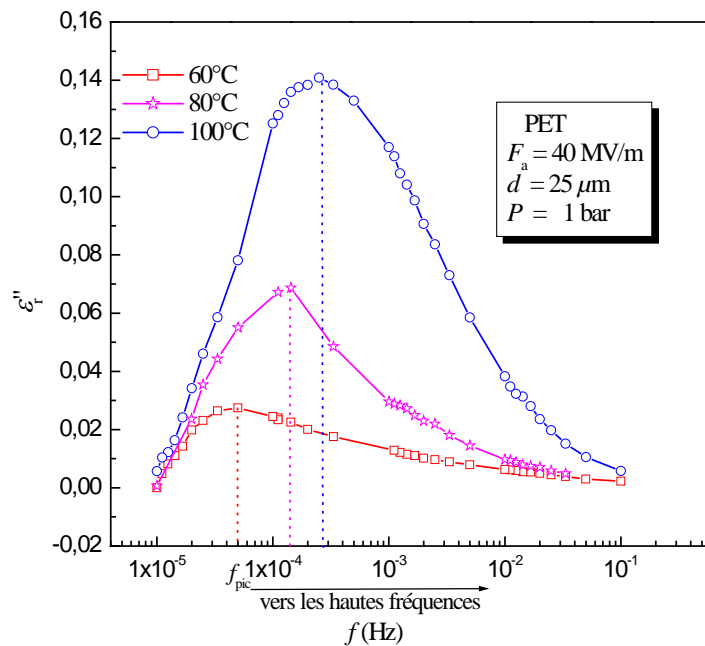


Figure IV.45: Variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence, dans le PET, à différentes températures et à un champ électrique égal à 40MV/m

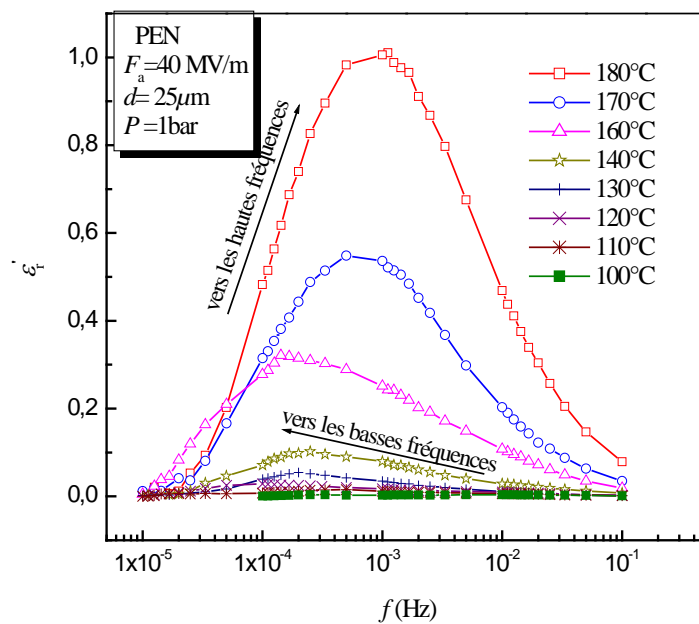


Figure IV.46: Variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence, dans le PEN, à différentes températures et à un champ électrique égal à 40MV/m

Différents processus de relaxation, dans le PET et le PEN, ont été mis en évidence par stimulation thermomécanique et par des mesures diélectriques [62, 44, 46, 63]. Le premier processus nommé β a été localisé, dans le cas du PEN, autour de -50°C , il a été attribué aux mouvements moléculaires non coopératifs de quelques parties de la chaîne principale. Cette même relaxation apparaît dans le PET, autour de -100°C , et elle est due aux rotations des anneaux phényle de la chaîne principale, et à des mouvements des groupes ester ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) qui jouent le rôle de charnière entre les cycles de benzène [43, 64, 65, 66].

Le deuxième processus β^* se manifeste, dans le cas du PEN, autour de 65°C , il a été attribué selon les travaux de Blundell et al [67], sur les polyesters à cristal liquide et contenant les groupements 2,6 naphthyle, aux mouvements coopératifs des cycles naphthalènes avec les groupements carbonyles avoisinants. D'autre part, Menegotto et al [68] ont montré la présence de deux pics nommés respectivement, β_1 et β_2 , et ceci dans leurs études effectuées sur le PEN par spectroscopie diélectrique et par la technique des courants stimulés thermiquement. Le premier pic β_1 , équivalent au processus β^* , a été associé aux cycles phényle, quant au second, correspondant au processus β , il a été associé aux groupements carbonyles. D'autres travaux [46, 63, 69] portant sur l'étude des phénomènes de relaxation dans le polyéthylène naphthalate avec différentes morphologies ont aussi identifié deux processus existant au dessous de la température de transition vitreuse, β et β^* , associés respectivement, aux mouvements des groupements ester et de quelques mouvements coopératifs des agrégats naphthalènes [70].

Le processus β^* n'a pas été observé dans le cas du polyéthylène téréphtalate, ce qui confirme que ce processus est lié à la vibration des deux cycles naphthalènes présents uniquement dans la chaîne principale du PEN [71].

Le troisième processus de relaxation nommé α , situé au voisinage de 130°C dans le PEN, et 85°C dans le PET, constitue la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Il est associé à des mouvements micro brownien des segments de chaîne dus aux réarrangements configurationnels de la chaîne principale dans la phase amorphe [42, 46, 63, 69].

IV. 1 Effet de la température

A travers les figures IV.45 et IV.46, on peut déduire l'effet de la température sur les phénomènes de relaxation. En effet, on remarque que l'amplitude et la fréquence du pic de pertes augmentent à mesure que la température augmente.

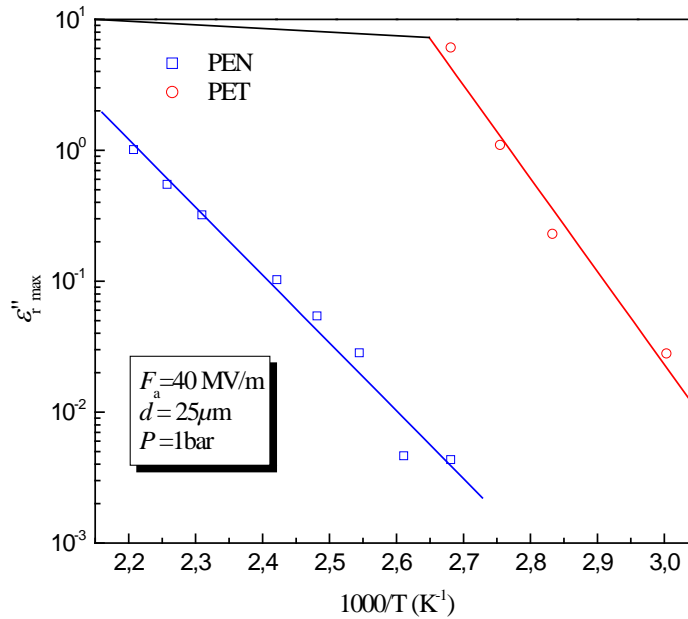


Figure IV.47: Variation du maximum de pertes avec l'inverse de la température et à $F_a = 40 \text{ MV/m}$

Le tracé de la courbe représentant la variation du maximum de pertes en fonction de l'inverse de la température, indiqué sur la figure IV.47, à champ électrique égal à 40 MV/m , montre que la dépendance en température est de type Arrhenius où l'énergie d'activation E_a est égale à $1,41 \text{ eV}$ et $1,03 \text{ eV}$, pour respectivement le PET et le PEN [72]. On note, que le facteur de dissipation est important dans le PET comparé au PEN, comme l'indique la figure IV.48. Ce qui confirme, une fois de plus la stabilité ainsi que la rigidité du PEN par rapport au PET.

Plusieurs travaux menés jusqu'ici, sur la caractérisation des différentes propriétés du polyéthylène téréphtalate et du polyéthylène naphthalate, portent en exergue des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence et de la température. Bellomo et al [73], en étudiant l'effet de la température sur la mobilité moléculaire dans le PET et le PEN à travers la variation du facteur de dissipation, ont mis en évidence que, pour des températures variant de -150 à 30°C et de 100 à 150°C , l'indice de pertes dans le PET est plus important par rapport au PEN. Dans ce dernier l'amplitude de l'indice de pertes devient plus importante lorsque la température est comprise entre 30°C et 100°C . Un tel résultat a été observé, à 60 Hz , par Yasufuku [74] pour une gamme de température allant de -40 à 200°C .

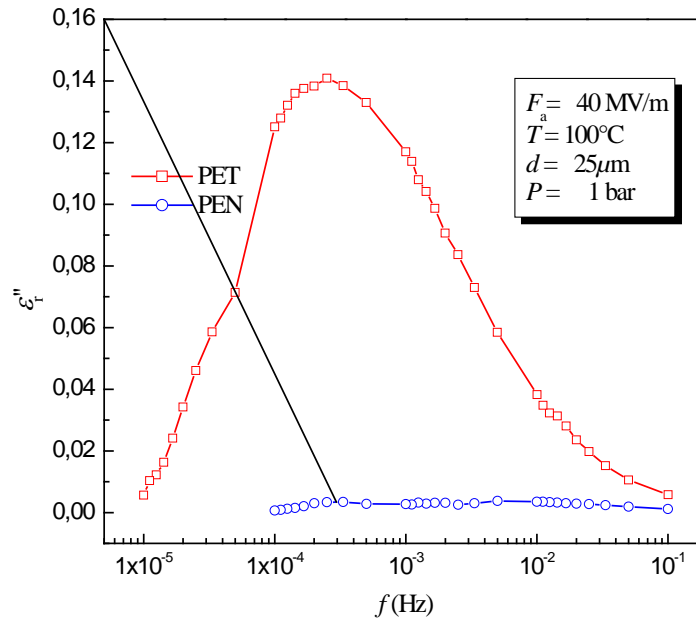


Figure IV.48: Variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence à 100°C et à un champ électrique égal à 40 MV/m

La position du pic en fréquence, dans le cas du PET, se déplace vers les hautes fréquences sur toute la gamme de températures explorée. Tandis que dans le PEN, et comme l'illustre la figure IV.46, le pic de pertes se déplace vers les fréquences basses lorsque la température passe de 100 à 140°C . Au delà de cette dernière, le pic se meut vers les hautes fréquences.

Le tracé de la courbe représentant la variation de la position du maximum de pertes en fonction de l'inverse de la température, dans le PEN, indiqué sur la figure IV.49, à champ électrique égal à 72 MV/m , met en évidence un phénomène d'activation thermique et un changement de pente au voisinage d'une température T_c telle que $T_c \approx 146^\circ\text{C}$.

Les énergies d'activation déduites des pentes des droites sont:

$$E_a = 0,13 \text{ eV} \quad \text{lorsque} \quad T < 140^\circ\text{C}$$

$$E_a = 1,85 \text{ eV} \quad \text{lorsque} \quad T > 140^\circ\text{C}$$

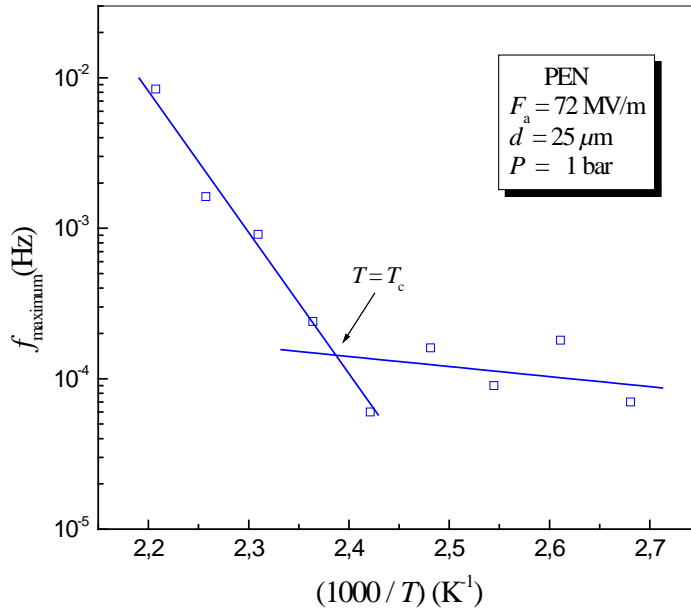


Figure IV.49: Variation de la position du maximum de pertes avec l'inverse de la température et à un champ électrique égal à 72 MV/m

Mackersie et al [13], dans leurs travaux sur la réponse fréquentielle du PEN à champ électrique égal à 20MV/m et pour une gamme de température variant de 130 à 150°C, trouve une énergie d'activation de 2,31 eV.

L'ajustement de la formule généralisée de Jonscher (Chapitre I. § IV. 2. 2), donnant la composante dissipative ε_r'' à un facteur près, avec nos résultats expérimentaux, telle que:

$$\varepsilon_r'' = A \cdot \left[\left(\frac{\omega}{\omega_{pic}} \right)^{-m} + \left(\frac{\omega}{\omega_{pic}} \right)^{1-n} \right]^{-1} \quad (IV-8)$$

Nous a permis d'une part, de reproduire avec un très bon accord la réponse de nos deux matériaux sur toute la gamme de fréquence étudiée, comme l'indiquent les figures IV.50 et IV.51. De plus, nous avons pu estimer les valeurs des paramètres du modèle, en particulier les paramètres de distribution m et n . La variation de ces deniers avec la température, comme le montre la figure IV.52 dans un film de PEN, est une indication à la présence de plusieurs phénomènes de relaxation dont le temps de relaxation le plus probable est τ_0 [13]. Les valeurs de τ_0 déduites à partir de la courbe donnant la variation fréquentielle de l'indice de pertes à 72 MV/m et à différentes températures, illustrée par la figure IV.53, diminuent lorsque la température augmente [31], comme l'indique le tableau IV.10.

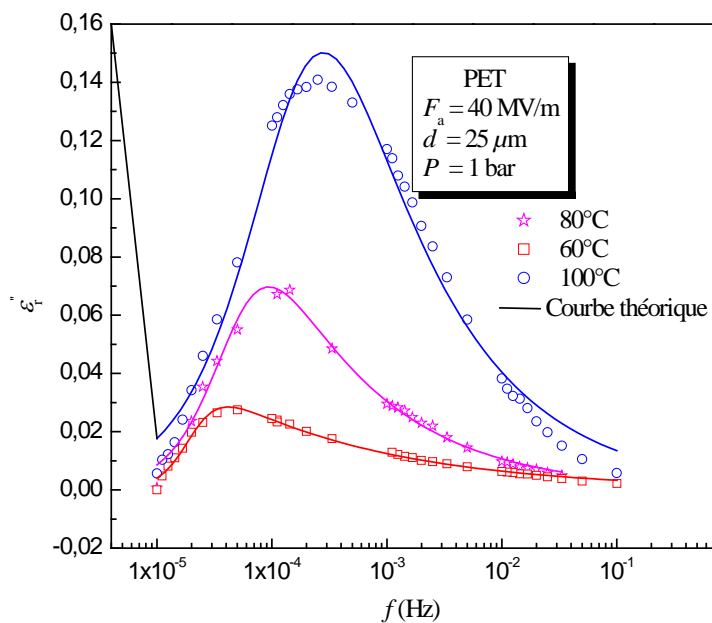


Figure IV.50: Variation de l'indice de pertes, expérimental et théorique, en fonction de la fréquence, dans le PET, à différentes températures et à un champ électrique égal à 40MV/m

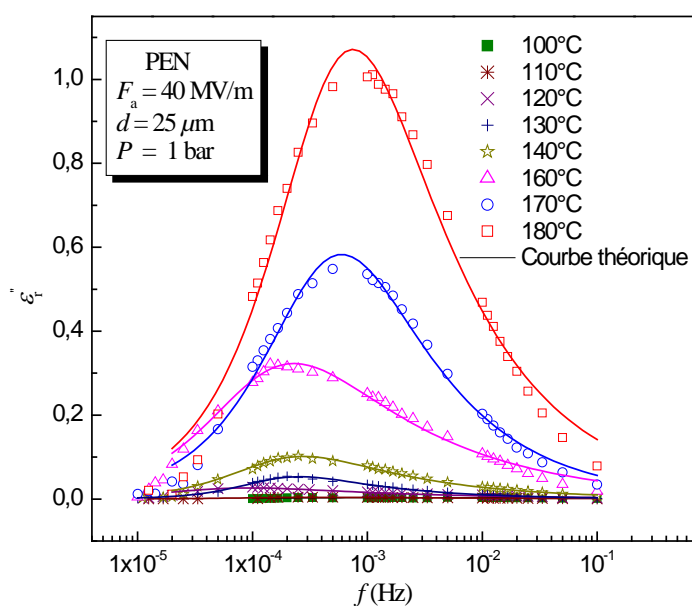


Figure IV.51: Variation de l'indice de pertes, expérimental et théorique, en fonction de la fréquence, dans le PEN, à différentes températures et à un champ électrique égal à 40MV/m

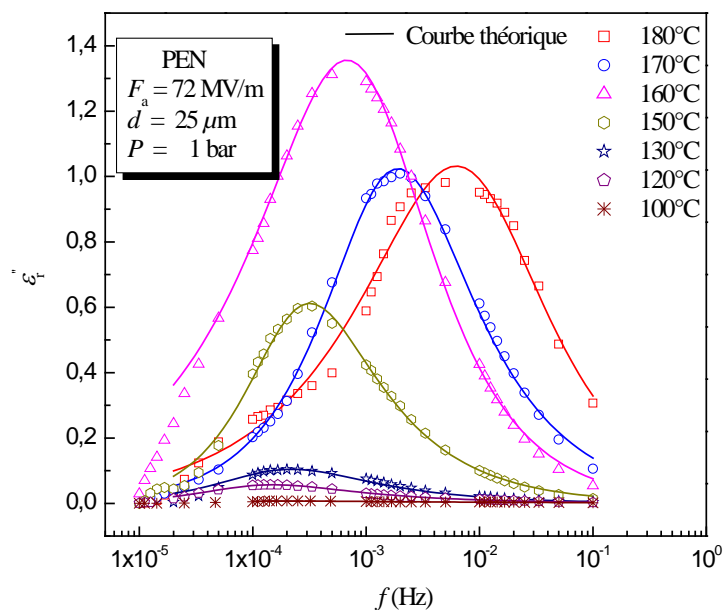


Figure IV.52: Variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence, dans le PEN, à différentes températures et à un champ électrique égal à 72MV/m

Tableau IV.10: Valeurs du temps de relaxation central τ_0 , à 72 MV/m, et à différentes températures

T (°C)	100	120	130	150	160	170	180
τ_0 (s)	7672	2820	1592	870	130	116	15

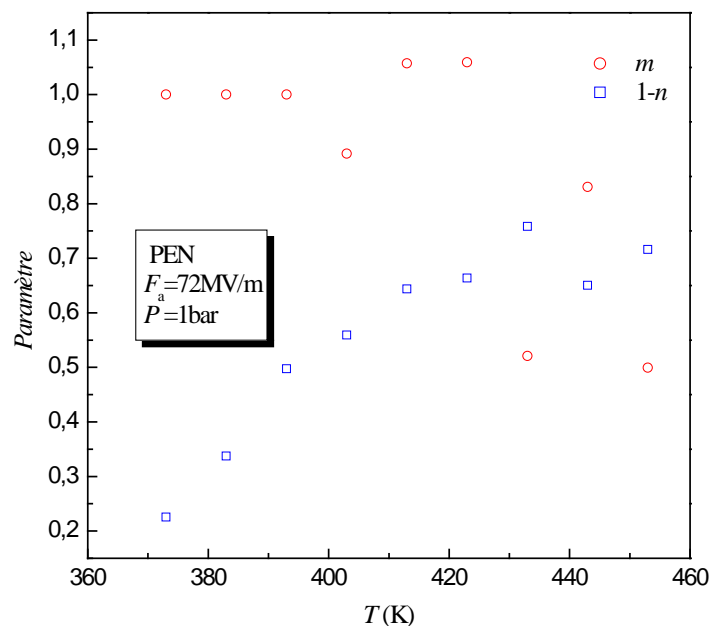


Figure IV.53: Variation des paramètres m et n en fonction de la température et à champ électrique égal à 72 MV/m

IV. 2 Effet du champ électrique

L'effet du champ électrique sur les pertes diélectriques apparaît lors de la représentation, à température constante, de la variation de l'indice de pertes en fonction de la fréquence, à différentes valeurs du champ électrique. La figure ci-dessous, présente l'évolution de l'indice de pertes, dans le PET, à 60°C et à différentes valeurs du champ électrique. On observe que le pic de pertes se déplace vers les hautes fréquences lorsque le champ électrique augmente. Le même comportement est enregistré à d'autres valeurs de la température comme le montrent les figures réduites dans la figure IV.54.

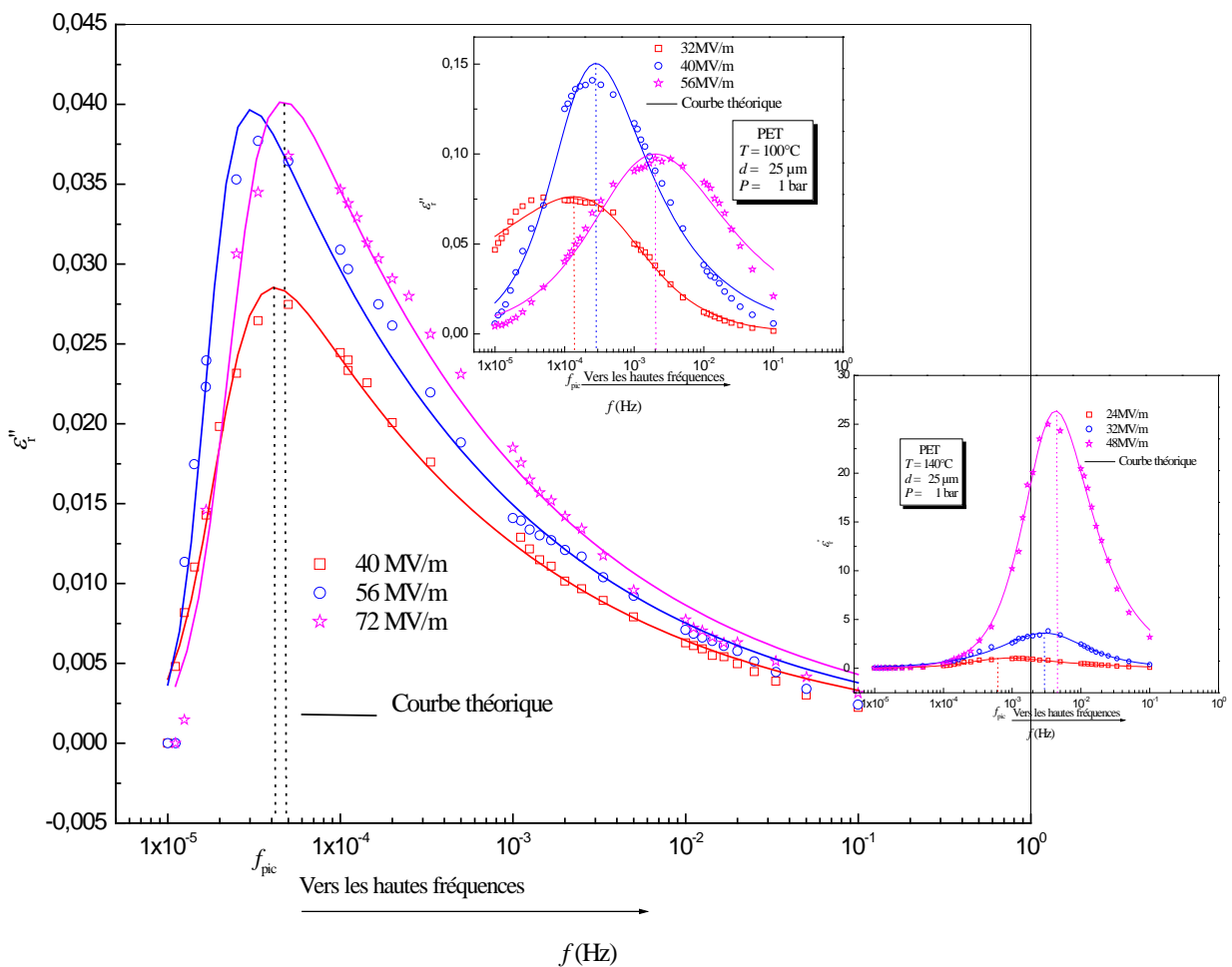


Figure IV.54: Variation du maximum de pertes en fonction de la fréquence, dans le PET, à 60°C et à différentes valeurs du champ électrique

Encore une fois, la variation de l'indice de pertes en fonction du champ électrique, dans le PEN, indique un changement de comportement à une température critique, estimée au voisinage de 150°C [33], température proche de la température de cristallisation du PEN (160°C) [39], comme le montre la figure IV.55. En effet, à 140°C, la position du pic se déplace vers les basses

fréquences tandis qu'à 170°C, le maximum de dissipation se meut vers les hautes fréquences. Entre ces deux variations et à 150°C, le pic de pertes se manifeste à la même fréquence.

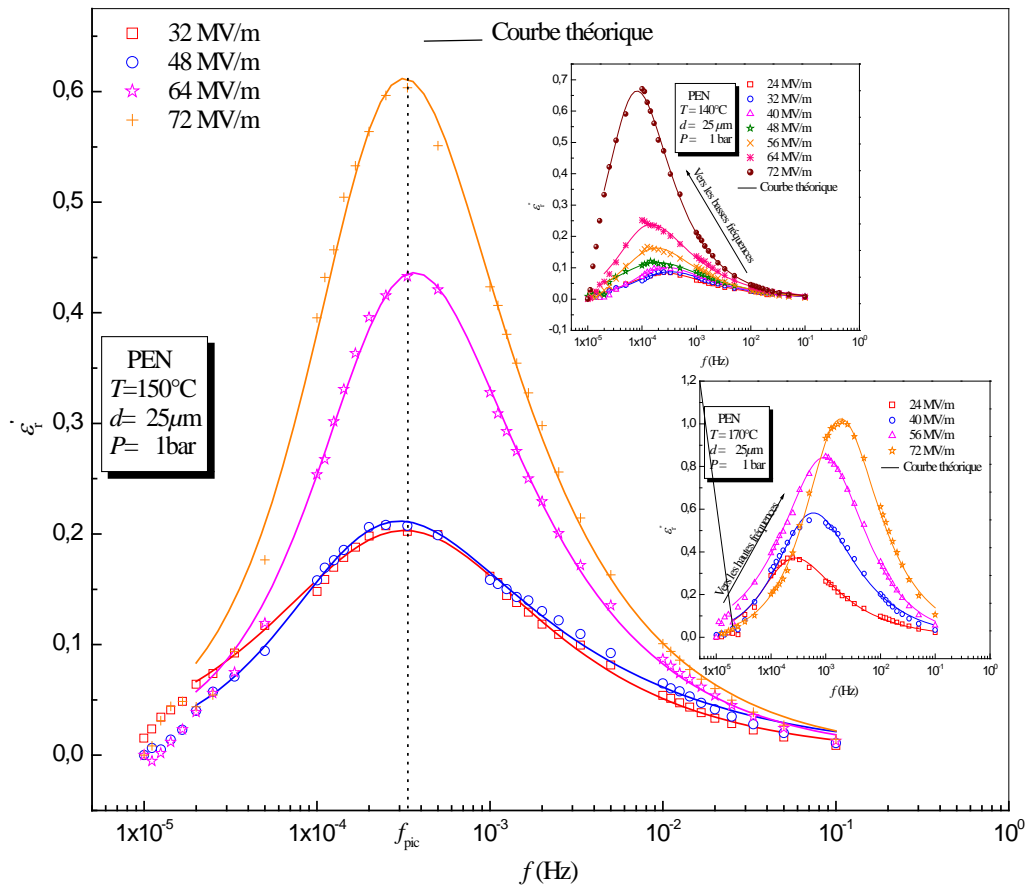


Figure IV.55: Variation du maximum de pertes en fonction de la fréquence, dans le PEN, à 150°C et à différentes valeurs du champ électrique

V. Conclusion

L'évolution au cours du temps, des courants de charge et de décharge, à champ électrique constant, diffère selon que l'on opère au dessous ou au dessus de la température de transition vitreuse. En effet, lorsqu'on applique un champ électrique constant, à température constante, à un polymère les processus de polarisation prennent naissance dans le matériau. A haute température et lorsque le champ est intense, un phénomène d'injection de charges se manifeste au niveau des électrodes et un mouvement de charges libres prend place, il en résulte un phénomène de conduction. Si ces charges sont gênées dans leur déplacement, elles s'immobilisent, s'accumulent au niveau des discontinuités ou près des électrodes et forment des charges d'espace. Lorsque le matériau est entièrement polarisé seul un courant permanent circule dans le circuit extérieur. La mise en court-circuit de l'échantillon, se traduit par un phénomène de dépolarisation où le matériau retrouve son état initial.

L'étude en régime transitoire a montré que la réponse du PET à l'effet de la température et du champ électrique est identique à celle du PEN, à la différence que le changement de comportement, qui se manifeste par une anomalie dans le courant, observé à l'état vitreux dans le PEN, apparaît dans le PET à l'état caoutchoutique. Ceci indique que la réponse anormale en courant enregistrée n'est pas liée à la transition vitreuse.

De plus, le recouvrement entre les courants d'absorption et de résorption, observé à l'état vitreux, montre que ces derniers sont, en grande partie, dus à un processus dipolaire. Au delà de la température de transition vitreuse T_g , en plus des phénomènes de polarisation, le courant résulte d'un mouvement de charge d'espace, ionique ou électronique, interprété à l'aide de la théorie de Many et Rakavy.

Quant au courant de décharge, lorsque $T < T_g$, il décroît régulièrement et pour $T > T_g$, les courbes présentent un changement de pente en un temps t_c qui diminue à mesure que la température croît.

En régime permanent, l'effet de la température a montré un changement de comportement, dans le PET, au voisinage de 78°C, qui apparaît dans le PEN à une température supérieure située entre 130°C et 150°C. L'écart en amplitude du courant, enregistré entre le PET et le PEN, est dû à la rigidité de la chaîne de PEN en raison de la présence dans son unité monomère d'un cycle aromatique supplémentaire.

La conduction dans le volume du PET et du PEN a été attribuée à un mouvement d'ions en présence de charge d'espace. A $T > T_g$, un mécanisme d'injection à l'interface se manifeste dans le PET. Tandis que pour le PEN, ce phénomène disparaît entre 130°C et 160°C.

Ces différents mécanismes ont été également déterminés à travers l'étude de l'effet des électrodes sur les courants transitoire et permanent. En effet, un phénomène d'injection à l'interface a été mis en évidence dû au fait que le courant est plus important dans le cas où l'électrode de contact est en aluminium. L'augmentation de l'énergie d'activation au delà d'une température supérieure ou égale à la température de transition vitreuse est le résultat de la présence d'un mécanisme de conduction régi par le volume, si les valeurs des énergies d'activation ne sont pas affectées par la nature de l'électrode de contact.

L'étude des pertes diélectriques, a montré que le PEN présente un indice de pertes faible par rapport au PET.

L'effet de la température sur les pertes diélectriques a révélé que ces derniers sont activés thermiquement de telle manière que lorsque la température augmente, la position du pic, dans le PET, se déplace vers les basses fréquences. Tandis que pour le PEN, le pic de pertes se déplace vers les fréquences basses lorsque la température passe de 100 à 140°C. Au delà de cette dernière,

Résultats expérimentaux et discussions

le pic se meut vers les hautes fréquences, indiquant ainsi un changement de comportement à une température estimée égale à 146°C.

Un très bon ajustement de la formule de Jonscher, donnant la composante dissipative ε_r'' , avec nos résultats expérimentaux, a été déterminé et a indiqué la présence de plusieurs phénomènes de relaxation dont le temps de relaxation central est τ_0 .

L'effet du champ électrique sur l'indice de pertes a montré que, dans le PET, ce dernier se déplace vers les hautes fréquences, dans toute la gamme de températures explorée. Tandis que dans le PEN, le sens de déplacement de la position de l'indice de pertes change selon que l'on soit à des températures inférieures ou supérieures à 150°C. A cette température, et pour toutes les valeurs du champ électrique, les pertes diélectriques se manifestent à la même fréquence.

VI. Références

- [1] K. Miyairi and M. Ieda
Current Peaks Observed in Polyethylene Terephthalate Films with Linearly Increasing Voltage. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 19, pp. 1067-1071. (1980).
- [2] T. Mizutani, M. Ieda and I. B. Jordan
Anomalous Transient Currents in High-Density Polyethylene around 50-70°C, *Japanese Journal of Applied Physics.* Vol. 18, pp. 65-70. (1977).
- [3] D. K. Das-Gupta
Conduction Mechanisms and High-field Effects in Synthetic Insulating Polymers. *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation.* Vol. 4, pp. 149-155. (1997).
- [4] D. K. Das-Gupta
A Study of Absorption Currents in Polypropylene. *J. Phy. D. Appl. Phys.* Vol. 9, pp. 2041-2048. (1997).
- [5] N. Amroun, M. Saidi, M. Bendaoud, and T. G. Hoang
Pressure Effect on Space Charge in Low Density Polyethylene (LDPE). *Mater. Chemi. Phys.* Vol. 33, pp. 168-170. (1993).
- [6] V. Adamec and J. H. Caladerwood
On the origin of electrical Conductivity in Polyethylene. *J. Phys. D.* Vol. 14, pp. 1487-1494. (1981).
- [7] D. K. Das-Gupta and K. Joyner
A study of absorption currents in low density polyethylene. *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 11, pp. 955-962. (1978).
- [8] P. J. Atkinson and R. J. Fleming
Journal of Physics. Vol. 6, pp. 864. (1988).
- [9] A. Thielen and J. Niezette
Characterisation of Polyester Films Used in Capacitors. I. Transient and Steady State Current. *J. Appl. Phys.* Vol. 76, pp. 4694-4695. (1994).
- [10] E. R. Neagu and R. M. Neagu
Analysis of Electric Conduction Mechanisms in Polyethylene Terephthalate. *Materials letters.* Vol. 43, pp. 364-371. (1998).
- [11] A. Thielen, J. Vanderschueren, J. Niezette and G. Feyder
Method of Determination of Transient and Steady-State Conductivity in Polyethylene Terephthalate Ultrathin Films. *Journal of Applied Polymer Science.* Vol. 49, pp. 2137-2146. (1993).

- [12] B. Hadri, P. R. Mamy, J. Martinez and M. Mostefa
Electrical Conduction in a Semicrystalline Polyethylene Terephthalate in High Electric Field. *Solide State Communications*. Vol. 139, pp. 35-39. (2006).
- [13] J. Vanderschueren and A. Linkens
Nature of Transient Current in Polymers. *Journal of Applied Physics*. Vol. 49, pp. 4195. (1978).
- [14] M. J. Given, S. J. Mac Gregor and R. A. Fouracre
Gamma Radiation Effects in Polyethylene Naphthalate-Electrical Properties. In 2001 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Washington, D.C.: National Academy of Sciences-National Research Council. pp. 183-187. (2001).
- [15] H. J. Wintle
Absorption Currents and Steady Currents in Polymer Dielectrics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 15, pp. 471-486. (1973).
- [16] P. Destruel
Contribution à l'Etude des Propriétés Diélectriques des Polymères en Fonction de leur Histoire Thermodynamique. Thèse de Docteur Es Sciences Physiques. Université Paul Sabatier. Toulouse. France. (1980).
- [17] J. F. Chavez and J. J. Martinez
The High Electric Field in PEN. Proceeding of the (2004) IEEE International Conference on Solid Dielectrics. In Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Annual Report. Washington, D.C.: National Academy of Sciences-National Research Council. (2004).
- [18] J. F. Chavez, A. Peter, J. J. Martinez-Vega and D. Marty-Dessus
Charge Accumulation, Conduction Mechanisms and Degradation in High Fields on PEN. Proceeding of the (2004) IEEE International Conference on Solid Dielectrics. In Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Annual Report. Washington, D.C.: National Academy of Sciences-National Research Council. (2004).
- [19] M. Ishiharada, S. Hayashi and S. Saito
Electrical Conduction in Poly(ethylene-2,6-naphthalene) Films of Varying Crystallinity. *Polymer*. Vol. 27, pp. 349-352. (1986).
- [20] J. W. Mackersie, M. J. Given and R. A. Fouracre
Influence of Gamma Radiation on the Properties of Polyethylenenaphthalate (PEN). Proceeding of the (2004) IEEE International Conference on Solid Dielectrics. Given, M. J., S. J. MacGregor and R. Fouracre. (2001). Gamma Radiation Effects in Polyethylene

- Naphthalate-Electrical Properties. In Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Annual Report. Washington, D.C.: National Academy of Sciences-National Research Council. Pp. 183-187. (2004).
- [21] P. K. Khare, K., P. L. Jain and R. K. Pandey
Charging Transient in Polyvinyl Formal. Bull. Mater. Sci. Vol. 4, pp. 401-405. (2001).
- [22] Y. Suzuoki, T. Mizutani and M. Ieda
Electron-Beam Induced Conduction in Some Polymers. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 15, N° 9, pp. 1665-1668. (1976).
- [23] K. Kojima, Y. Takai and M. Ieda
Electronic Conduction in Polyethylene Naphthalate at High Electric Field. J. Appl. Phys. Vol. 59, pp. 2655-2659. (1986).
- [24] K. Kojima, Y. Takai and M. Ieda
Jpn J Appl Phys. Vol. 21, pp. 1025-1027. (1982).
- [25] G. Teyssedre, D. Mary and C. Laurent
Analysis of the Luminescence Decay Following Excitation of Polyethylene naphthalate films by an Electric Field. J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 31, pp. 267-275. (1998).
- [26] S. Pelissou
Propriétés Diélectriques du Polyéthylène à Température Elevée. Thèse de Ph.D. Université de Montréal. (1986).
- [27] A. Many and G. Rakavy
Theory of Transients Currents in Solids. Phys. Rev. Vol. 129, pp. 1980. (1962).
- [28] R. Goffaux
Introduction Physique aux Mécanismes de Conduction dans les Matériaux Isolants Solides (Mobilité Electronique). Laboratoire de Recherche Ateliers de Construction Electriques de Charleroi, Charleroi. Belgique. (1965).
- [29] P. Avenas
Rôle de la Cristallinité dans la Mise en Forme des Polymères. Journal de Physique. Colloque C2, Supplément au n°6. Tome 39. Page C2-37. (1978).
- [30] P. Combette et I. Emlout
Physique des Polymères: Structure, fabrication, emploi. Chapitre IV : Structure des polymères semi-cristallins.
- [31] A. K. Jonscher in ref [9]
Phys. Thin Films. Vol. 11, pp. 205-317. (1980).

- [32] H. J. Wintle
Absorption Current, Dielectric Constant, and Dielectric Loss by the Tunnelling Mechanism. J. Appl. Phys. Vol. 44, pp. 2541. (1973).
- [33] J. R. Mac Donald
Electrical Response of Materials Containing Space Charge with Discharge at the Electrodes, J. Chem. Phys. Vol. 54, pp. 2026-2050. (1971).
- [34] R. H. Walden
A Method of the Determination of High-Field Conduction Laws in Insulating Films in the Presence of Charge Trapping. J. Appl. Phys. Vol. 43, pp. 1178. (1972).
- [35] J. Lindmayer
Current Transients in Insulators. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 196. (1965).
- [36] H. J. Wintle
Decay of Excess Charge in Dielectrics Having Shorted Electrodes. J. Appl. Phys. Vol. 42, pp. 4724. (1971).
- [37] S. Havriliak, and S. Negami
A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. Polymer. Vol. 8, pp. 161. (1967).
- [38] N. Amroun. Saidi
Contribution à l'Etude de la Conduction Electrique dans le Polyéthylène Téréphthalate, le Polyéthylène Basse Densité et le Polyimide, en Fonction du Champ Electrique, de la Température et de la Pression. Thèse de doctorat d'état, USTHB. (2001).
- [39] N. Saidi.Amroun, H. Oubouchou, S. Berdous, M. Saidi and M. Bendaoud
Temperature Effect on Transient Charge and Discharge Currents in Poly (ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). Int. Polym. Anal. Charact. Vol. 11, pp. 159-169. (2006).
- [40] S. Matsumoto, K. Kamisako and K. Shinohara
Jap. J. Appl. Phys. Vol. 15, N°1. (1976)
- [41] A. C. Lilly and J.R..Mc Dowell
J. Appl. Phys. Vol. 39, pp. 141-147. (1968)
- [42] J. C. Canadas, J. A. Diego, M. Mudarra, J. Belana, R. Diaz-Calleja, M. J. Sanchis and C. Jaimés
Relaxation Study of Poly (ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by T.S.D.C, D.E.A and D.M.A. Polymer. Vol. 40, pp. 1181-1190. (1999).

- [43] J. C. Canadas, J. A. Diego, J. Sellarès, M. Mudarra, J. Belana, R. Diaz-Calleja, M. J. Sanchis and C. Jaimés
Comparative Study of Amorphous and Partially Crystalline Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by TSDC, DEA, DMA and DSC. *Polymer*. Vol. 41, pp. 2899-2905. (2000).
- [44] J. Guastavino, E. Krause and C. Mayoux
Influence of Aging on Electrical Properties of Polyethylene Naphthalate-2,6-Dicarboxylate Films. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. Vol. 6, pp. 792-797. (1999).
- [45] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis and J. L. Gomez Ribelles
Dielectric Relaxation Spectroscopy of Polyethylene Terephthalate (PET) Films. *Journal of Physics. D: Applied Physics*. Vol. 30, pp. 1551-1560. (1997).
- [46] L. Hardy, I. Stevenson, G. Seytre and A. Schönhals
Dielectric and Dynamic Mechanical Relaxation Behaviour of Poly(ethylene 2,6 naphthalene dicarboxylate). I: Amorphous Films. *Polymer*. Vol. 42, pp. 5679-5687. (2001).
- [47] S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich
Glass Transition and Melting Behavior of Polyethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate. *Macromolecules*. Vol. 21, pp. 789-797. (1988).
- [48] N. Zebouchi
Etudes des Phénomènes de Conduction à Haut Champ et de Claquage du Polyéthylène Téréphtalate sous Haute Pression Hydrostatique. Thèse de Magister. USTHB. (1992).
- [49] N. Saidi.-Amroun, S. Berdous. M. Saidi and M. Bendoud
Modeling of Transient Currents in Polyethylene terephthalate. *International Journal of Polymer. Anal. Charact.* Vol. 12, pp. 359-371. (2007).
- [50] S. Berdous, N. Saidi-Amroun. M. Saidi and M. Bendaoud
Correlation Between Morphology and Electrical Response in PEN Polyester Film. *International Journal of Polymer. Anal. Charact.* Vol. 15, pp. 1-13. (2010).
- [51] M. Cakmak, Y. D. Wang and M. Simhambhatla
Processing Characteristics, Structure Development, and Properties of Uni and Biaxially Stretched Poly (ethylene 2,6 naphthalate) (PEN) Films. *Polymer Engineering and Science*. Vol. 30, pp. 721-733. (1990).
- [52] Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley and J. G. Grasselli
The handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press Inc.

[53] E. Krause

Comportement Electrique et Physico-Chimique de Films de Poly (éthylène naphthalène 2,6 dicarboxylate) Soumis à des Contraintes Electriques et Thermiques. Thèse de Ph.D. Université Paul Sabatier, Toulouse, France. (1996).

[54] L. Hardy, I. Stevenson, A. M. Voice and I. M. Ward

Molecular Orientation Behavior of Thermally Treated Biaxially Stretched Poly(ethylene naphthalene 2,6 dicarboxylate) Films Studied by Polarised Infrared Spectroscopy. *Polymer*. Vol. 43, pp. 6013-6017. (2002).

[55] I. Ouchi, M. Hosoi and S. Shimotsuma

Infrared Spectra of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) and some related polyesters. *Journal of Applied Polymer Sciences*. Vol. 21, pp. 3445. (1977).

[56] D. H. Lee, K. H. Park, Y. H. Kim and H. S. Lee

Surface Chain Orientation During Crystallization Induction Period of Poly(pentamethylene 2,6- naphthalate) Studied with Polarized FTIR-ATR. *Macromolecules*. Vol. 17, pp. 6277-6282. (2007).

[57] Y. Zhang, S. Mukoyama, K. Mori, D. Shen, Y. Ozaki and I. Takahashi

Crystal Orientation in Poly (ethylene 2,6-naphthalate) Ultrathin Films Revealed by Reflexion-Absorption Infrared Spectroscopy and Grazing Incidence X-ray Diffraction. *Surface Science*. Vol. 600, pp. 1559-1564. (2006).

[58] F. Kimura, T. Kimura, A. Sugisaki, A. Komatsu, H. Sata., and E. Ito

FTIR Spectroscopic Study on Crystallization Process of Poly(ethylene-2,6-dicarboxylate). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. Vol. 35, pp. 2741-2747. (1997).

[59] C. Mayoux, J. J. Martinez-Vega, J. Gustavino and C. Laurent

Towards a Better Knowledge of Insulating Polymers Under Stress. *IEEE Trans. DEI*. Vol. 8, pp. 58-71. (2001).

[60] H. K. Chang, W. M. Shen and J. Yu

High-Temperature Conductivity of PI Films. In *Proceedings of the 1982 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. Piscataway, N. J.; IEEE, pp 108. (1982).

[61] M. Kosaki, K. Sugyama and M. Ieda

Ionic Jump Distance and Glass Transition of Polyvinyl Chloride. *J. Appl. Phys.* Vol. 42, pp. 3388-3392. (1971).

[62] D. Colombini, N. Zouzou and J. J. Martinez-Vega

Influence of Morphological and Conformational Changes on the Molecular Mobility in Poly (ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). *Macromol. Symp.* Vol. 212, pp. 479-484. (2004).

- [63] L. Hardy, I. Stevenson, A. Fritz, G. Boiteux, G. Seytre and A. Schönhals
Dielectric and Dynamic Mechanical Relaxation Behaviour of Poly(ethylene 2,6 naphthalene dicarboxylate). II: Semicrystalline Oriented Films. *Polymer*. Vol. 44, pp. 4311-4323. (2003).
- [64] J. C. Coburn, and R. H. Boyd
Dielectric Relaxation in Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*. Vol. 19, pp. 2238-2245. (1985).
- [65] V. A. Romanov, T. N. Matveyeva and E. L. Akim
Aspects of the Relaxational Properties of Oriented Polyethylene Terephthalate. *Polymer Science U. S.S.R.* Vol. 29, pp. 274-279. (1987).
- [66] Yu. Gorokhovasky, D. Temmov, J. N. Marat-Mendes, C. J. M. Dias and D. K. Das-Gupta.
On the Nature of Thermally Stimulated Discharge Current Spectra in Polyethylene Terephthalate. *Journal of applied physics*. Vol. 83, pp. 5337-5339. (1998).
- [67] D. J. Blundell and K. A. Buckingham
The b-Loss Process in Liquid Crystal Polyesters Containing 2,6 Naphthyl Groups. *Polymer*. Vol. 26, pp. 1623-1627. (1985).
- [68] J. Menegotto, P. Demont., A. Bernes and C. Lacabanne
Combined Dielectric Spectroscopy and Thermally Stimulated Currents Studies of the Secondary Relaxation Process in Amorphous Poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science-Part-B- Polymer Physics*. Vol. 37, N° 24, pp. 3494- 3503. (1999).
- [69] S. P. Bravard and R. H. Boyd
Dielectric Relaxation in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) and their Copolymers. *Macromolecules*. Vol. 36, pp. 741-748. (2003).
- [70] T. A. Ezquerria, F. J. Balta-Calleja and H. G. Zachmann.
Dielectric Relaxation of Amorphous Random Copolymers of Poly (ethylene terephthalate) and Poly (ethylene-2,6-naphthalène dicarboxylate), *Acta Polymer*. Vol. 44, pp. 18-24. (1993)
- [71] H. Dortliz and H. G. Zachmann
Molecular Mobility in Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) as Determined by Means of Deuteron NMR. *J. Macromol. Sci*. Vol. 36, pp. 1623-1627. (1997).
- [72] S. Berdous, N. Amroun. Saidi, M. Saidi and M. Bendaoud
Influence of Eexternal Stress on Dielectric Behaviour of PEN. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. Vol. 13, pp. 1-13. (2008).

[73] J. P. Bellomo and T. Lebey

On some dielectric properties of PEN. J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 29, pp. 2052-2056. (1996).

[74] S. Yasufuku

Application of Poly (éthylène naphthalate) Films to Electrical and Audio-Visual uses in Japan. IEEE Electrical Insulation Magazine. Vol. 12, N° 6, pp. 8-14. (1996).

CHAPITRE V

Modélisation numérique des courants de charge

I. Introduction

La modélisation numérique de la réponse électrique des polymères solides, fut l'objet de plusieurs spéculations en raison des différentes informations que l'on peut tirer, lors de la reproduction de leur comportement, à savoir, l'origine de la décroissance du courant transitoire, de la charge d'espace formée ainsi que leur évolution au sein du matériau [1-7]. C'est avec cet objectif et dans le but d'une meilleure illustration de nos courbes de mesures on propose, dans ce chapitre, un modèle de calcul physique permettant de simuler le courant de charge circulant à travers le PET et le PEN, en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent.

II. Préliminaire

Rappelons que l'application d'un champ électrique continu à un matériau isolant peut provoquer plusieurs phénomènes tels que:

1. l'orientation de dipôles permanents et formation de dipôles induits
2. la dissociation d'impuretés ionisables
3. l'injection de charges à partir des électrodes
4. le déplacement de charges libres ou impuretés ionisés dû aux phénomènes de conduction...

Tous ces mécanismes agissent séparément ou simultanément et présentent des cinétiques différentes qui dépendent du champ appliqué, de la température et de la nature du matériau. Leurs contributions relatives conditionnent la nature des charges et leur distribution spatiale. C'est ainsi que dans les mesures de la charge d'espace apparaissent des homocharges ou des hétérocharges au voisinage des électrodes, et des charges positives ou négatives dans le reste de l'isolant. Ceci permet, par conséquent, d'émettre un certain nombre d'hypothèses dans la modélisation du comportement électrique. La charge d'espace peut se former à partir:

1. des électrons et des trous injectés, respectivement, à la cathode et à l'anode.
2. des charges injectées qui sont, en partie, piégées au voisinage des électrodes injectantes et donnent lieu à des homocharges. Quant aux autres, elles se déplacent dans le volume, par exemple, par sauts entre états localisés au voisinage des bandes permises.
3. des impuretés dissociées dans le volume et qui migrent vers les électrodes de signe opposé pour y former des hétérocharges.
4. des charges d'abord piégées et ensuite dépiégées par l'effet du champ électrique et/ou celui de la température. Ces charges (et/ou d'autres charges libres) se déplacent vers les électrodes de signe opposé, neutralisent les homocharges et peuvent former des hétérocharges.

5. des charges accumulées à l'électrode de signe opposé et éjectée sous l'action du champ électrique local.

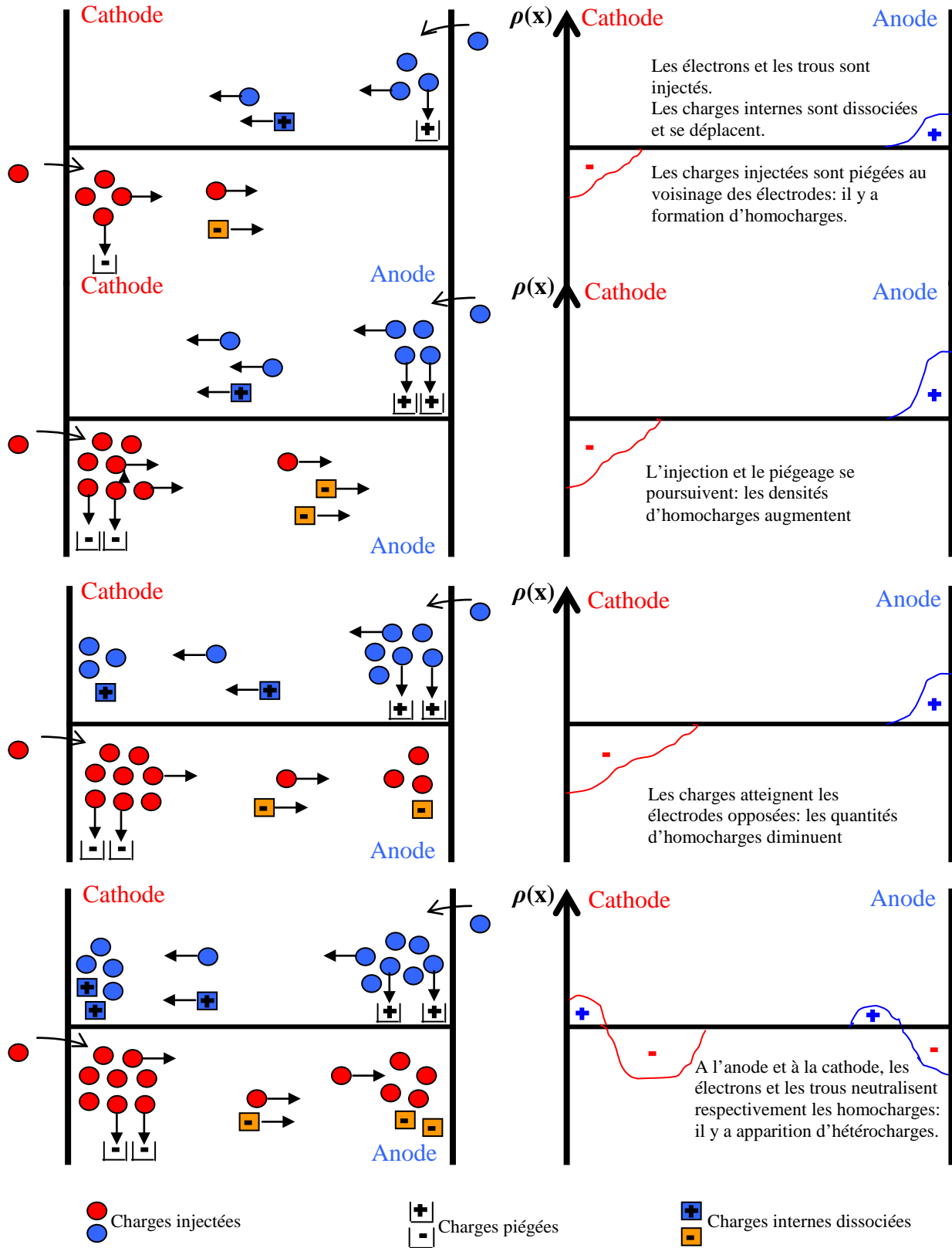


Figure V.1: Exemple de l'évolution de la charge d'espace dans le matériau en tenant compte des mécanismes d'injection, de piégeage, de dissociation et de transport des charges

La figure V.1 montre les principaux processus de formation de la charge dans les matériaux. On peut faire les remarques suivantes sur l'évolution des distributions de charges:

1. tant que des charges sont injectées et qu'il reste des pièges non occupés au voisinage de l'électrode, l'accumulation d'homocharges peut se produire.
2. la quantité d'homocharges peut se stabiliser ou diminuer si:
 - a. les pièges au voisinage d'une électrode injectante sont remplis, auquel cas d'éventuelles charges se déplacent librement ou seront piégées plus loin dans le volume.
 - b. les charges se déplacent vers l'électrode de signe opposé neutralisent progressivement les homocharges qui y sont présents.
 - c. le champ électrique local à une interface est telle que l'injection des charges en soit réduite.

Dans ce qui suit, et en tenant compte de tous les résultats expérimentaux, on se propose de simuler le comportement électrique des matériaux de l'étude en se basant sur les principaux mécanismes mis en jeu dans le processus de formation et de transport de la charge d'espace, à savoir, les phénomènes de polarisation, le mécanisme d'injection à l'interface ainsi que le courant limité par charge d'espace.

III. Modèle physique

Dans le modèle proposé, le système d'équations utilisé dans le processus de formation et de transport de charges, donné ci-dessous, suppose l'existence de porteurs de charge positive de mobilité μ , et de dipôles permanents, identiques et indépendants, de temps de relaxation τ , dont le comportement est corrélé par un champ électrique appliqué constant F_a . Sous l'effet de ce champ, un courant de polarisation J_d , dû à l'orientation des dipôles dans le sens du champ F_a , et un courant de conduction J_c , résultant du déplacement des porteurs de charge de l'anode ($x = 0$) vers la cathode ($x = d$), donnent un courant total J_T dont l'expression est:

$$J_T(x,t) = J_c(x,t) + J_d(x,t) + \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial F(x,t)}{\partial t} \quad (\text{V-1})$$

où

$$J_c(x,t) = e\mu n(x,t)F(x,t) - eD \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \quad (\text{V-2})$$

$$J_d(x,t) = \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \{P_s(x,t) - P(x,t)\} \quad (\text{V-3})$$

$P_s(x,t)$ est la polarisation à la saturation déterminée par la théorie de Langevin selon la formule suivante:

$$P_s(x,t) = N\mu_0 \left\{ \coth \left[\mu_0 \frac{F(x,t)}{kT} \right] - \frac{kT}{\mu_0 F(x,t)} \right\} \quad (\text{V-4})$$

où N est la densité des dipôles.

A ces équations on rajoute:

l'équation de continuité:

$$\frac{\partial J_c(x,t)}{\partial x} = -e \left[\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial n_p(x,t)}{\partial t} \right] \quad (\text{V-5})$$

l'équation de Poisson pour la détermination du champ électrique:

$$\frac{\partial}{\partial x} [\epsilon_r \epsilon_0 F(x,t) + P(x,t)] = e [n(x,t) - n_0 + n_p(x,t) - n_{p0}] \quad (\text{V-6})$$

la condition de polarisation donnée par:

$$\int_0^d F(x,t) dx = F_a d = V_a \quad (\text{V-7})$$

ainsi que l'équation qui caractérise le phénomène de piégeage des charges et sa cinétique. Nous avons vu, dans le chapitre I, que les matériaux semi cristallins étaient caractérisés par des queues de bandes de sorte que des états d'énergies sont situés dans la bande interdite. Ces états agissent comme des pièges et la cinétique de piégeage est gouvernée par leur position par rapport aux bords des bandes permises et au niveau de fermi. De façon générale, l'équation qui rend compte

de ce phénomène s'écrit en exprimant tout simplement que la variation de population dans un piège est égale au nombre de porteurs qui y entrent diminué du nombre de porteurs qui en sortent. Il est évident que cette relation peut prendre plusieurs formes selon les caractéristiques choisies pour les pièges et leur distribution.

Dans notre calcul, et pour un niveau discret d'états localisés, la variation de population dans un piège est donnée par:

$$\frac{\partial n_p(x,t)}{\partial t} = C_n \{n(x,t)[N_p - n_p(x,t)] - \theta_0 (N_p - n_{p0}) n_p(x,t)\} \quad (\text{V-8})$$

C_n est la probabilité de capture et N_p est la densité des pièges.

Le terme $\theta_0 (N_p - n_{p0}) n_p(x,t)$ représente le taux de porteurs de charge dépiégés à partir des centres pièges vers la bande de valence. θ_0 est un facteur caractéristique du taux de dépiégeage, désignant le rapport de la concentration des porteurs libres à celle des porteurs piégés.

En admettant la condition suivante:

$$n_p(x,t) - n_{p0} \ll N_p - n_{p0} \quad (\text{V-9})$$

l'équation (V-8) devient:

$$\frac{\partial n_p(x,t)}{\partial t} = \left(\frac{1}{t_p} \right) [n(x,t) - \theta_0 n_p(x,t)] \quad (\text{V-10})$$

où t_p est le temps de piégeage donné par:

$$t_p = \frac{1}{C_n (N_p - n_{p0})} \quad (\text{V-11})$$

l'intégration de l'équation (V-1), sur toute l'épaisseur d , donne la densité de courant de charge total:

$$J_T(t) = \frac{1}{d} \int_0^d [J_c(x,t) + J_d(x,t)] dx \quad (\text{V-12})$$

IV. Simulation numérique

La résolution des problèmes scientifiques passe par une représentation mathématique des phénomènes mis en jeu. Ces phénomènes sont en général multiples et complexes. Pour les représenter, on est amené à négliger certains faits et en simplifier d'autres. Même avec ces simplifications, les équations obtenues sont souvent insolubles par les méthodes analytiques connues. Il est à cet égard nécessaire d'avoir recours à des méthodes numériques. Nous nous intéresserons aux méthodes qui permettent la résolution des équations aux dérivées partielles du premier ordre et à deux variables indépendantes. Nous exprimerons ce genre d'équations à l'aide d'un procédé général et classique rencontré dans les problèmes de physique mathématique, qu'ils soient linéaires ou dépendant du temps.

IV. 1 Discrétisation du problème

La méthode consiste à faire un maillage du domaine d'étude limité par les deux électrodes (anode en $x = 0$ et cathode en $x = d$). L'échantillon placé entre ces deux électrodes est divisé en m parties dans la direction de l'épaisseur ($m = 100$), comme le montre la figure V.2.

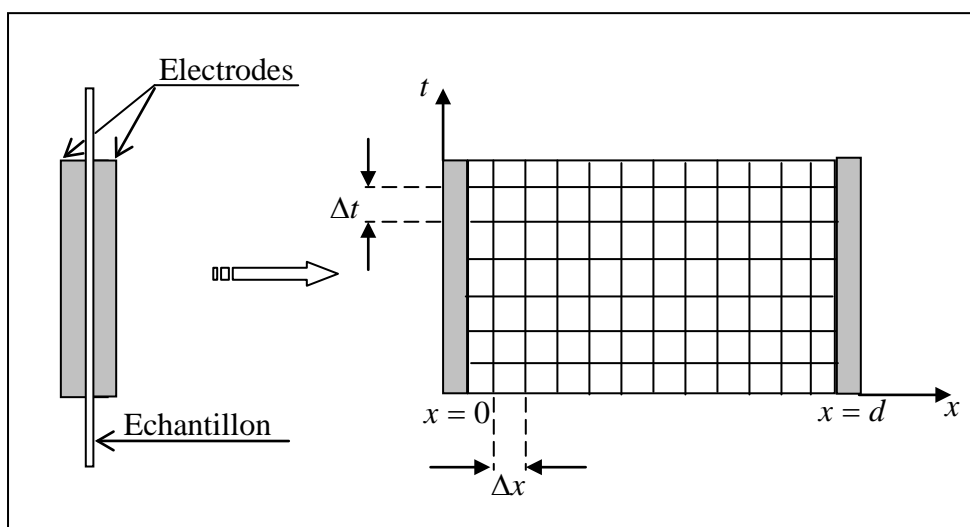


Figure V.2: Echantillonnage du domaine d'étude

IV. 2 Conditions initiales et conditions aux limites

Les valeurs initiales des concentrations de charges libre et piégée ainsi que la polarisation dipolaire sont telles que:

$$n(x,0) = n_p(x,0) = P(x,0) = 0 \quad (\text{V-13})$$

Ce qui signifie que toutes les charges mises en jeu parviennent de l'injection au niveau de l'anode (au niveau de la cathode le contact est supposé ohmique) et que les dipôles présents dans le matériau sont induits par le champ électrique.

Le courant de conduction au niveau de l'anode s'écrit, dans le cas d'une injection de type Schottky:

$$J_c(0,t) = A_i \left\{ \exp \left[\frac{e}{2kT} \sqrt{\frac{eF(0,t)}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \right] - 1 \right\} \quad (\text{V-14})$$

IV. 3 Méthode de résolution

La programmation numérique fait intervenir les différentes équations de bases citées ci-dessus suivant un algorithme de calcul. Le programme est écrit en langage Fortran sous le logiciel "Fortran PowerStation 4.0", dont l'organigramme est donné en Annexe.

Dans le programme, nous commençons par initialiser tous les paramètres du système étudié. En suite on fait appel aux différentes procédures pour effectuer les étapes de résolution numérique.

Pour une première itération $t = 0$, et en tenant compte des conditions aux limites données ci-dessus, sur la concentration des porteurs de charge et sur la polarisation dipolaire, on peut déduire les valeurs du champ électrique $F(x,0)$ à partir des équations (V-6) et (V-7), et celles des densités de courant $J_c(x,0)$ et $J_d(x,0)$ à partir des équations (V-2) et (V-3).

Une fois les valeurs sont obtenues, et en utilisant la méthode des trapèzes généralisée ou méthode de Simpson généralisée pour faire une intégration numérique de l'équation (V-12), on aboutit à la valeur de la densité de courant total à l'instant $t = 0$.

A l'instant $(t + \Delta t)$, c'est-à-dire pour une prochaine itération, le calcul de la densité de courant de charge se fait après la détermination des valeurs de la densité de courant de conduction, en étroite liaison avec la densité des porteurs de charge libres et celles des porteurs piégés, de la densité de

courant de polarisation et du champ électrique. Un développement limité du premier ordre permet d'écrire les équations suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} P(x, t + \Delta t) = P(x, t) + \Delta t \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \\ n(x, t + \Delta t) = n(x, t) + \Delta t \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} \\ F(x, t + \Delta t) = F(x, t) + \Delta t \frac{\partial F(x, t)}{\partial t} \\ n_p(x, t + \Delta t) = n_p(x, t) + \Delta t \frac{\partial n_p(x, t)}{\partial t} \end{array} \right. \quad (\text{V-15})$$

Les équations (V-5), (V-3), (V-1) et (V-10) permettent de calculer les dérivées partielles par rapport au temps suivantes: $\frac{\partial n(x, t)}{\partial t}$, $\frac{\partial P(x, t)}{\partial t}$, $\frac{\partial F(x, t)}{\partial t}$ et $\frac{\partial n_p(x, t)}{\partial t}$.

Les courants $J_c(x, t + \Delta t)$ et $J_d(x, t + \Delta t)$ sont alors évalués à partir des équations (V-2) et (V-3). Ainsi, nous pouvons calculer successivement la densité des charges libres $\rho_{\text{libres}}(x, t)$, la densité des charges piégées $\rho_{\text{piégées}}(x, t)$, le champ électrique local $F(x, t)$ et le courant de charge total $J_T(t)$.

Il est à noter, que pour résoudre le système d'équations V-1, V-5, V-6 et V-8, il faut effectuer quelques approximations pour simplifier le problème. Elles consistent à supposer une mobilité μ indépendante du champ électrique et à négliger le courant de diffusion [7, 8]. Cette dernière permet en particulier d'abaisser l'ordre des équations aux dérivées partielles qui régissent le système. L'erreur commise en faisant $D = 0$ a été discuté par Lampert et Wright [21] qui ont montré qu'elle devenait négligeable pour des champs moyens ou forts ($F_a > 10^7$ V/m).

Les paramètres physiques utilisés dans ces équations, sont classés en trois groupes:

- Les paramètres liés aux conditions expérimentales: la température, $T = 100^\circ\text{C}$, l'épaisseur de l'échantillon, $d = 25\mu\text{m}$ et le champ appliqué, $F_a = 40\text{MV/m}$.
- Les caractéristiques physiques du matériau: la constante diélectrique relative $\epsilon_r = 3,2$, le nombre de dipôles par unité de volume $N = 4,33 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, et le moment dipolaire permanent $\mu_0 = 2,5 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$.

- Les paramètres inconnus qui peuvent être déterminés à partir de la simulation numérique: le coefficient d'injection A_i , la mobilité μ , le temps de relaxation τ , le temps de piégeage t_p .

V. Résultats et discussions

Dans cette partie nous étudions l'effet des différents paramètres, présents dans le modèle, sur les courants transitoires, le profil du champ électrique et la distribution de la densité de charge et ce dans le cas où le nombre de porteurs piégés est important par rapport au nombre de porteurs libres, c'est-à-dire qu'on se place dans le cas où le facteur caractérisant le dépiégeage est très inférieur devant un ($\theta_0 \ll 1$), cas des pièges profonds [8, 19].

V. 1 Effet du temps de piégeage

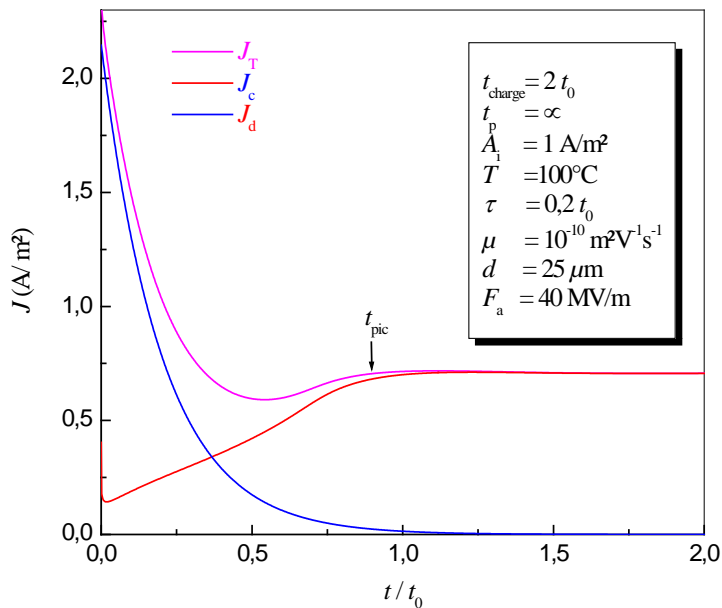
L'effet du temps de piégeage t_p , sur le courant de charge, le profil du champ électrique et les densités de charge libre et piégée, est étudié dans le cas où $t_p = \infty; 4 t_0; t_0; 0,5 t_0$ et $0,125 t_0$. t_0 étant le temps de transit des porteurs de charge d'origine thermique, donné par:

$$t_0 = \frac{d}{F_a \mu} \quad (V-16)$$

Le facteur d'injection A_i , le temps de relaxation τ , le temps de charge ainsi que la mobilité des porteurs de charge sont, respectivement, égaux à 1 A/m^2 ; $0,2 t_0$; $2 t_0$ et $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les variations de la densité de courant J_T ainsi que ses composantes J_c et J_d , au cours du temps, sont données par les figures V.3-7 pour respectivement, $t_p =$

$\infty; 4t_0; t_0;$



$0,5 t_0$ et $0,125 t_0$.

Figure V.3: Variation, au cours du temps, des densités de courants de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = \infty$

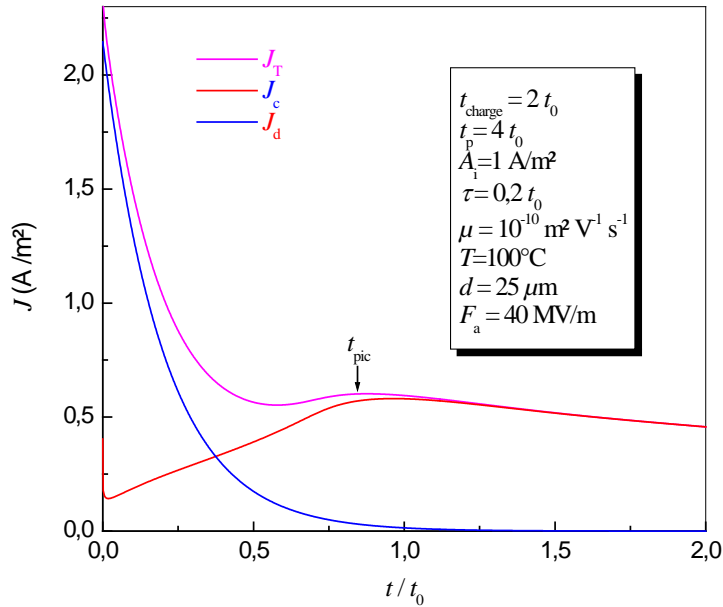


Figure V.4: Variation, au cours du temps, des densités de courants de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = 4 t_0$

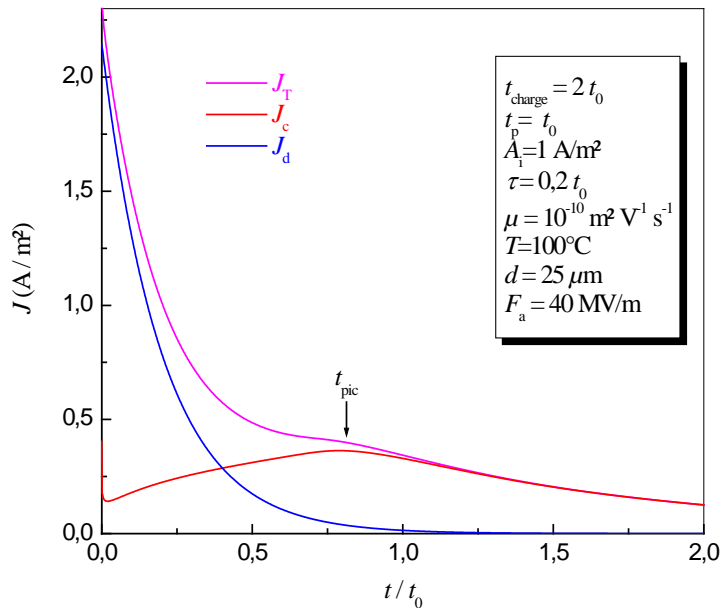


Figure V.5: Variation, au cours du temps, des densités de courants de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = t_0$

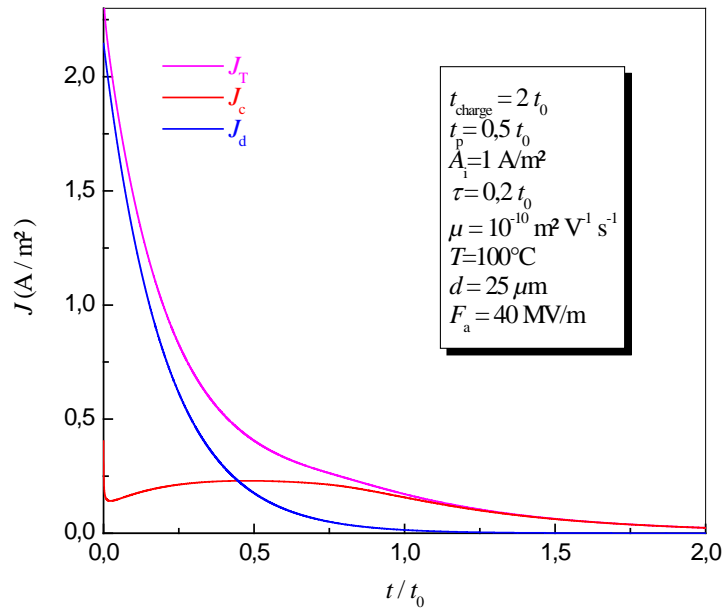


Figure V.6: Variation, au cours du temps, des densités de courant de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = 0,5 t_0$

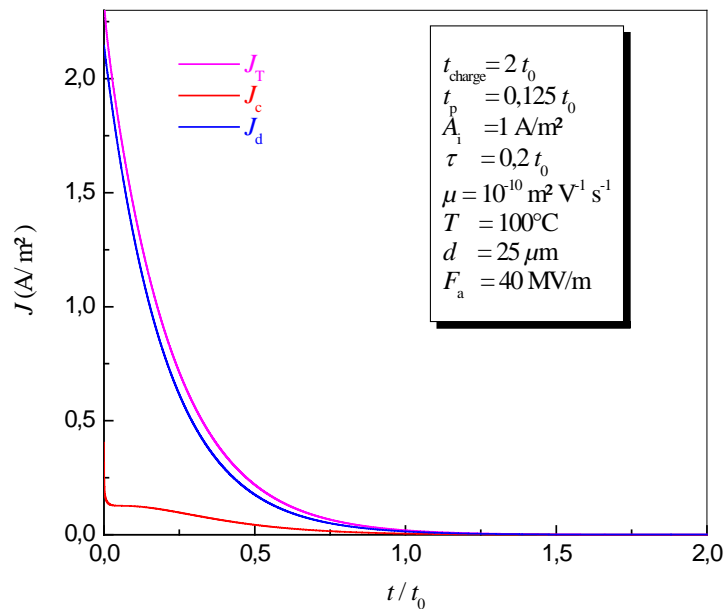
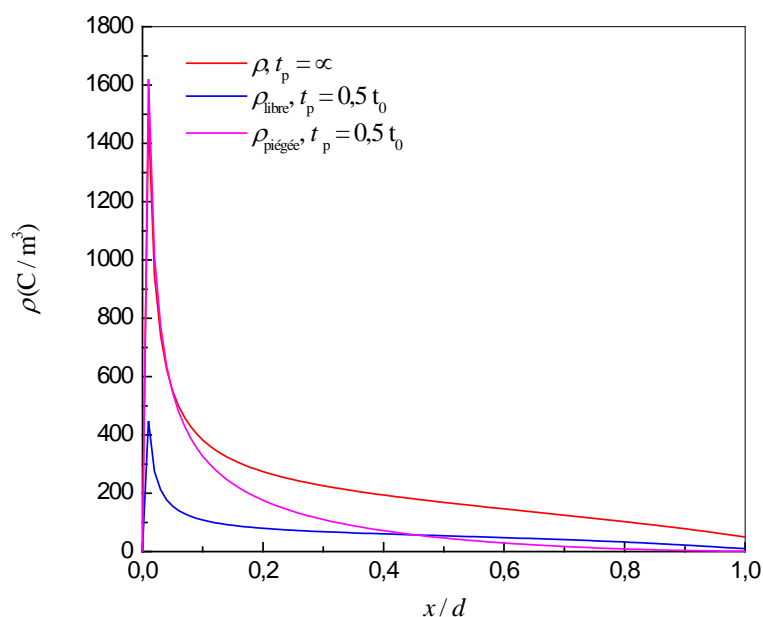
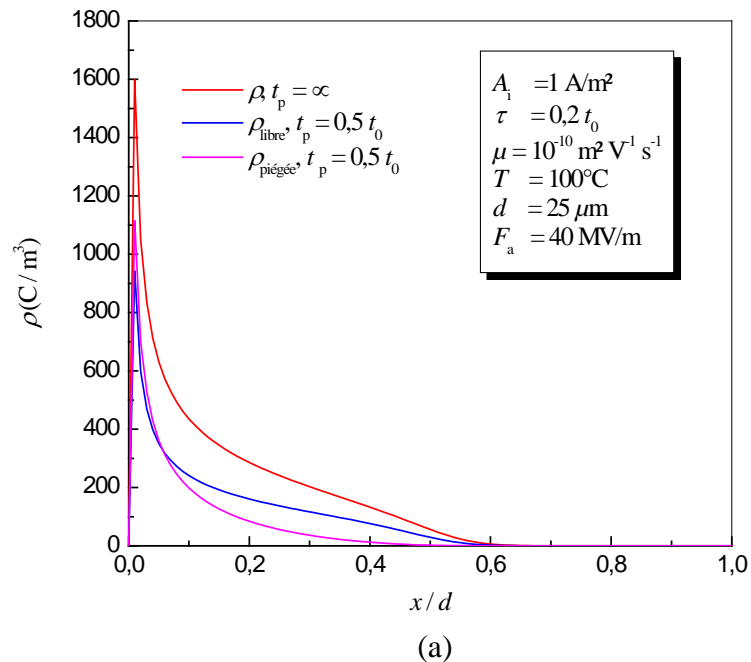


Figure V.7: Variation, au cours du temps, des densités de courant de charge, de polarisation et de conduction pour un temps de piégeage $t_p = 0,125 t_0$

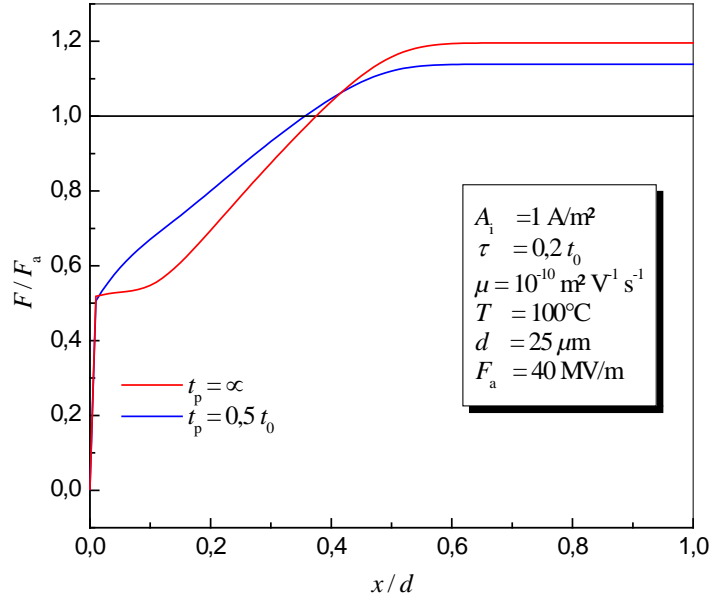
La figure V.3, donnant la variation du courant de charge dans le cas où le temps de piégeage est infini (absence de piégeage), met en évidence l'apparition du pic en courant observé expérimentalement en un instant t_{pic} légèrement supérieur au temps de transit t_1 posé par Many et Rakavy [2, 8], dans leur étude sur le courant limité par la charge d'espace dans un solide non polaire où $t_1 = 0,786 t_0$. Ce temps de pic devient moins accentué à mesure que le temps de piégeage diminue. Ceci est dû à ce que la composante conduction liée au transport de porteurs de charge libres dans le matériau décroît plus rapidement, et devient négligeable devant la composante dipolaire, comme l'indiquent les figures V.4-7. Dans ces conditions, le courant total suit la variation du courant de polarisation.



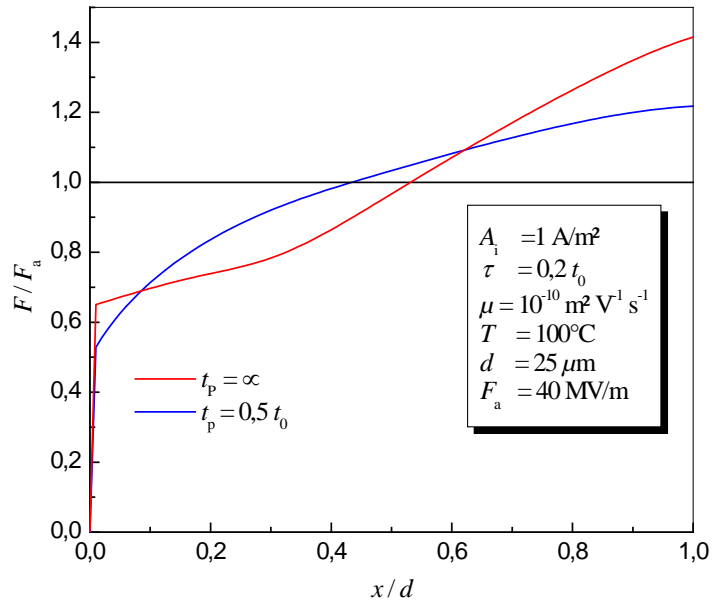
(b)

Figure V.8: Profil des densités de charges libre et piégée à deux instants de polarisation:

(a) $t_{\text{charge}} = 0,4 t_0$, (b) $t_{\text{charge}} = 0,787 t_0$



(a)



(b)

Figure V.9: Profil du champ électrique à deux instants de polarisation: (a) $t_{\text{charge}} = 0,4 t_0$,

(b) $t_{\text{charge}} = 0,787 t_0$

L'évolution des densités de charges libre et piégée et du profil du champ électrique, au sein du matériau, ainsi que l'effet du piégeage sur leur variation sont illustrés par les figures V.8 et V.9 pour des valeurs de temps de polarisation égales à $0,4 t_0$ et $0,787 t_0$.

On note à partir de la figure V.8(a) que, lorsque le temps de charge est égal à $0,4 t_0$, le front de la charge, libre ou piégée, atteint une profondeur approximativement égale à $0,6 d$. De plus, on remarque que les charges sont en majorité accumulées au voisinage de l'électrode injectante formant ainsi des homocharges, qui font diminuer le champ électrique au niveau de l'anode ($x = 0$), comme l'indique la figure V.9(a). Cette dernière met en évidence, d'une part, que le champ électrique appliqué n'est plus égal au champ électrique local. D'autre part, le champ augmente progressivement dans le volume du matériau pour atteindre une valeur maximale en $x = 0,6 d$ et se stabilise à cette valeur jusqu'à $x = d$.

Sur une profondeur de $0,43 d$, on remarque que le champ électrique local est important dans le cas où le temps de piégeage est égal à $0,5 t_0$. Au delà de $0,43 d$, le champ électrique rayonné par la charge d'espace, lorsque $t_p = \infty$, devient plus important.

A partir de la figure V.8(b), on note, d'une part, que les fronts de la charge atteignent l'électrode opposée, et forment ainsi des hétérocharges, qui font augmenter le champ à cette interface. D'autre part, un accroissement considérable des porteurs de charge piégés au niveau de l'anode, fait diminuer encore plus le champ électrique en $x = 0$ sur une profondeur de $0,08 d$, comme l'indique la figure V.9(b). De $0,08$ à $0,62 d$, le champ électrique local est important dans le cas où le temps de piégeage est égal à $0,5 t_0$. Un tel effet du temps de piégeage sur la variation du champ électrique est illustré par la figure V.11, donnant la variation du profil du champ électrique pour un temps de piégeage $t_p = \infty, 4 t_0, 2 t_0$ et t_0 . Le temps de polarisation est égal à $2 t_0$.

De plus, l'augmentation de la densité des porteurs de charge piégés, au cours de la polarisation, a été enregistrée pour toutes les valeurs du temps de piégeage étudiées. La figure V.10, donne un exemple de la variation temporelle des densités de charge libre et piégée, déterminées à partir des équations V-18 et V-19, pour un temps de piégeage égal à $0,125 t_0$, où le temps de charge est égal à $2 t_0$.

$$\rho_{\text{libre}}(t) = \frac{e}{d} \int_0^d n(x,t) dx \quad (\text{V-17})$$

$$\rho_{\text{piégée}}(t) = \frac{e}{d} \int_0^d n_p(x,t) dx \quad (\text{V-18})$$

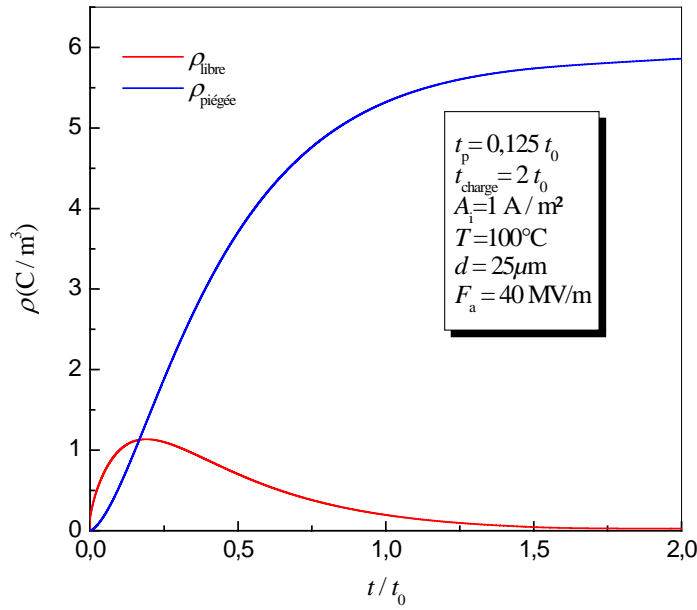


Figure V.10: Variation, au cours du temps, des densités de charges libre et piégée pour un temps de piégeage égal à $0,125 t_0$ et $t_p = 2 t_0$

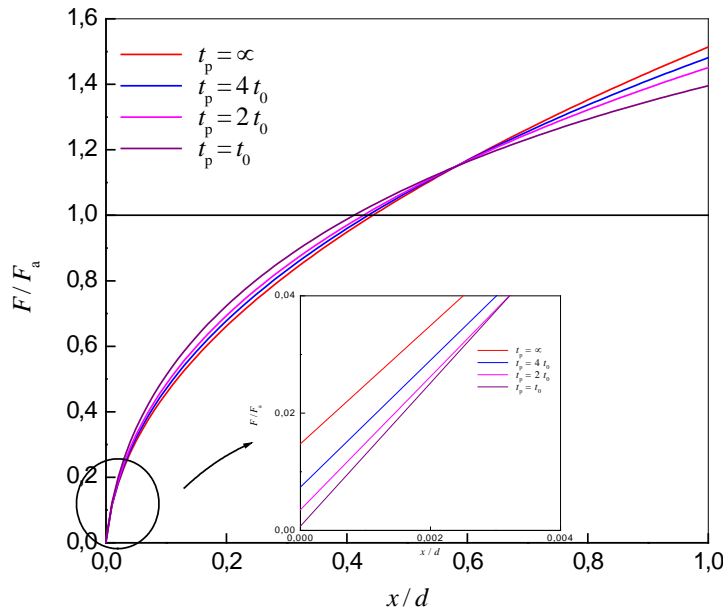


Figure V.11: Profil du champ électrique pour différentes valeurs du temps de piégeage et un temps de charge $t_p = 2 t_0$

V. 2 Effet de la densité de porteurs injectés

L'effet de la densité de porteurs injectés sur le courant de charge est étudié en faisant varier le coefficient d'injection A_i de 10^{-6}A/m^2 à 1A/m^2 , valeurs comparables à celles trouvées dans la littérature [7, 18]. Les variations des différentes densités de courant, pour respectivement,

Modélisation numérique des courants de charge

$A_i = 10^{-6} \text{ A/m}^2$, 10^{-3} A/m^2 et 1 A/m^2 , sont représentées sur les figures V.12, V.13 et V.14. La mobilité des porteurs de charge, le temps de charge ainsi que le temps de relaxation des dipôles sont supposés égaux, respectivement, à $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $2 t_0$ et $0,2 t_0$.

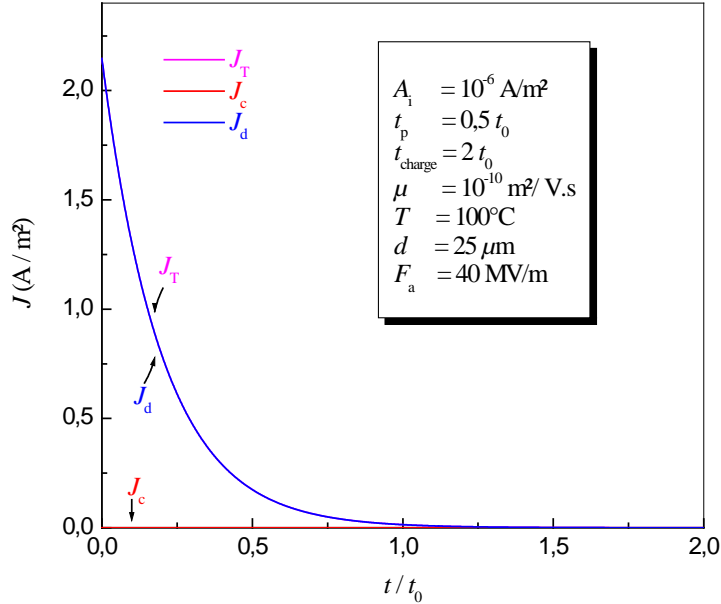


Figure V.12: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un coefficient d'injection égal à 10^{-6} A/m^2

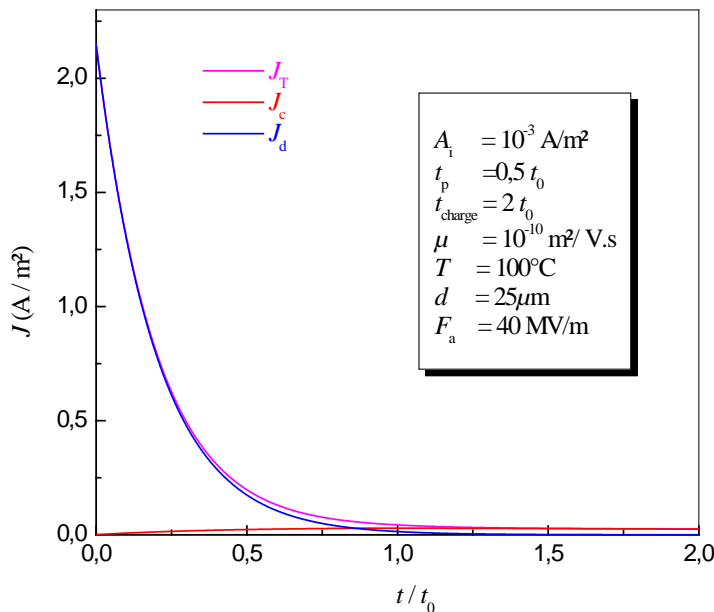


Figure V.13: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un coefficient d'injection égal à 10^{-3} A/m^2

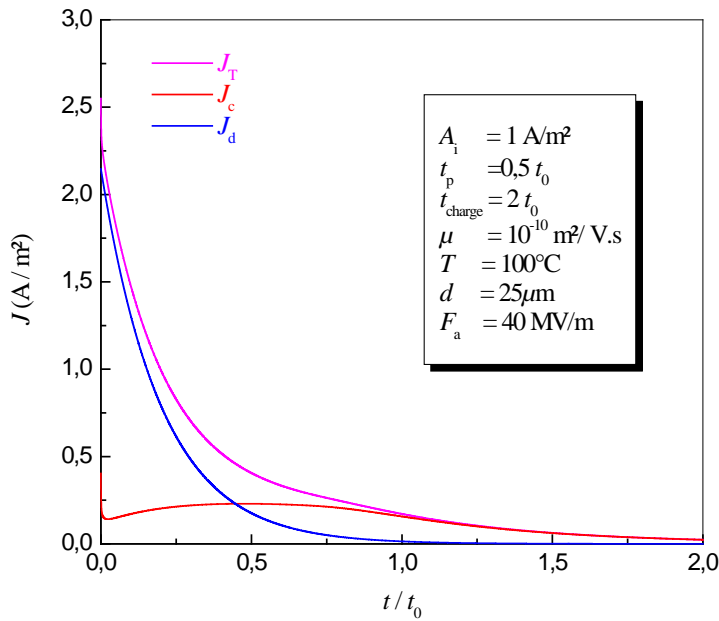


Figure V.14: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un coefficient d'injection égal à 1 A/m^2

A partir des figures V.12, V.13 et V.14, on remarque que l'allure de la densité de courant de charge change à mesure que le coefficient d'injection A_i augmente. En effet, pour une faible valeur du coefficient d'injection, le courant total est pratiquement égal au courant dipolaire, comme l'indique la figure V.12. Dans ces conditions, la conduction électrique est due aux phénomènes de polarisation. Pour une valeur de A_i plus grande, figures V.13 et V.14, le mécanisme de conduction limité par la charge d'espace prend place au sein du matériau.

V. 3 Effet du temps de relaxation

L'effet du temps de relaxation est étudié dans le cas où le coefficient d'injection $A_i = 10^0 \text{ A/m}^2$, la mobilité des porteurs de charge $\mu = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et pour un temps de charge de $2 t_0$. Les figures V.15-17, présentent les variations des courants de charge, de polarisation et de conduction pour, respectivement, un temps de relaxation $\tau = 0,05 t_0$, $0,5 t_0$ et $5 t_0$. Le temps de piégeage est égal à $0,5 t_0$.

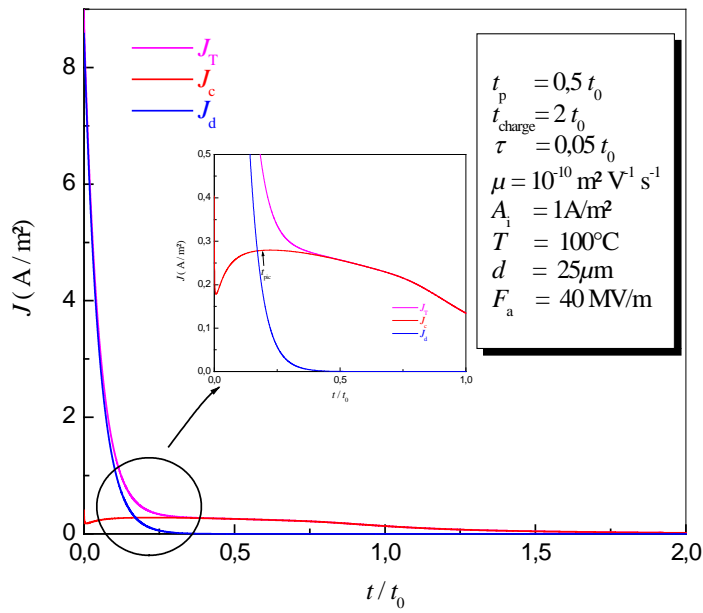


Figure V.15: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un temps de relaxation $\tau = 0,05 t_0$

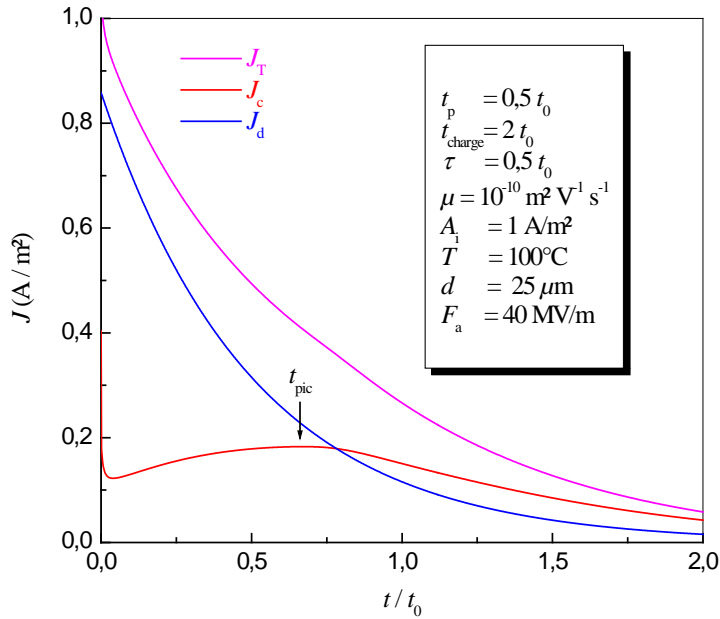


Figure V.16: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un temps de relaxation $\tau = 0,5 t_0$

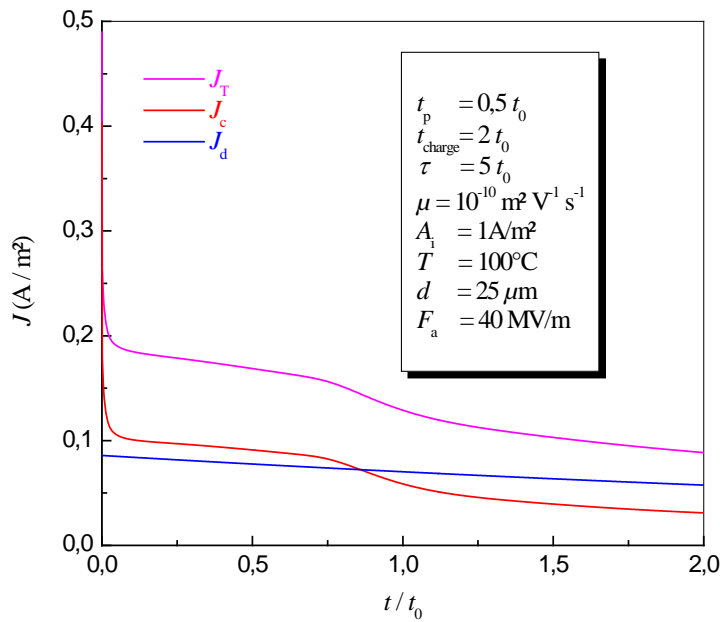


Figure V.17: Variation, au cours du temps, du courant de charge et de ses composantes pour un temps de relaxation $\tau = 5 t_0$

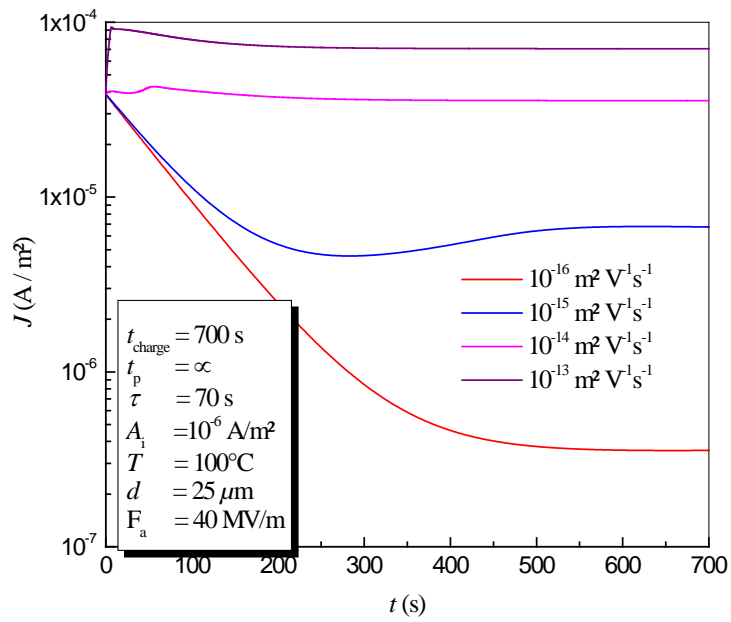
A partir de ces figures, on remarque que l'amplitude du courant de charge est importante lorsque le temps de relaxation est faible. Dans ce cas, la composante conduction présente un pic en courant en un instant $t_{pic} = 0,2 t_0$. Ce dernier se manifeste au bout de $0,6 t_0$ pour un temps de relaxation égal à $0,5 t_0$. Le courant dipolaire, d'après la figure V.17, devient négligeable devant le courant de conduction. Dans ces conditions, l'allure du courant de charge J_T suit la variation de la composante J_c .

V. 4 Effet de la mobilité des porteurs de charge

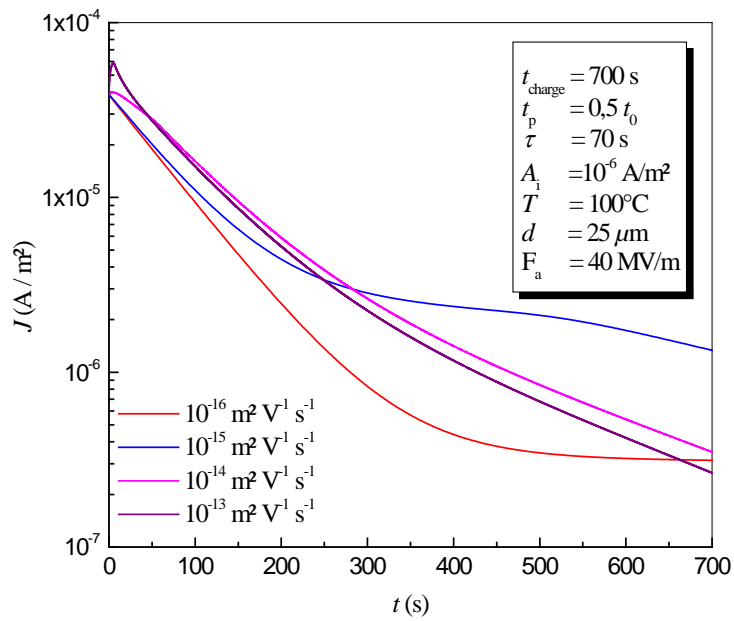
La figure V.18 présente l'évolution du courant de charge, au cours du temps, pour des valeurs de la mobilité allant de 10^{-16} à $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, déterminée pour deux valeurs de temps de piégeage $t_p = \infty$ et $t_p = 0,5 t_0$. Le coefficient d'injection, le temps de charge ainsi que le temps de relaxation sont, respectivement, égaux à 700 s et 70 s. Le coefficient d'injection est égal à 10^{-6} A/m^2 [2, 3, 7, 22]. Les valeurs de la mobilité choisies sont comparables à celles trouvées dans la littérature, comme l'indique le tableau V.1

Tableau V.1: Valeurs des mobilités dans les polymères

Matériau	Mobilité ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence
PVDF	de 10^{-16} à 10^{-12}	[2, 3]
PEBD	de 10^{-15} à 10^{-14}	[4]



(a)



(b)

Figure V.18: Variation, au cours du temps, du courant de charge pour différentes valeurs de la mobilité: (a) $t_p = \infty$; (b) $t_p = 0,5 t_0$

On remarque, que pour un temps de charge égal à 700 s, une valeur de mobilité de $10^{-15} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ reproduit la réponse en courant observée expérimentalement. En effet, pour un temps de relaxation de 70 s, les deux composantes J_c et J_d participent à la décroissance du courant de charge. Contrairement aux cas où la mobilité est égale à $10^{-14} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $10^{-13} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, où le temps de relaxation est largement supérieur au temps de transit des porteurs de charge d'origine thermique. Dans ces conditions le courant de charge suit pratiquement l'évolution du courant de conduction. Ce dernier s'efface devant la composante dipolaire pour une valeur de mobilité égale à $10^{-16} \text{ m}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

VI. Confrontation du modèle de calcul à l'expérience

Debye a montré dès les années vingt que pour des dipôles à temps de relaxation unique, le courant transitoire présente une décroissance exponentielle [9]. Or, de très nombreux résultats publiés sur toute une gamme de matériaux allant des polymères aux céramiques, ont montré que le courant transitoire dans un isolant ne décroît jamais exponentiellement [10-14]. Ceci est peut être dû au fait que le temps de relaxation n'est pas unique mais distribué suivant une certaine loi. Une autre approche a été proposée par Cole et Cole en partant d'une formule empirique de la permittivité complexe ε^* , comprenant un exposant α telle que:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (\text{V-19})$$

Des relations reliant la distribution de temps de relaxation au paramètre α ont été proposées, mais elles n'ont pas beaucoup servi à la compréhension des phénomènes. Ces relations peuvent avoir une signification pratique précise. Aussi, il a été observé que le vieillissement d'un polymère modifie la valeur de l'exposant α . Cette évolution a été interprétée par la modification de la dimension fractale, liée à l'évolution de la morphologie du matériau au cours de son vieillissement [19].

Une distribution de temps de relaxation de type Wagner [9], donne une forme de courant en t^{-l} avec l compris entre 0,6 et 1. Par conséquent, on choisit dans notre modèle de calcul, une variation du courant de polarisation selon cette loi, déduite expérimentalement, et une évolution du courant de conduction, déterminée à partir d'une résolution numérique des équations de base citées précédemment, sans tenir compte de la composante dipolaire [15]. De ce fait, et pour une meilleure modélisation du courant expérimental, on divise ce dernier en un courant de polarisation $J_d(t)$, qui décroît de façon monotone en $A(T).t^{-l}$, et un courant de conduction $J_c(t)$, associé au transport de la charge d'espace au sein du matériau [15].

Modélisation numérique des courants de charge

Les figures V.19 et V.20 présentent la variation au cours du temps, du courant de charge expérimental à 100°C et à un champ électrique de 40 MV/m, à travers le PET et le PEN, respectivement.

L'application du modèle de calcul sur les mesures effectuées, à l'état vitreux, sur le PET et le PEN, a montré un très bon accord entre les courants expérimental et calculé et ce pour toute la gamme de temps explorée, comme l'indiquent les figures V.19 et V.20, donnant la variation des courants expérimental et calculé dans le PET et le PEN à 60°C et 100°C, respectivement, et à champ électrique égal à 40 MV/m.

Les valeurs du coefficient d'injection A_i , de la mobilité des porteurs de charge μ ainsi que les paramètres du courant de polarisation à savoir, le facteur $A(T)$ et l'exposant l , sont indiquées dans le tableau V.2.

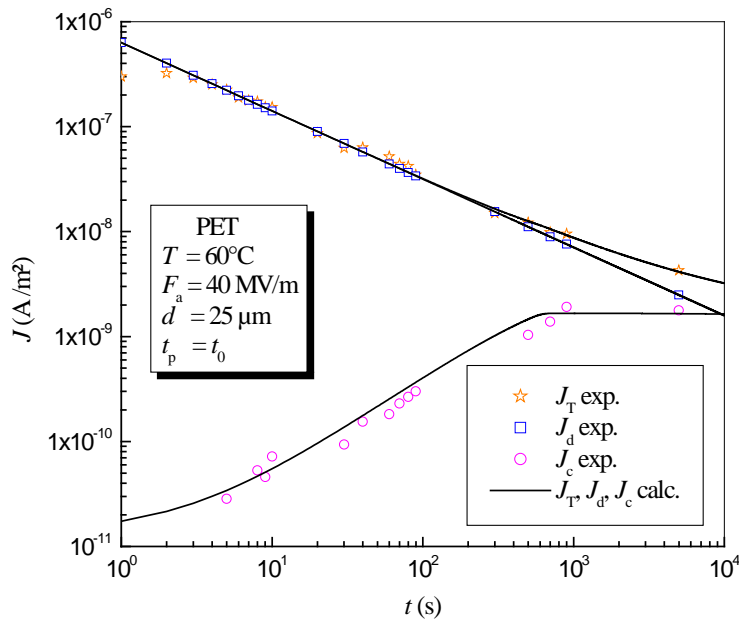


Figure V.19: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PET, à $T = 60^\circ\text{C}$ et $F_a = 40\text{ MV/m}$

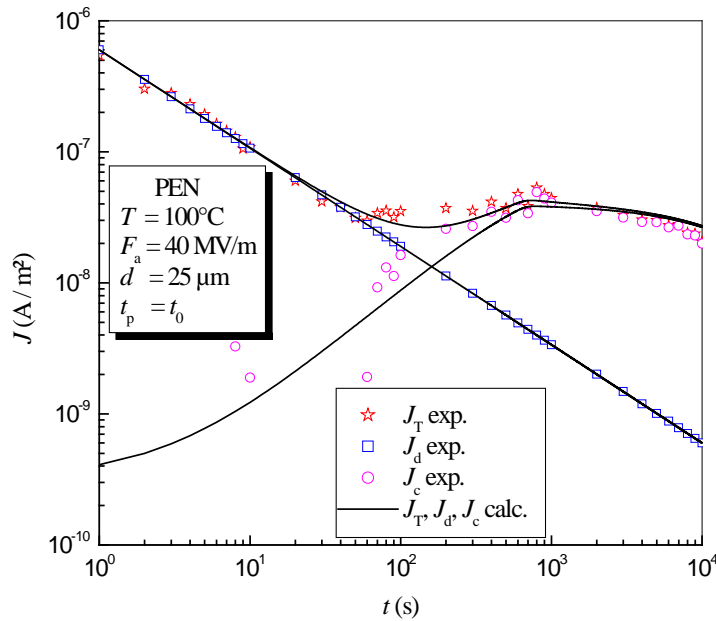


Figure V.20: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PEN, à $T = 100^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

Tableau V.2: Comparaison entre les paramètres du PET et du PEN à l'état vitreux

Matériau	A (T)	l	μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	A_i (A/m^2)
PET	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0,65	$1 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
PEN	$6 \cdot 10^{-7}$	0,75	$9 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-10}$

On note à partir du tableau V.2 que les deux polymères, via les valeurs des paramètres du modèle, présentent la même réponse électrique. Les valeurs de l'exposant l et de la mobilité des porteurs de charge, sont similaires à celles trouvées par Thielen et al [16] et Davies [17] dans leurs études sur les polymères.

A l'état caoutchoutique, l'application du modèle de calcul montre une divergence entre les courants expérimental et calculé aux temps longs de polarisation, comme l'indiquent les figures V.21 et V.22, donnant la variation des courants dans le PET et le PEN à 100°C et 140°C , respectivement.

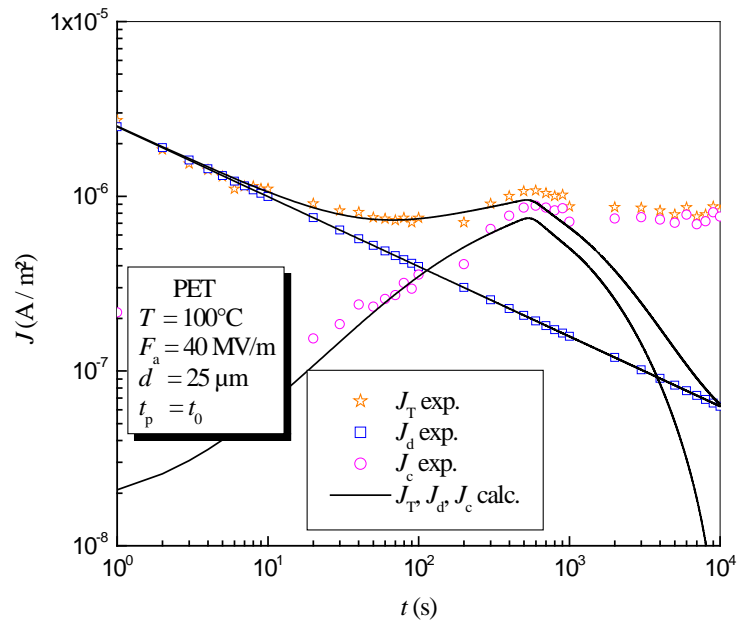


Figure V.21: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PET, à $T = 100^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

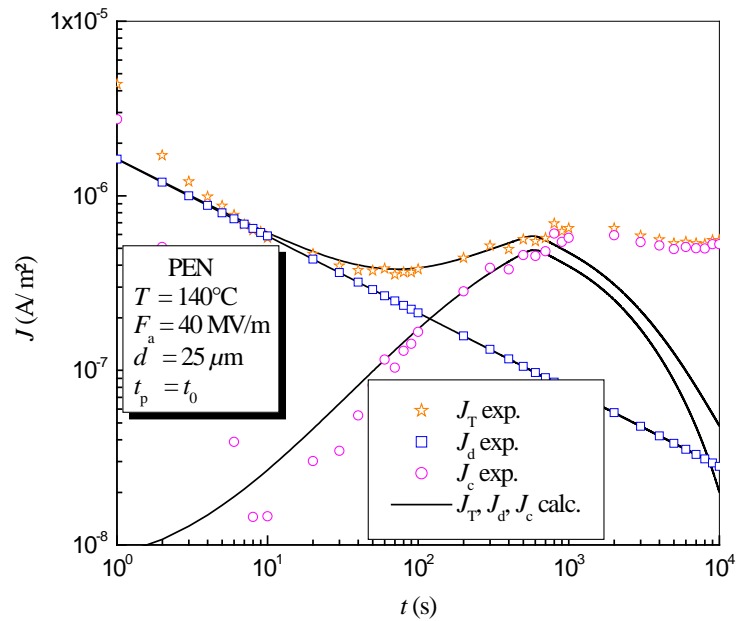


Figure V.22: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PEN, à $T = 140^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

En tenant compte du dépiégeage dans le calcul numérique, un très bon ajustement a été obtenu entre les courants expérimental et calculé, comme le montrent les figures V.23 et V.24.

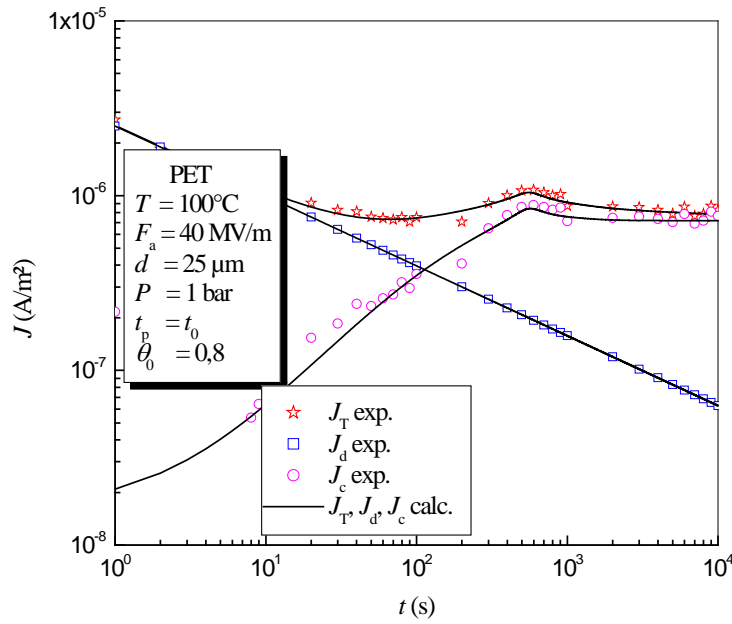


Figure V.23: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PET, à $T = 100^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$

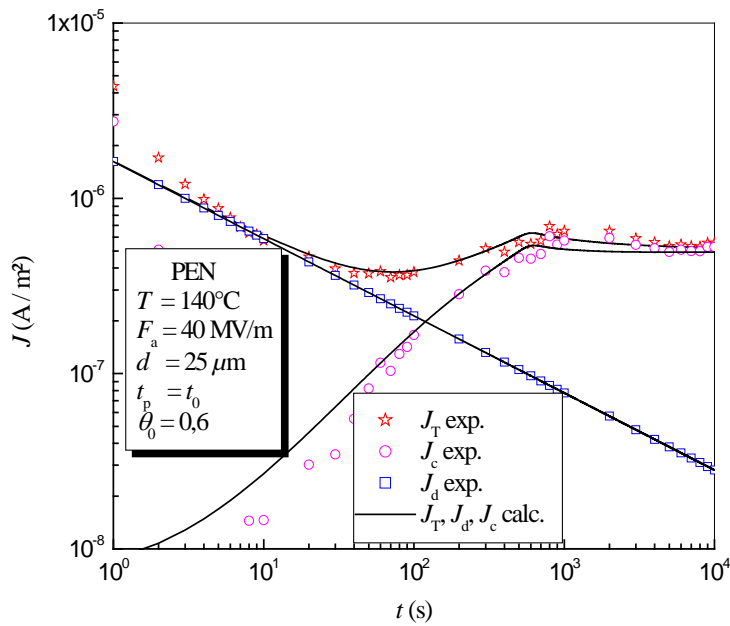


Figure V.24: Variation, au cours du temps, des densités de courants, calculé et expérimental, dans le PEN, à $T = 140^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$

Encore une fois, et à partir des valeurs des paramètres du modèle, résumées dans le tableau V.3, on note que le PET présente le même comportement que le PEN.

Tableau V.3: Comparaison entre les paramètres du PET et du PEN à l'état caoutchoutique

Matériau	A (T)	l	μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	A_i (A/m^2)	θ_0
PET (100°C)	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,40	$1 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-8}$	0,8
PEN (140°C)	$1,62 \cdot 10^{-6}$	0,44	$9,810^{-16}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	0,6

Les figures V.25 et V.26, donnent l'évolution des densités de charges libre et piégée dans le PET et le PEN à 100°C. On remarque à partir de ces figures que les densités de charges libre et piégée dans le PET sont comparables en amplitude. Dans le PEN, la densité des charges piégées est très importante comparée à la densité des charges libres. De plus, les densités de charges libre et piégée sont importantes dans le PET que le PEN. Toutes ces observations peuvent être déduites à partir des valeurs du coefficient d'injection et du facteur de dépiégeage. En effet, un coefficient d'injection faible indique que la densité de porteurs de charge injectés est faible. Un facteur de dépiégeage très inférieur devant un, indique que le nombre de porteurs de charge libres participant à la circulation du courant est faible [8, 19].

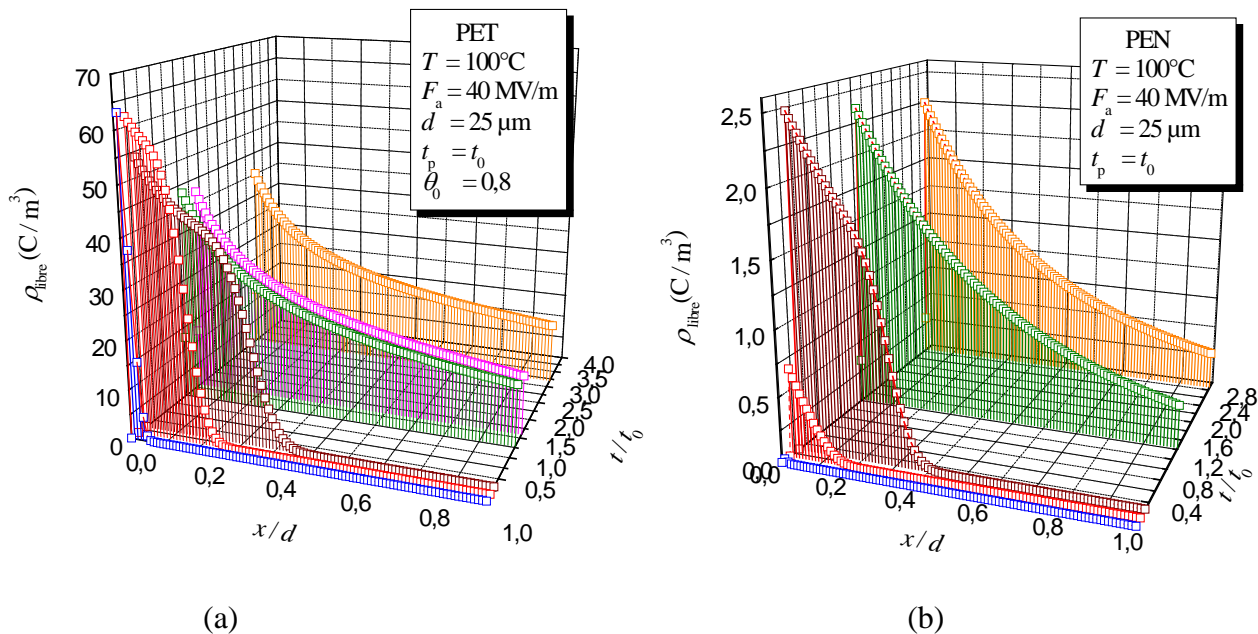


Figure V.25: Distribution de la densité des charges libres à 100°C: (a) dans le PET, (b) dans le PEN

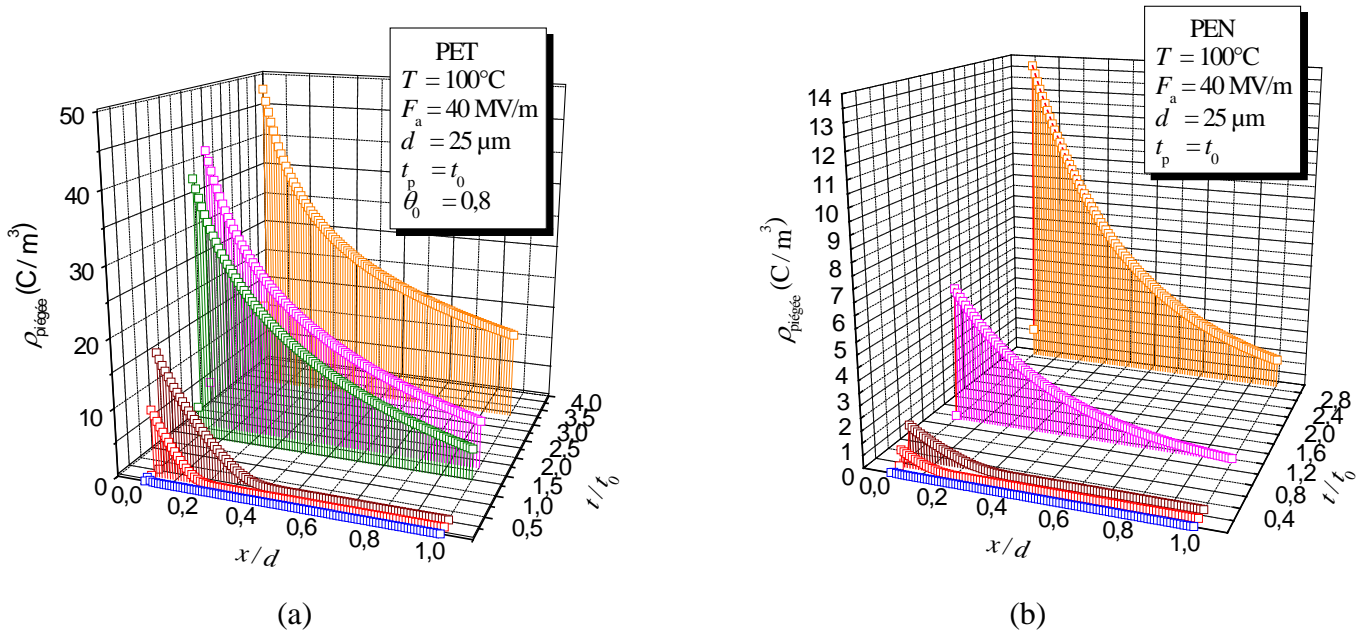


Figure V.26: Distribution de la densité des charges piégées à 100°C : (a) dans le PET, (b) dans le PEN

VII. Conclusion

Les conclusions relatives à ce chapitre peuvent être résumées en deux parties:

Dans la première partie, consacrée à la modélisation du courant de charge dans les polymères semi cristallin polaires, tels que le PET et le PEN, nous avons déduit les résultats suivants, pour un facteur de dépiégeage très inférieur devant un:

- Le courant de charge est la résultante de l'existence de plusieurs mécanismes de transport à savoir; l'orientation des dipôles permanents, l'injection de charges à partir des électrodes et le déplacement de charges d'espace, en présence de centres pièges.
- L'influence des dipôles sur le mouvement des porteurs de charge injectés est significative pour les faibles temps de relaxation τ .
- Les profils des caractéristiques $J(t)$ dépendent de la valeur du temps de relaxation, de la mobilité des porteurs de charge injectés ainsi que du coefficient d'injection.
- Le courant de charge dépend fortement du temps de piégeage. En effet, lorsque ce dernier diminue, la composante de conduction J_c décroît rapidement de telle sorte que le pic en courant devient moins accentué.

Modélisation numérique des courants de charge

Dans la deuxième partie, une confrontation de nos résultats expérimentaux au modèle de calcul, nous a amené à considérer que le courant de charge se divise en un courant de polarisation en $A.t^{-1}$ et un courant de conduction lié au transport de porteurs de charge en présence de pièges. Selon que l'on opère à l'état vitreux ou à l'état caoutchoutique, l'application du modèle de calcul avec et sans le dépiégeage, sur le PEN et le PET, a montré que ces deux matériaux présentent la même réponse électrique et ceci en comparant les valeurs des paramètres, déduits de la modélisation, relatives aux deux polymères.

VIII. Références

- [1] Y. Suzuoki, K. Kaneko, Y. Yokota, T. Mizutani and M. Ieda
Dipolar Effect in Thermal-Pulse-Current Responses of Polar Polymers. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 30, N° 3, pp. 517-552. (1991).
- [2] K. Kaneko, Y. Suzuoki, T. Mizutani and M. Ieda
Effect of dipoles on Electrical Conduction in Polymers: I. Numerical Calculation. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 29, N° 8, pp. 1506-1510. (1990).
- [3] K. Kaneko, T. Mizutani and Y. Suzuoki
Computer Simulation on Formation of Space Charge Packets in XLPE Films. *IEEE Trans. Diel. Elec. Ins.* Vol. 6, pp. 152-158. (1999).
- [4] I. Kitani, Y. Tsuji and K. Arie
Analysis of Anomalous Discharge Current in Low-Density Polyethylene. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 23, N° 7, pp. 855-860. (1984).
- [5] H. J. Wintle
The Discharge of Charged Dipolar Insulating Materials. *J. Appl. Phys.* Vol. 63, N° 5, pp. 1705- 1713. (1987).
- [6] H. J. Wintle
Transient Charging Currents in Insulators. *Soli-State Electronics.* Vol. 18, pp. 1039-1042. (1975).
- [7] K. Kaneko, Y. Suzuoki, Y. Yokota, T. Mizutani and M. Ieda
Effect of Dipoles on Electrical Conduction in Polymers: II. Low-Field Conduction in Polyvinylidene Fluoride. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 31, N° 11, pp. 3615-3618. (1992).
- [8] A. Many and G. Rakavy
Theory of Transients Currents in Solids. *Phys. Rev.* Vol. 129, pp. 1980. (1962).
- [9] Y. Segui
Contribution à l'Etude des Mécanismes de Conduction dans les Films Minces de Polymère. Application à la Passivation des Composants à Semi-Conducteur. Thèse de Doctorat d'Etat. Université Paul Sabatier. Toulouse. France. (1974).
- [10] R. Coelho et B. Aladenize.
Les diélectriques. Propriétés Diélectriques des Matériaux Isolants. Edition Hermes. (1994).
- [11] R. Goffaux
Introduction Physique aux Mécanismes de Conduction dans les Matériaux Isolants Solides (Mobilité Electronique). Laboratoire de Recherche Ateliers de Construction Electriques de

- Charleroi, Charleroi. Belgique. (1965).
- [12] N. Zebouchi
Etudes expérimentales et théoriques du claquage diélectrique et de la dynamique des charges d'espace dans les isolants pour câbles. Thèse de doctorat d'état, USTHB. (1999).
- [13] C. J. F. Bottcher and P. Bordewijk
Theory of Electric Polarization. Vol. 2. Amsterdam: Elsevier. (1978).
- [14] R. Patsch
Space Charge Phenomena in Polyethylene at High Electric Fields. J. Phys. D. Appl. Phys. Vol. 23, pp. 1497-1505. (1990).
- [15] E. R. Neagu
Combined Isothermal and Non-Isothermal Measurements to Analysis Space-Charge Behavior in Dielectric Materials. J. Appl. Phys. Vol 97, N°. 4, pp. 044103.1-044103.9. (2005).
- [16] D. K. Das Gupta and K. Joyner
A Study of Absorption Currents in Polypropylene. J. Phys. D. Appl. Phys. Vol. 9, pp. 2041-2048. (1976).
- [17] J. W. Mackersie, J. Given and R. A. Fouracre
Influence of Gamma Radiation on the Properties of Polyethylene naphtalate (PEN). In Proceeding of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics: ICSD 2004. Piscataway, N. J.: IEEE. Vol. 1, pp. 387-390. (2004).
- [18] A. Thielen, J. Niezette, G. Feyder and J. Vanderschueren
Space Charge due to Contact Effect in AL-Polyethyleneterephtalate-Al Systems: Modeling and Study by the Thermally Stimulated Current Method. In Proceeding of 8th International Symposium on Electrets ISE8. Piscataway, N. J.: IEEE. pp. 319-324. (1994).
- [19] N. Saidi.-Amroun, S. Berdous. M. Saidi and M. Bendoud
Modeling of Transient Currents in Polyethylene terephtalate. Internationaml Journal of Polymer Anal. Charact. Vol. 12, pp. 359-371. (2007).
- [20] A. Thielen, J. Niezette, G. Feyder and J. Vanderschueren
Characterisation of Polyester Films used in Capacitors. I: Transient and Steady-State Conductivity. J. Appl. Phys. Vol 76, pp. 4689-4695. (1994).
- [21] D. K. Davies
Carrier Transport in Polythene. J. Phys. D. Appl. Phys. Vol. 5, pp. 162-168. (1972).

Conclusion générale

Conclusion générale

A travers l'étude des courants transitoires dans le polyéthylène téréphtalate et le polyéthylène naphthalate entreprise, nous avons tenté de comprendre, en premier lieu, les phénomènes qui interviennent dans un isolant lorsqu'il est soumis à des contraintes électrique et thermique. En particulier, nous nous sommes intéressés au changement de comportement du matériau lorsqu'il passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Ceci, en exploitant la réponse temporelle par l'étude des caractéristiques $J(t)$, $J(F_a)$ et $J(1/T)$, en évaluant l'effet de la nature des électrodes sur la variation des courants et en déterminant la réponse fréquentielle par l'étude des profils des pertes diélectrique $\varepsilon''(f)$. En second lieu, nous avons essayé de déduire, connaissant la morphologie du PET et du PEN, l'effet de la structure sur leur comportement électrique.

L'étude en régime transitoire a montré que l'anomalie dans le courant de charge n'est pas liée à la transition vitreuse du polymère. De plus un écart en amplitude du courant a été enregistré dans toute la gamme de températures exploitée et pour toutes les valeurs du champ électrique appliqué.

Le recouvrement entre les courants d'absorption et de résorption, observé à l'état vitreux, montre que ces derniers sont, en grande partie, dus à un processus dipolaire. Au delà de la température de transition vitreuse T_g , en plus des phénomènes de polarisation, le courant résulte d'un mouvement de charge d'espace, ionique ou électronique, interprété à l'aide de la théorie de Many et Rakavy.

En régime permanent, l'effet de la température a montré que, le changement de comportement observé dans le PET au voisinage de 78°C, apparaît dans le PEN à une température supérieure située entre 130°C et 150°C. Cette différence est due à la stabilité thermique que présente le PEN et qui est liée à la présence du cycle aromatique supplémentaire dans son unité monomère. Une telle conclusion a été utilisée pour expliquer l'écart en amplitude du courant enregistré également en régime permanent. Ceci en se basant sur le fait qu'à l'échelle de la structure cristalline le PEN est comparable au PET. Un tel résultat a été déterminé à partir de la caractérisation du PEN par analyse enthalpique différentielle (DSC), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La conduction électrique dans le volume du PET et du PEN a été attribuée à un mouvement d'ions en présence de charge d'espace. A $T > T_g$ un mécanisme d'injection, dans le PET, se manifeste à l'interface. Tandis que pour le PEN, ce phénomène disparaît entre 130°C et 160°C.

Conclusion générale

Ces mécanismes de conduction ont été mis en évidence par l'étude de l'effet des électrodes sur les courants transitoire et permanent.

L'étude de la réponse fréquentielle du PET et du PEN, a montré que le facteur de pertes est plus important dans le PET comparé au PEN. L'effet de la température sur les pertes diélectriques a révélé que ces dernières sont activées thermiquement et a montré un changement de comportement, dans le PEN, au delà de 140°C. L'ajustement des courbes expérimentales avec la formule de Jonscher, donnant la composante dissipative ϵ_r'' à un facteur près, a montré un très bon accord et a indiqué la présence de plusieurs phénomènes de relaxation dont le temps de relaxation central est τ_0 . L'effet du champ électrique sur le facteur de pertes a mis en évidence l'existence d'une température critique, dans le PEN, à 150°C à laquelle les pertes diélectriques se manifestent à la même fréquence.

La simulation numérique entreprise basée sur la coexistence de plusieurs mécanismes de transport tels que les phénomènes de polarisation, l'injection de charges à partir des électrodes et le déplacement de charges d'espace, en présence de centres pièges profonds a abouti aux résultats suivants:

- le modèle proposé permet de reproduire le comportement observé expérimentalement.
- les caractéristiques $J(t)$ dépendent fortement de la valeur du temps de relaxation, de la mobilité des porteurs de charge libres, du coefficient d'injection ainsi que du temps de piégeage.

La confrontation de nos résultats expérimentaux au modèle de calcul, nous a amené à considérer que le courant de charge se divise en un courant de polarisation en $A.t^{-1}$ et un courant de conduction lié au transport de porteurs de charge en présence de pièges profonds. L'application de ce modèle à l'expérience nous a permis de reproduire, qualitativement et quantitativement, la réponse du PET et du PEN à l'état vitreux, sur toute la gamme de temps explorée. Tandis qu'à l'état caoutchoutique, et aux temps longs de polarisation, l'application du modèle n'est pas satisfaisante.

Nous avons ensuite introduit dans le calcul la cinétique de dépiégeage, compte tenu de la non satisfaction du modèle précédent, et de l'état du polymère. La comparaison entre ce nouveau modèle et l'expérience, à l'état caoutchoutique, donne des résultats très satisfaisants.

Conclusion générale

En procédant à une comparaison, entre les paramètres de la simulation déduits dans le PET et le PEN, nous avons montré que les deux matériaux présentent la même réponse électrique selon que l'on opère à l'état vitreux ou à l'état caoutchoutique. L'écart en amplitude du courant enregistré expérimentalement à température constante, par exemple à 100°C, est en grande partie dû à la cinétique de dépiégeage et au phénomène d'injection.

BERDOUS Sakina

Contribution à l'étude des courants transitoires dans les polymères isolants (polyéthylène naphthalate et polyéthylène téréphtalate) utilisés dans la fabrication des condensateurs

Résumé : Le polyéthylène téréphtalate (PET), caractérisé par la présence d'un cycle aromatique dans son unité monomère, a été largement utilisé dans le domaine de l'isolation électrique et dans la fabrication des condensateurs. Afin d'étudier la relation entre la structure et les propriétés des polymères et dans le but d'améliorer ces dernières, nous avons choisi de compléter ce travail par l'étude d'un matériau ayant une composition similaire à celle du PET et qui ne diffère de celui-ci que par la présence d'un cycle aromatique supplémentaire. Une telle structure moléculaire, caractérisée à partir de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), correspond à celle du polyéthylène naphthalate (PEN). L'étude expérimentale du comportement de ces matériaux sous l'effet d'une contrainte électrique a été entreprise en fonction des paramètres : température, champ électrique et nature des électrodes. L'exploitation des mesures de courants de charge et de décharge, en régime transitoire et permanent, a fait ressortir la coexistence de mécanismes d'origine dipolaires, liés à la nature polaire de ses polymères, et de phénomènes d'injection de charges à l'interface métal-isolant, en étroite liaison avec l'état du polymère (vitreux ou caoutchoutique). La charge d'espace est associée à la présence de centres pièges générés par les défauts existant dans ce type de matériaux et qui sont en partie liés à la structure semi-cristalline confirmée, d'une part, par analyse enthalpique différentielle (DSC) et, d'autre part, par l'observation sous microscope électronique à balayage (MEB) qui a révélé une morphologie lamellaire selon deux niveaux d'organisation. À partir de ces considérations, un modèle physique basé sur la coexistence de deux courants l'un d'origine dipolaire et l'autre lié à l'injection de porteurs de charge en présence de pièges profonds, a été établi. La simulation du comportement électrique par résolution numérique des équations différentielles le régissant, nous a permis de retrouver l'allure du courant, en particulier pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g . Au delà de T_g , et aux temps longs de polarisation, le modèle proposé ne reproduit pas de façon exacte la réponse enregistrée expérimentalement. Ceci nous a conduits à améliorer le modèle en introduisant la cinétique de dépiégeage. La comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulation a permis, d'une part, de valider le modèle, et d'autres part, de déduire l'évolution de certains paramètres physiques que l'on ne peut déterminer expérimentalement.

Mots Clés: conduction électrique, courant transitoire, PEN, PET, condensateur, morphologie, modélisation numérique, piégeage.