



Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène
(U.S.T.H.B)

FACULTE DE PHYSIQUE

MEMOIRE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MAGISTER

EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Physique des Matériaux

Par : M^{lle}. BERDOUS sakina

SUJET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LE
POLYETHYLENE TEREPHTALATE (P.E.T) EN
FONCTION DU CHAMP ELECTRIQUE ET DE LA
TEMPERATURE**

Soutenu le :24 /06 /2004, devant le jury d'examen :

M ^{me} . N. KESRI,	Professeur, (U.S.T.H.B)	Président
M ^{me} . N. AMROUN. SAIDI,	Maître de Conférences, (U.S.T.H.B)	Directeur de thèse
M ^{me} . A. ABABOU,	Maître de Conférences, (U.S.T.H.B)	Examineur
Mr . N. BELDJOUDI,	Maître de Conférences, (U.S.T.H.B)	Examineur
Mr . N. HAINE,	Chargé de cours, (U.S.T.H.B)	Examineur

A la mémoire de ma grand-mère

A mon grand-père

A mes très chers parents

A toute ma famille

A la sympathique équipe du grand laboratoire

A tous mes amis

Remerciements

*Ce travail a été effectué dans l'équipe Diélectrique du Laboratoire de Physique des Matériaux dirigée par monsieur le professeur **M. Bendaoud** auquel j'exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*Je tiens à remercier **M^{me} N. Saidi. Amroun**, maître de conférences à l'USTHB, pour avoir suivi ce travail et avoir mis à ma disposition ses compétences scientifiques.*

*J'adresse mes remerciements à **M^{me} N. Kesri**, professeur à l'USTHB, pour avoir bien voulu présider ce jury de mémoire et apporter sa compétence pour juger ce travail.*

*Je remercie vivement **M^{me} A. Ababou**, maître de conférence à l'USTHB, pour avoir accepté de faire partie du jury et consacré du temps à la lecture de ce mémoire.*

*J'associe mes remerciements à **M^r N. Beldjoudi**, maître de conférences à l'USTHB, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de participer à l'exposé de ce mémoire.*

*Je remercie également **M^r N. Haine**, chargé de cours à l'USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail et pour ses nombreuses remarques .*

Je voudrai remercier, pour leur soutien moral, tous mes amis, ainsi que tous les membres du Laboratoire des Diélectriques et avec lesquels ces années ont été agréables et inoubliables.

*Je remercie, en particulier, **A. Sonia, B. Dalila et K. K** pour leur aide et pour le temps qu'elles ont consacré pour moi.*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	6
<u>CHAPITRE I</u> MECANISMES DE CONDUCTION ELECTRIQUE	
1. INTRODUCTION	9
2. ETUDE DU REGIME PERMANENT	10
2.1 Mécanismes de conduction régis par l'interface métal-isolant	10
2.1.1 Effet Fowler-Nordheim	10
2.1.2 Effet Schottky	12
2.2 Mécanismes de conduction régis par le volume	14
2.2.1 Effet Poole-Frenkel	14
2.2.2 Conduction par saut	16
2.2.3 Courant limité par charge d'espace	17
2.2.4 Conduction ionique	21
3. ETUDE DU REGIME TRANSITOIRE	23
3.1 Mécanismes dipolaires	24
3.1.a Expression des courants de polarisation et de dépolarisation isothermes	24
3.1.b Réponse fréquentielle : Approximation de Hamon	29
3.2 L'injection d'homocharges	31
3.3 Polarisation aux électrodes	32
3.4 Effet tunnel vers des pièges vides	33
3.5 Le Hopping des porteurs	34
4. CONCLUSION	35

CHAPITRE II MATERIAU ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1. LE MATERIAU	37
2. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL	39
2. 1. Circuit d'alimentation électrique et de mesure de courant	41
2. 2. Cellule de mesure	42
2. 3. Système de chauffage, de lecture et de régulation de température	44
2. 4. Dispositif de pompage et d'injection de gaz	44
3. METALLISATION DE L'ECHANTILLON	44
4. PROCEDURE DE MESURE	45

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. INTRODUCTION	48
2. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE EN REGIME TRANSITOIRE	48
2.1. Effet de la température	48
2. 1. 1. Domaine de températures inférieures à la température de transition vitreuse	49
2.1. 2. Domaine de températures supérieures à la température de transition vitreuse	53
2. 2. Analyse de la réponse fréquentielle	58
2. 2. 1. Retour sur la structure du PET	59
3. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE EN REGIME PERMANENT	63
3. 1 Effet de la température	64
3. 2 Effet du champ électrique	65
3. 2. a Conduction ionique	65
3. 2. b. Injection à l'interface métal / diélectrique	67

3. 2. c. Courant limité par charge d'espace	68
4. CONCLUSION	70
<u>CHAPITRE IV</u> SIMULATION DES COURANTS TRANSITOIRES DE CHARGE	
1. MODELISATION	72
1. 1. Modèle physique	72
1. 2. Modélisation numérique	74
1. 2. 1. Discrétisation du problème	75
1. 2. 2. Conditions initiales	76
1. 2. 3. Méthode de résolution	76
1. 3. Résultats et discussions	78
1. 3. 1. Effet de la densité de porteurs injectés	78
1. 3. 2. Effet du temps de relaxation	83
1. 3. 3. Effet de la mobilité	89
2. ETUDE COMPARATIVE	91
2. 1. Comparaison dans l'état vitreux $T < T_g$	91
2. 2. Comparaison dans l'état caoutchoutique $T > T_g$	92
3. AMELIORATION DU MODELE	95
3. 1. Résultats du modèle amélioré	97
3. 1. 1. Comparaison dans l'état vitreux $T < T_g$	97
3. 1. 2. Comparaison dans l'état caoutchoutique $T > T_g$	98
3. 2. Répartition de la charge d'espace et du profil du champ électrique à $T=60^\circ\text{C}$	101
3. 3. Répartition de la charge d'espace et du profil du champ électrique à $T=100^\circ\text{C}$	103
3. 4. Effet du courant de polarisation sur le courant de conduction	105

4. CONCLUSION	106
CONCLUSION GENERALE	109
BIBLIOGRAPHIE	112

LISTE DES SYMBOLES

α	facteur de correction compris entre 0 et 1
β_S	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_{rs}	permittivité relative en basse fréquence (statique)
$\varepsilon_{r\infty}$	permittivité relative 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
ϕ_0	barrière de potentiel en champ nul
ϕ_t	profondeur des pièges
$\Delta\phi$	abaissement de la barrière de potentiel
γ	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
ν	fréquence de vibration de l'ion
θ	rapport des charges libres aux charges piégées
ρ	densité de charge d'espace
σ	conductivité en courant continu
τ	temps de relaxation

τ_0	temps de relaxation le plus probable
τ_m	temps de relaxation moyen
ω	pulsation du champ appliqué
C_0	capacité géométrique de l'échantillon
d	épaisseur de l'isolant
D	constante de diffusion
e	charge de l'électron
E	énergie d'activation
E_F	niveau d'énergie de Fermi
E_t	niveau d'énergie
E_j	hauteur de la barrière de potentiel
F_a	champ électrique appliqué
$I(t)$	courant en fonction du temps
I_c, I_d	courant de charge et de décharge
I_a, I_r	courant d'absorption et de résorption
I_p	courant permanent
j	nombre imaginaire
J	densité de courant
J_s	courant de charge d'espace de saturation
k	constante de Boltzmann
n	concentration de porteurs libres
n_0	concentration initiale de porteurs libres
N_c	densité d'état
N_t	densité de pièges
P	polarisation électrique
P_s, P_∞	polarisation à saturation et polarisation induite
P_μ	polarisation dipolaire
S	surface d'électrodes

Q	charge totale par unité de surface
q	charge ponctuelle
T	température absolue
t	variable temps
V	tension ou potentiel électrique
V_{TFL}	tension correspondant au remplissage de tous les pièges
V_f	volume libre
W	énergie de dissociation ionique
x	variable position

LISTE DES ABREVIATIONS

CE	Charge d'espace
CLCE	Courant limité par charge d'espace
DRS	Dielectric relaxation spectroscopy
PAI	Polyamide imide
PET	Polyéthylène téréphtalaye
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
PI	Kapton
PP	Polypropylène
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDF	Polyvinylidène fluoride
TFL	Trap Field Level
TSC	Termally Stimulated Current
TSDC	Termally stimulated depolarization current

INTRODUCTION GENERALE

La conduction électrique dans les polymères est d'un intérêt économique considérable, mais les mécanismes qui la gouvernent restent encore mal compris, en dépit des efforts qui sont faits, aussi bien dans les études expérimentales que théoriques. On trouve dans la littérature scientifique un grand nombre de revues sur la conductivité, la photoconductivité, les courants thermostimulés, les pertes diélectriques et le claquage. Ce qui n'est pas étonnant, compte tenu des avantages économiques considérables dus à la possibilité de fabriquer des matériaux avec des caractéristiques prédéterminées et reproductibles. Actuellement, les propriétés électriques des polymères peuvent être contrôlées sous certaines normes de fabrication et pour des conditions de service bien déterminées.

La conception des nouveaux isolants et l'optimisation des anciens ne peuvent se contenter d'affirmer que la conductivité doit être basse ou la permittivité diélectrique élevée. Les fabricants ne peuvent se limiter à prier pour que la multiplication des essais conduise à un résultat miraculeux. La découverte des nouveaux isolants passe peut être par l'imagination, mais surtout par une connaissance parfaite des "courants résiduels" qui peuvent être véhiculés dans les matériaux, malgré leur réputation d'isolation. A rebours du sens commun, ce sont ces courants qui sont fondamentaux pour la détermination des propriétés des systèmes mettant en jeu des isolants.

Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution à l'étude de la conduction électrique, dans un polymère synthétique isolant qui est le polyéthylène téréphtalate (PET), et ceci sous l'effet combiné des contraintes électriques et thermiques. Les films de PET sont essentiellement utilisés dans la fabrication des condensateurs (isolant de classe E), l'un de ses avantages est de pouvoir le fabriquer en films minces ($< 0,9 \mu\text{m}$), ce qui est important actuellement dans la miniaturisation des composants électroniques.

Nous nous sommes intéressés dans cette entreprise à déterminer les mécanismes prédominants, qui gouvernent l'évolution du courant transitoire dans le PET, dans les états vitreux et caoutchoutique.

Le premier chapitre tentera de passer en revue ce qui peut distinguer, du point de vu de sa conductivité, un isolant réel, utilisé dans des conditions industrielles simples - par exemple l'isolation d'un câble de transport d'énergie en continu – de l'isolant parfait, ne présentant strictement aucune conduction dans un champ appliqué constant. Ainsi, les différentes théories sur la conduction en régime permanent et transitoire à l'interface et dans le volume, seront rappelées.

Le second chapitre est consacré à la description, d'une part de l'échantillon utilisé, et qui nous a été fourni par la firme de fabrication Rhône Poulenc, et d'autre part, du dispositif expérimental spécialement conçu pour la mesure des très faibles courants sous haute tension. La difficulté expérimentale de ce type de mesure, montre bien que ces matériaux sont proches en vu des moyens de mesure actuels, des isolants parfaits.

Les résultats de mesure de courants, pour des champs électriques compris entre 24 et 72 MV/m et cela dans une plage de température allant de 60 à 140°C, feront l'objet du troisième chapitre.

Dans le dernier chapitre un modèle théorique basé sur la coexistence de deux mécanismes, l'un d'origine dipolaire et l'autre lié à l'injection à l'interface électrode/ isolant, a été proposé. La simulation de ces courants par résolution numérique des équations qui les gouvernent, a été effectuée en fonction des paramètres tels que la mobilité, le coefficient d'injection, le temps de relaxation ... etc. Une comparaison entre l'expérience et le modèle nous permettra de déduire le profil du champ électrique et la répartition de la charge d'espace dans tout le matériau.

CHAPITRE I

MECANISMES DE CONDUCTION ELECTRIQUE

1. INTRODUCTION

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 états délocalisés des bandes de valence et de conduction se prolongent dans la bande interdite en états de plus en plus localisés appelés « queue de bande ». A cela il faut ajouter, la présence de défauts ou d'impuretés qui contribue à d'autres états localisés dans la bande interdite. Ces états jouent un rôle primordial dans la conduction électrique des polymères [1].

Le diagramme des densités d'états pour un isolant avec désordre structural en fonction de l'énergie est schématisé sur la figure I-1 [2].

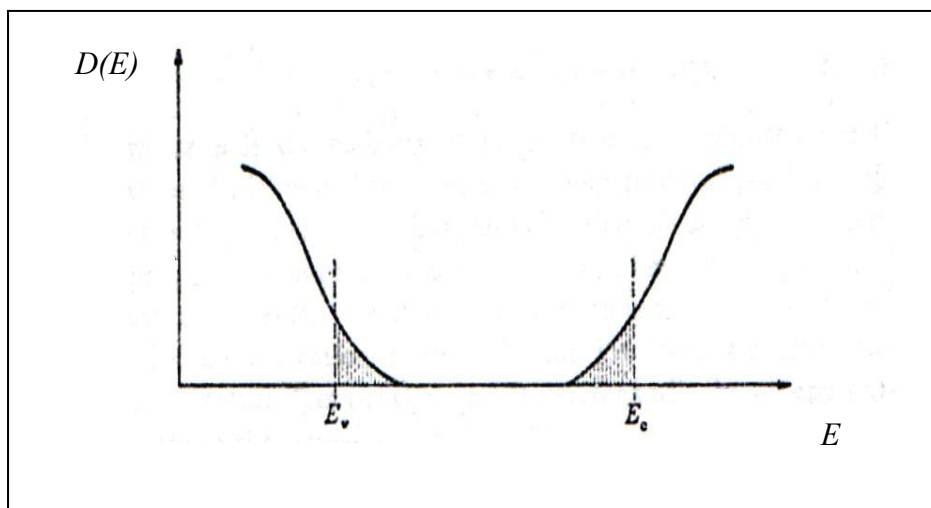


Figure I-1 : Diagramme de la densité d'états, les parties hachurées correspondent aux états localisés

La mise sous tension d'un isolant réel, en particulier un polymère, fait apparaître un courant décroissant dans le temps qui présente deux régimes distincts : un régime transitoire et un régime permanent.

Plusieurs mécanismes sont à l'origine de ce courant, certains sont régis par le volume de l'isolant et d'autres sont limités par l'interface métal - isolant.

Ces différents mécanismes de transport peuvent intervenir simultanément, mais pour des raisons de simplicité nous les traiterons séparément.

2. ETUDE DU REGIME PERMANENT:

2. 1. Mécanismes de conduction régis par l'interface métal – isolant

2. 1. 1. Effet Fowler -Nordheim :

L'émission Fowler-Nordheim ou effet tunnel est la pénétration d'un électron du métal dans le diélectrique à travers une barrière de potentiel mince. Cet effet ne se manifeste que pour des champs très forts et a lieu essentiellement à basse température. Dans le cas d'un diélectrique sans pièges figure I-2, le nombre de porteurs qui traversent la barrière de potentiel ne dépend que de la forme de celle-ci et du nombre de sites disponibles pour les porteurs de charge dans les bandes permises.

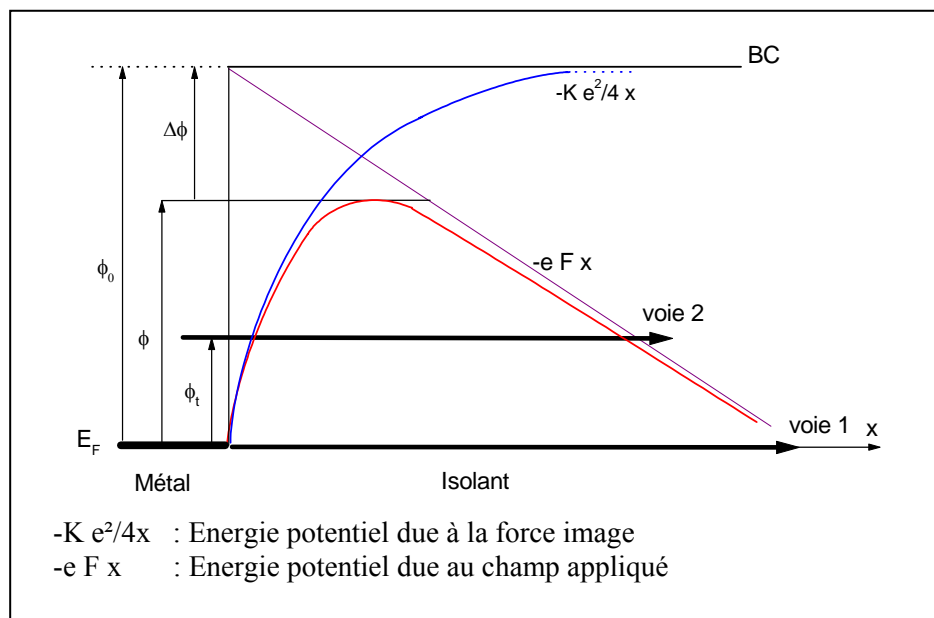


Figure I-2 : Configuration des bandes d'énergie à l'interface métal -isolant dans le cas de l'effet tunnel

En supposant que la forme de la barrière reste inchangée au cours du temps et qu'il y a toujours assez de places dans la bande de conduction et de valence, dans ces conditions, l'effet tunnel (voie1) ne traduit aucun régime transitoire de courant [3, 4].

En introduisant l'effet de la force image et en tenant compte de la permittivité du diélectrique ainsi que de la masse effective m^* de l'électron, Good et Muller [5] ont développé l'expression du courant trouvé par Fowler et Nordheim [6] dans le cas d'une injection dans le vide et à 0 K. Ils ont abouti ainsi à l'expression suivante :

$$J(0) = \left(\frac{e^3 F^2 m}{8\phi_0 h m^*} \right) \frac{1}{g^2 \left(\frac{\Delta\phi}{\phi_0} \right)} \exp \left(- \frac{8\pi \sqrt{2m^*} \phi_0^{\frac{3}{2}}}{3ehF} v \left(\frac{\Delta\phi}{\phi_0} \right) \right) \quad (\text{I-1})$$

ou

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

où v et g sont des fonctions spéciales utilisées par Good et Muller (cf. Tables O'Dwyer [1]).

ϕ_0 : hauteur de la barrière mesurée entre le niveau de Fermi du métal et le bas de la bande de conduction du diélectrique,

$\Delta\phi_0$: abaissement de la barrière de potentiel.

Pour une température plus élevée, le passage de l'électron s'effectue à partir d'un niveau dont l'énergie est supérieure à celle du niveau de Fermi, c'est l'effet Fowler-Nordheim assisté thermiquement (voie2). La dépendance du courant tunnel avec la température est exprimée par :

$$J(T) = J(0) \frac{\pi \frac{kT}{d_1}}{\sin\left(\pi \frac{kT}{d_1}\right)} \tag{I-3}$$

Où
$$d_1 = \frac{4\pi\sqrt{2m^*\phi_0}}{heF} v\left(\frac{\Delta\phi}{\phi_0}\right) \tag{I-4}$$

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

2. 1. 2. Effet Schottky :

L'effet Schottky schématisé sur la figure I-3 traduit l'émission thermoionique d'un porteur de l'électrode dans le diélectrique lorsque la barrière de potentiel est abaissée sous l'action combinée du champ électrique appliqué et du champ associé à la force image. Les équations donnant les valeurs des densités de courant dues à cet effet sont simples tant que l'on suppose que tous les porteurs injectés dans le diélectrique sont évacués sans être piégés.

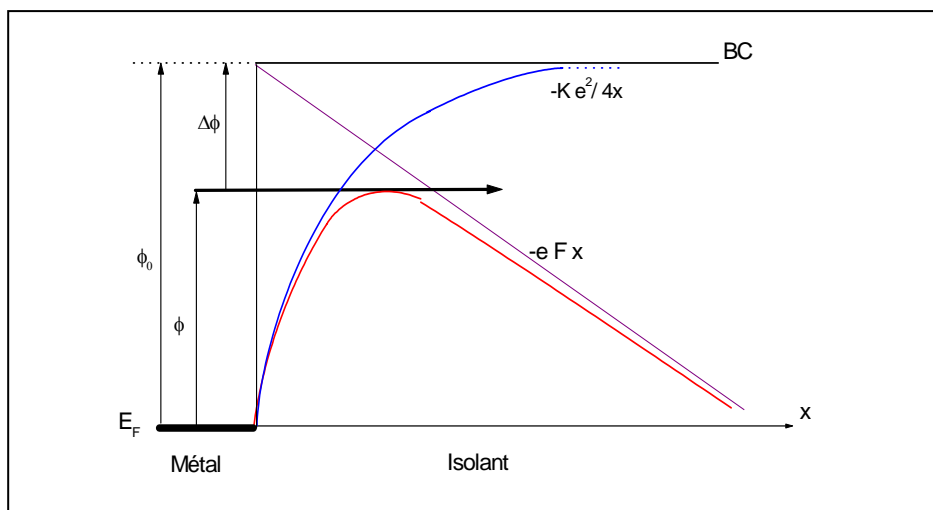


Figure I-3 : Configuration des bandes d'énergie à l'interface métal-isolant dans le cas d'une émission Schottky.

L'énergie potentielle à la distance x de l'électrode émettrice, si l'on tient compte de la force image est :

$$\phi(x) = \phi_0 - eFx - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{4x} \quad (\text{I-5})$$

La valeur de l'énergie est maximale au point distant de x_0 de l'interface où

$$x_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{4\pi\epsilon F} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-6})$$

La barrière de potentiel est abaissée de

$$\Delta\phi = \left(\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-7})$$

L'expression de la densité de courant est simple et largement étudiée [7, 8], elle est donnée par :

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{1}{kT} \left(\phi_0 - \beta_s F^{\frac{1}{2}} \right)\right) \quad (\text{I-8})$$

$\beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}$ est la constante de Schottky,

$A = 12 \cdot 10^5 A/(m.K)^2$: constante de Richardson-Duschman,

ϕ_0 : hauteur entre le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction du diélectrique.

$$J = K(F) \exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_{PF} F^2}{kT}\right) \quad (\text{I-10})$$

ϕ_0 : énergie d'ionisation sans champ appliqué,

$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}}$: constante de Poole – Frenkel,

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

$K(F) = K_0 F$ pour les matériaux cristallins et semi-cristallins [4].

$K(F) = K_0$ pour les matériaux désordonnés selon Jonscher [9].

On retrouve dans l'expression (I-10) le même terme exponentiel que pour l'émission Schottky mais avec $\beta_{PF} = 2\beta_S$, ce qui nous permet de distinguer expérimentalement un processus de type Poole - Frenkel du processus Schottky.

Frenkel [10] suppose que le niveau de Fermi se trouve à mi chemin entre le niveau piège et la bande de conduction, ce qui se traduit par $\beta_{PF} = \beta_S$.

Dans le cas général $\beta_{PF} = \alpha\beta_S$ avec $1 < \alpha < 2$, α dépend de la position du niveau de Fermi par rapport au centre piège considéré.

L'expression qui vient d'être exposé n'est pas performante, ceci est dû au fait que le résultat expérimental sur la permittivité est supérieur à la valeur théorique. Pour lever cette divergence, Hill [11], Adachi et al [12] et Adamec et al [13] ont tenu compte du recouvrement entre puits de potentiel voisins, ils ont abouti à une relation qui peut être une amélioration par rapport à la formule (I-10) mais au détriment de la simplicité dans la vérification graphique.

D'autres approches supposent que le potentiel du centre ionisé n'est pas coulombien mais il est de la forme $C e^{-r/l}$ avec $l \neq 1$ [14], un tel potentiel a permis à Lewis et al [15] d'établir une expression du courant donnée par

$$J \approx \exp \left(B(l, C) \frac{F^{\frac{l}{l+1}}}{kT} \right) \quad (\text{I-11})$$

les constantes l, C caractérisent le centre ionisé.

Avec cette relation Lewis et al [15] ont pu interpréter les résultats expérimentaux en attribuant à la permittivité diélectrique ε une valeur correcte.

2. 2. 2. Conduction par saut :

Dans l'approximation des champs faibles, une des caractéristiques des isolants réels concerne la variation de la conductivité électrique avec la température. En explicitant la fréquence la plus probable de transfert de porteurs par saut à partir de la distance moyenne entre deux sites voisins, et en tenant compte d'une fonction d'onde électronique, associée aux sites, du type sphérique, Mott [16] a exprimé la variation de la conductivité électrique d'un matériau amorphe, avec la température sous la forme :

$$\sigma = \frac{e^2}{6} v_{ph} \frac{R^2 N_{E_C}}{kT} \exp \frac{-B}{T^{\frac{1}{4}}} \quad (\text{I-12})$$

$$\text{où : } B = 2 \left(\frac{\alpha_l^3}{kN_{E_C}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

α_l : constante d'atténuation de la fonction d'onde électronique du site localisé,

v_{ph} : fréquence des phonons qui participent au Hopping,

k : constante de Boltzmann,

R : distance entre deux sites,

N_{E_C} : densité d'états énergétiques, par unité d'énergie, au voisinage du bas de la bande de conduction.

Cette relation est valable dans les domaines de température assez faibles, pour que tous les porteurs de charge soient supposés sur les sites localisés.

L'effet du champ appliqué [17], dans la théorie de la conduction par saut n'affecte que le terme pré exponentiel de la loi de Mott (équation I-12).

2. 2. 3. Courant limité par charge d'espace :

Des charges d'espace réparties dans la profondeur d'un échantillon diélectrique modifient la distribution du champ électrique. En effet des charges injectées à partir des électrodes dans le matériau et qui sont de même signe que l'électrode qui les a émises, créent des homocharges (figure I-5-a), qui abaissent le champ électrique à l'interface et l'augmentent au milieu. Des charges qui sont d'origine interne peuvent se déplacer dans l'épaisseur de l'échantillon sous l'effet du champ électrique vers l'interface et qui s'accumulent au niveaux des électrodes de signe opposé en constituant ainsi des hétérocharges, figure I-5-b, qui augmentent le champ électrique aux interfaces.

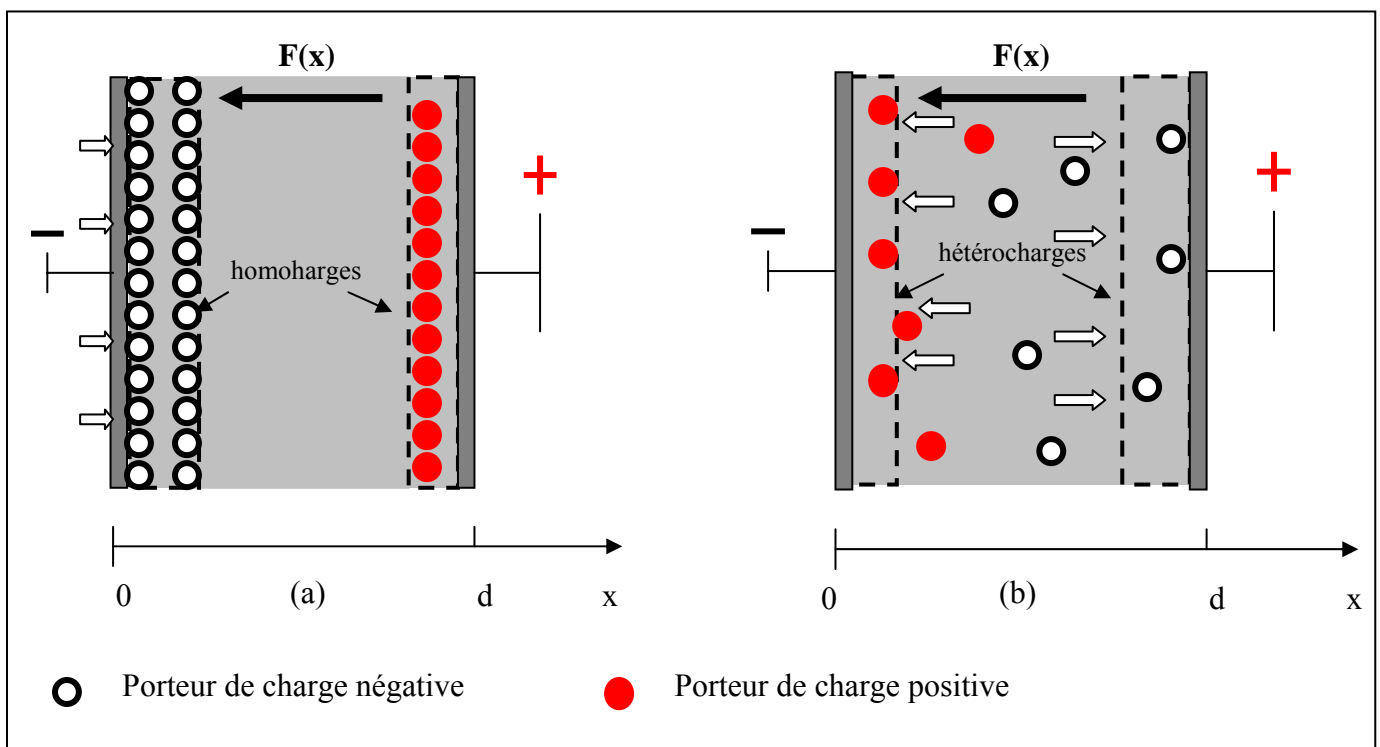


Figure I-5: répartition des charges dans le cas : (a)- des homocharges. (b)- des hétérocharges

Sur le plan mathématique, cette variation du champ électrique se traduit par l'équation de Poisson qui s'écrit dans le cas unidimensionnel :

$$\frac{\partial F(x)}{\partial x} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (\text{I-13})$$

et par d'autres équations qui régissent le transport des charges à savoir :

L'expression du courant en négligeant la diffusion

$$J(x) = \rho(x)\mu F(x) \quad (\text{I-14})$$

Et l'équation de continuité

$$\frac{\partial J(x)}{\partial x} + \frac{\partial \rho(x)}{\partial t} = 0 \quad (\text{I-15})$$

aux quelles on adjoint les conditions aux limites sur le champ dans le cas de

- La polarisation
$$\int_0^d F(x) dx = F_a \cdot d \quad (\text{I-16})$$

- La dépolarisation
$$\int_0^d F(x) dx = 0 \quad (\text{I-17})$$

F_a est le champ appliqué.

Une résolution de ces équations en fonction du champ électrique conduit aux expressions des courants limités par charges d'espace en régime permanent, nous mentionnerons que dans leur résolution la mobilité des porteurs est considérée indépendante du champ électrique et que l'étude est limitée au cas d'une injection unipolaire avec contacts ohmiques.

Une valeur limite de la densité de courant (parcours DG (fig.I-6)) pour un isolant ne présentant aucune conduction intrinsèque et ne contenant pas de pièges est donnée par :

$$J = J_s = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{I-18})$$

Cette relation, connue sous le nom de relation de Mott pour le courant limité par charge d'espace, donne la densité de courant limite, de porteurs de mobilité μ , pouvant traverser un échantillon de permittivité ε , d'épaisseur d , soumis à un champ électrique appliqué F_a .

Pour un isolant contenant des porteurs internes et des pièges peu profonds (qui capture facilement les porteurs de charge), on constate que, si le champ est assez faible pour que la concentration des porteurs injectés reste inférieure à la concentration intrinsèque n_0 , la densité de courant (parcours AC (fig.I-6)) est

$$J = en_0\mu F_a \quad (\text{I-19})$$

et dans le cas contraire, c'est à dire lorsque le champ est fort (parcours CE (fig.I-6))

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{I-20})$$

où θ représente le rapport entre la concentration des porteurs libres et celle des porteurs piégés.

A partir d'une tension V_{TFL} , tous les centres pièges sont remplis, le courant augmente brutalement (parcours EG (fig. I-6)) et il est à nouveau limité par la charge d'espace des porteurs injectés.

Si les pièges sont distribués en énergie, comme c'est le cas dans les isolants amorphes, les résultats sont modifiés

- Pour une distribution exponentielle [18] :

Après un régime ohmique (parcours AB (fig.I-6)), le courant suit le parcours (BF) exprimé par :

$$J = K \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (\text{I-21})$$

l étant une caractéristique de la distribution et K une constante.

- Pour une distribution uniforme des pièges [19] :

L'expression du courant est proportionnelle à V :

$$J = C v \exp \eta v \quad (\text{I-22})$$

C est une constante.

La figure I-6 illustre l'allure théorique de la caractéristique courant - tension en coordonnées logarithmiques.

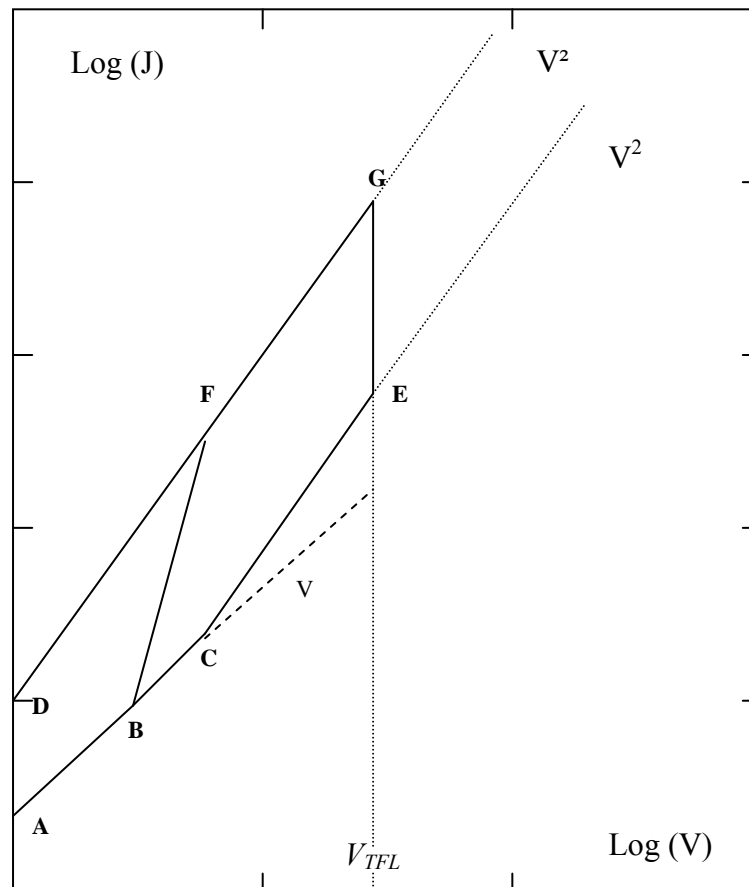


Figure I-6 : Caractéristique courant tension dans le cas CLCE

2. 2. 4. Conduction ionique :

Dans un matériau cristallin, l'ion se déplace sous l'effet du champ appliqué dans un système de puits de potentiel d'égales profondeurs ϕ_0 et répartis uniformément (fig. I-7). La hauteur de la barrière de potentiel que doit franchir le porteur est abaissée de $\frac{eaF}{2}$ dans le sens du champ et augmente de la même quantité dans le sens contraire, l'expression de la densité de courant est donnée par :

$$J = ena\gamma \exp\left[\frac{-\phi_0}{kT}\right] sh\left[\frac{eaF}{2kT}\right] \quad (\text{I-23})$$

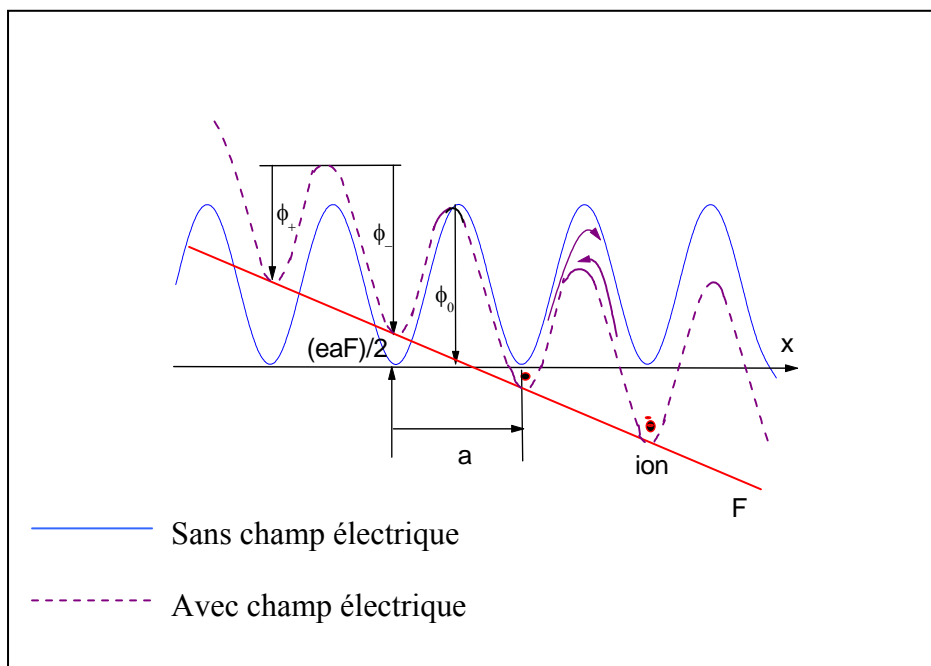


Figure I-7 : Potentiel cristallin avec et sans champ électrique

où

n : concentration des ions

γ : fréquence de vibration de l'ion

a : distance entre deux positions d'équilibre

Dans le cas d'une structure désordonnée (polymère), la conduction ionique est assurée par la présence d'un volume libre qui permet à l'ion de se déplacer grâce à un mouvement coopératif avec les molécules environnantes schématisé en figure I-8.

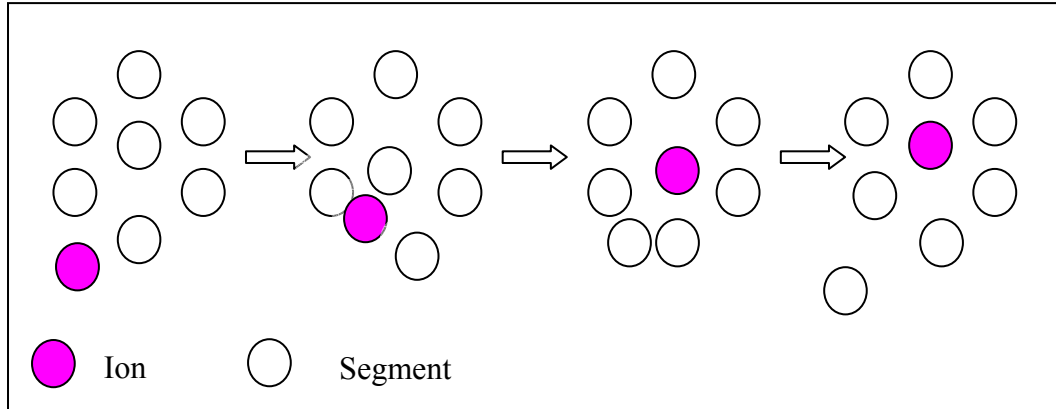


Figure I-8 : Vue schématique du transport des ions : Modèle du volume libre

Le développement de cette théorie par Miamoto et al [20] donne une expression de la densité de courant de la forme

$$J = 2n_0 e \alpha v \lambda \exp \left[\frac{-1}{kT} \left(E_j + \frac{W}{2\varepsilon} \right) - \gamma \frac{V_i^*}{V_f} \right] \operatorname{sh} \left[\frac{e\lambda F}{2kT} \right] \quad (\text{I-24})$$

- Où
- α : facteur de correction compris entre 0 et 1.,
 - γ : facteur numérique de correction,
 - V_i^* : volume critique dans lequel l'ion peut se loger,
 - V_f : volume libre,
 - E_j : hauteur de la barrière de potentiel,
 - W : énergie de dissociation ionique,
 - λ : distance entre deux sites.

Il existe une méthode simple pour déterminer la nature (ionique ou électronique) de la conduction observée. Elle consiste à soumettre le matériau étudié à une pression hydrostatique élevée. En rapprochant les atomes et/ou les chaînes polymériques, une telle pression favorise le recouvrement des orbitales moléculaires, donc la délocalisation des électrons, et par suite la conductivité électronique. Inversement, en diminuant l'espace disponible pour le déplacement des ions, elle tend à diminuer la conduction ionique. L'effet de la pression hydrostatique en liaison avec la nature de la conduction a été discuté par Bui Ai et al [21].

3. ETUDE DU REGIME TRANSITOIRE :

Lorsqu'on applique un échelon de tension à un isolant, on observe en général dans le circuit extérieur un courant de charge qui s'écrit :

$$J_{charge}(t) = A(T)t^{-n} + J_{\infty} \quad (I-25)$$

C'est la relation de Curie – Von Schweidler connue aussi sous le nom de « loi de Curie » avec :

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

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

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

J_{∞} : composante permanente du courant de charge.

Un courant de décharge transitoire est aussi observé après élimination du champ électrique appliqué, son expression est :

$$J_{décharge}(t) = A'(T)t^{-n'} \quad (I-26)$$

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

L'origine de ces courants reste le sujet de beaucoup de travaux et plusieurs articles ont été publiés dans ce domaine. Des mécanismes ont été proposés [22, 23] tels que les mécanismes dipolaires, l'injection d'homocharges conduisant à un courant limité par charge d'espace (CLCE), la polarisation aux électrodes, l'effet tunnel vers des pièges vides et le Hopping des porteurs de charge entre états localisés.

3. 1. Mécanismes dipolaires :

Il existe deux types de diélectrique :

- Les diélectriques apolaires caractérisés par l'absence de polarisation intrinsèque, c'est le cas par exemple des matériaux qui possèdent des liaisons parfaitement covalentes, comme la liaison C — C. Le modèle de polarisation qui rentre en jeu dans ce cas est la polarisation induite par le champ appliqué.

- Les diélectriques polaires sont caractérisés par la présence de dipôles permanents qui, sous l'effet du champ électrique, tendent à s'orienter selon sa direction, d'où une polarisation dipolaire. Un exemple sur le type de liaison présent dans ce cas d'isolants est C — O ou Si — O.

Il faut noter que l'ensemble des phénomènes de polarisation a fait l'objet des toutes premières études classiques sur les diélectriques : Debye [24], Onsager [25], Cole [26] et Mossotti [27].

3. 1. a. Expression des courants de polarisation et de dépolarisation isothermes

Dans le cas de la théorie de Debye, la cinétique de rotation des dipôles est gouvernée par une loi exponentielle, avec une constante de temps de relaxation τ unique. L'expression de la polarisation dipolaire, d'un ensemble de dipôles identiques et indépendants les uns des autres, en équilibre thermique, s'écrit :

$$P_{\mu}(t) = (P_s - P_{\infty}) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{I-27})$$

où P_s est la Polarisation à saturation et P_{∞} la polarisation induite.

La variation de la polarisation $P(t)$ en fonction du temps, représentée sur la figure I-9, s'exprime par :

$$P(t) = P_{\infty} + (P_s - P_{\infty}) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{I-28})$$

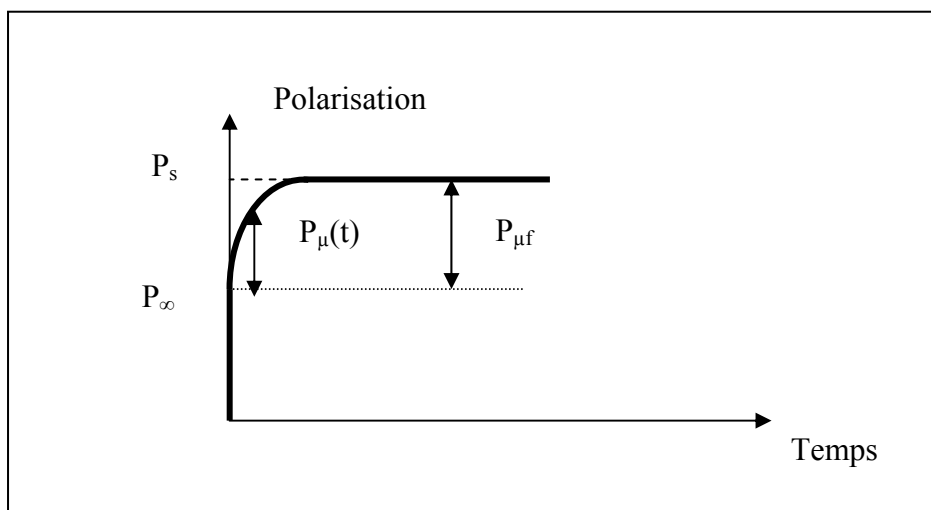


Figure I-9 : Variation de la polarisation au cours du temps

L'expression de la permittivité diélectrique relative est donc

$$\varepsilon_r(t) = \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{I-29})$$

ε_r : permittivité complexe relative,

ε_{rs} : permittivité relative en basse fréquence,

$\varepsilon_{r\infty}$: permittivité relative en haute fréquence.

Le courant résultant s'écrit :

$$J_{pol} = J_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I-30})$$

où J_0 est une constante liée au nombre de dipôles N par unité de volume et à la polarisabilité α du diélectrique.

L'équation qui régit la dépolarisation est :

$$P_{\mu}(t) = (P_s - P_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I-31})$$

Le courant de décharge résultant s'écrit :

$$J_d(t) = -J_{pol} \quad (\text{I-32})$$

Plusieurs travaux effectués sur une gamme de matériaux allant des polymères aux céramiques, ont révélés que la décroissance des courants transitoires est rarement exponentielle, ce qui limite la validité du modèle de Debye. On a alors été amené à proposer des distributions de temps de relaxation centrées autour d'une valeur plus probable τ_0 , qui traduit l'influence de l'environnement du dipôle sur son temps de relaxation. Le tableau I-1 résume les principales distributions, en désignant par s $\log \frac{\tau}{\tau_0}$ et par m , un paramètre caractéristique de la distribution.

Dans ce cas, les courants varient suivant la loi empirique de Curie et Von Schweidler [28] :

$$J(t) = A t^{-n} \quad (\text{I-33})$$

Avec

$$n < 1 \quad \text{pour } t < \tau_m$$

$$n > 1 \quad \text{pour } t > \tau_m.$$

La représentation en coordonnées logarithmiques montre que le courant $J(t)$ peut être approché par deux segments de droite se coupant en τ_m qui est le temps de relaxation moyen [22, 52].

Tableau I-1 : Fonctions de distribution usuelles

Nom de la distribution	$f(\tau)d\tau$	Limites
Gevers [29]	$(\tau_2 - \tau_1)^{-1} d\tau$	$\tau_1 < \tau < \tau_2$
Wagner [29]	$\frac{m}{\pi} [\exp(-m^2 s^2)] ds$	$-\infty < \tau < +\infty$
Cole-Cole [26]	$\frac{\sin(m\pi)}{2\pi(ch(ms) + \cos(m\pi))} ds$	$-\infty < \tau < +\infty$
Fuoss-Kirkwood [30]	$\frac{m}{\pi} \left(\frac{\cos\left(\frac{m\pi}{2}\right) ch(ms)}{\cos^2\left(\frac{m\pi}{2}\right) + sh^2(ms)} \right) ds$	$-\infty < \tau < +\infty$

Les processus de relaxation dipolaires sont activés thermiquement et l'expression du temps de relaxation la plus couramment admise est de type « Arrhenius » :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(+\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{I-34})$$

où E est l'énergie d'activation thermique.

Pour ce type de distribution, l'influence de la température sur les courbes $J(t)$ est montrée sur la figure I-10. On note que le point de cassure se déplace sur une droite de pente -1 .

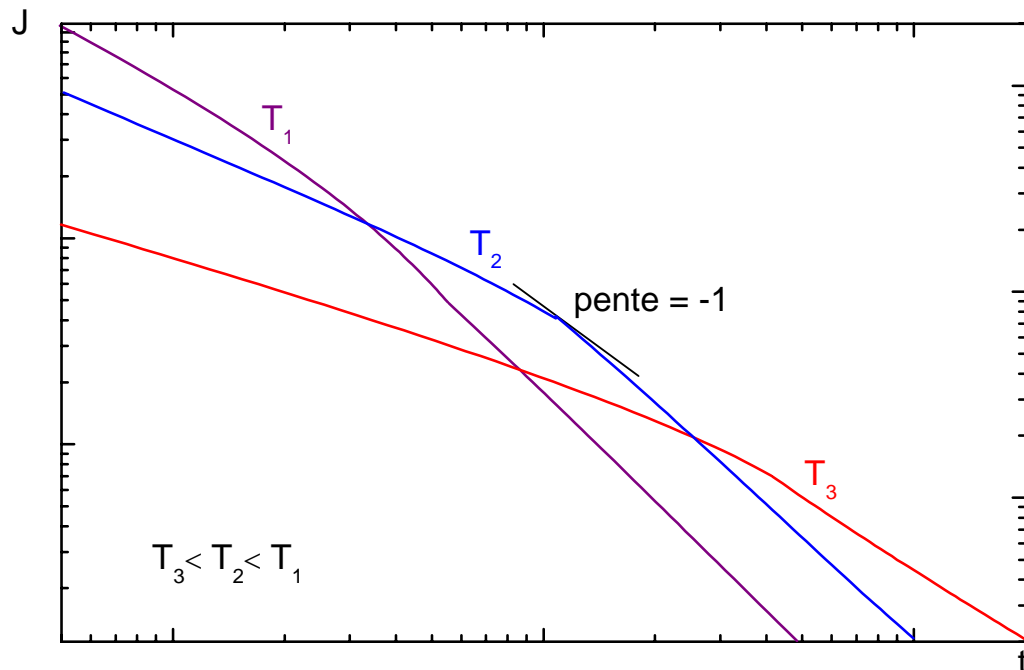


Figure I-10 : Courant transitoire de charge en fonction du temps

Les courbes de courant en fonction de la température pour un temps fixe (isochrone) révèlent alors une énergie d'activation apparente E_a qui peut être :

- Positive $E_a = E (1 - \alpha)$ pour $t \ll \tau_m$ (I-35)

- Négative $E_a = E (\alpha - 1)$ pour $t \gg \tau_m$ (I-36)

Dans ces expressions α compris entre 0 et 1 caractérise la distribution.

Les phénomènes de relaxation diélectrique sont pratiquement linéaires avec le champ jusqu'à une valeur qui atteint, en général, la rigidité diélectrique.

3. 1. b. Réponse fréquentielle : Approximation de Hamon :

Si la réponse à un échelon de tension est linéaire, on peut passer à la réponse fréquentielle en appliquant la transformée de Fourier à la fonction courant d'absorption – temps. Cette méthode permet d'accéder à des fréquences de l'ordre de 10^{-6} Hz. Cependant, la transformée directe de la réponse indicielle $I(t)$ n'est pas très commode. Par conséquent, nous avons employé une méthode simplifiée proposée par Hamon [31] pour le calcul de $\varepsilon_r''(f)$.

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 :

$$\varepsilon_r^*(\omega) - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \varepsilon_{r\infty} + \frac{1}{C_0 V_0} \int_0^{\infty} I(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (\text{I-37})$$

où σ est la conductivité en courant continu et $I(t)$ le courant de charge ou de décharge.

Dans le cas où les résultats expérimentaux montrent une dépendance du courant de la forme $A t^{-n}$, on peut remplacer dans l'expression (I-37) $I(t)$ par l'expression analytique :

$$I(t) = A t^{-n} C_0 V_0 \quad (\text{I-38})$$

où A et n sont des paramètres qui dépendent du matériau considéré. Williams et al [32] a calculé les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe :

$$\varepsilon_r'(\omega) - \varepsilon_{r\infty} = \omega^{n-1} A \Gamma(1-n) \sin\left(n \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{pour } 0 < n < 1 \quad (\text{I-39})$$

$$\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \omega^{n-1} A \Gamma(1-n) \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{pour } 0 < n < 2 \quad (\text{I-40})$$

où Γ est la fonction eulérienne de deuxième espèce [33].

La méthode proposée par Hamon consiste d'une part à remplacer A dans l'équation (I-40), à partir de l'expression donnée en (I-38)

$$\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \frac{I(t)}{C_0V_0\omega} \left\{ \frac{\Gamma(1-n)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{(\omega t)^{-n}} \right\} \quad (\text{I-41})$$

et d'autres part d'écrire :

$$\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \frac{I(t)}{C_0V_0\omega} \quad (\text{I-42})$$

pour un t donné:

$$\omega t = \left\{ \Gamma(1-n)\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) \right\}^{-\frac{1}{n}} \quad (\text{I-43})$$

en faisant l'approximation que le deuxième membre de cette égalité vaut 0.63 pour des valeurs de n comprises entre 0.3 et 1.2, ce qui permet d'obtenir à partir de la courbe des courants de charge ou de décharge, la valeur $\varepsilon_r''(\omega)$:

$$\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \frac{I(t)}{C_0V_0\omega} \text{ avec } t \cong \frac{0.63}{\omega} \cong \frac{0.1}{f} \quad (\text{I-44})$$

La précision de l'approximation de Hamon a été évaluée par Williams [34], en considérant une distribution de temps de relaxation de type Cole et Cole [26] et un

courant d'absorption de la forme $I(t) = C \frac{V}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\alpha$ avec $0 < \alpha \leq 1$.

L'erreur calculée est de l'ordre de 5%.

3. 2. L'injection d'homocharges :

Many et Rakavy [35] furent les premiers à fournir une résolution aux équations de transport de charge pour le régime transitoire et ceci pour un échantillon diélectrique avec un seul niveau piège. Leurs résultats sont schématisés sur la figure I-11, dans le cas d'un diélectrique avec et sans pièges. Ces courbes représentent la variation du courant en fonction du temps qui permettent de décrire l'évolution de la charge d'espace dans l'échantillon.

Dès l'application du champ électrique, le front de la charge d'espace transite d'une électrode à l'autre au bout d'un temps t_1 donné par :

$$t_1 = 0.786t_0 \text{ avec } t_0 = \frac{d^2}{\mu V} \quad (\text{I-45})$$

qui correspond au temps nécessaire pour l'établissement de la charge d'espace Q ($Q = CV$).

Par la suite, le courant s'en trouve limité par cette dernière, d'où une décroissance, puis une stabilisation dépendant de la durée τ du piégeage.

Notons que la présence de la diffusion aura pour effet de donner aux pics une forme plus arrondie [36].

Une conséquence très intéressante de l'étude du régime transitoire du courant limité par charge d'espace des porteurs injectés, concerne l'évaluation de la mobilité des porteurs injectés à partir de l'expression (I-45). 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 (effet Hall) dans le cas de l'anthracène par exemple.

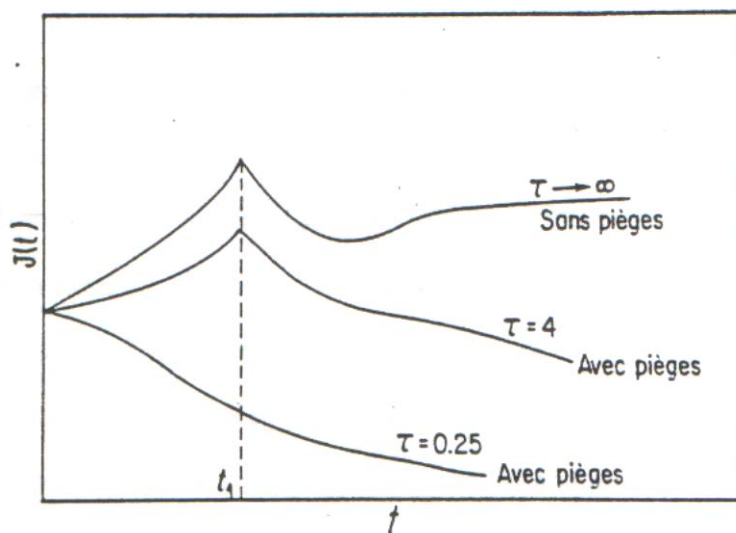


Figure I-11 : Caractéristique théorique courant – temps pour un processus limité par charge d'espace

3. 3. Polarisation aux électrodes :

Dans ce cas, les électrodes ne permettent aucun passage de porteurs ni dans un sens ni dans l'autre. Les phénomènes de transport se limitent donc aux charges créées au sein du matériau ou qui y préexistent. Il s'agit le plus souvent des ions formés par dissociation et qui s'accumulent sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Il existe deux approches du problème :

- La première est celle de Mac Donald [37], qui utilise la transformée de Laplace de l'admittance $Y(p)$ du système qui est établie à partir de l'étude en régime alternatif, dans lequel suppose que le circuit équivalent est linéaire. Pour s'assurer de cette linéarité, il impose la condition $V < \frac{kT}{q}$. Les résultats de Mac Donald montrent que le

courant varie en $t^{-1/2}$.

- La deuxième est celle de Goffaux [38] qui étudie aussi bien le courant de charge que le courant de décharge et qui consiste en la prise en compte de champs plus élevés.

Les hypothèses de Goffaux sont les suivantes :

Des charges positives fixes compensent des porteurs mobiles négatifs qui, sous l'action du champ, sont drainés vers les électrodes où ils sont bloqués. Le mécanisme de diffusion est pris en compte et c'est lui qui, s'opposant à l'action du champ, conduit le système vers un état d'équilibre.

Dans l'approximation des tensions élevées, le courant de charge suit une loi de la forme

$$J(t) = A \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \text{ avec } \tau^{-1} = \frac{q\mu}{kT} F^2 \quad (\text{I-46})$$

Les équations du courant de décharge sont assez complexes mais des solutions analytiques sont obtenues en séparant les deux domaines $t \gg \tau$ et $t \ll \tau$:

$$J(t) = A t^{-n} \quad \frac{1}{2} \langle n \rangle 1 \quad t \ll \tau \quad (\text{I-47})$$

$$J(t) = A t^{-1.5} \quad t \gg \tau \quad (\text{I-48})$$

A partir de ces résultats il apparaît clairement que les courants de charge et de décharge ne sont pas superposables. Le courant de décharge dépend linéairement du champ.

3. 4. Effet tunnel vers des pièges vides:

Dans le cas où le diélectrique contient des pièges sur un niveau d'énergie ϕ_i (ou une distribution donnée de pièges en énergie), l'observation d'un régime transitoire est dû au fait que ces pièges se remplissent progressivement au cours du temps.

L'expression du courant montre que ce dernier est indépendant de la température, proportionnel au champ électrique et inversement proportionnel à l'épaisseur de l'isolant.

Il faut noter qu'une étude approfondie de ce cas a été présentée par Segui [4], ce dernier a examiné le parcours des électrons et la variation du courant en fonction du champ électrique, dans un diélectrique avec un seul niveau piège, en présence d'une barrière de potentiel rectangulaire. Le tracé des courbes $J(t)$, dans le cas des champs faibles, montre que pour des temps supérieurs devant la constante de temps de remplissage des pièges, le courant suit une loi en t^{-n} avec $n \approx 1$. De plus le courant de charge et de décharge se superposent. Quant aux champs importants, y a plus recouvrement entre le courant de charge et de décharge.

3. 5. Le «Hopping» des porteurs :

Des études de conduction en alternatif permettent d'accéder à l'expression du courant transitoire [4].

Comme en continu, la distribution des sites en énergie et en position conditionne la réponse en courant. Une étude détaillée révèle quelques différences de comportement selon le domaine de température et la densité d'impuretés, mais de façon générale, la conductivité en alternatif obéit à la loi

$$\sigma_{ac} = A \omega^s \quad \text{avec} \quad 0.8 < s < 1 \quad (\text{I-49})$$

Cette loi n'est autre que la transformée de Fourier de

$$J(t) = At^{-n} \quad (\text{I-50})$$

4. CONCLUSION

L'étude de la conduction électrique dans les matériaux isolants qui s'effectue le plus souvent en mesurant les courants traversant le diélectrique a pour but de fournir des réponses, tout au moins des éléments de réponses sur la nature, l'origine, la concentration des porteurs de charge et sur le mécanisme de transport. L'étude de ces phénomènes fait intervenir les notions de mobilité, d'énergie d'activation, de temps de relaxation distribués ou discrets, de profondeur des pièges et de leur distribution.

Parmi les principaux paramètres dont on dispose pour résoudre ce problème : le champ électrique et la température. A l'aide de ces paramètres on peut obtenir les caractéristiques $I(V)$, $I(t)$ et $I(1/T)$ afin de trouver le mécanisme de transport le plus probable. Il faut noter qu'une bibliographie complémentaire de ces mécanismes est donnée dans l'article de Wintle [39].

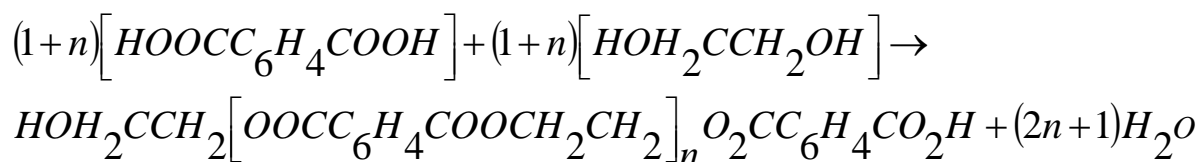
CHAPITRE II

MATERIAU ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1. LE MATERIAU :

L'échantillon du Polyéthylène téréphtalate (PET) que nous avons étudié appartient à la famille des polyesters thermoplastiques linéaires, il se forme sous l'influence d'un catalyseur à partir de deux petites molécules non identiques (Hétéromères), qui sont l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol, par une polycondensation linéaire avec élimination d'un résidu qui, dans ce cas, est l'eau.

Le schéma général de la réaction de polycondensation est le suivant [40]



La figure II-1 représente la structure moléculaire du PET.

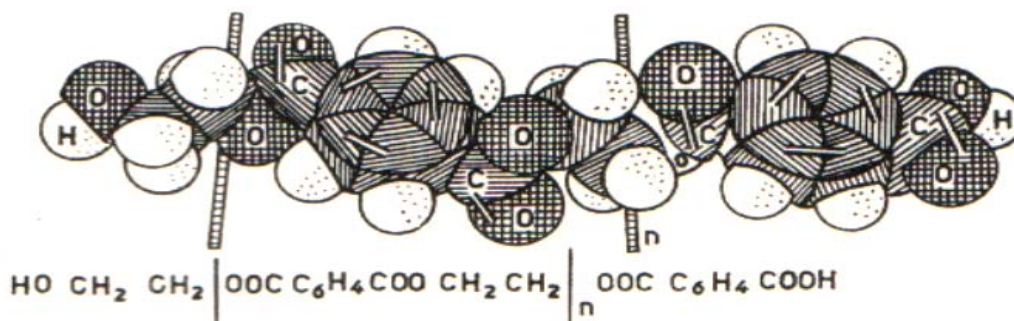


Figure II-1 : Structure moléculaire du PET

Le PET est familier au grand public sous des dénominations commerciales telles que *Tergal*, *Dacron*, *Térylène*, etc., qui le désignent lorsqu'il est mis en œuvre sous forme de fibres textiles. Mais il peut aussi être élaboré sous forme de pellicules minces, apparues sur le marché vers 1950, qui joignent à de remarquables propriétés

mécaniques une bonne tenue à la chaleur et des propriétés électriques très satisfaisantes. Ce sont les produits : *Terphan*, *Cellophane*, *Mylar*, *Melinex* et *Hostaphan*.

Quelques caractéristiques thermiques, mécaniques, électriques et quelques propriétés générales sont données dans le tableau II-1

Tableau II-1 : Caractéristiques physiques du PET.

Caractéristiques Physiques	Valeurs	Conditions expérimentales
Masse Volumique (g / cm ³)	1.395	
Module de Young (Pa)	3.4 . 10 ⁹	
Température de fusion (°C)	255	
Température de transition vitreuse (°C)	73	
Conductivité Thermique (W / m K)	0.16	
Chaleur spécifique volumique (W / m ³ K)	1.74 . 10 ⁶	
Absorption d'eau en 24 heures	< 0.5% en masse	
Permittivité relative	3 ≤ ε _r ≤ 3.2	50 Hz ≤ f ≤ 10 ⁶ Hz pour (25°C < T < 90°C)
Facteur de pertes diélectriques	10 ⁻³ ≤ tgδ ≤ 10 ⁻¹	50°C ≤ T ≤ 200°C à 60Hz
Résistivité électrique	10 ¹² ≤ ρ ≤ 10 ³⁰	60°C ≤ T ≤ 100°C
Tension de claquage (kV)	9	Pour une épaisseur de 50μm

Si le PET n'est pas particulièrement remarquable du point de vue des pertes diélectriques et reste, de ce point de vue, très inférieur au polyéthylène et au polystyrène, il est quand même très intéressant comme isolant, même à des fréquences relativement élevées, du fait qu'il peut être très utilisé à des températures très hautes. Mais ses qualités les plus importantes sont sa rigidité diélectrique élevée et sa grande résistivité, même à température élevée (par rapport à la température de transition vitreuse) [41].

Les excellentes propriétés de résistance mécanique et thermique, ainsi que de tenue à l'humidité et à beaucoup d'agents chimiques, valent aux pellicules de PET et

aux complexes qui en dérivent, un très large champ d'application technique, en particulier dans les industries de l'emballage et de la décoration, ainsi que dans celles des arts graphiques et de la reproduction photographiques ou magnétophonique. Dans les industries électriques, outre ces qualités, on utilise ses bonnes propriétés isolantes.

Ses applications les plus importantes sont dans le domaine de la construction de moteurs et générateurs (isolement entre phases, isolement des enroulements inducteurs), les bobinages divers (transformateur, aimants, etc.), les fils et câbles électriques (rarement en haute tension), les condensateurs et dans divers autres domaines : support de circuits imprimés (complexes obtenus par collage sur une feuille de cuivre); membranes métallisées (haut-parleurs); rubans adhésifs, enveloppes isolantes pour piles miniatures, rubans de magnétophones, etc.

2. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

Les mesures de courant traversant l'échantillon en régime permanent et transitoire en fonction du champ électrique et de la température sous une pression atmosphérique, ont été effectuées au Laboratoire des Diélectriques de la Faculté de Physique de l'USTHB.

Un isolant réel, tel que le polymère, possède une conduction électrique très faible, ce qui nécessite un appareillage spécial :

- Un électromètre d'une résolution qui atteint 10^{-16} A.
- Une source de tension de plusieurs kilovolts.
- Des passages électriques étanches de haute résistivité.
- Un blindage de tout le dispositif de mesure qui permet d'éviter les effets électromagnétiques et électrostatiques.
- Un contrôle du milieu où baigne l'échantillon.

Le banc de mesure expérimental utilisé dans toutes nos expériences est représenté en figure II-2, il est composé essentiellement :

- d'un circuit d'alimentation électrique et de mesure de courant,
- d'une cellule de mesure,

- d'un système de chauffage, de lecture et de régulation de température,
- d'un système de pompage et d'injection de gaz.

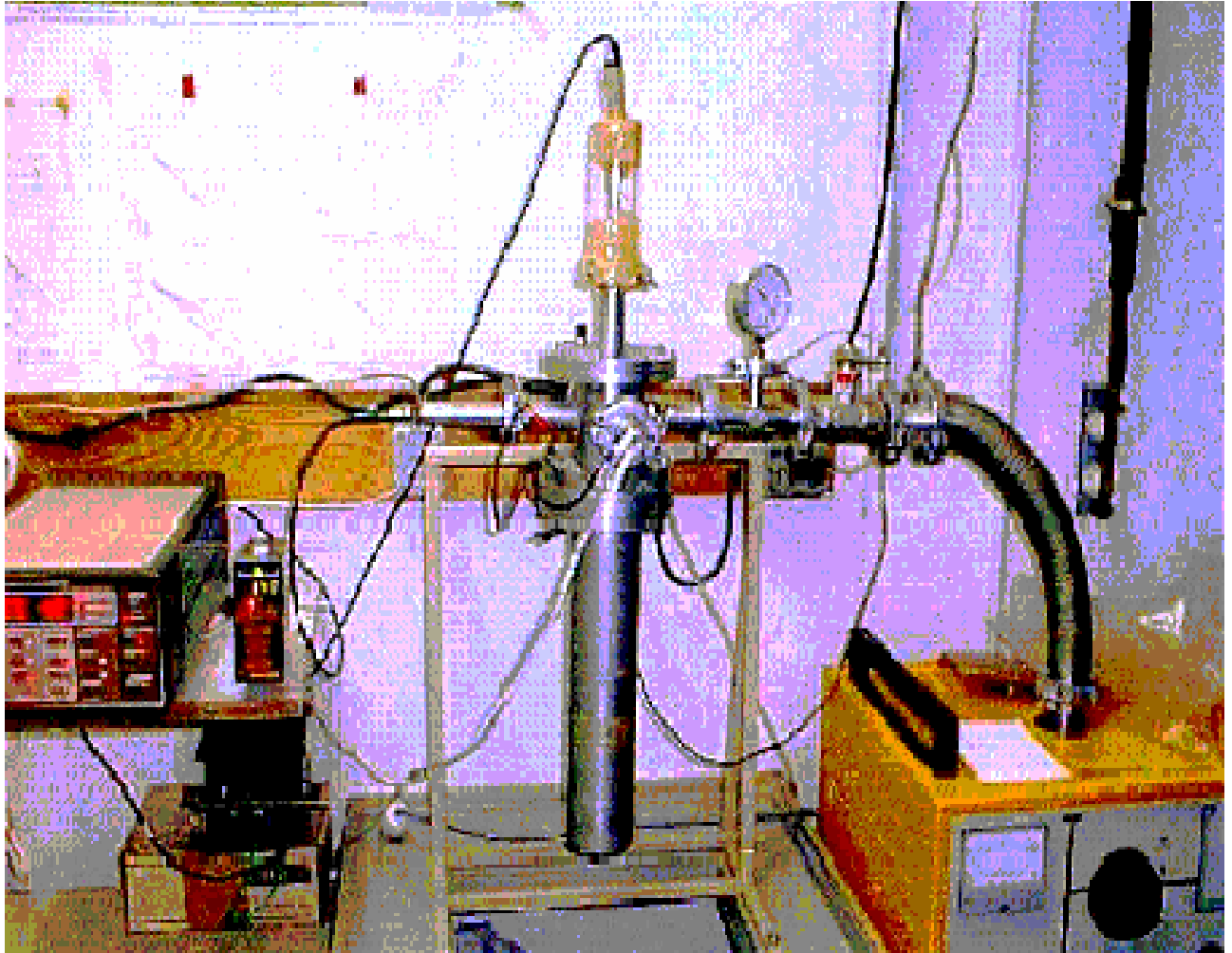


Figure II-2 : Banc de mesure expérimental

La figure III-3, montre un schéma synoptique du dispositif expérimental

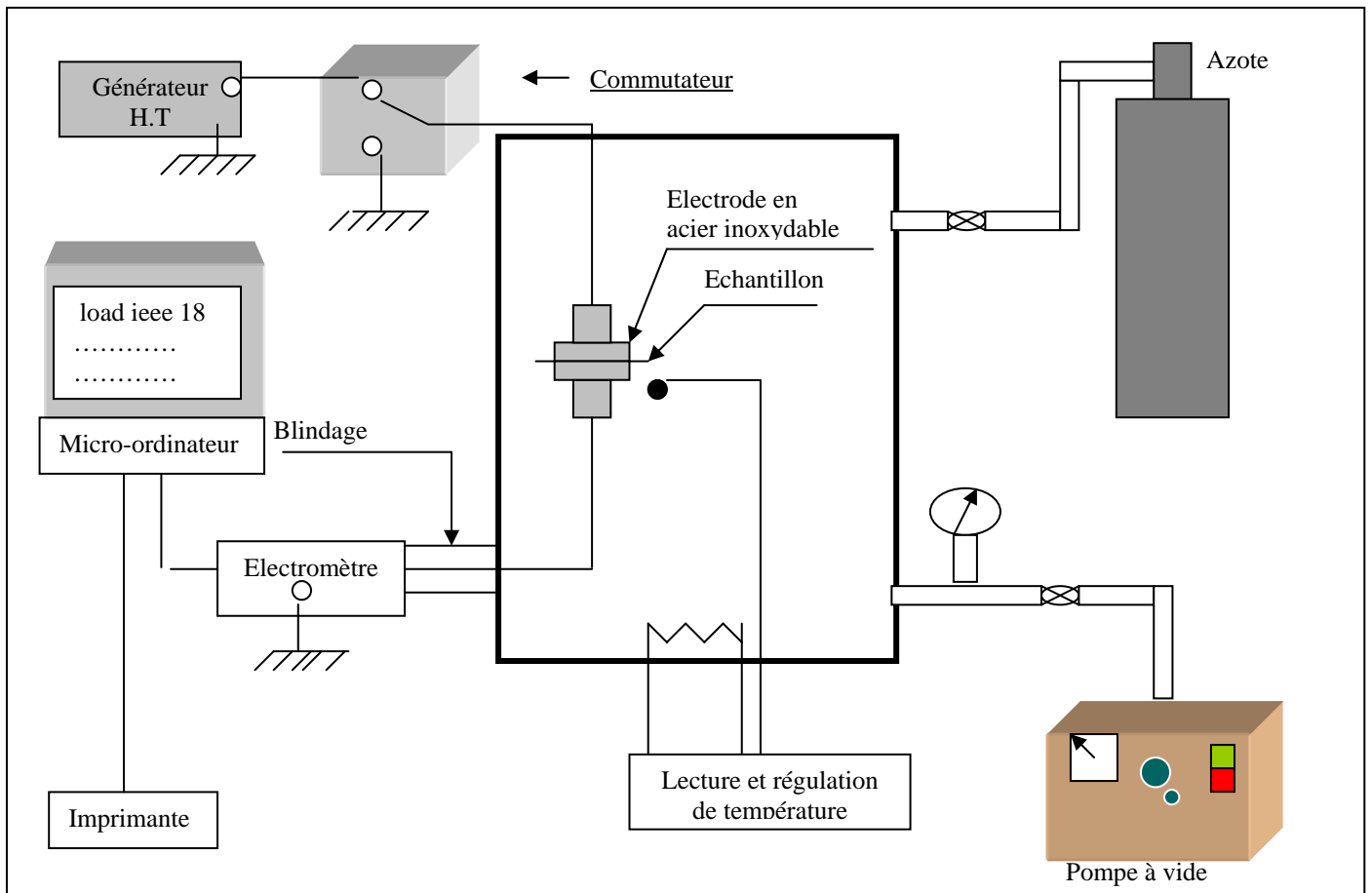


Figure II-3 : Schéma synoptique du dispositif expérimental

2. 1. Circuit d'alimentation électrique et de mesure de courant

Il est constitué d'une source de tension de type HP 652517 DC délivrant des tensions pouvant atteindre 4000 volts, cette dernière est connectée à un commutateur permettant la réalisation des opérations de polarisation et de dépolarisation électriques. La lecture des courants de conduction se fait à l'aide d'un électromètre Keithly 617 programmable pouvant détecter des valeurs de courant comprises entre 10^{-16} et 10^{-3} A. Il est lié à un passage de haute résistance d'isolation existant au niveau de la cellule de mesure par l'intermédiaire d'un câble 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.

2. 2. Cellule de mesure

La cellule représentée sur la figure II-3, en acier inoxydable, permet d'opérer dans un milieu dont on peut faire varier le taux d'humidité relative, la température de -190°C à 200°C , et la pression de 10^{-6} à 2 bars. Elle 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 ($10^{18}\Omega\text{m}$) qui permet d'injecter la haute tension ;
- Un cylindre amovible de longueur 49 cm et de diamètre 7.6 cm qui entoure le système porte échantillon.

Cette enceinte peut être utilisée pour des mesures aux basses températures. Le cylindre est alors placé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide.

A. Couvercle

1-Passage électrique de haute tension

B. Partie Centrale

2- Quatre passages latéraux pour :

- la mesure du courant
- le vide
- l'arrivée du gaz.
- la mesure de T° et le thermocoax

3-Tiges métalliques

4- Support en Téflon

C. Cylindre Amovible

5-Résistance chauffante de type thermocoax

6- Cylindre métallique

7- Electrode de haute tension

8- Echantillon

9- Electrode de mesure

10- Support réglable

11- Vis de réglage

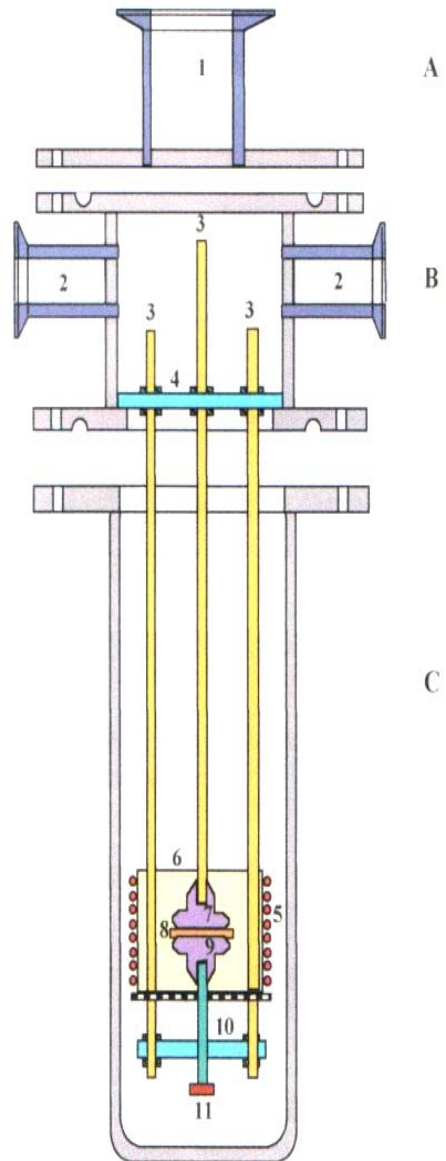


Figure II-4 : Cellule de mesure

2. 3. Système de chauffage, de lecture et de régulation de température

Afin d'obtenir une température uniforme au voisinage de l'échantillon, une résistance chauffante, de type thermocoax, est enroulée en spirale sur un cylindre en cuivre entourant les électrodes. Elle est alimentée par le secteur par l'intermédiaire d'un transformateur variable (220V/0 à 24V) de type Variac.

Une 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 du matériau une température constante avec une précision de 0.5°C.

2. 4. Dispositif de pompage et d'injection de gaz

Un premier passage relie l'enceinte à une pompe à vide Alcatel ASM10 par l'intermédiaire d'une vanne tout ou rien. Un second, à une bouteille de gaz par l'intermédiaire 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 (32kV/cm).

3. METALLISATION DE L'ECHANTILLON :

L'échantillon du Polyéthylène téréphtalate que nous avons utilisé, se présente sous forme d'un film d'épaisseur 25µm. Des électrodes circulaires en or, d'environ 1,8cm de diamètre, ont été déposées sur les deux faces du polymère (fig. II-5) par évaporation thermique sous vide, pour garantir un bon contact électrique.

Le procédé de métallisation est le suivant :

Le matériau (aluminium ou or), qui servira à la métallisation, est d'abord dégraissé dans l'acétone bouillant puis séché. Il est ensuite déposé sous forme de morceaux dans un creuset en tungstène qui sert aussi de résistance chauffante. Une fois le vide (10^{-6} torr) atteint dans la cloche, le passage d'un courant de 40A à travers le creuset permet l'élévation de la température du métal jusqu'à son évaporation.

Le film du Polyéthylène téréphtalate est installé entre deux masques identiques munis d'orifices circulaires en regard. Ce qui permet d'avoir les deux électrodes représentées en figure II-5.

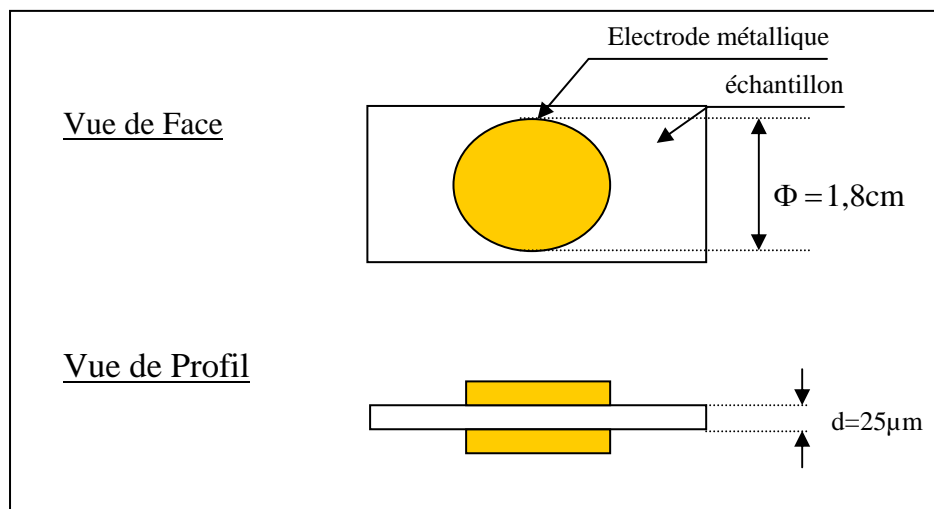


Figure II-5 : Structure de l'échantillon métallisé

4. PROCEDURE DE MESURE :

Avant chaque expérience, l'échantillon métallisé est court-circuité pendant plusieurs heures (15 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 qui décroît dans le temps appelé courant de polarisation ou courant de charge $I_c(t)$. La dépolarisation de l'échantillon, après une durée de charge, permet d'enregistrer le courant de décharge ou de résorption $I_r(t)$. 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. Il faut signaler, que nous avons utilisé un seul échantillon de polyéthylène téréphtalate pour tous les essais.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. INTRODUCTION

Dans cette partie, nous allons exposer et analyser les résultats expérimentaux, dans le but de comprendre le comportement électrique d'une structure Au/PET/Au, soumise à un échelon de tension et à une variation de température et ceci en régime transitoire et permanent.

Les mesures de courants de charge et de décharge sont faites dans une gamme de température allant de 60° à 140°C et pour des champs électriques allant de 24 à 72MV/m, correspondant à des tensions comprises entre 600 et 1800V.

A fin d'éviter la non reproductibilité des résultats expérimentaux, due en général à l'effet de l'humidité sur la conductivité électrique, nous avons entamé les mesures à partir des températures élevées [17].

2. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE EN REGIME TRANSITOIRE :

2. 1. Effet de la température :

La représentation des caractéristiques $J(t)$ à champ électrique constant et à des valeurs croissantes de la température est donnée sur la figure III-1.

L'allure du courant de charge, en particulier le courant transitoire, change avec la température. En effet, pour les températures 60, 70 et 80°C, le courant de charge décroît de façon monotone jusqu'à l'établissement du régime permanent. Lorsque la température augmente (90 et 100°C), un comportement, anormal, caractérisé par une remontée du courant, est observé aux temps longs de polarisation. A 140 °C le régime transitoire disparaît et le courant devient presque permanent.

Ceci peut être dû à un changement dans le mécanisme de transport au-delà de la température de transition vitreuse ($T_g = 73^\circ C$). Ces diverses observations sur la

variation de la densité de courant de charge nous conduit à étudier le comportement des porteurs de charge dans deux domaines de température.

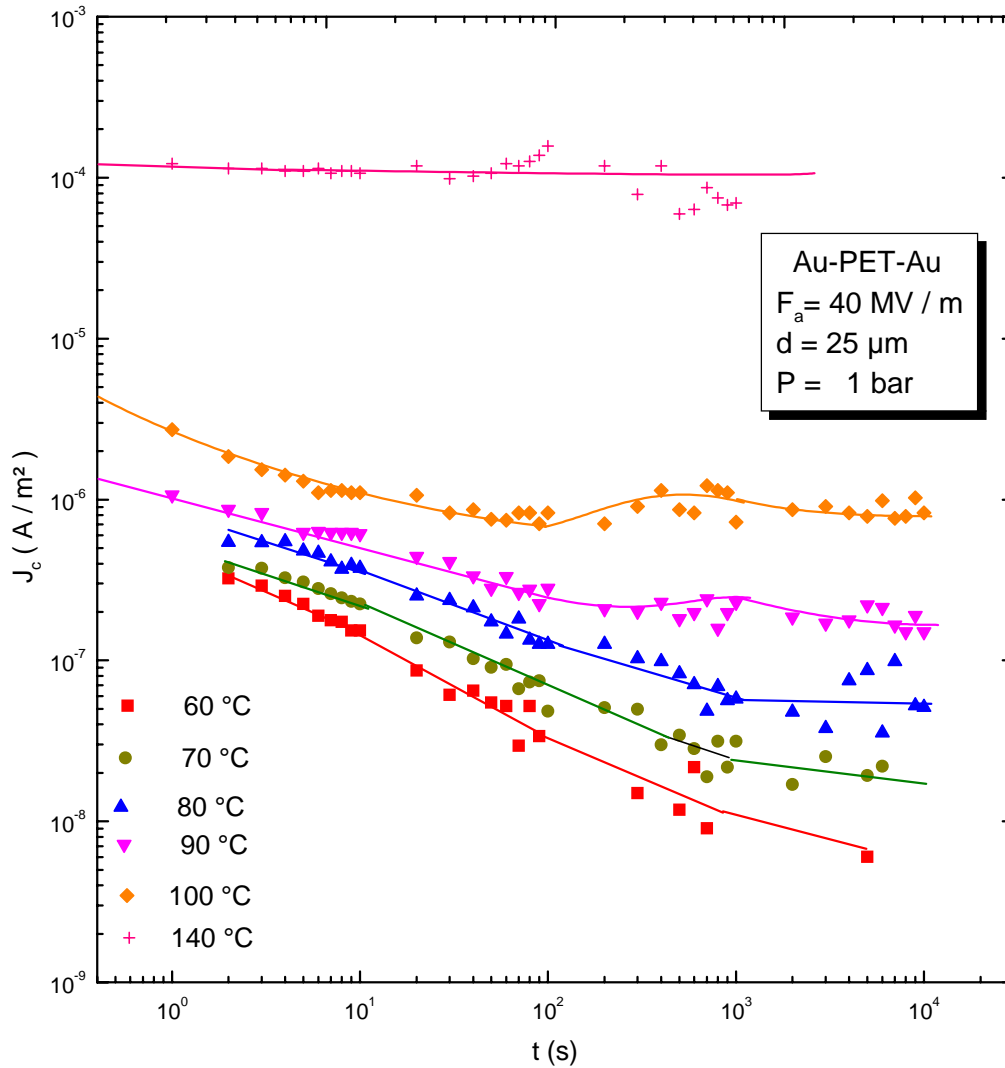


Figure III-1 : Variation de la densité de courant de charge en fonction du temps pour des valeurs croissantes de la température

2. 1. 1. Domaine de températures inférieures à la température de transition vitreuse :

Nous avons représenté sur les figures III-2 et III-3, l'évolution des densités de courant de charge et de décharge au cours du temps à 60°C et pour des valeurs croissantes du champ électrique appliqué, F_a .

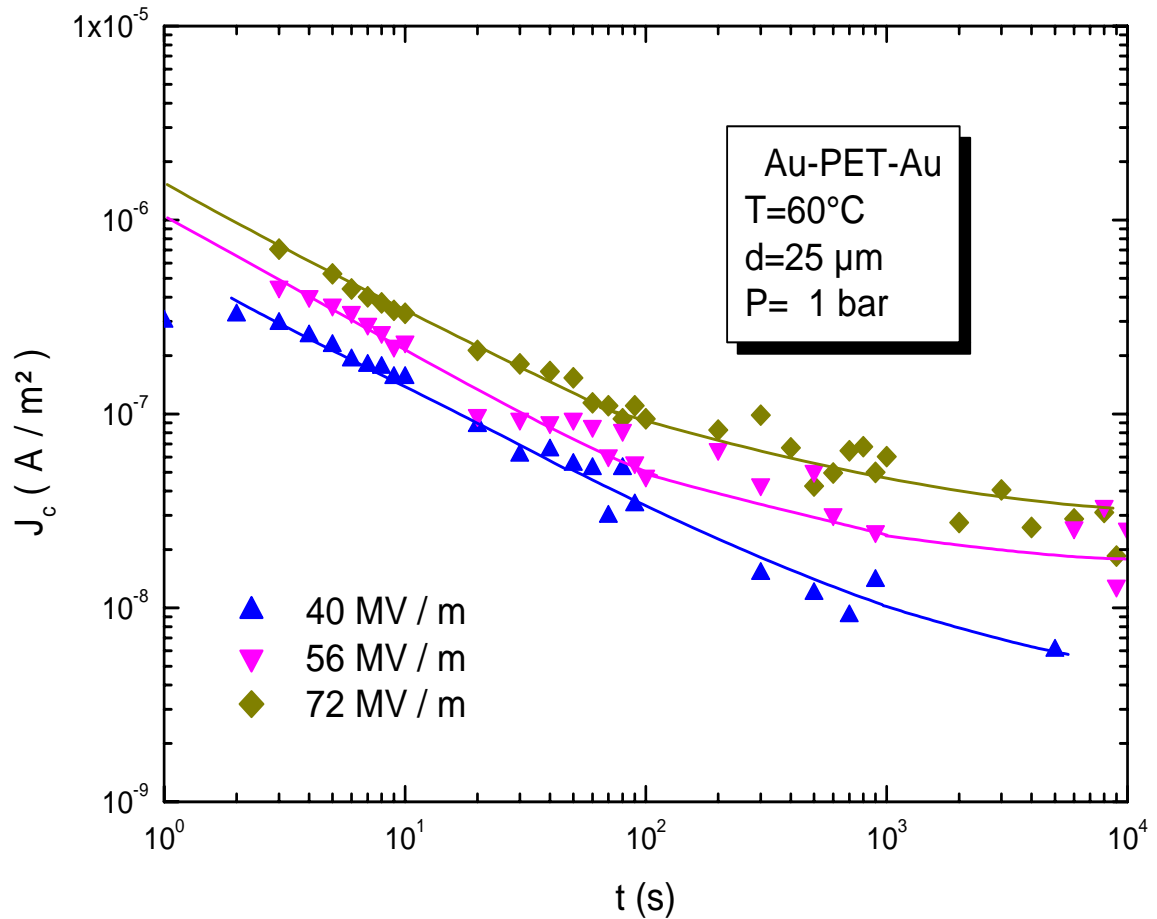


Figure III-2 : Densités de courant de charge au cours du temps à $T = 60^\circ C$ pour différentes valeurs du champ électrique

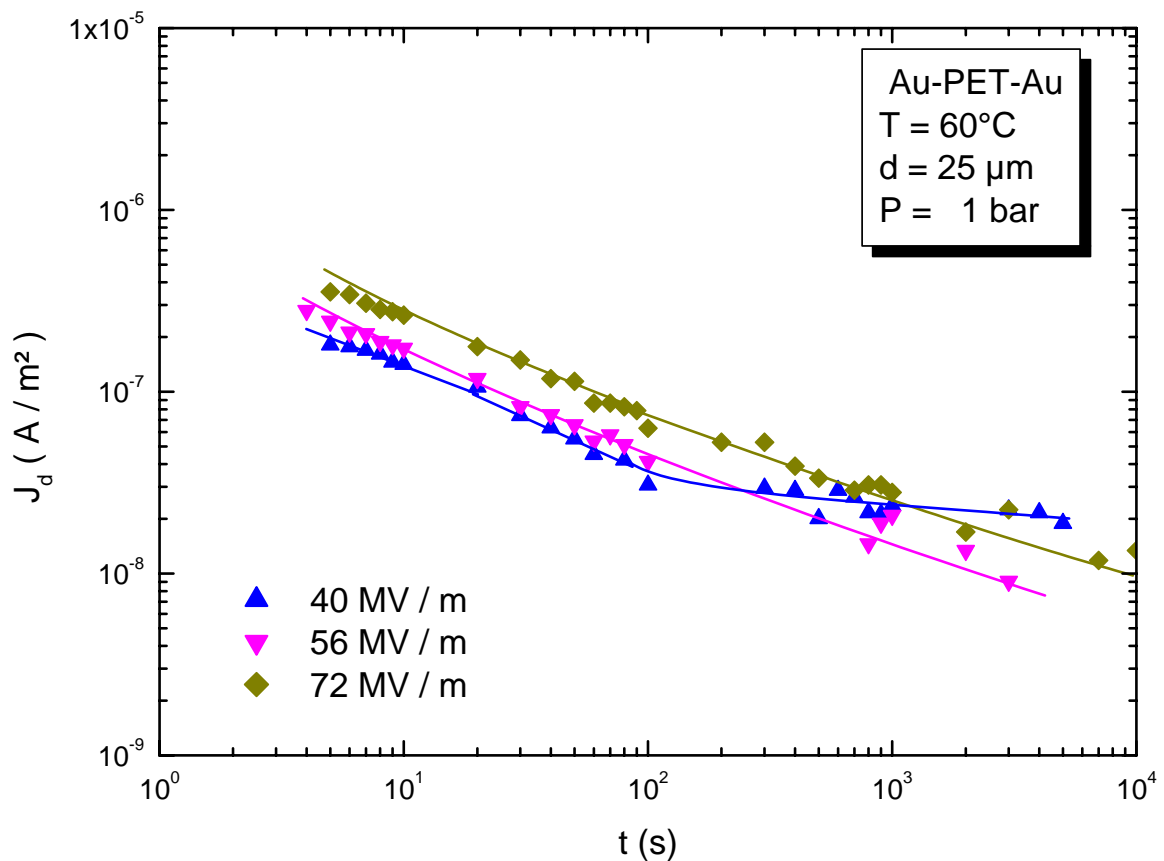


Figure III-3 : Densités de courant de décharge au cours du temps à $T = 60^\circ C$ pour différentes valeurs du champ électrique

Les densités de courants de charge J_c observés diminuent de façon monotone et tendent à se stabiliser après quelques heures de polarisation, vers un courant permanent J_p . La durée du régime transitoire diminue, lorsque le champ électrique augmente.

Les courants de décharge J_d sont de signe opposé aux courants de charge sur toute la gamme de champ électrique explorée, ils décroissent au cours du temps de façon monotone jusqu'à s'annuler aux temps infinis.

La figure III-4, donne un exemple de l'évolution des courants d'absorption J_a ($J_a = J_c - J_p$) et de décharge ou de résorption J_r à $60^\circ C$, pour une valeur du champ électrique $F = 72 MV/m$.

Pour des temps inférieurs à 300s, ces courants se superposent et obéissent à une loi de la forme t^{-n} . Il est donc probable qu'on a affaire à un mécanisme dipolaire. Pour vérifier cette hypothèse, on trace la courbe $J(F_a)$, représentant la densité de courant isochrone à $t = 20s$, en fonction du champ électrique (Figure III-5).

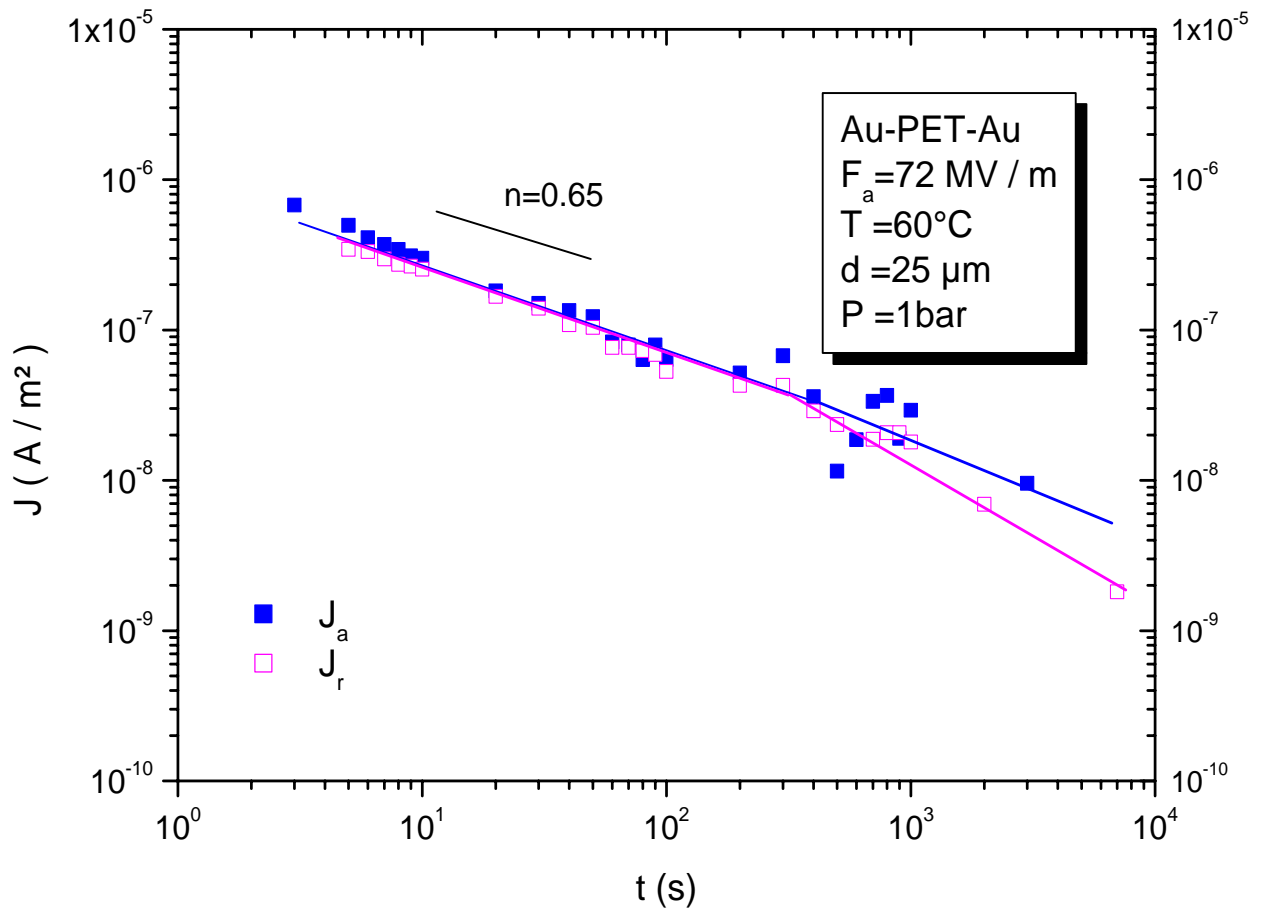


Figure III-4 : Densités de courant d'absorption et de résorption au cours du temps à $T=60^\circ\text{C}$ et $F_a = 72 \text{ MV/m}$

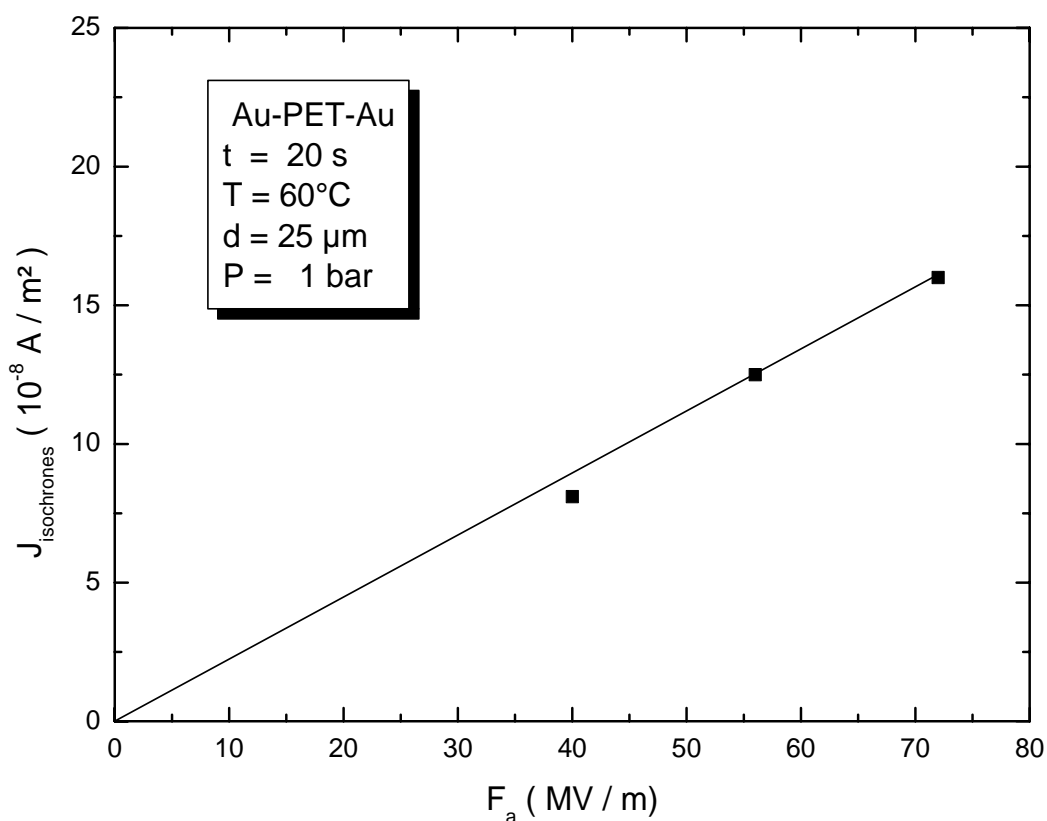


Figure III-5 : Densités de courant isochrones en fonction du champ électrique appliqué à $t = 20 \text{ s}$

La figure III-5 présente une bonne linéarité du courant avec le champ électrique, ce qui constitue une preuve de la prédominance des mécanismes dipolaires.

Ce comportement transitoire est caractéristique des polymères solides, il a été observé sur le PVC [42], PP [43], PAI [44], PI[45] ainsi que sur le PET [46, 23, 33].

Un écart se creuse à partir de 300 s entre les densités de courant d'absorption J_a et de résorption J_r en raison de la présence d'un courant de conduction.

2. 1. 2. Domaine de températures supérieures à la température de transition vitreuse :

Cette région comprend les températures 80°C, 100°C et 140°C. A 80°C et pour $F_a = 24 \text{ MV/m}$, la réponse du matériau n'est pas très différente de celle présentée en basse température. En effet, la figure III-6 montre une réversibilité entre les densités de courant d'absorption et de résorption à $t < 100 \text{ s}$, ce qui implique la présence des mécanismes dipolaires. Au delà de 100s, un écart se creuse entre ces deux densités de courant en raison de la présence d'un courant de conduction qui s'établit plus rapidement.

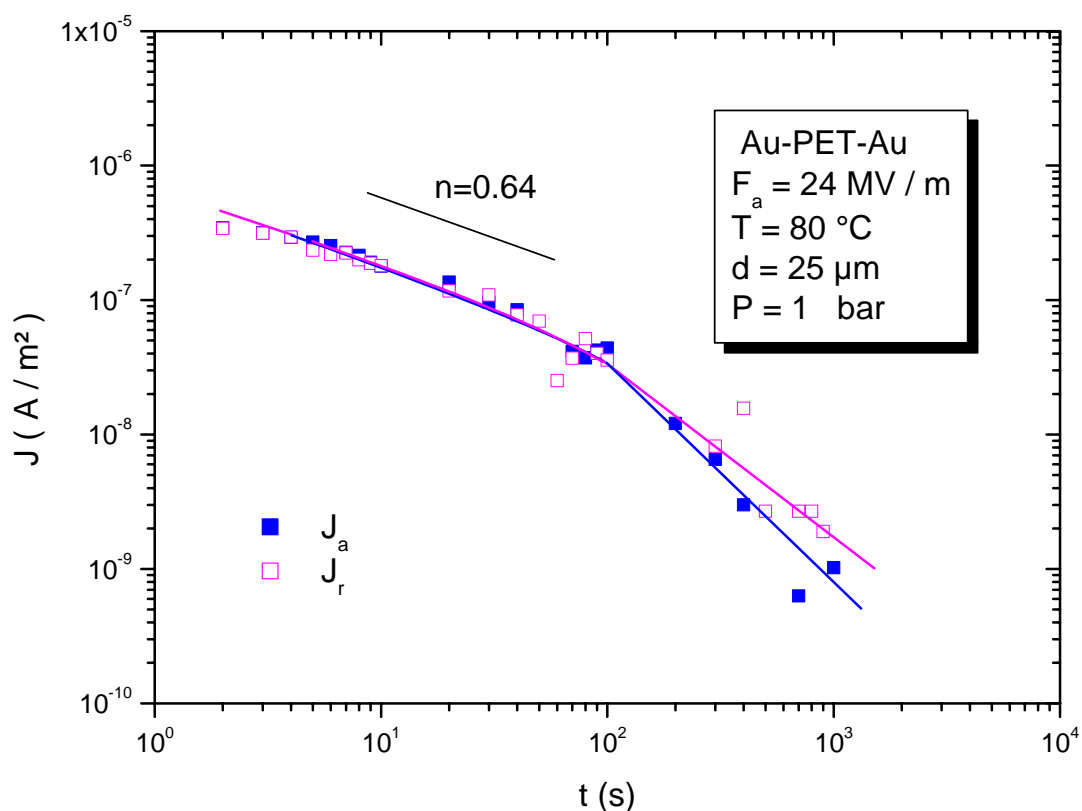


Figure III-6 : Densités de courant d'absorption et de résorption au cours du temps à $T = 80^\circ\text{C}$ et $F_a = 24 \text{ MV/m}$

Lorsque le champ électrique augmente cette situation se modifie de telle sorte qu'il y a un écart entre le courant de charge J_c et le courant de décharge J_d . Ceci peut être expliqué par la prédominance du courant de conduction dans toute la gamme d'observation. La figure III-7 traduit ce résultat.

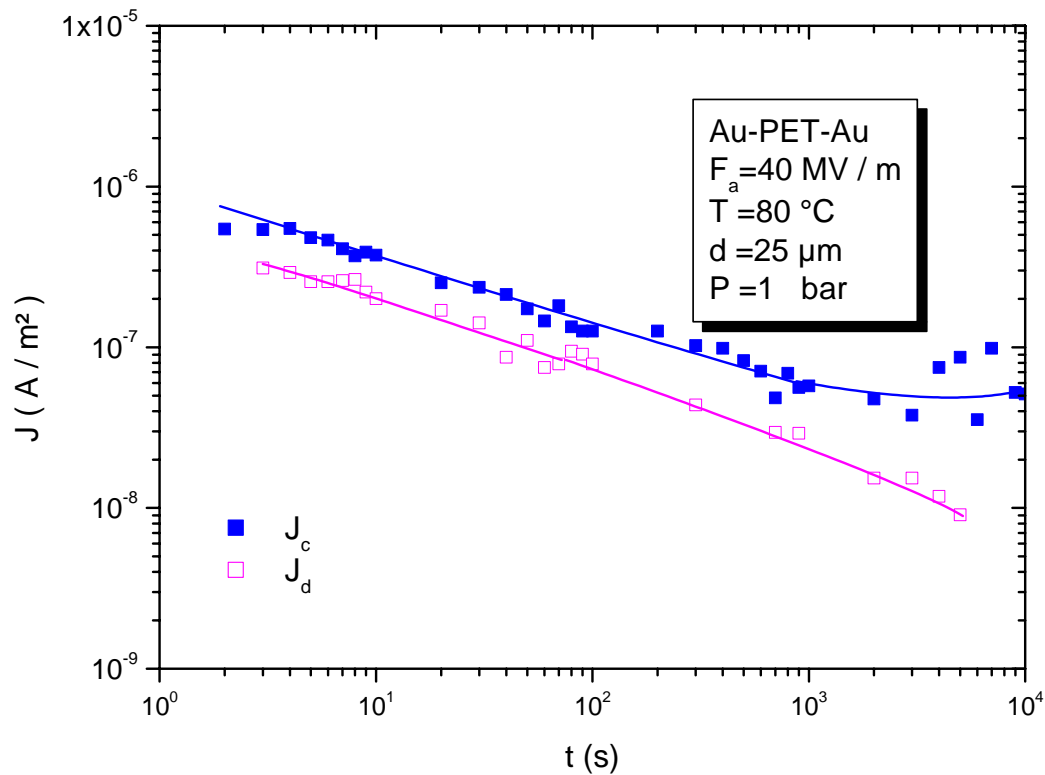


Figure III-7 : Densités de courant de charge et de décharge au cours du temps à $T=80^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

A la température 100°C , et aux temps longs, la figure III-8 montre que le courant de charge augmente légèrement et fait apparaître un maximum, puis diminue pour tendre vers un courant quasi constant. Ceci montre qu'à haute température, le régime transitoire ne peut être décrit par un mécanisme de relaxation dipolaire. Par conséquent, au delà de la température de transition vitreuse, un autre processus de transport de charge apparaît.

Le pic observé est similaire au pic déterminé par Many et Rakavy [35] à $t = t_m$ où

$$t_m = \frac{0.786 d}{F_a \mu} \quad (\text{III-1})$$

A partir de cette égalité on peut déduire expérimentalement la valeur de la mobilité des porteurs de charge μ .

La valeur expérimentale de t_m , pour $F_a = 24 \text{ MV / m}$ est égale à 500 s, elle permet d'extraire la valeur correspondante de la mobilité μ , par conséquent, $\mu = 1.64 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{Vs}$. L'ordre de grandeur de la mobilité compte tenu des résultats obtenus par certains auteurs sur le polyéthylène [3] est :

Tableau III-1 : Valeurs de la mobilité dans le polyéthylène

Mobilité μ (m^2 / Vs)	Auteurs
10^{-12} à 10^{-19}	Davis
10^{-7} à 10^{-11}	Tanaka
10^{-9} à 10^{-11}	Ieda
10^{-14}	Kitani

La remontée du courant a été observée par Kaneko et al [47, 48] dans ses travaux de simulation de courants de charge observés expérimentalement sur le polyvinylidène fluoride (PVDF) puis par Amroun. Saidi [33] sur le PI et sur le PET dans le cadre de sa thèse de Doctorat es Science et par Mizutani et al [49] sur le polyéthylène haute densité (PEHD).

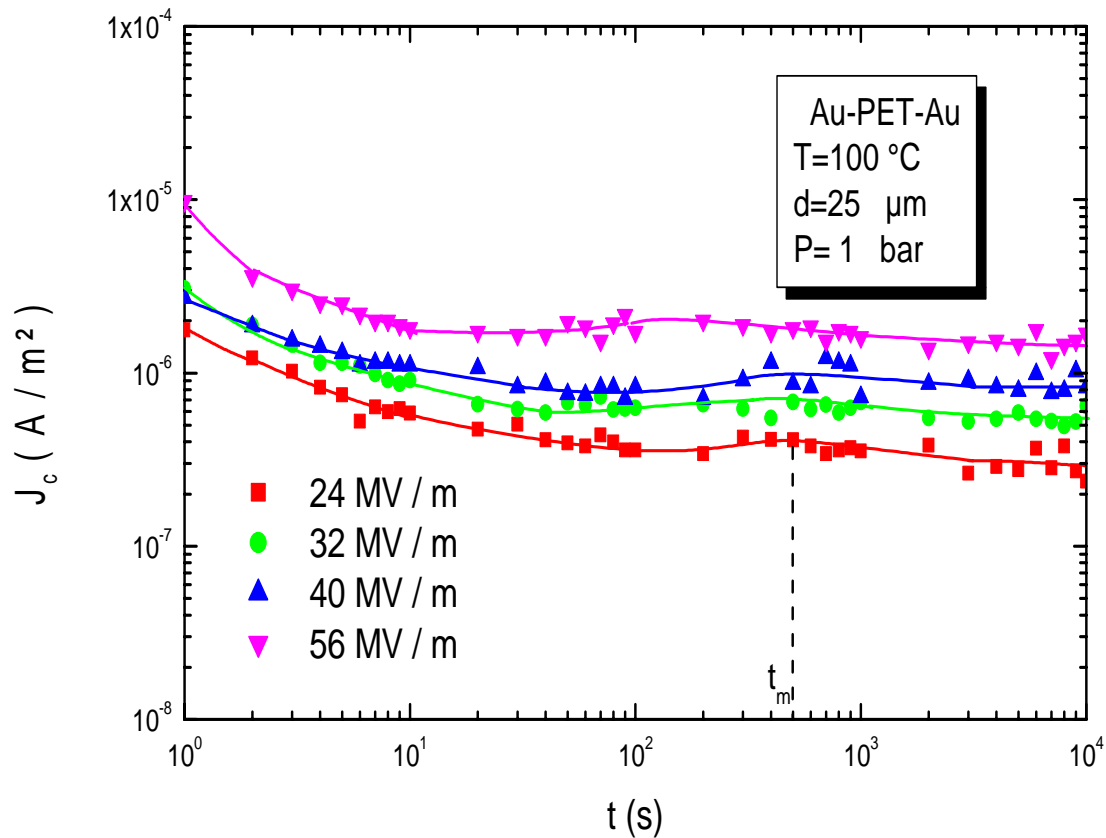


Figure III-8: Densités de courant de charge au cours du temps à $T = 100^\circ\text{C}$
 Pour différentes valeurs du champ électrique

Par ailleurs Goffaux [50] a attribué cette anomalie du courant à long terme à l'accumulation des ions à l'interface cathodique, qui provoque ainsi un courant décroissant dans le temps. Cette hétérocharge accroît le champ aux électrodes, ce qui abaisse la barrière de potentiel et donne alors naissance à un courant électronique croissant.

Nous allons faire ici l'hypothèse qu'il s'agit respectivement d'un courant dipolaire qui diminue dans le temps et d'un courant électronique qui croît à cause de l'abaissement de la barrière de potentiel à l'électrode émettrice. Cette hypothèse est vérifiée par le calcul comme nous le verrons par la suite.

Pour la température 140°C, on remarque à partir de la figure III-9, l'absence du régime transitoire, par conséquent le processus de transport électronique qui est important à 100°C, devient plus prédominant à très hautes températures.

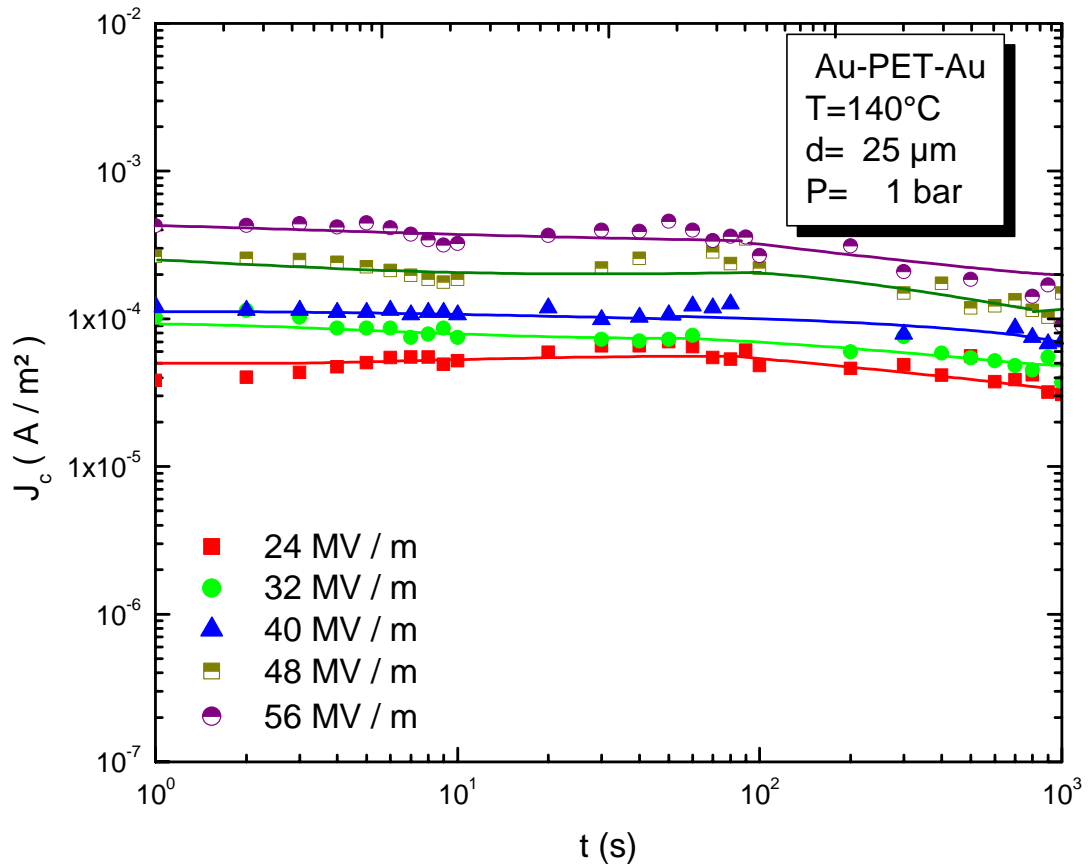


Figure III-9 : Densités de courant de charge au cours du temps à T = 140°C
Pour différentes valeurs du champ électrique

2. 2. Analyse de la réponse fréquentielle :

Notre objectif ici est de retrouver sur un pic d'absorption $\varepsilon_r'' = g(f)$, la contribution des phénomènes dipolaires auxquels nous avons attribués l'origine des courants transitoires.

2. 2. 1. Retour sur la structure du PET :

La structure chimique d'une unité monomère du polyéthylène téréphtalate se présente comme suit :

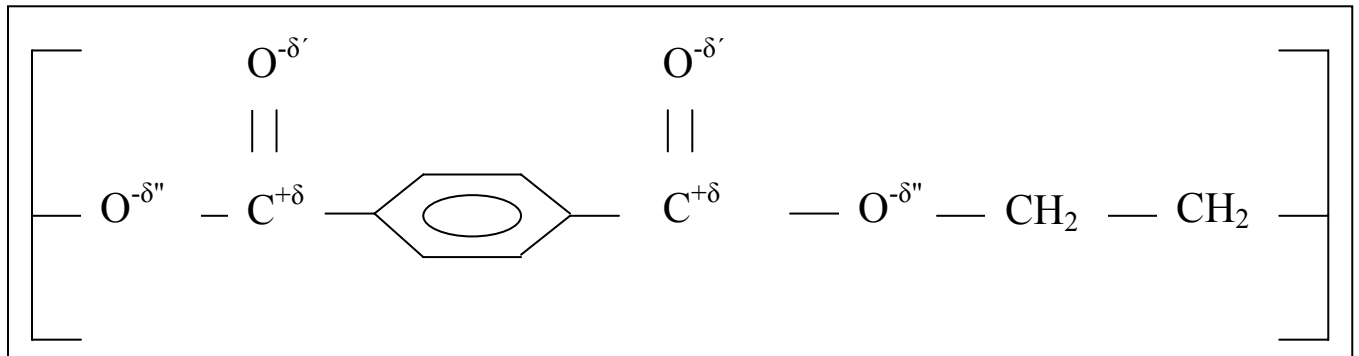


Figure III-10 : Structure chimique d'une unité monomère du polyéthylène téréphtalate

La formulation donnée en figure III-10 traduit le fait que le nuage électronique est plus proche de l'atome d'oxygène que de l'atome de carbone. Du point de vue électrique, ces liaisons se comportent comme un dipôle qui a tendance à s'orienter selon la direction du champ électrique appliqué, dans la mesure où les facteurs liés à la structure du matériau, ou/et à l'agitation thermique le permettent. Par conséquent, le PET possède un caractère dipolaire qui se traduit par les phénomènes de relaxation diélectrique.

Lorsqu'on applique à un matériau isolant un champ électrique, il induit une polarisation qui peut avoir différentes origines. Electronique ou atomique qui apparaissent presque instantanément dès l'application du champ et donnent lieu à des phénomènes de résonance dans le domaine de haute fréquence.

Par contre la polarisation par orientation et la polarisation par charge d'espace, sont plus lentes vis-à-vis de la polarisation induite, accusant un retard par rapport au champ électrique, se traduisant par les phénomènes de relaxation en réponse fréquentielle.

L'étude du courant d'absorption traversant un diélectrique, peut nous informer sur les phénomènes de relaxations diélectriques et par la suite sur le facteur de pertes ϵ_r'' . La figure III-11 montre la variation de ϵ_r'' en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de la température (60°C, 70°C et 80°C), obtenue en utilisant l'approximation de Hamon (Equation.I-44).

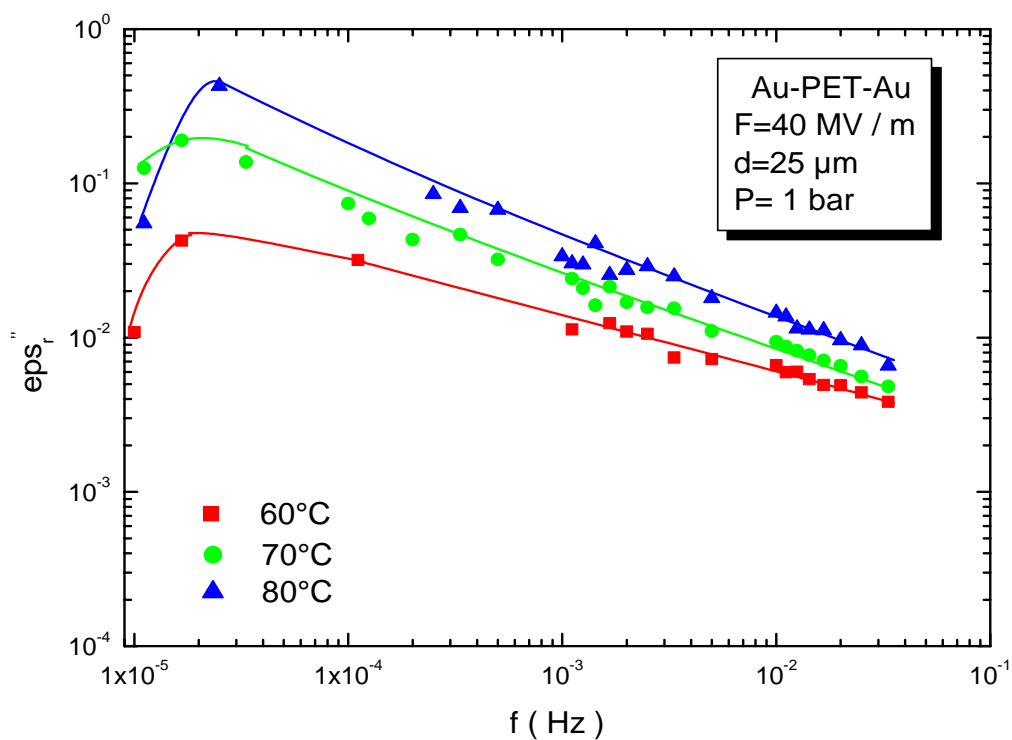


Figure III.11 : variation en fréquences du facteur de pertes pour différentes valeurs de la température

Ces courbes présentent un pic d'absorption à des fréquences f_r , caractéristiques de la relaxation dipolaire, qui croissent lorsque la température augmente.

L'effet de la température sur la fréquence f_r est illustré par la figure III-12, on remarque que la fréquence du pic se déplace vers les hautes températures, par conséquent, les phénomènes de relaxation sont activés thermiquement.

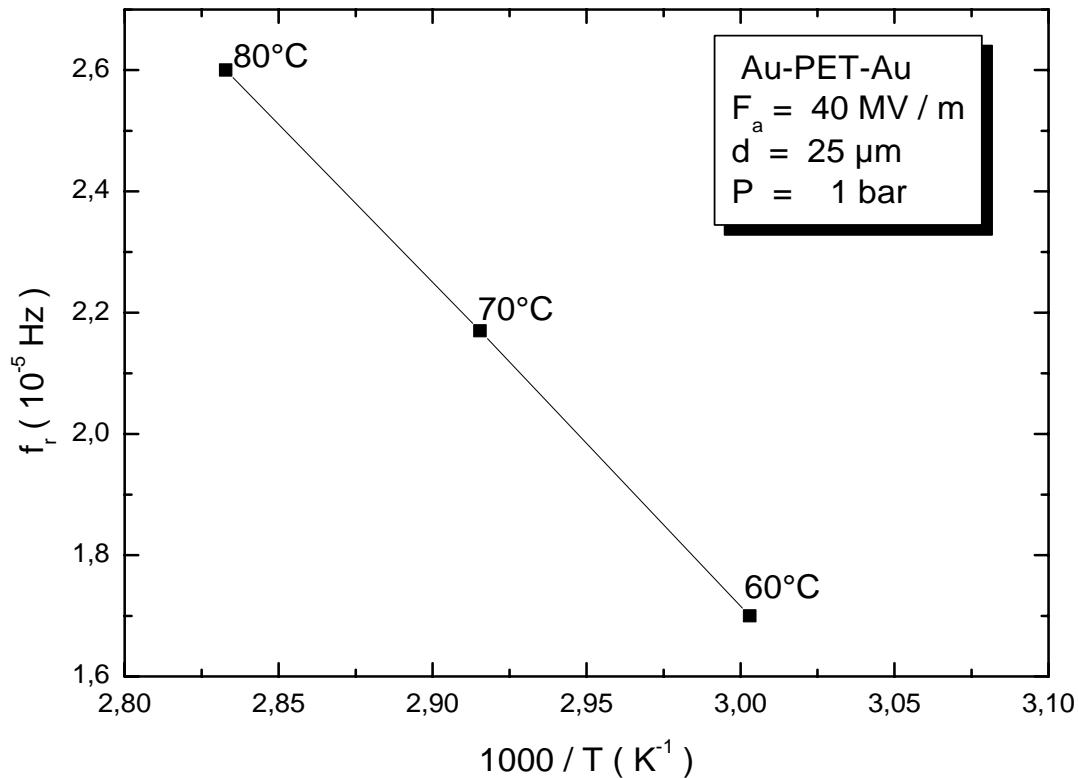


Figure III-12 : Effet de la température sur la fréquence f_r pour $F_a = 40\text{MV/m}$

La condition de résonance donnée par $\omega_r \tau_m = 1$ avec $\omega_r = 2.\pi.f_r$ [51], nous permet de déterminer le temps de relaxation moyen τ_m de la polarisation correspondante.

Le tracé de la courbe $\text{Log } \tau_m = f(1000/T)$ est représenté sur la figure III-13, la valeur de l'énergie d'activation E_a déduite de cette courbe est de l'ordre de 0.21eV. L'effet de la température et du champ électrique sur le temps de relaxation a été étudié par Amalou [17]. Les résultats donnent des valeurs de l'énergie d'activation comprises entre 0.14 et 0.11eV, pour les champs 72 et 56 MV/m, respectivement, de plus le temps de relaxation augmente à mesure que le champ électrique augmente.

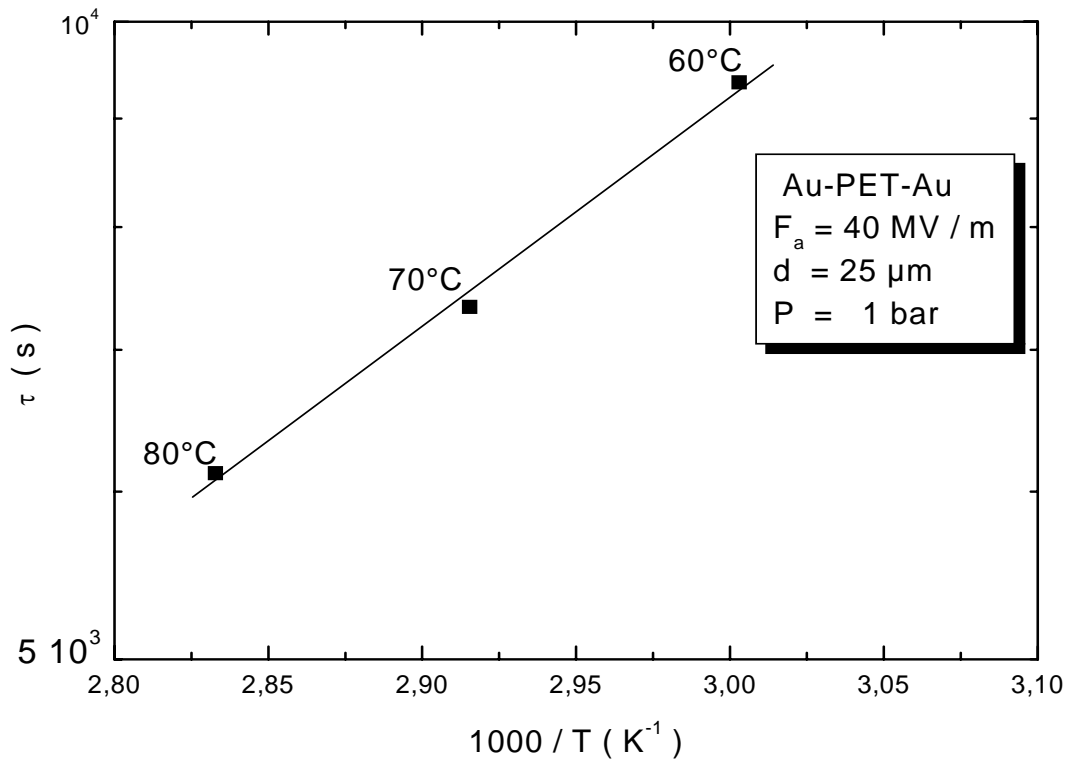


Figure III-13 : Effet de la température sur le temps de relaxation pour $F_a = 40\text{MV/m}$

Les polymères isolants possèdent généralement plusieurs pics de relaxation désignés par ρ , α , β , γ par ordre décroissant de températures et par ordre croissant de fréquences. La relaxation ρ est attribuée aux effets de charges d'espace et α , β , γ sont dues à des mouvements d'orientation de groupes dipolaires associés à divers mouvements moléculaires. La relaxation α se réfère à un mouvement conformationnel de toute la macromolécule, alors que les relaxations β et γ sont associées à des mouvements locaux.

Dans le cas du polyéthylène téréphtalate, plusieurs chercheurs ont étudié ces différents phénomènes. Thielen et al [52], dans leurs travaux sur l'étude de la conduction électrique dans le polyéthylène téréphtalate à température ambiante (23°C), ont expliqué le comportement transitoire du PET par la manifestation d'un processus

de relaxation dipolaire α , dû à un mouvement conformationnel des segments de la chaîne principale avec un temps de relaxation moyen qui varie de 10^3 s à 10^4 s.

D'autre part Neagu et al [53], ont étudié les propriétés diélectriques du PET par spectroscopie diélectrique (DSR), dans un domaine de fréquences allant de 10^2 Hz à 1 MHz et pour des températures variant de 20°C à 190°C. Ils ont observé deux pics de relaxation. Le premier correspond au processus α qui apparaît aux fréquences moyennes (1 Hz – 1 kHz). Le second correspond à la relaxation β observée aux fréquences élevées.

De plus, à partir d'une étude par TSDC, Das Gupta [54], Mulhaupt [55] et Thielen [56] ont observé dans le spectre du TSC un pic α à la température de transition vitreuse.

3. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE EN REGIME PERMANENT :

Plusieurs études sur la conduction électrique en régime permanent dans le polyéthylène téréphtalate en fonction du champ électrique et de la température [17, 33], ont pu aboutir à une série de mécanismes qui assurent le transport de charge, aussi bien dans le volume du diélectrique qu'à l'interface métal / diélectrique. On peut les résumer comme suit :

- Lorsque $T < T_g$ (état vitreux), la conduction dans le volume du matériau est assurée par le mouvement des ions et de charge d'espace.

- Lorsque $T > T_g$ (état caoutchoutique), la conduction dans le volume reste toujours d'origine ionique et limitée par la charge d'espace, de plus, une conduction à l'interface prend naissance dans toute la gamme du champ électrique appliqué, contrairement au cas où $T < T_g$ où ce phénomène n'apparaît que pour les champs importants.

3. 1. Effet de la température :

Le tracé de la courbe $\text{Log } J = f(1000 / T)$ (fig. III-14) nous permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a et ceci à partir du calcul de la pente des deux segments de droite s'entre coupant en $T \approx 75^\circ\text{C}$:

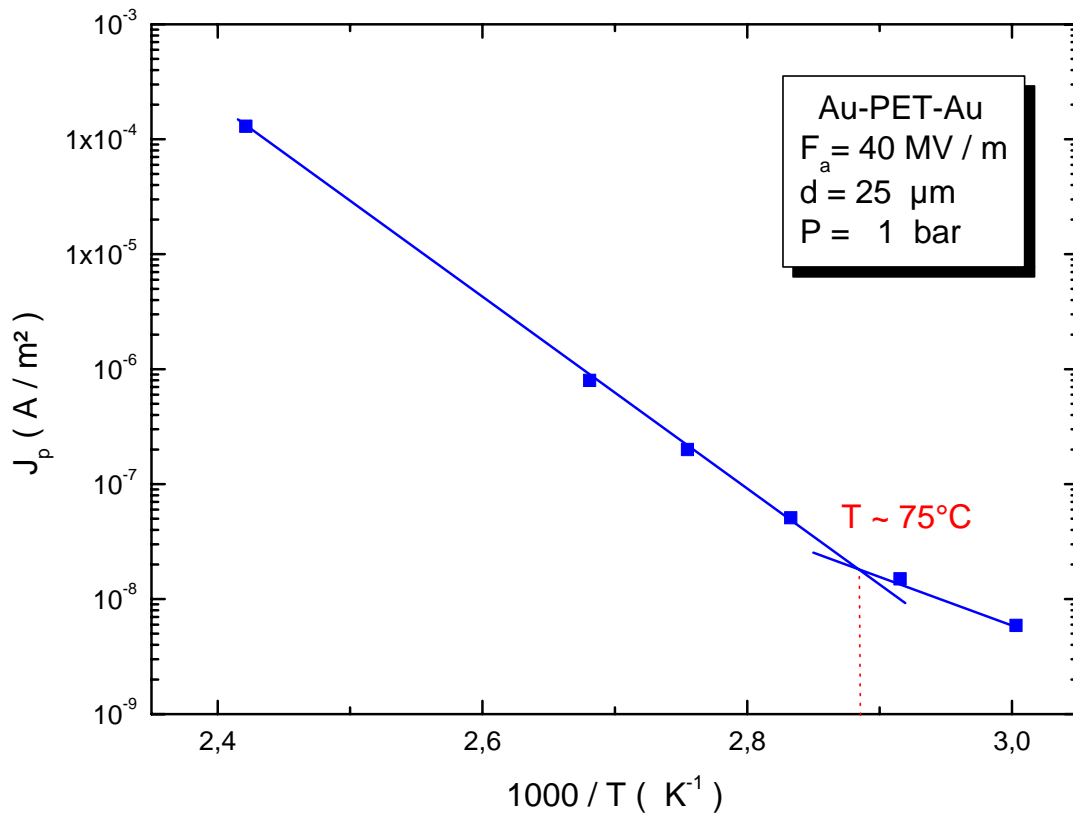


Figure III-14 : Effet de la température sur le courant permanent $\text{Log } J = f(1000/T)$

- Lorsque $T < 75^\circ\text{C}$ $E_a = 0.9\text{eV}$ (III-2)

- Lorsque $T > 75^\circ\text{C}$ $E_a = 1.6\text{ eV}$ (III-3)

Il convient de signaler, que des instabilités des mesures des faibles courants à des températures inférieures à $T = 60^{\circ}\text{C}$, ont été rencontrées pendant la manipulation, en raison d'une mauvaise terre et ce malgré une bonne résolution des appareils de mesure (de l'ordre de 10^{-16} Ampere).

L'effet de la température sur le courant de conduction dans le polyéthylène téréphtalate a été étudié par plusieurs auteurs. Taylor et Lewis [57] dans leurs travaux sur le PET métallisé en or, ont trouvé les valeurs suivantes de l'énergie d'activation pour une variation du champ électrique de $4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ à $1.2 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$:

$$0.8 \text{ eV} < E_a < 1.9 \text{ eV} \quad (\text{III-4})$$

et qu'ils l'ont attribué à un mécanisme d'injection à l'interface métal/PET par effet Schottky. De plus, l'augmentation de l'énergie d'activation dans le polyéthylène téréphtalate a été mise en évidence par Matsumoto [58], ce dernier trouve une énergie d'activation égale à 1.3 eV pour des températures supérieures à 90°C .

L'augmentation de la valeur de l'énergie d'activation montre qu'il y a un changement de mécanisme de transport de charge dans le PET lorsqu'on dépasse la température de transition vitreuse du matériau.

L'accroissement de l'énergie d'activation a été également observé sur d'autres polymères tels que le polyimide [59, 33] et le polychlorure de vinyle [60].

3.2. Effet du champ électrique :

3. 2. a. Conduction ionique :

Dans l'hypothèse d'une conduction ionique, l'expression de la densité de courant à champ élevé ($> \frac{F_{\text{claquage}}}{10}$) s'écrit :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\varphi_0}{kT} + \frac{e\lambda}{2kT} F_a\right) \quad (\text{III.5})$$

Afin de déterminer la distance de saut λ des ions, on calcule la pente de la courbe $\text{Log}(J) = f(F_a)$

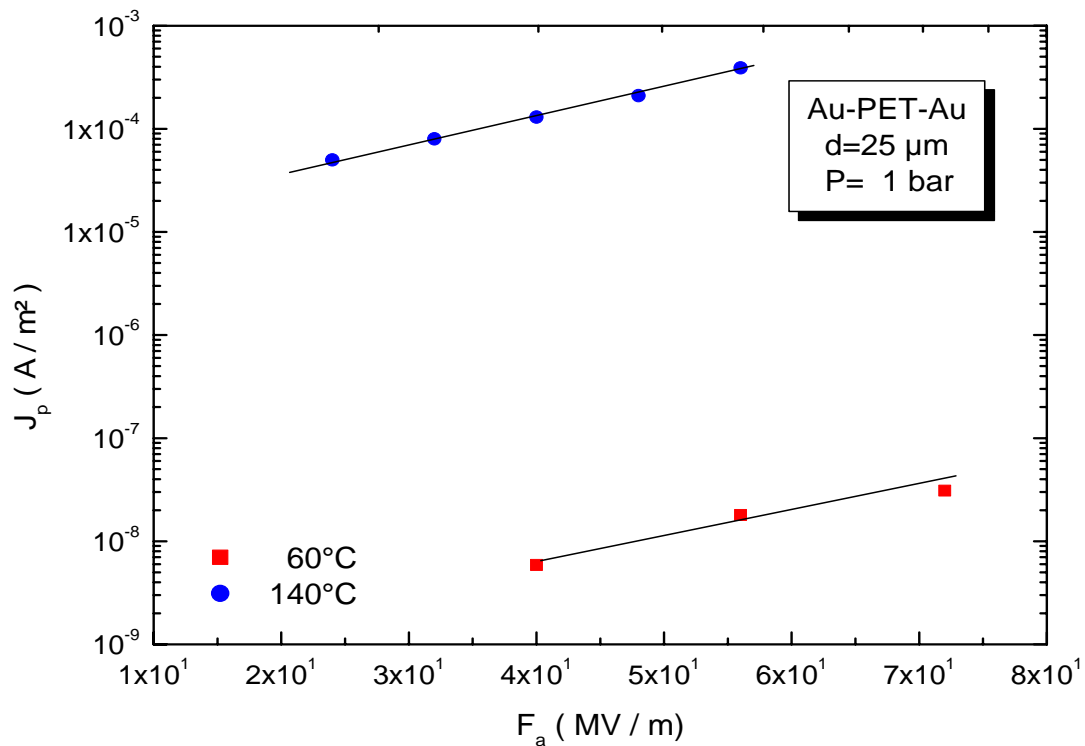


Figure III-15 : Effet du champ électrique sur le courant permanent $\text{Log } J = f(F_a)$

on a alors pour :

$$T = 60^\circ\text{C} \quad \lambda = 30 \text{ \AA} \quad (\text{III-6})$$

$$T = 140^\circ\text{C} \quad \lambda = 55 \text{ \AA} \quad (\text{III-7})$$

Les valeurs de λ trouvées dans la littérature varient généralement entre 20 \AA [61] et 70 \AA [62].

Selon Sacher [63], lorsque $T > T_g$, il se produit une transformation du matériau qui se traduit par la cassure des liaisons d'hydrogène dans la chaîne principale du polymère. Ceci entraîne une augmentation du volume libre et donc l'apparition d'une conduction ionique attribuée aux protons H^+ .

3. 2. b. Injection à l'interface métal / diélectrique :

Dans l'approximation d'une injection par effet Schottky donnée par l'équation (I-8), la courbe $\text{Log}(J) = f(F_a^{1/2})$ représentée sur la figure III-16, nous permet d'extraire la valeur de la constante Schottky β_s - expérimental ($\beta_{Sch-exp}$) et d'accéder par la suite au calcul de la permittivité relative ϵ_r du PET.

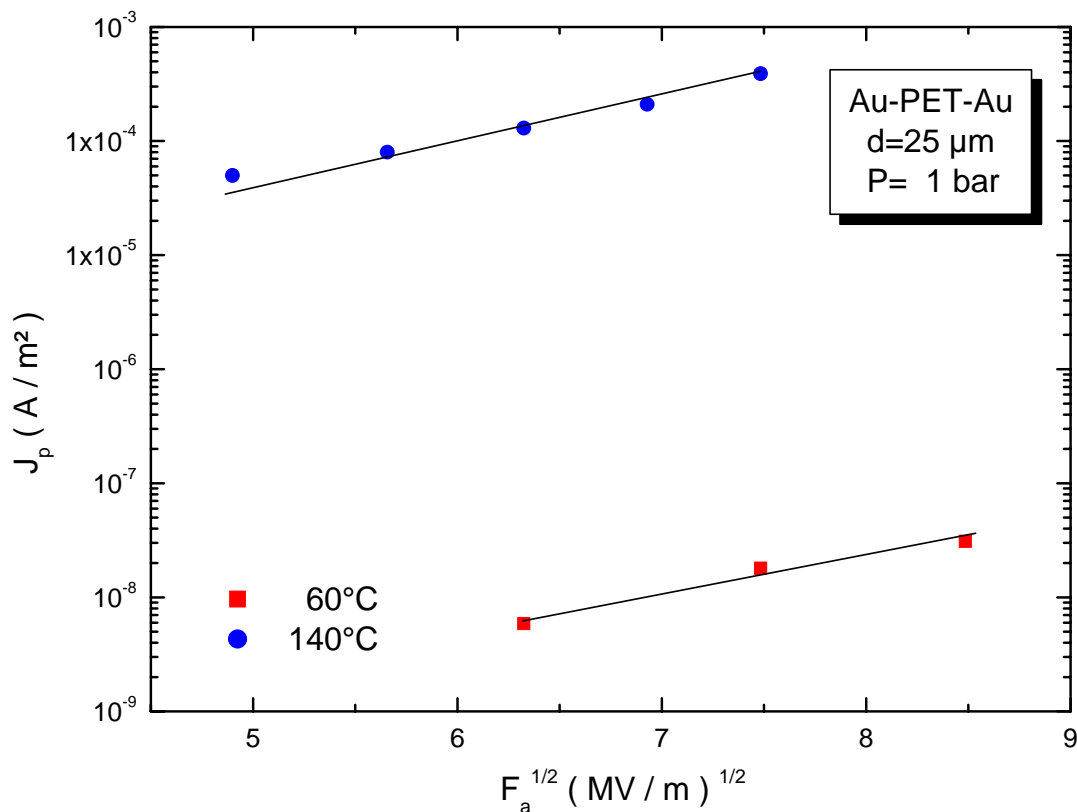


Figure III-16 : Effet du champ électrique sur le courant permanent $\text{Log } J = f(F_a^{1/2})$

Dans le domaine des champs forts, les valeurs de $\beta_{Sch-exp}$ déduites à partir de la figure III-16 sont comparables à la valeur théorique de la constante Schottky théorique $\beta_s - \text{théorique}$ ($\beta_{Sch-théo}$) (calculée en prenant $\epsilon_r = 3.2$). On définit par conséquent un rapport qui s'approche de l'unité [17, 52], en effet pour :

$$T=60^{\circ}\text{C} \quad \frac{\beta_{Sch-exp}}{\beta_{Sch-théo}} = 1.04 \quad \text{et} \quad \epsilon_r = 2.9 \quad (\text{III-8})$$

$$T=140^{\circ}\text{C} \quad \frac{\beta_{Sch-exp}}{\beta_{Sch-théo}} = 1.03 \quad \text{et} \quad \epsilon_r = 3.0 \quad (\text{III-9})$$

A partir de ces résultats, la conduction dans le film de PET, à champ élevé, est bien régie par l'effet Schottky et cela sur toute la gamme de température.

Quand au mécanisme d'injection par effet Fowler-Nordheim, il ne peut apparaître dans la gamme de température exploitée, puisque il serai masqué par d'autres effets.

3. 2. c. Courant limité par charge d'espace :

Un tel mécanisme suit généralement une loi ohmique à champs faibles et une loi quadratique à haut champ dans des matériaux contenant des pièges distribués discrètement en énergie.

La figure III-17 montre que les caractéristiques $\text{Log}(J) = f(\text{Log}(F_a))$ obéissent aux lois des courants limités par charge d'espace à champs élevés. Par exemple pour $T=140^{\circ}\text{C}$, on remarque bien que la courbe peut être assimilée à une droite de pente $n \approx 2$, par conséquent l'expression du courant est

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \tag{III-10}$$

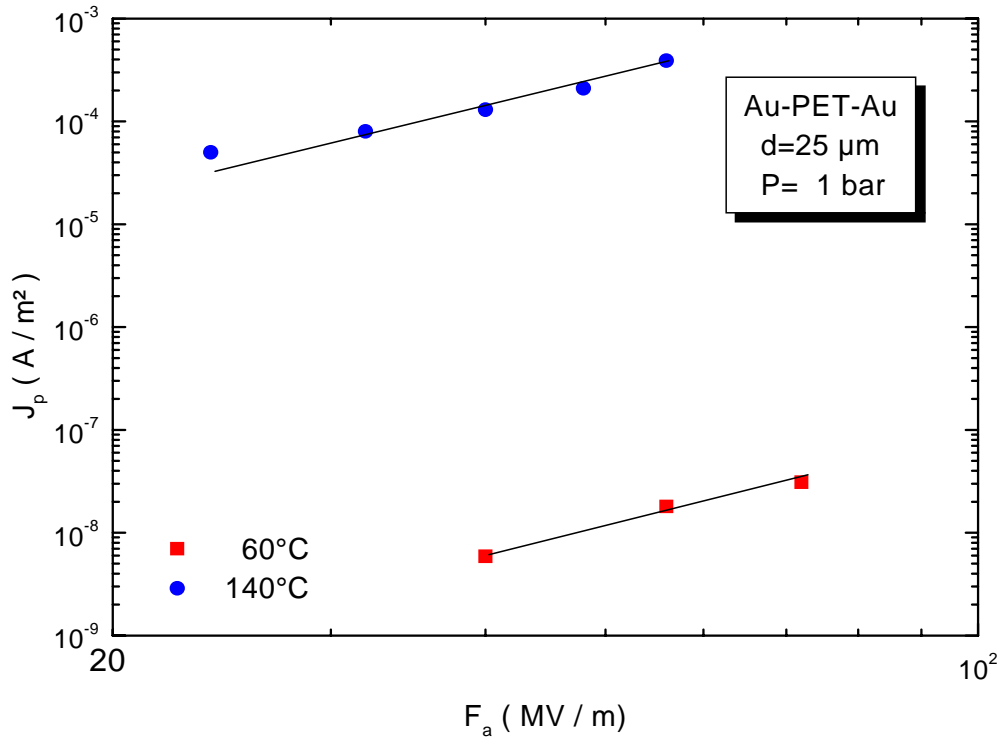


Figure III-17 : Effet du champ électrique sur le courant permanent $\text{Log } J = f(\text{Log}(F_a))$

L'allure linéaire du courant permanent observée sur les figures III-15, III-16 et III-17 pour, respectivement, les différentes lois en F_a , $F_a^{\frac{1}{2}}$ et $\text{Log}(F_a)$, nous oblige à calculer les coefficients de corrélation .

Tableau III-2 : Valeurs du coefficient de corrélation

	Conduction ionique	Conduction à l'interface métal/diélectrique	Courant limité par charge d'espace
T=60°C	0.81941	0.97589	0.89393
T=140°C	0.94891	0.98727	0.93578

A partir du tableau ci-dessus, nous remarquons que les valeurs du coefficient de corrélation se rapprochent. Il en résulte que tous les mécanismes cités auparavant peuvent exister en même temps. Dans le but de mettre en évidence, dans un polymère donné, la nature des charges responsables de la conduction électrique et le ou les mécanismes gérant le transport des porteurs de charge, on propose :

- Dans le cas d'une conduction ionique, de faire une étude simple, qui constitue à soumettre le matériau étudié à une pression élevée.
- Dans le cas du courant limité par charge d'espace, de faire une étude en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, puisque c'est un paramètre qui influe sur le mécanisme de transport CLCE.

4. CONCLUSION :

Les mesures de courants de charge et de décharge en régime permanent et transitoire en fonction du champ électrique et de la température ont montré l'existence d'un changement dans l'allure des courbes expérimentales et dans le mécanisme de transport au voisinage de T_g .

La réversibilité que présente les courants d'absorption et de résorption à 60°C et la linéarité avec le champ électrique montre que le régime transitoire est régi par un mécanisme dipolaire.

Les caractéristiques courant-temps à 100°C, montrent l'apparition d'une anomalie dans le courant de charge, due à l'existence d'un autre processus de transport de charge qui conduit à un courant croissant dans le temps et qui vient s'ajouter au courant dipolaire décroissant toujours présent dans le matériau.

A hautes températures (140°C), la réponse transitoire est masquée par le régime permanent qui s'établit plus rapidement lorsque la température augmente.

Pour le régime permanent, les caractéristiques courant -tension ont montré que plusieurs mécanismes peuvent exister en même temps. De plus un changement de comportement a été observé, traduit par l'augmentation de l'énergie d'activation au delà de la température de transition vitreuse.

CHAPITRE IV

**SIMULATION DES COURANTS TRANSITOIRES
DE CHARGE**

Dans ce chapitre, on va d'une part montrer, que la remontée observée à 100°C est due à la présence d'un courant d'origine dipolaire et d'un courant dû au mouvement des porteurs de charge dans le volume du matériau, et d'autre part de reproduire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux.

1. MODELISATION

1. 1. Modèle physique :

Le modèle utilisé suppose l'existence de porteurs de charge de mobilité μ de signe positif, et de dipôles permanents identiques et indépendants à temps de relaxation unique τ . Leur comportement va être corrélé par le champ électrique local.

Sous l'effet d'un champ électrique constant, un courant de polarisation $J_{polarisation}$, dû à l'orientation des dipôles suivant F_a , et un courant de conduction $J_{conduction}$, 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 la suivante :

$$J_T(x,t) = J_{conduction}(x,t) + J_{polarisation}(x,t) + \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial F(x,t)}{\partial t} \quad (IV-1)$$

Avec

$$J_{conduction}(x,t) = e \cdot \mu n(x,t) F(x,t) - eD \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \quad (IV-2)$$

$$J_{polarisation}(x,t) = \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} [P_s(x,t) - P(x,t)] \quad (IV-3)$$

$P_s(x,t)$ est la polarisation à saturation déterminée par la théorie de Langevin, elle s'exprime par :

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

où N est la densité des dipôles.

A ces équations on rajoute :

L'équation de continuité

$$\frac{\partial J_{\text{conduction}}(x,t)}{\partial x} = -e \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} \quad (\text{IV-5})$$

L'équation de Poisson pour le calcul du champ électrique

$$\frac{\partial}{\partial x} [\varepsilon_r \varepsilon_0 F(x,t) + P(x,t)] = e n(x,t) \quad (\text{IV-6})$$

en plus de la condition de polarisation

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

où d est l'épaisseur de l'échantillon

L'intégration de l'équation (IV-1) sur toute l'épaisseur d donne la densité de courant de charge moyenne:

$$J_T(t) = \frac{I}{d} \int_0^d [J_{\text{conduction}}(x,t) + J_{\text{polarisation}}(x,t)] dx \quad (\text{IV-8})$$

1. 2. Modélisation numérique :

La solution des problèmes scientifiques passe par une représentation mathématique des phénomènes mis en jeu. Ces phénomènes sont en général multiples et compliqués. Pour les représenter, on est amené à négliger certains faits et à simplifier certains autres.

Même avec ces simplifications, les équations obtenues sont souvent insolubles par les méthodes analytiques connues. Il est alors nécessaire d'avoir recours à des méthodes numériques [64].

Nous nous intéresserons aux méthodes qui permettent la résolution des équations aux dérivées partielles du premier ordre et à deux variables indépendantes, évoquées dans la partie ci dessus. Pour cela nous exprimerons ce genre d'équations à l'aide des différences finies, c'est une méthode générale et classique rencontrée dans les problèmes de physique mathématique qu'ils soient linéaires ou dépendant du temps.

Le principe de la méthode des différences finies est de faire le maillage d'un domaine (D) donné par une grille fermée de points du domaine (fig. IV.1).

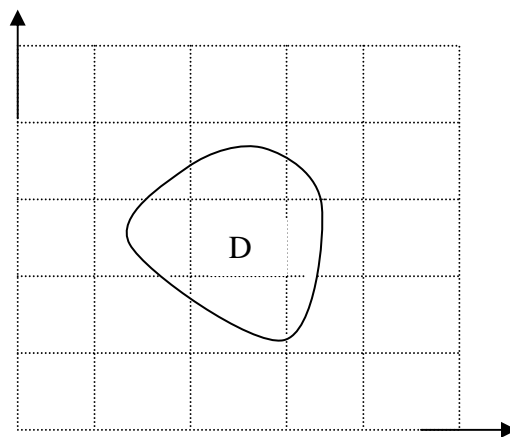


Figure IV-1 : Maillage du domaine (D)

Dans ce cas, la méthode propose de calculer les valeurs approchées aux nœuds à l'intérieur du domaine, compte tenu des valeurs aux nœuds de la frontière. Pour cela, on cherche une relation entre les valeurs de la solution à l'intérieur du domaine, en utilisant le développement en série de Taylor, pour les fonctions à plusieurs variables. La méthode des différences finies consiste donc à transformer un problème continu (équation et domaine) en un problème discret avec un nombre fini d'inconnues.

1. 2. 1. Discrétisation du problème:

La Figure IV-2 représente le maillage de notre domaine d'étude composé de deux électrodes : anode ($x = 0$) et cathode ($x = d$), l'échantillon placé entre ces deux électrodes est divisé en m parties ($m = 100$), dans la direction de l'épaisseur.

x est remplacé par $x_k = (k - 1)\Delta x$, $k = 1, \dots, m + 1$, où $\Delta x = \frac{d}{m}$ est le pas d'échantillonnage.

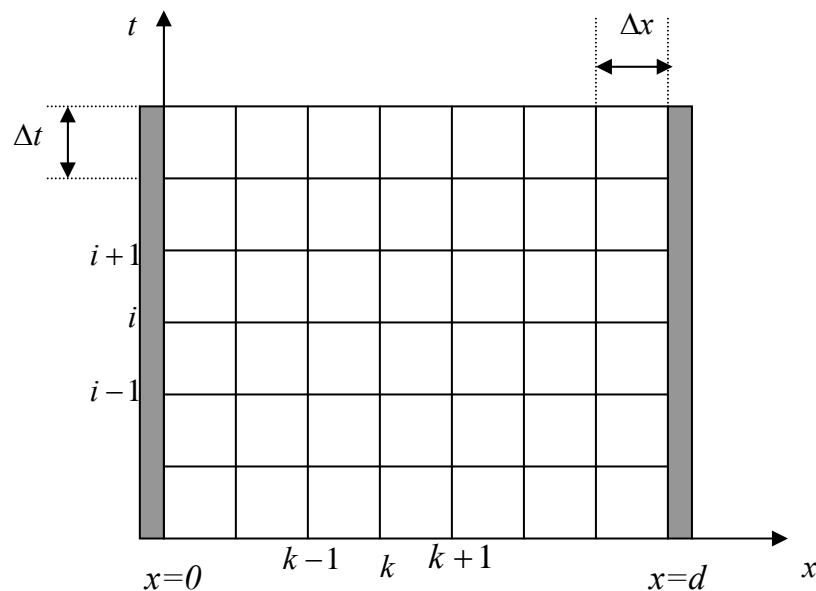


Figure IV-2 : Echantillonnage du domaine d'étude

1. 2. 2. Conditions initiales :

Les valeurs initiales de la densité de charge et de la polarisation dipolaire sont données par les équations suivantes

$$\begin{cases} n(x,0) = 0 \\ P(x,0) = 0 \end{cases} \quad (\text{IV-9})$$

Les porteurs de charge sont supposés être injectés à partir de l'anode par effet Schottky. Le courant $J_c(0,t)$ dépend du champ à l'électrode injectrice et s'exprime par :

$$J_{conduction}(0,t) = A_i \left\{ \exp \left[\frac{e}{2kT} \sqrt{\frac{eF(0,t)}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \right] - 1 \right\} \quad (\text{IV-10})$$

1. 2. 3. Méthode de résolution :

En tenant compte des conditions aux limites données ci-dessus, sur la densité de porteurs et sur la polarisation dipolaire, on peut déduire les valeurs du champ électrique $F(x,0)$ à partir des équations (IV-6) et (IV-7), ainsi que celles des densités de courant $J_c(x,0)$ et $J_p(x,0)$ à partir des équations (IV-2) et (IV-3).

En utilisant la méthode des trapèzes généralisée ou méthode de Simpson généralisée pour faire une intégration numérique de l'équation (IV-8), on aboutit à la valeur de la densité de courant total à l'instant $t = 0$.

A l'instant $(t + \Delta t)$, le calcul de la densité de courant de charge se fait après la détermination des valeurs de la densité de courant de conduction, de la densité de courant de polarisation et du champ électrique.

Un développement limité du premier ordre permet d'écrire les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} P(x, t + \Delta t) = p(x, t) + \Delta t \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \\ n(x, t + \Delta t) = n(x, t) + \Delta t \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} \\ F(x, t + \Delta t) = F(x, t) + \Delta t \frac{\partial F(x, t)}{\partial t} \end{array} \right. \quad (\text{IV-11})$$

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

Les courants $J_c(x, t + \Delta t)$ et $J_p(x, t + \Delta t)$ sont alors évaluées à partir des équations (IV-2) et (IV-3). Ainsi, nous pouvons calculer successivement les grandeurs : $\rho(x, t)$, $F(x, t)$ et $J_T(t)$.

Il faut noter, que dans nos calculs nous avons négligé le courant de diffusion.

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, $F_a = 30\text{MV}/\text{m}$.
- Les caractéristiques physiques du matériau : la constante diélectrique, $\varepsilon_r = 3.2$, le nombre de dipôles par unité de volume $N = 4.33 \cdot 10^{27} \text{m}^{-3}$, et le moment dipolaire permanent $\mu_0 = 2.05 \cdot 10^{-29} \text{C.m}$.
- Les paramètres physiques à déterminer : le coefficient d'injection A_i , la mobilité μ et le temps de relaxation τ .

1. 3. Résultats et discussions :

Dans cette étude nous avons tenté de mettre en évidence l'effet des différents paramètres présents dans le modèle, sur les courants transitoires, le profil du champ électrique et la distribution de la charge d'espace.

1. 3.1. Effet de la densité de porteurs injectés :

L'effet de la densité de porteurs injectés n sur le courant de charge est étudié en faisant varier le coefficient d'injection A_i de 10^{-6} à 10^0 A/m^2 .

Les valeurs du coefficient d'injection trouvées dans la littérature sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-1 : Valeurs du coefficient d'injection

Matériau	Coefficient d'injection A_i (A/m ²)	Auteurs
PEBD	10^{-3} à 10^{-2}	Zebouchi [65]
PVDF	10^{-6}	Kaneko et al [47]

Les figures IV-3 et IV-4 représentent respectivement le profil du champ électrique après polarisation dans le cas polaire et non polaire.

La mobilité des porteurs μ et le temps de relaxation τ sont égaux à 10^{-10} m^2/Vs et $0.2 t_0$, respectivement, où t_0 est le temps de transit des porteurs de charge, d'origine thermique.

Il convient de signaler, que dans le calcul du profil du champ électrique, et pour le cas non polaire, nous avons négligé la contribution des dipôles au courant de charge total ($J_{polarisation} = 0$).

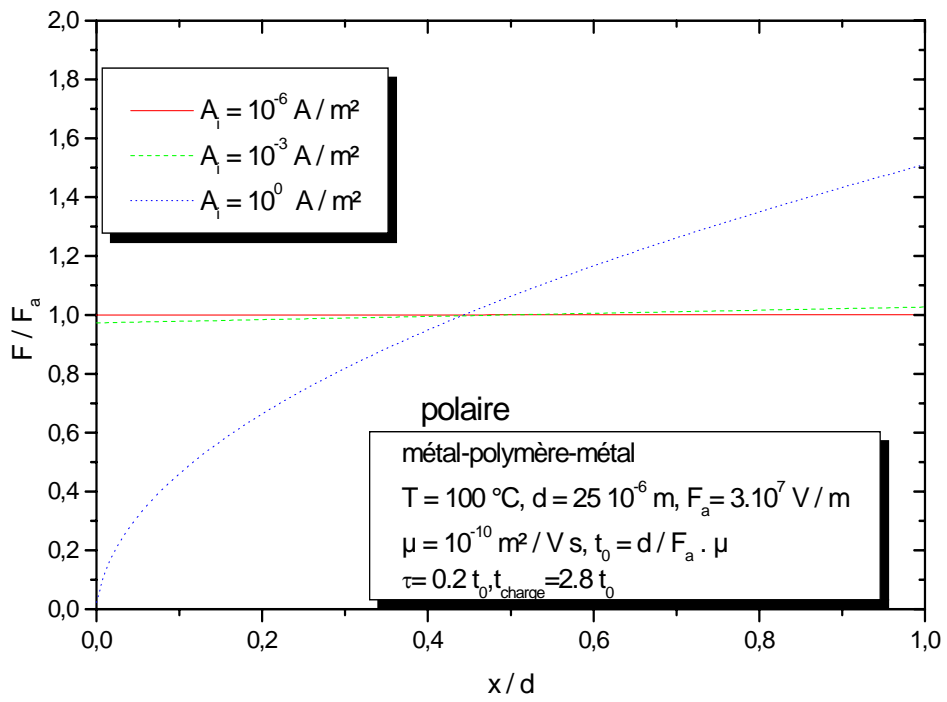


Figure IV-3 : Profil du champ électrique pour un polymère polaire

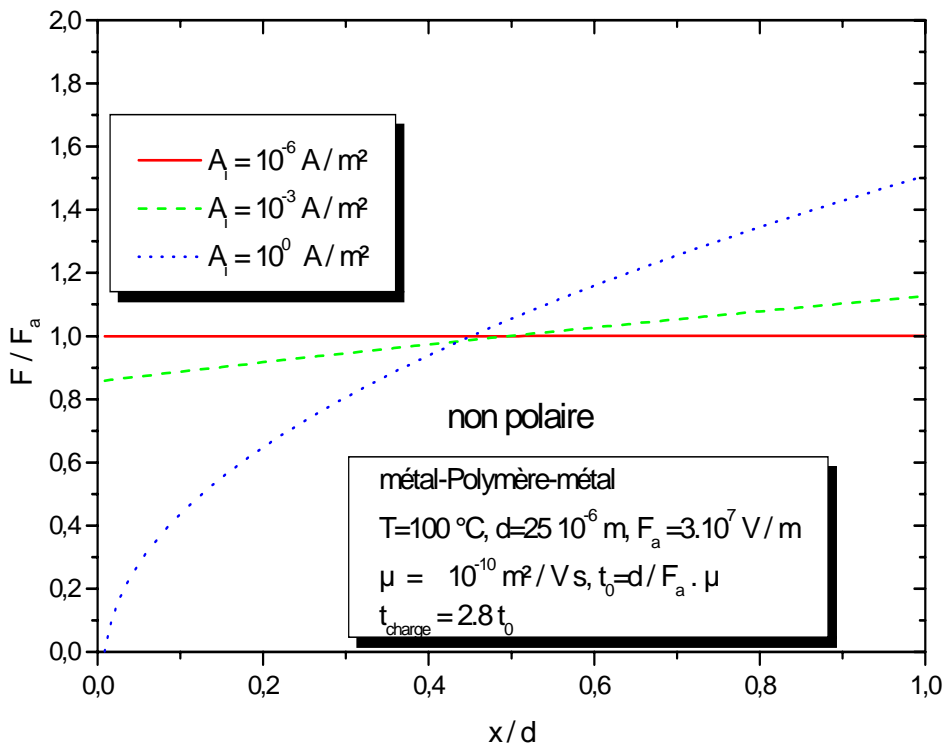


Figure IV-4 : Profil du champ électrique pour un polymère non polaire

A partir de ces deux courbes, on remarque que lorsque le coefficient d'injection A_i augmente, le champ électrique à travers le matériau n'est plus uniforme. Il diminue et tend vers zéro au niveau de l'anode, du fait que lorsque A_i croît, la largeur de la charge d'espace au voisinage de l'interface est importante.

La réduction du champ à l'anode est plus importante pour un polymère non polaire. En effet pour $A_i = 10^{-3} \text{ A/m}^2$, le champ à l'anode, dans ce cas représente 86 % du champ moyen appliqué, tandis qu'il ne présente 97 % de F_a dans le cas polaire. Ceci peut être expliqué par la manifestation des phénomènes de polarisation dipolaire, sous l'effet du champ électrique appliqué, qui font apparaître des charges dites charges dipolaires et créent donc une hétérocharge à l'interface. Une partie de ces charges va neutraliser celles qui se situent au voisinage de l'électrode émettrice.

Les variations de la densité de courant J_T ainsi que ses deux composantes $J_{conduction}$ et $J_{polarisation}$ au cours du temps sont représentées sur les figures IV-5, IV-6 et IV-7, pour respectivement $A_i = 10^{-6} \text{ A/m}^2$, 10^{-3} A/m^2 et 10^0 A/m^2 .

A partir de ces trois figures, on retrouve le pic observé expérimentalement, ce dernier est de plus en plus accentué lorsque A_i est grand. On remarque aussi que la composante $J_{polarisation}$ ne change pas avec A_i au cours du temps, contrairement au courant de conduction $J_{conduction}$. Pour $A_i = 10^{-6} \text{ A/m}^2$, le courant de conduction est faible et lorsque $A_i = 10^{-3} \text{ A/m}^2$ ou 10^0 A/m^2 , le courant $J_{conduction}$ commence à prendre de l'importance.

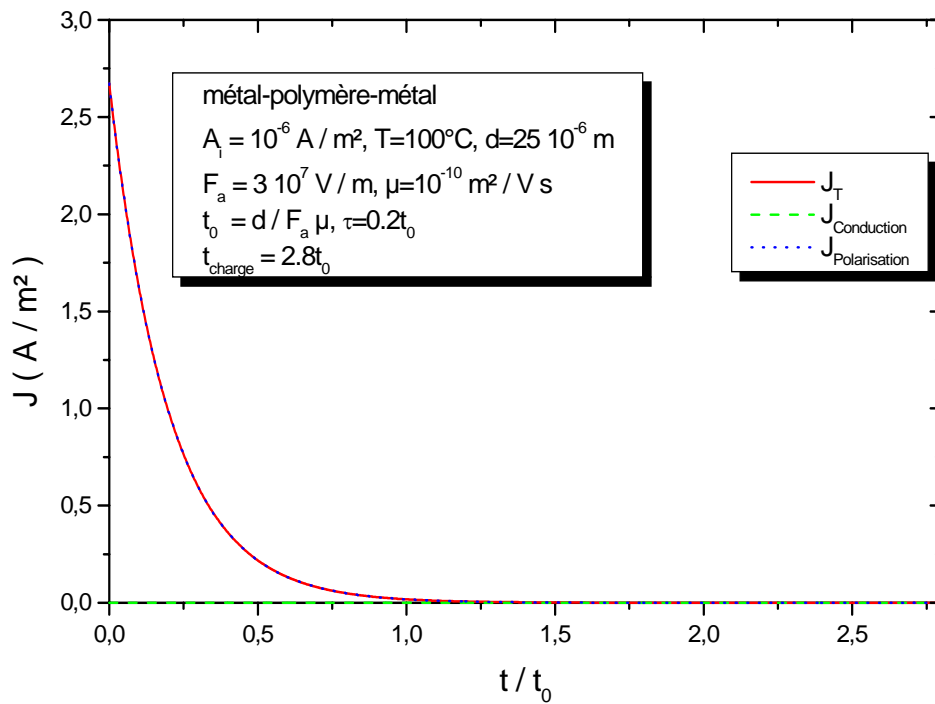


Figure IV-5 : Evolution de la densité de courant de charge pour $A_i = 10^{-6} \text{ A/m}^2$,

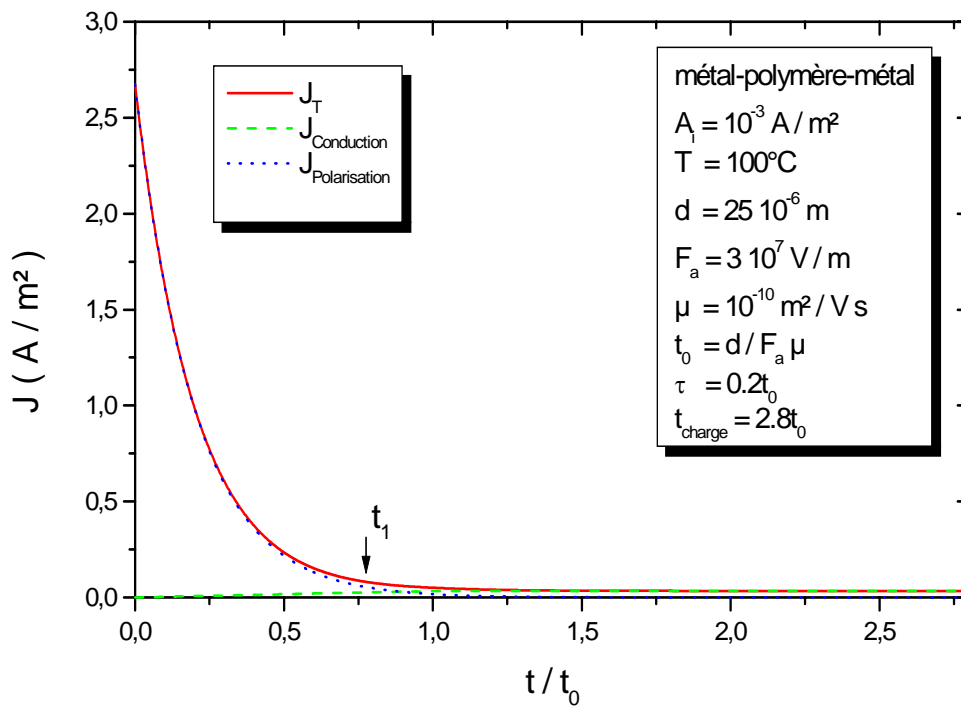


Figure IV-6 : Evolution de la densité de courant de charge pour $A_i = 10^{-3} \text{ A/m}^2$

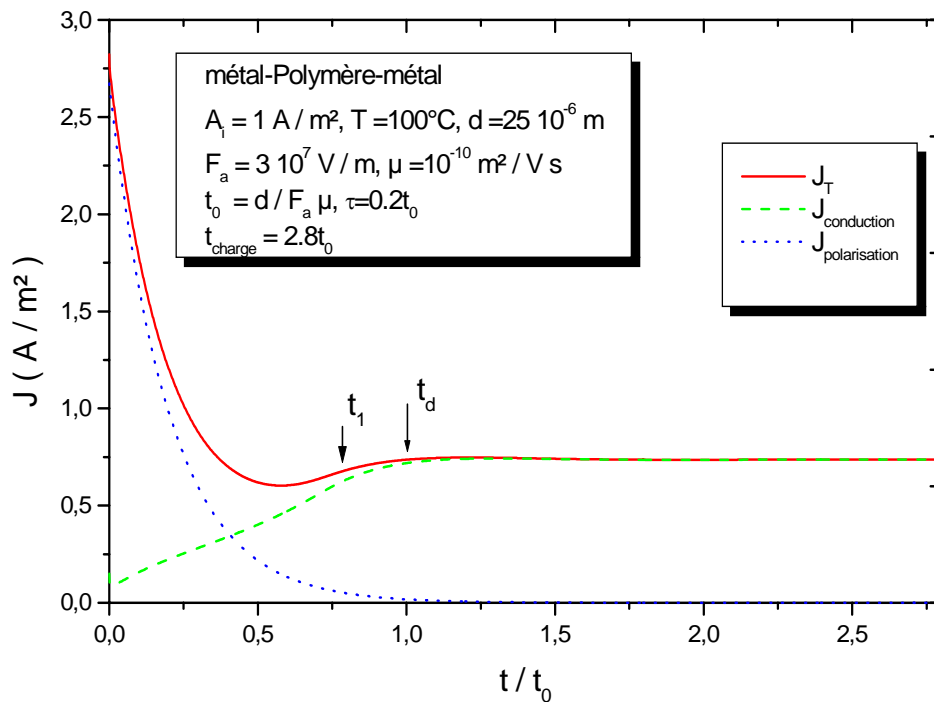


Figure IV-7 : Evolution de la densité de courant de charge pour $A_i = 10^0 \text{ A/m}^2$

L'étude du régime transitoire du courant $J_{\text{conduction}}$, dans un polymère non polaire (cf. Chapitre I, §.III.2), limité par charge d'espace des porteurs injectés, est très intéressante. Elle met en évidence, les faits suivants [66]:

- Existence d'un courant instantané initial d'une valeur légèrement inférieure à la moitié de celle du courant de régime permanent.
- Augmentation progressive du courant jusqu'à une valeur maximale correspondant à une valeur 20% supérieure à celle du courant permanent et observée après un intervalle de temps voisin de 80% du temps de transit des porteurs de charge libres, d'origine thermique.
- Décroissance du courant transitoire jusqu'à la valeur du régime permanent

Il est possible de rendre compte physiquement de l'allure de $J_{conduction}$ (fig. IV-7), en analysant le déplacement du front de la charge d'espace des porteurs injectés dans le matériau. En effet, dans les premiers instants d'injection, une large fraction du volume du matériau est le siège du champ moyen appliqué et une faible charge d'espace avance dans le matériau. Avec le développement et la progression de la charge d'espace injectée dans l'isolant, le champ électrique à hauteur du front de la charge devient supérieur au champ moyen, provoquant ainsi une augmentation sensible du courant et un temps de déplacement des porteurs t_d supérieur à $t_l = 0.786t_0$ qui est le temps de transit des porteurs libres injectés, dans un polymère non polaire [66].

De ce fait le courant de conduction $J_{conduction}$ et par conséquent le déplacement des porteurs de charge est influencé par le mouvement des dipôles permanents.

1. 3. 2. Effet du temps de relaxation:

L'effet du temps de relaxation est étudié dans le cas d'une forte injection où $A_i = 10^0 \text{ A/m}^2$. Ici le champ à l'anode est réduit à zéro (condition du courant limité par charge d'espace CLCE). Les porteurs de charge se déplacent avec une mobilité μ égale à $10^{-10} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Les figures IV-8, IV-9 et IV-10 montrent les caractéristiques

$J(t)$ pour, respectivement, $\frac{\tau}{t_0} = 0.06$, 0.6 et 6.

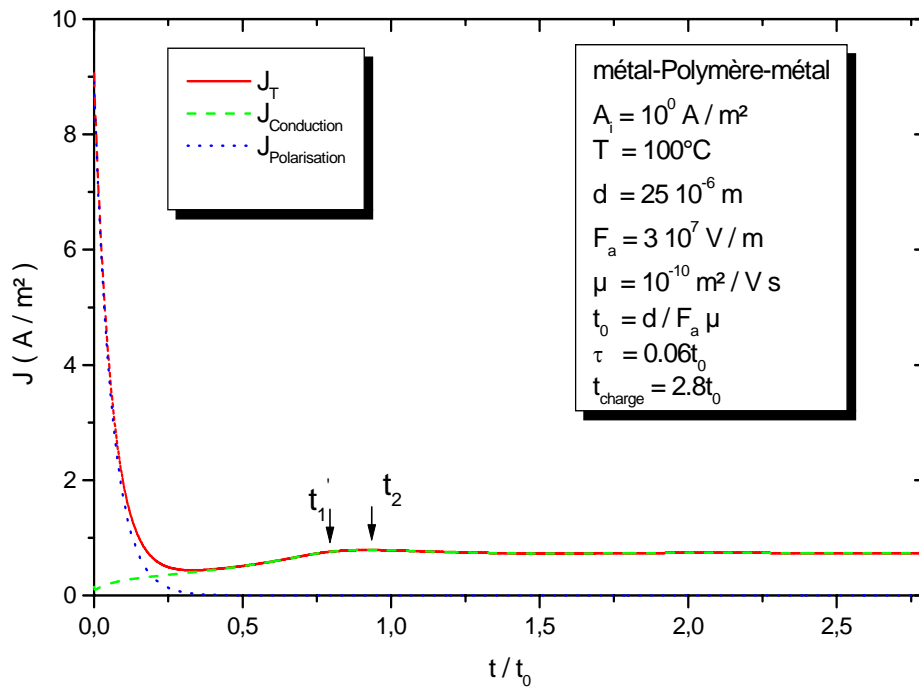


Figure IV-8 : Evolution de la densité de courant de charge pour $\tau = 0.06 t_0$

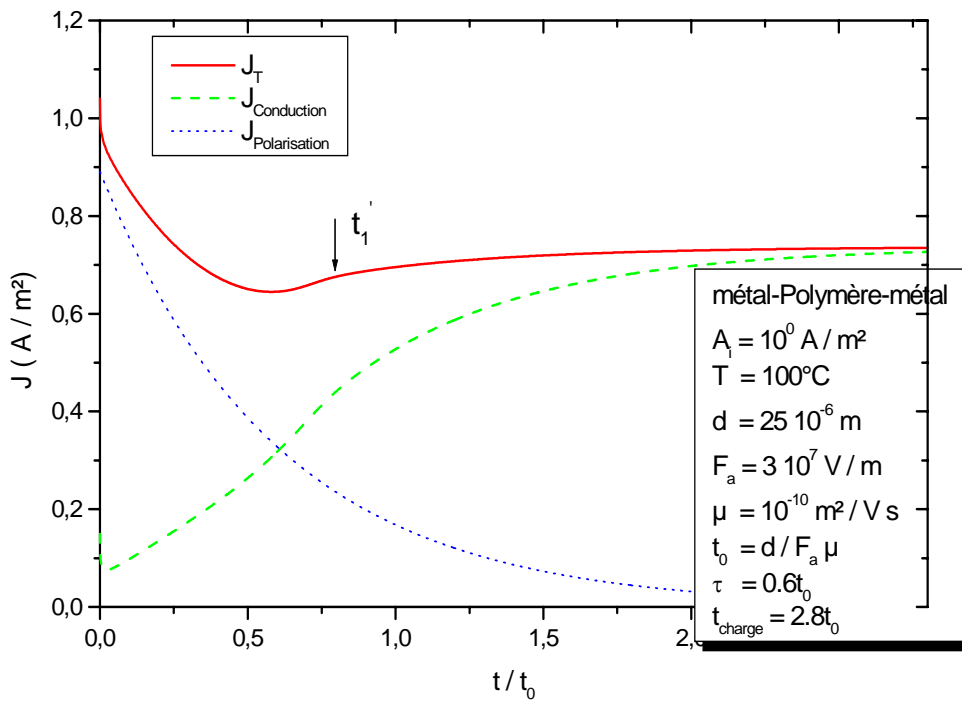


Figure IV-9 : Evolution de la densité de courant de charge pour $\tau = 0.6 t_0$

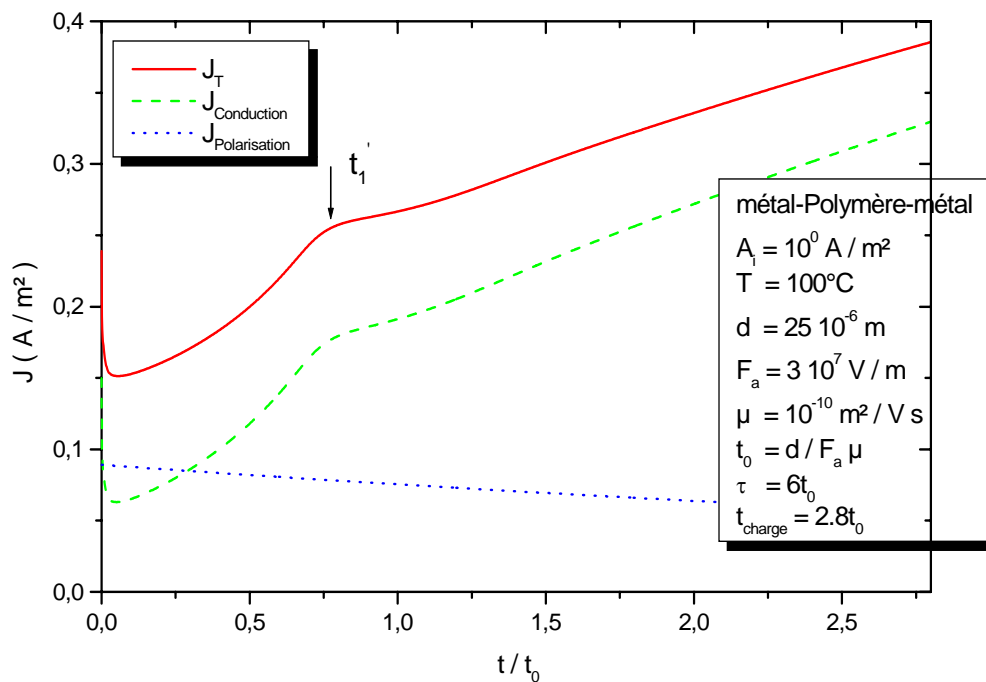


Figure IV-10 : Evolution de la densité de courant de charge pour $\tau = 6 t_0$

Dans la figure IV-8 et pour $\tau = 0,06t_0$, les courants J_T et $J_{\text{conduction}}$ montrent un pic similaire aux pics observés dans les caractéristiques du courant limité par charge d'espace mais à $t = t_2 = 0,9 t_0$.

Dans le cas où le matériau est non polaire, le courant de conduction $J_{\text{conduction}}$ (fig.IV-11) et le champ électrique à la cathode $F(d)$ (fig. IV-12) augmentent jusqu'à l'instant $t = t'_1 = 0,781t_0$.

Dans le cas polaire, on remarque que la courbe $F(d)$ (fig. IV-13) admet un maximum à $t \neq t'_1$.

La courbe, représentant l'évolution au cours du temps du champ à l'anode $F(0)$ (fig. IV-14), ne tend pas rapidement vers zéro mais elle présente une légère courbure. On peut dire dans ce cas, que le retard observé dans l'apparition du pic peut être liée à la réduction du champ injectant.

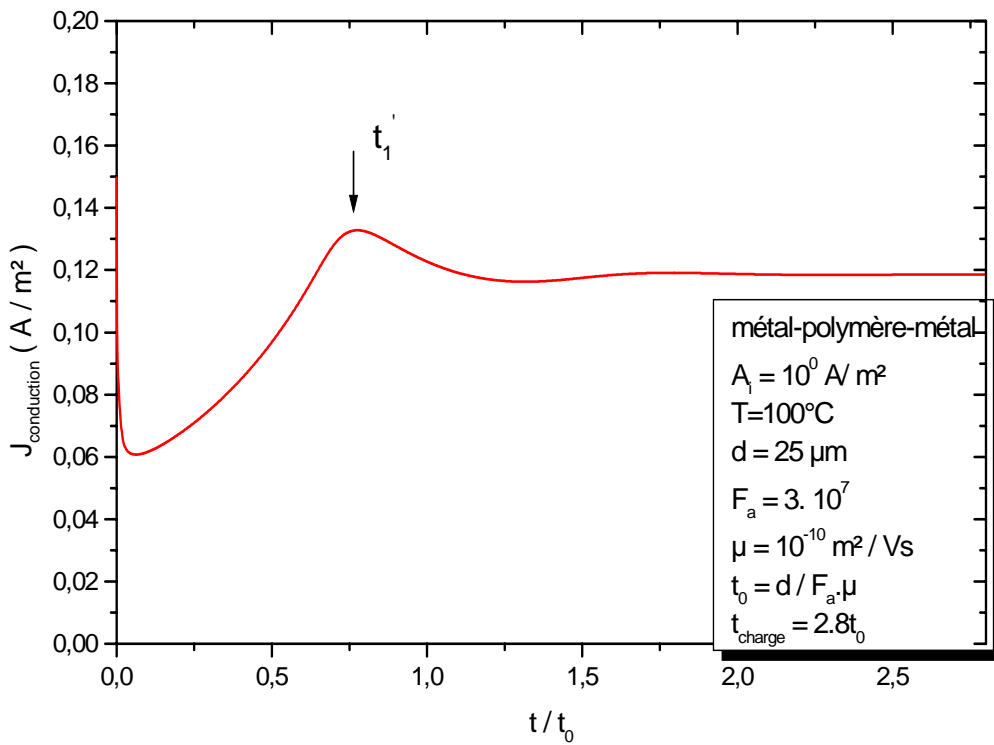


Figure IV-11 : Evolution de la densité de courant de conduction au cours du temps dans le cas d'un polymère non polaire

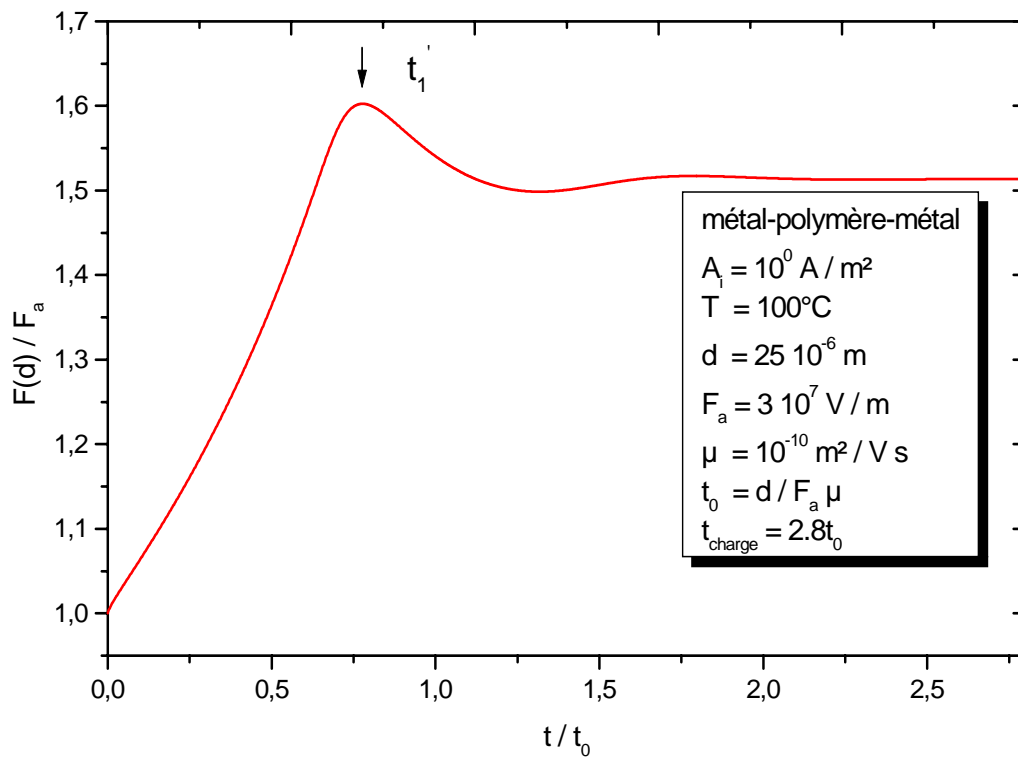


Figure IV-12 : Evolution du champ électrique au cours du temps dans le cas d'un polymère non polaire

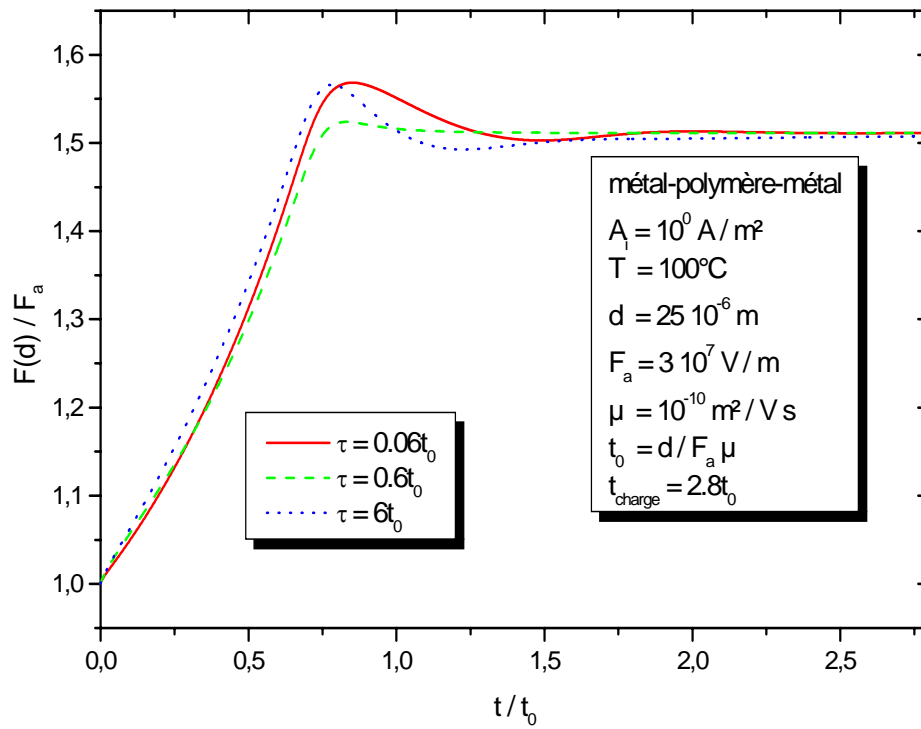


Figure IV-13 : Evolution du champ électrique à la cathode $F(d)$ au cours du temps.

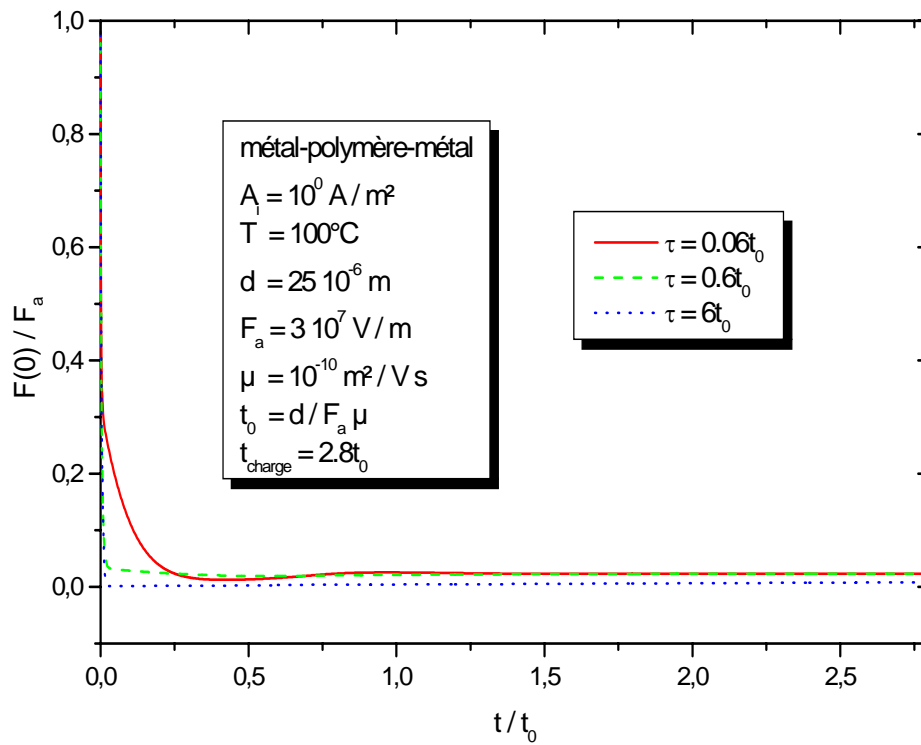


Figure IV-14 : Evolution du champ électrique à l'anode $F(0)$ au cours du temps.

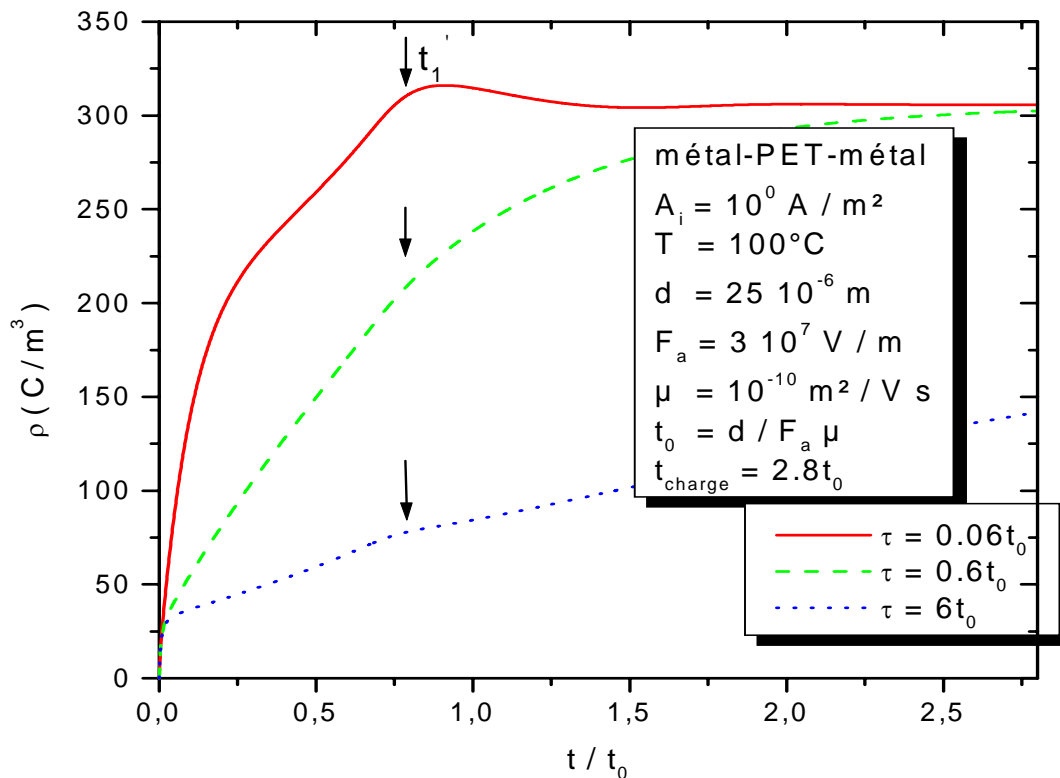


Figure IV-15 : Evolution de la densité de charge au cours du temps.

La figure IV-15, donne l'évolution de la densité de charge moyenne $\rho(t)$ au cours du temps, $\rho(t) = \frac{e}{d} \int_0^d n(x,t) dx$, dans laquelle la courbe associée à $\tau = 0.06t_0$ montre un pic à $t = t_1$ indiquant que la charge continue à s'accumuler après t_1 .

Pour $\tau = 0.6t_0$ et $\tau = 6t_0$, les courants $J_{\text{conduction}}$ et J_T continuent à augmenter après t_1 , ceci se traduit par l'accroissement de la densité de charge au delà de t_1 (fig.IV-9 et IV-10).

1. 3. 3. Effet de la mobilité :

Puisque une faible mobilité de porteurs conduit à une large charge d'espace, nous avons choisi des valeurs de mobilité comprises entre 10^{-16} et $10^{-14} m^2/Vs$, en se plaçant dans le cas où $A_i = 10^{-6} A/m^2$. Les figures IV-16 et IV-17 montrent l'évolution de la densité de courant de charge pour un temps d'observation $t_{charge} = 700s$ et pour, respectivement, $\tau = 50s$ et $\tau = 500s$.

A partir de ces courbes on peut en déduire les résultats suivants :

- L'observation d'un pic en courant, permet de déterminer le temps de transit des porteurs de charge t_1 , et par suite d'en déduire la mobilité en utilisant l'équation III-1.
- L'absence du pic nous laisse conclure que la valeur de la mobilité des porteurs est soit importante ou faible c'est à dire que le temps de déplacement des porteurs injectés est négligeable ou supérieur devant la durée d'observation.
- La valeur initiale du courant de charge, permet d'extraire la valeur du temps de relaxation τ .

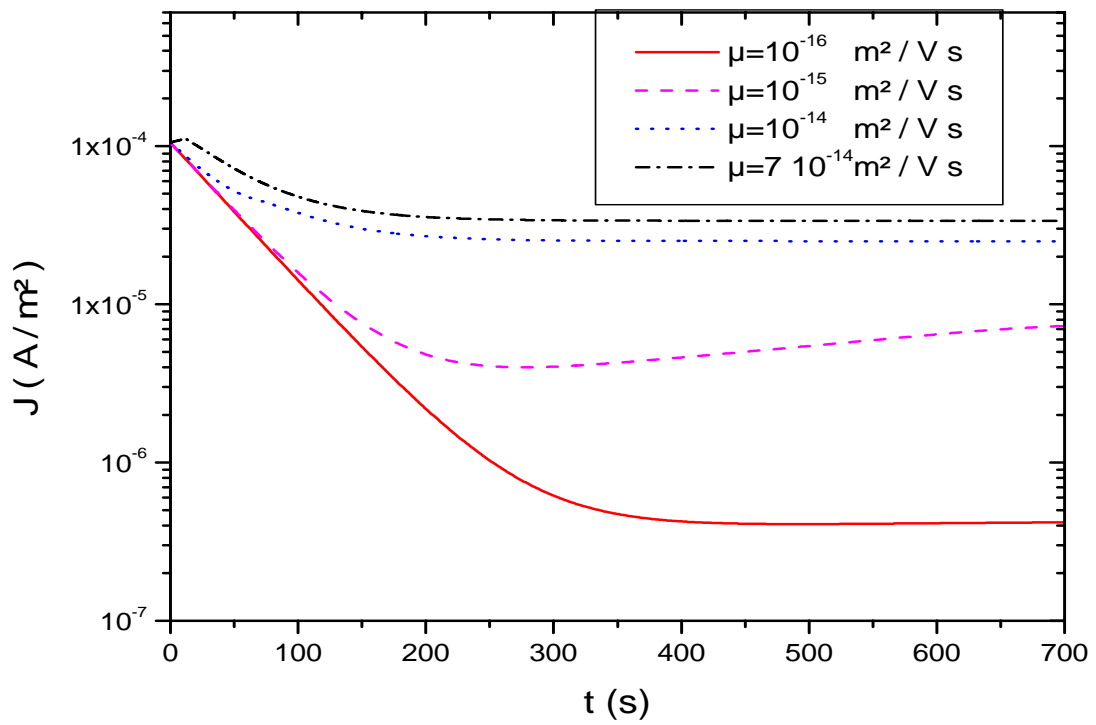


Figure IV-16 : Effet de la mobilité sur la densité de courant de charge pour $\tau = 50$ s

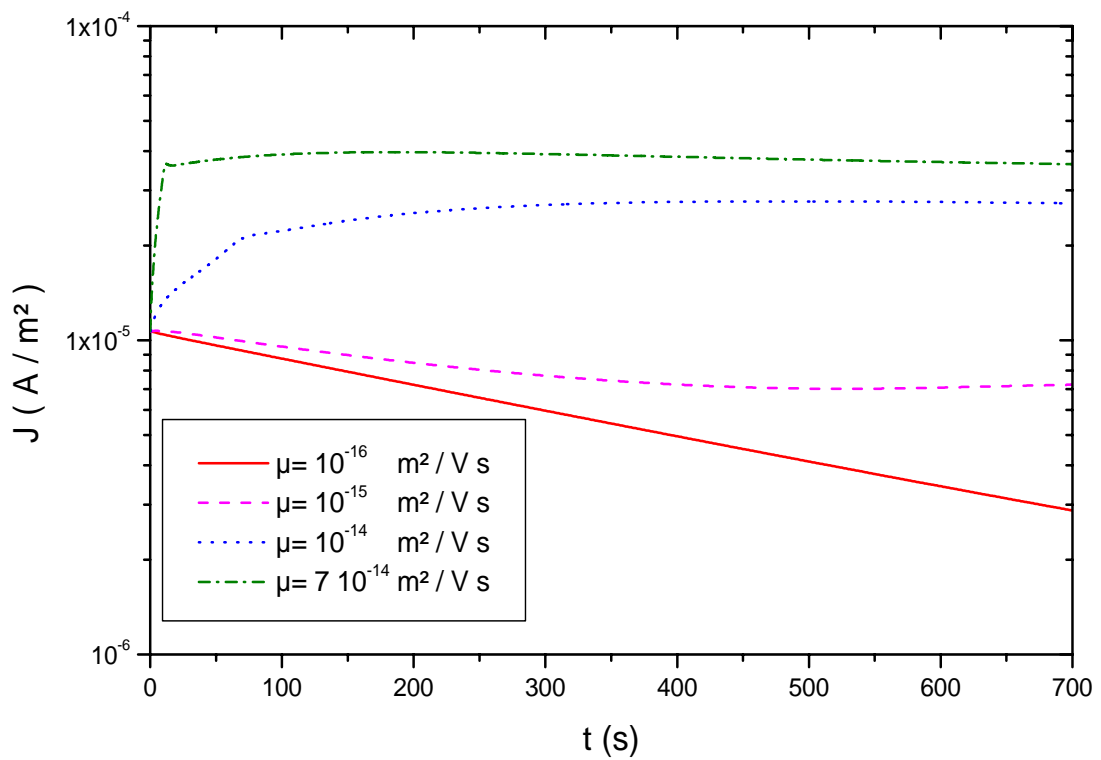


Figure IV-17 : Effet de la mobilité sur la densité de courant de charge pour $\tau = 500$ s

2. ETUDE COMPARATIVE :

Dans ce qui suit nous avons appliqué le modèle de calcul traité auparavant, sur un échantillon de polyéthylène téréphtalate d'épaisseur $d = 25\mu\text{m}$, ayant une constante diélectrique $\epsilon_r = 3.2$, un moment dipolaire permanent $\mu_0 = 2.5 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$ et un nombre de dipôles $N = 4.33 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, et ceci pour des températures, inférieures et supérieures à la température de transition vitreuse T_g , et pour différentes valeurs du champ électrique appliqué.

Dans ce qui suit la mobilité des porteurs de charge est fixée à $10^{-15} \text{ m}^2/\text{Vs}$

2. 1. Comparaison dans l'état vitreux $T < T_g$:

A la température 60°C et pour, les valeurs du champ électrique, 40 MV/m (fig. IV-18) et 72 MV/m (fig. IV-19), nous avons tracé sur le même graphe l'évolution de la densité de courant de charge enregistrée expérimentalement et la densité de courant de charge calculée numériquement .

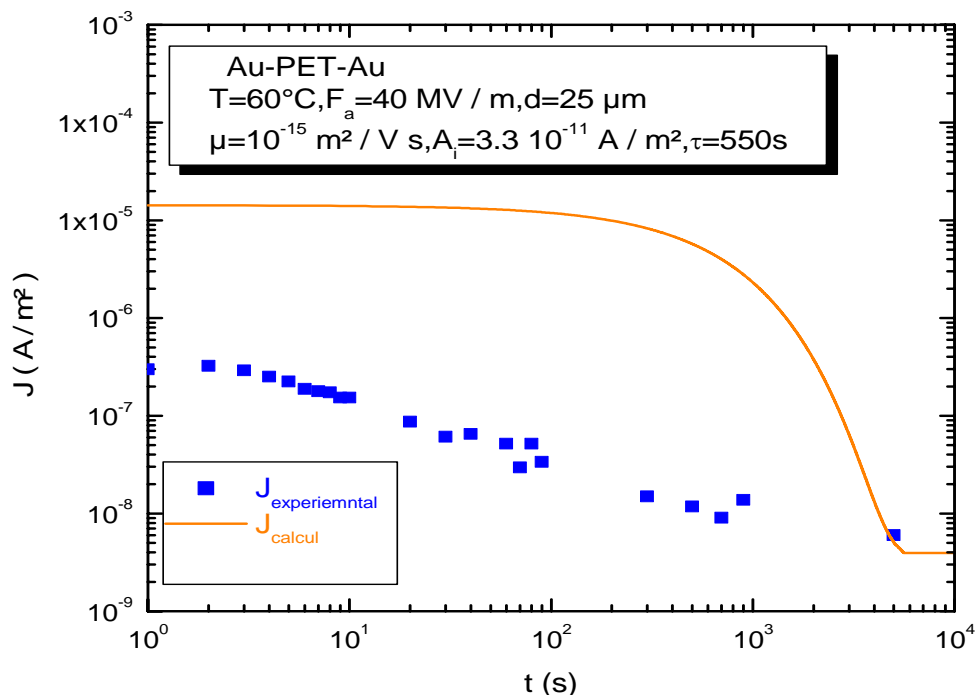


Figure IV-18 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T = 60^\circ\text{C}$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

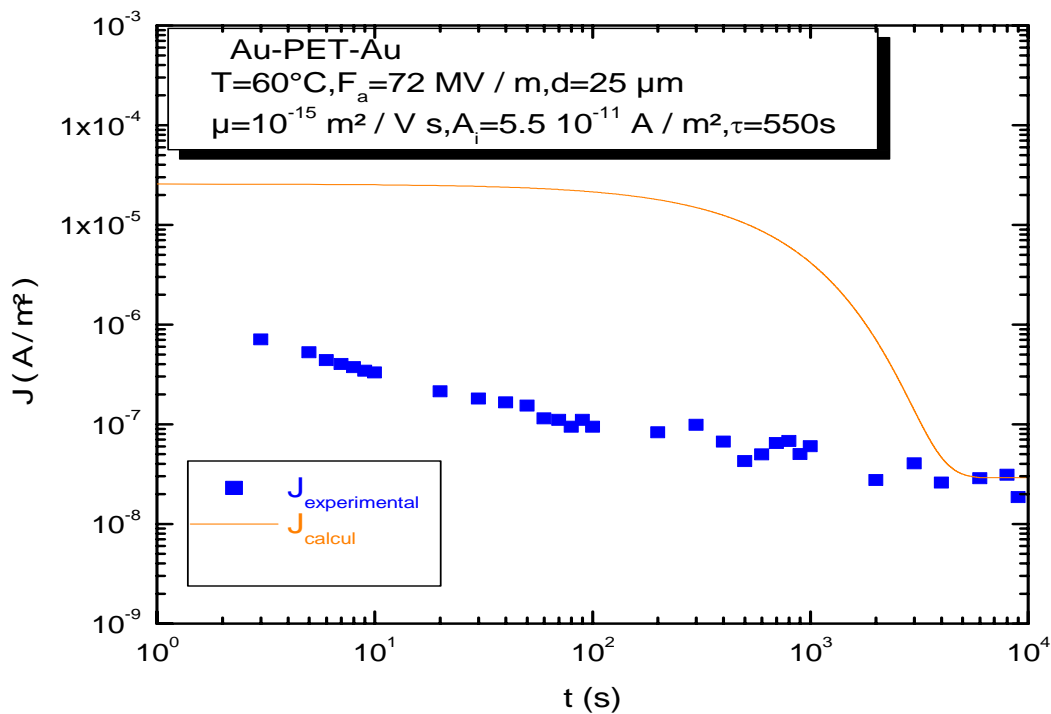


Figure IV-19 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T=60^{\circ}\text{C}$ et $F_a=72\text{ MV/m}$

On observe à partir de ces deux courbes, qu'au début de la polarisation, la densité de courant calculé J_{calcul} est constant, puis diminue rapidement et suit une loi de variation en exponentielle, mais la densité de courant expérimental $J_{expérimental}$ décroît de façon monotone. Aux temps longs de charge, J_{calcul} s'approche de $J_{expérimental}$.

2. 2. Comparaison dans l'état caoutchoutique $T > T_g$:

Les figures IV-20, IV-21, IV-22 et IV-23 présentent respectivement l'évolution de J_{calcul} et $J_{expérimental}$ à 100°C et pour, respectivement, $F_a = 24\text{ MV/m}$, 32 MV/m , 40 MV/m et 56 MV/m

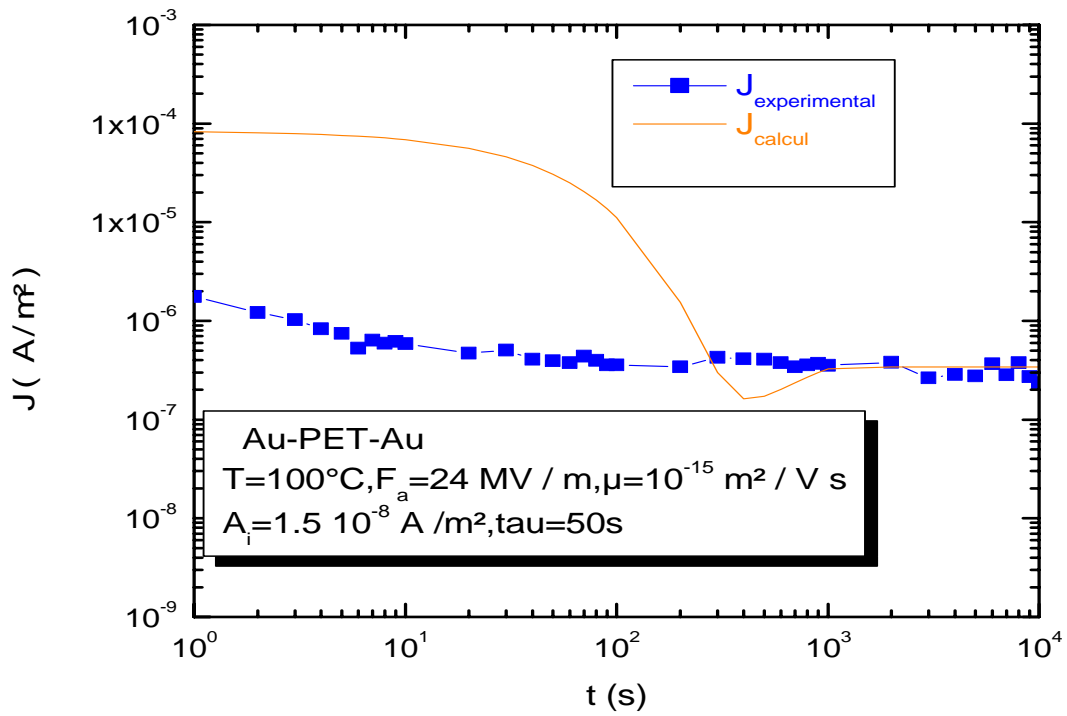


Figure IV-20 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T= 100^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 24 \text{ MV/m}$

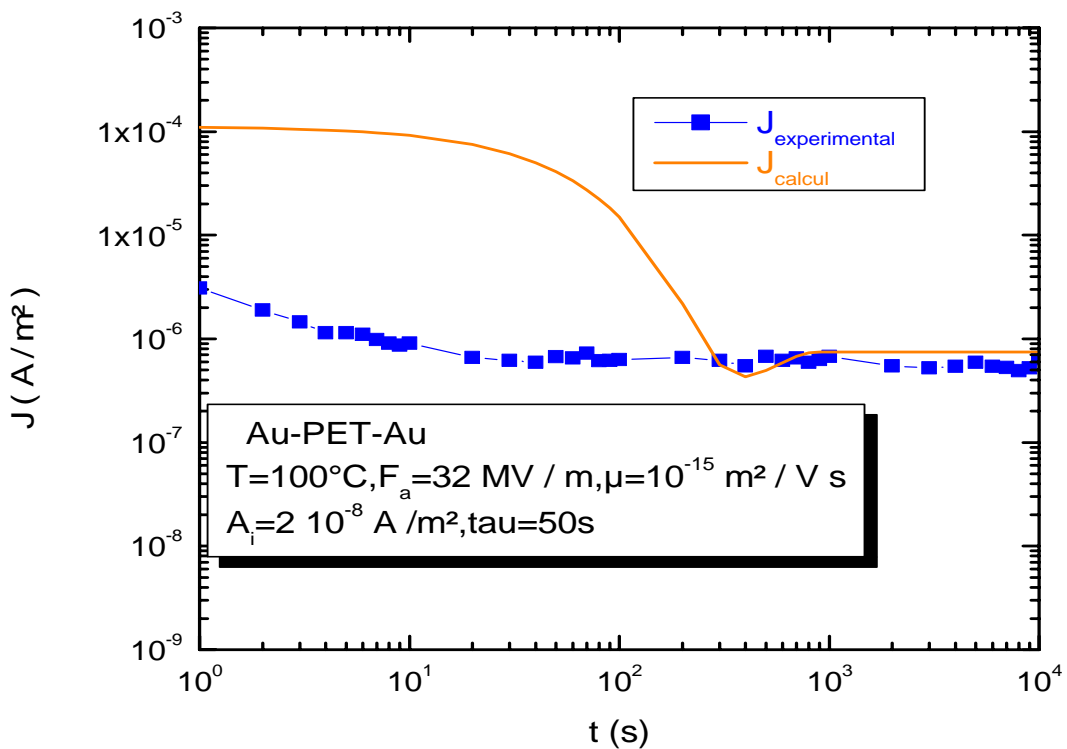


Figure IV-21 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T= 100^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 32 \text{ MV/m}$

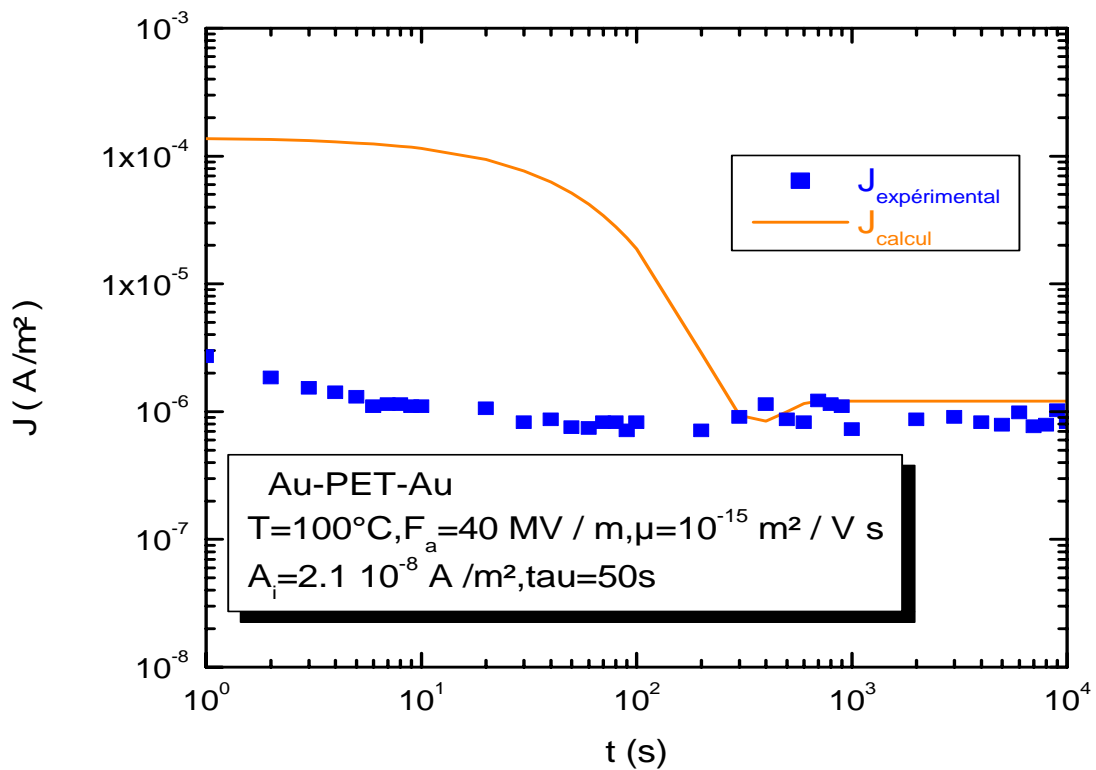


Figure IV-22 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T=100^\circ\text{C}$ et $F_a=40$ MV/m

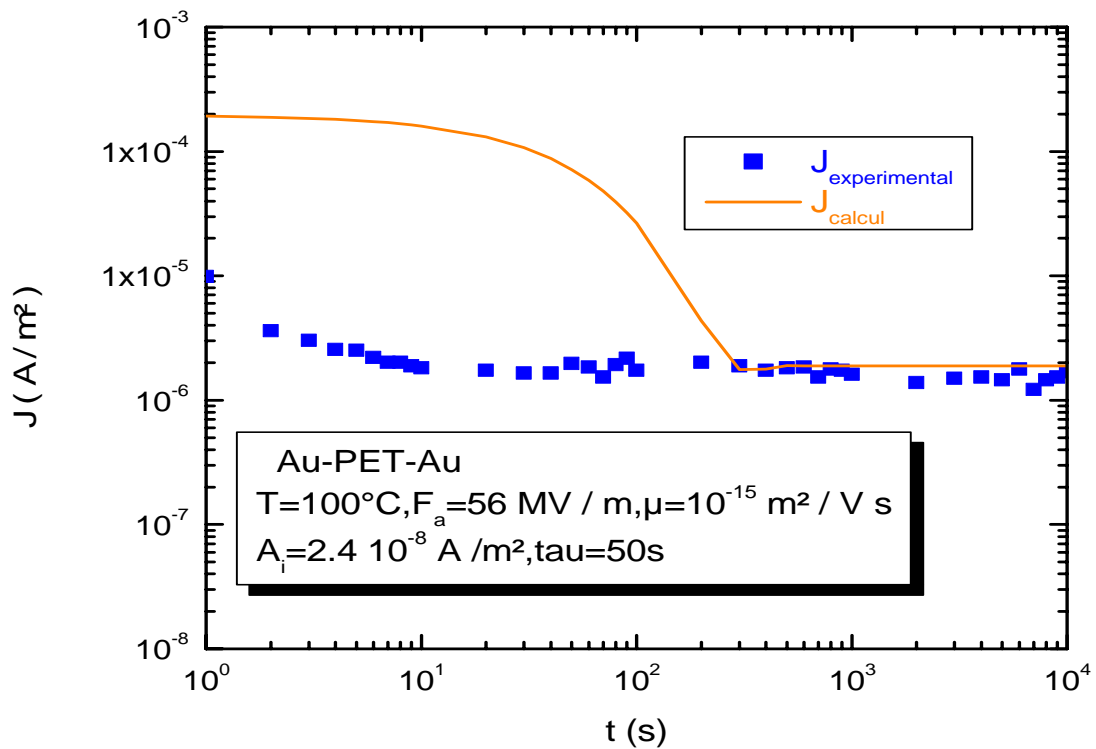


Figure IV-23 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T=100^\circ\text{C}$ et $F_a=56$ MV/m

On retrouve sur ces figures, la même loi de variation de la densité de courant calculé J_{calcul} qu'à basse température, ainsi que la dépendance du coefficient d'injection avec le champ électrique, mais on remarque que la durée de décroissance du courant diminue et une remontée apparaît, puis le courant se stabilise vers une valeur sensiblement égale au courant permanent expérimental.

Sachant que le courant total est contrôlé aux temps courts par les mécanismes dipolaires et aux temps longs par le mouvement des porteurs de charge injectés, on déduit à partir des figures IV-18 à IV-23, que l'application de ce modèle traduit qualitativement la présence ou non de la remontée et que l'expression du courant de polarisation adaptée dans le calcul ne reproduit pas de façon exacte l'allure décroissante du courant transitoire. Par conséquent, on se propose d'améliorer le modèle de calcul.

3. AMELIORATION DU MODELE :

Debye a montré que pour des dipôles à temps de relaxation τ unique, le courant transitoire présente une décroissance exponentielle. Selon son modèle, il existe une correspondance biunivoque entre une permittivité de type

$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / (1 + j\omega\tau)$, et une décroissance exponentielle du courant. 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. Il en résulte que ce modèle ne donne pas une représentation valable des isolants réels. On a pensé pouvoir expliquer l'écart entre les courants mesurés et ceux calculés à partir du modèle de Debye, en spéculant que le temps de relaxation τ n'est plus 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 ε^* , comprenant un exposant α , $\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / (1 + (j\omega\tau)^\alpha)$.

Des relations reliant la distribution au paramètre α ont été proposées, mais elles n'ont pas beaucoup servi à la compréhension des phénomènes. C'est alors qu'a germé l'hypothèse [67] d'après laquelle α serait relié à la dimension fractale des interfaces sur lesquelles s'échange l'énergie au cours d'un cycle. Ces relations peuvent avoir une signification pratique précise. Aussi on a pu observer [68] que le vieillissement d'un polymère modifie la valeur de l'exposant α , et interpréter cette évolution par la modification de la dimension fractale, liée à l'évolution de la morphologie du matériau au cours de son vieillissement.

Un calcul effectué par N. Amroun. Saidi [33], en prenant une distribution de temps de relaxation de type Wagner [29], donne une forme de courant en t^{-n} avec $0.6 < n < 1$. De ce fait, on choisit une variation du courant de polarisation en $A t^{-n}$ où A est une constante qui dépend de la température.

Le courant de conduction $J_{conduction}$ est déterminé à partir d'une résolution numérique des équations suivantes IV-2, IV-5, IV-6 (sans le terme de la polarisation) et IV-7 ainsi que la condition initiale sur la concentration des porteurs de charge injectés et la condition aux limites données respectivement par les équations IV-9 et IV-10.

Les paramètres A et n du courant de polarisation ($J_{polarisation} = A t^{-n}$) sont déterminés à partir des courbes expérimentales.

Le courant total J_T est par conséquent donné par

$$J_T = J_{conduction} + J_{polarisation} \quad (IV-12)$$

3. 1. Résultats du modèle amélioré :

L'application du modèle amélioré, nous a permis de représenter les nouvelles variations du courant de charge à basse et haute température.

3. 1. 1. Comparaison dans l'état vitreux $T < T_g$:

Dans les figures IV-24 et IV-25, sont comparées les densités de courant calculées aux densités de courant expérimentales à 60°C et pour, respectivement, $F_a = 40 \text{ MV/m}$ et $F_a = 72 \text{ MV/m}$.

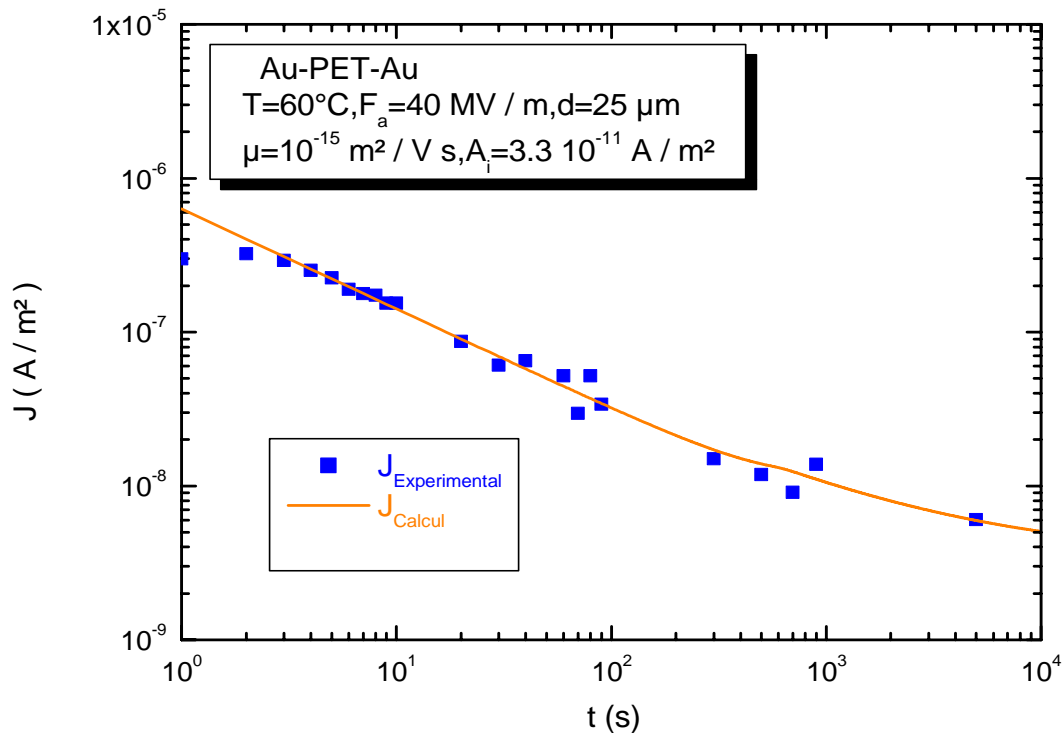


Figure IV-24 : Comparaison entre les densités de courants expérimentale et calculée à $T= 60^\circ\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$. $A=6.31 \cdot 10^{-7}$, $n=0.65$

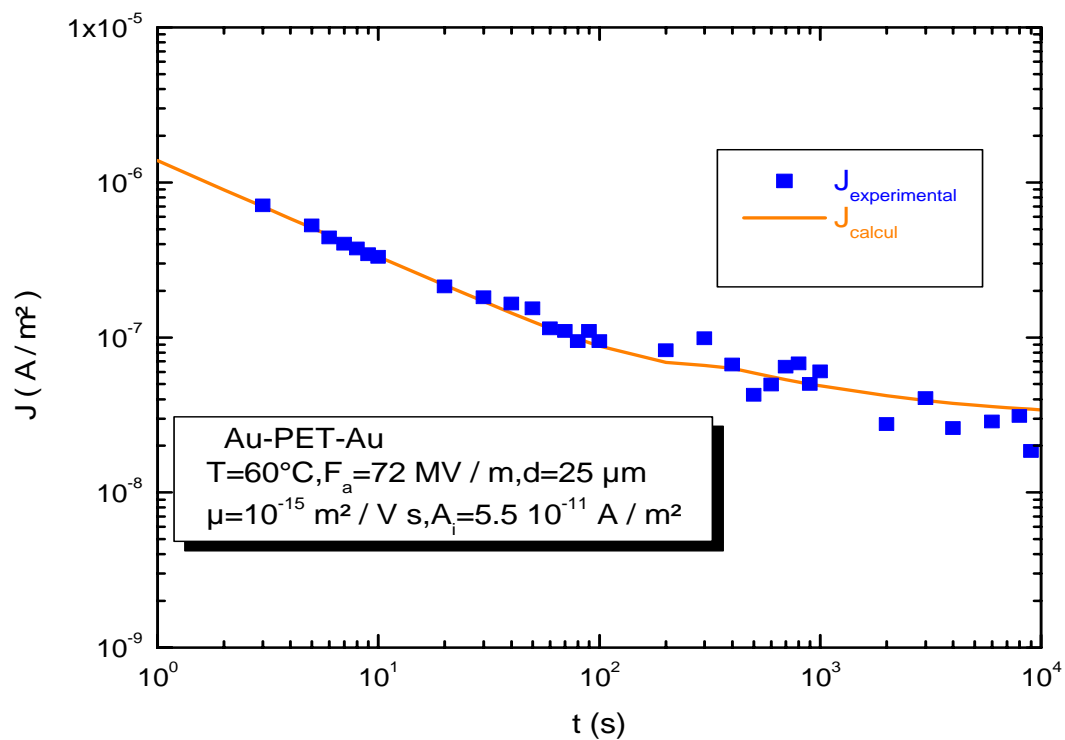


Figure IV-25 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T=60^{\circ}\text{C}$ et $F_a=72\text{ MV/m}$. $A=1.38\ 10^{-6}$, $n=0.62$

On constate un bon accord entre le calcul et l'expérience.

3. 1. 2. Comparaison dans l'état caoutchoutique à $T > T_g$:

On trace à 100°C , la densité de courant en fonction du temps pour respectivement, $F_a = 24\text{ MV/m}$, 32 MV/m , 40 MV/m et 56 MV/m

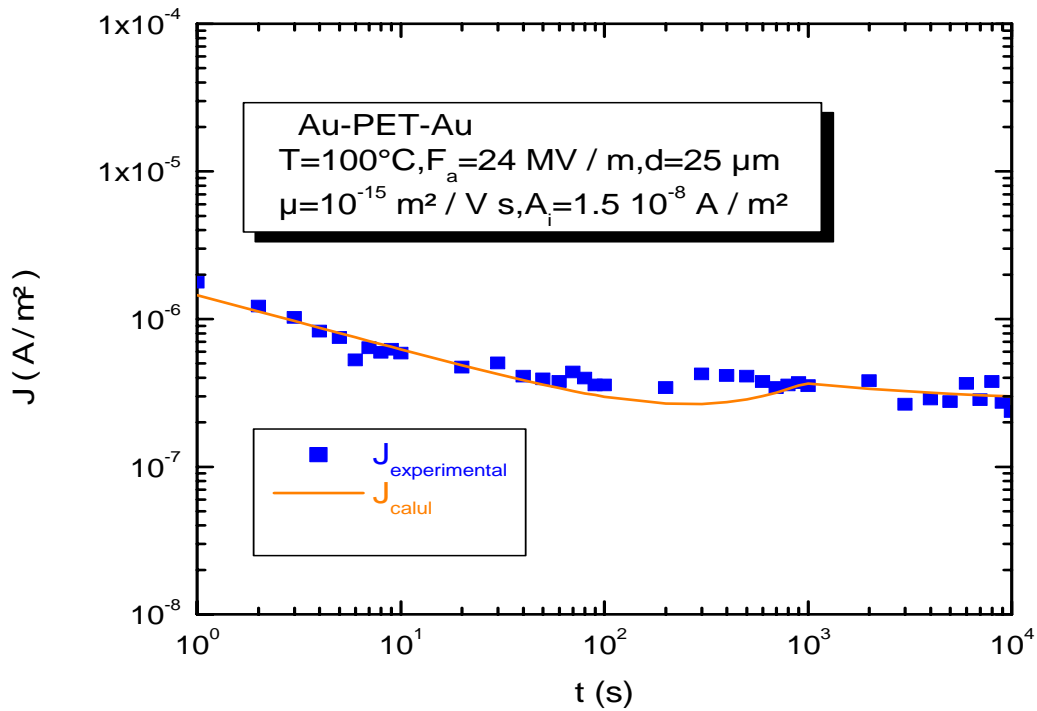


Figure IV-26 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $F_a=24 \text{ MV/m}$, $A=1.45 \cdot 10^{-6}$, $n=0.37$

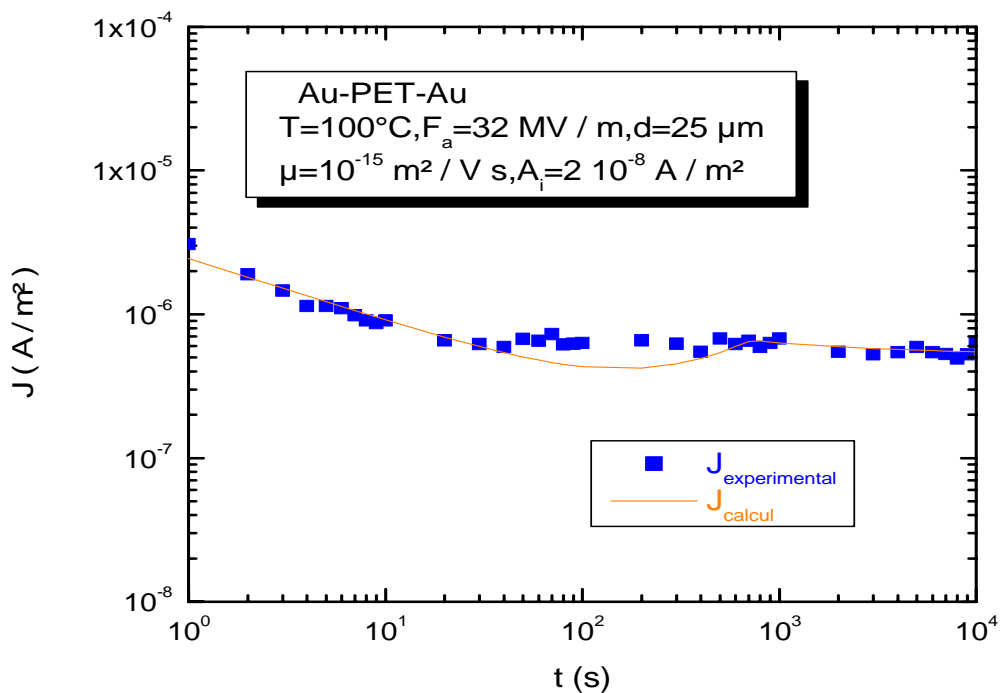


Figure IV-27 : Comparaison entre les densités de courants expérimentale et calculée à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $F_a=32 \text{ MV/}$, $A=2.43 \cdot 10^{-6}$, $n=0.43$

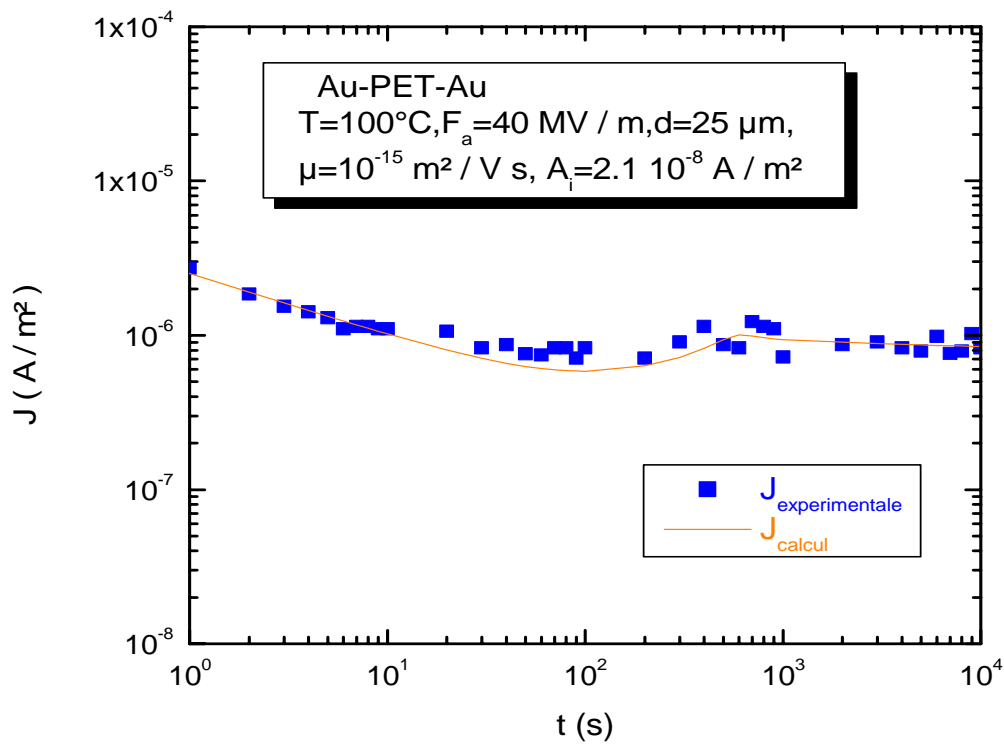


Figure IV-28 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T= 100^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$. $A=2.50 \cdot 10^{-6}$, $n=0.40$

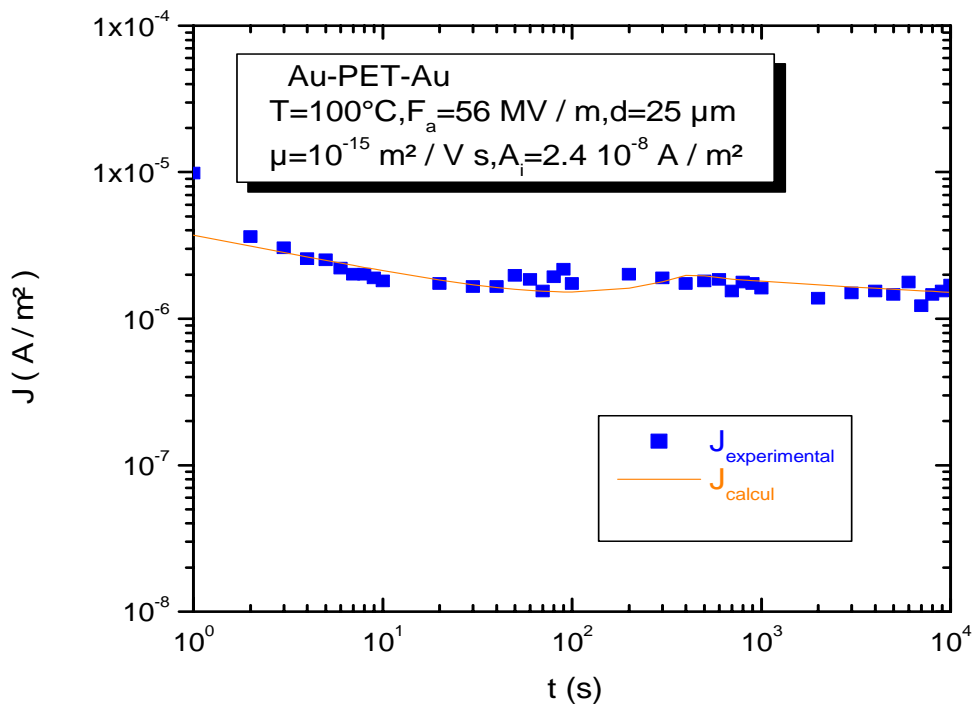


Figure IV-29 : Comparaison entre les densités de courant expérimentale et calculée à $T= 100^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 56 \text{ MV/m}$, $A=3.71 \cdot 10^{-6}$, $n=0.25$

Les figures IV-25 à IV-29, présentent une meilleure superposition entre le courant calculé et le courant expérimental sur toute la gamme du temps de charge.

De ce fait, nous pouvons conclure que le modèle amélioré traduit bien les résultats expérimentaux, puisqu'il reproduit l'allure du régime transitoire à basse et haute température. En effet, pour $T = 60^{\circ}\text{C}$, la densité de courant ne présente pas un minimum et diminue de façon monotone, ce qui affirme que, dans ce cas, les mécanismes dipolaires limite le passage du courant. A 100°C , la densité de courant transitoire présente une remontée, due au mouvement des charges libres dans le matériau.

3. 2. Répartition de la charge d'espace et du profil du champ électrique à $T=60^{\circ}\text{C}$:

La figure IV-30, représente la répartition de la charge d'espace à travers l'épaisseur de l'échantillon au cours du temps. On constate qu'aux premiers instants de polarisation, les charges injectées se trouvent au voisinage de l'électrode émettrice, au fur et à mesure que le temps augmente, la charge d'espace se développe progressivement dans le matériau jusqu'à atteindre l'électrode opposée, à ce moment elle devient uniforme.

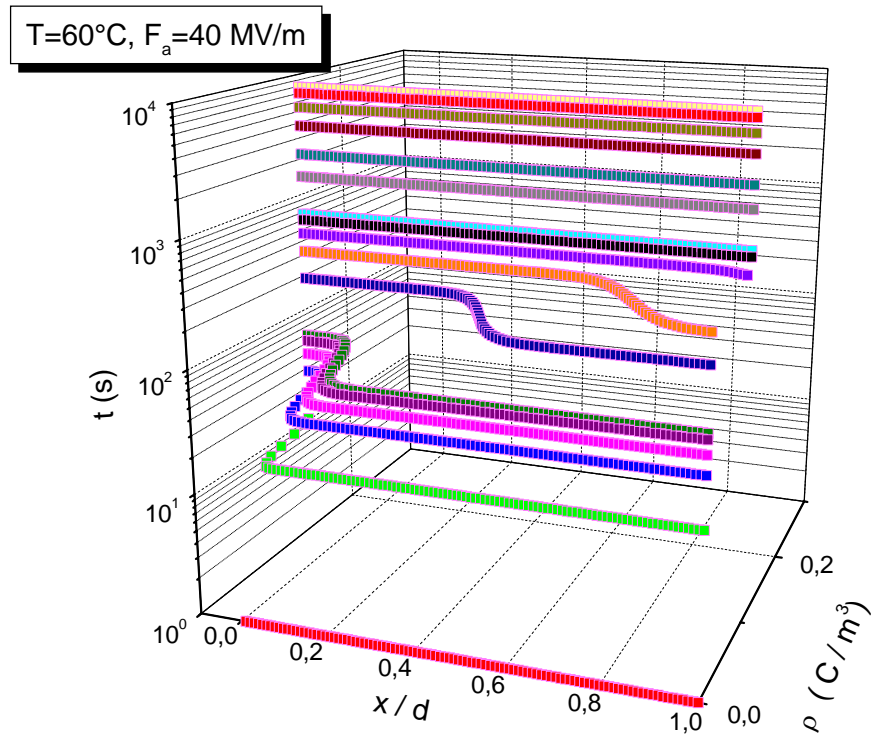


Figure IV-30: Répartition de la charge d'espace au cours du temps à $T=60^{\circ}\text{C}$ et $F_a=40\text{ MV/m}$

La figure IV-31, donne le profil du champ électrique au cours de la charge du matériau à $T=60^{\circ}\text{C}$ et pour $F_a = 40\text{MV/m}$. Cette dernière montre que le champ électrique est uniforme et il est égale au champ appliqué.

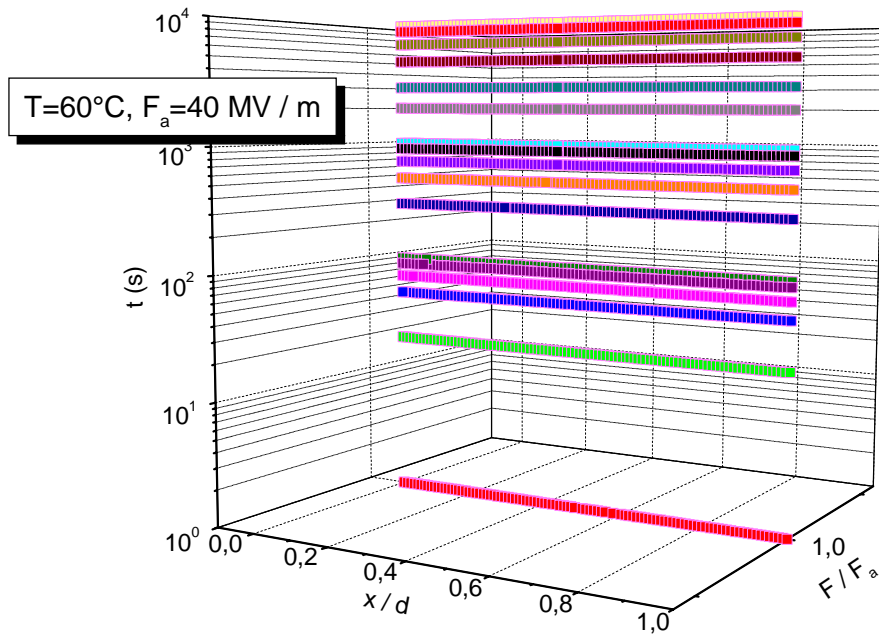


Figure IV-31 : Profil du champ électrique au cours de la charge à $T=60^{\circ}\text{C}$ et $F_a=40\text{ MV/m}$

3. 3. Répartition de la charge d'espace et profil du champ électrique à $T=100^{\circ}\text{C}$:

La figure IV-32, donne la répartition de la charge d'espace à travers l'épaisseur de l'échantillon, au cours du temps à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $F_a=40\text{MV/m}$. La même variation de la charge d'espace qu'à $T=60^{\circ}\text{C}$ est observée mais la densité de charge dans ce cas est plus importante.

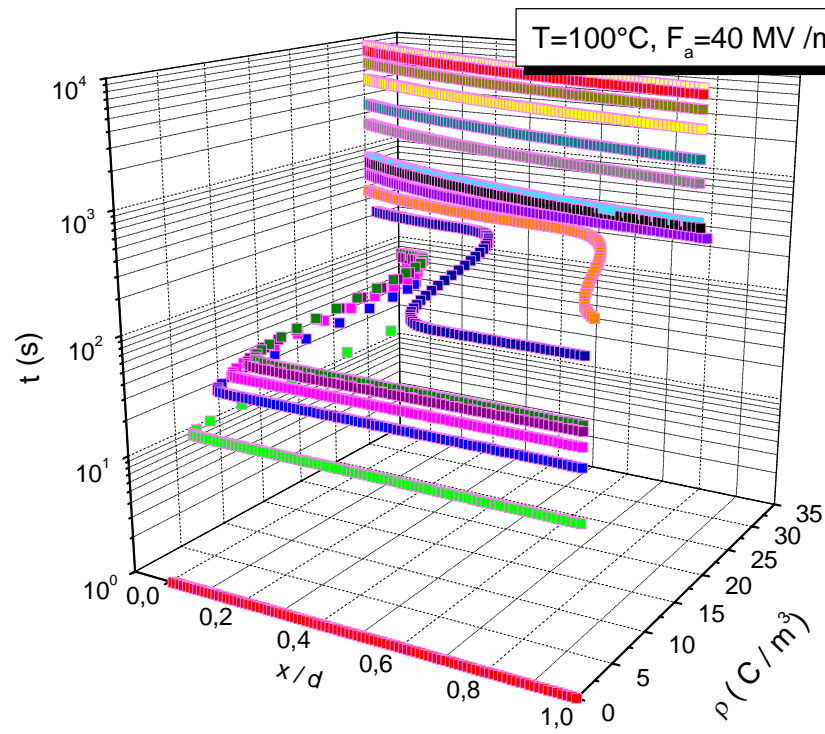


Figure IV-32: Répartition de la charge d'espace au cours du temps à $T=100$ et $F_a = 40\text{MV/m}$

La figure IV-33, donne le profil du champ électrique au cours de la charge du matériau à $T=100^\circ\text{C}$ et pour $F_a = 40\text{MV/m}$. On remarque que le champ électrique dans le matériau n'est plus uniforme, il diminue au niveau de l'électrode injectrice. Compte tenu du fait, que la tension a été maintenue constante, on peut s'attendre à une augmentation du champ au niveau de l'électrode opposé.

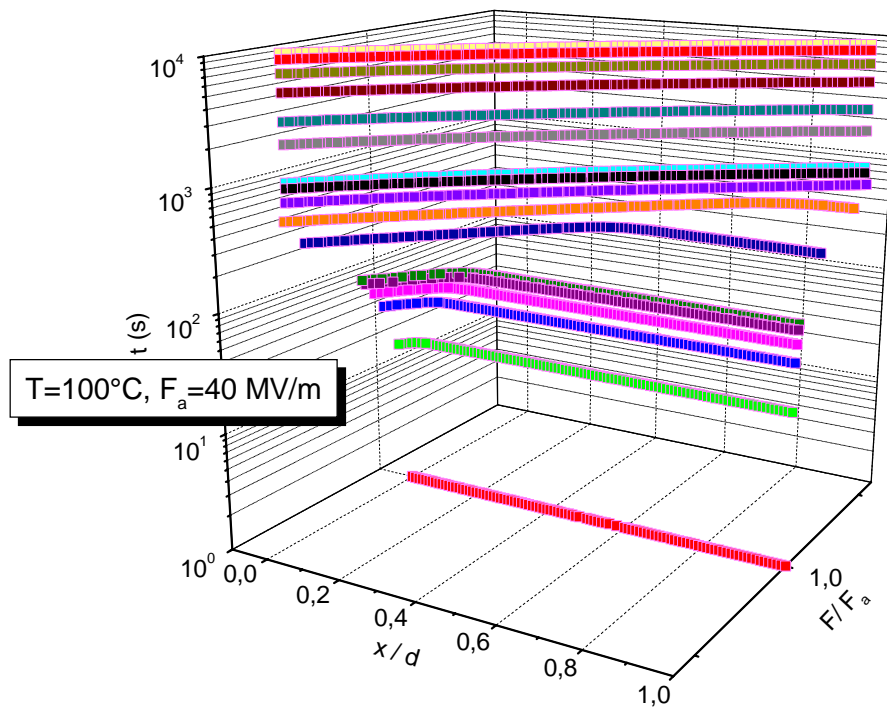


Figure IV-33 : Profil du champ électrique au cours de la charge à $T=100^{\circ}\text{C}$ et $F_a = 40 \text{ MV/m}$

3. 4. Effet du courant de polarisation sur le courant de conduction :

Dans le but de valider l'approximation adoptée dans le calcul, en négligeant l'effet des dipôles sur le courant de conduction, nous proposons de comparer graphiquement les courants de conduction avec et sans polarisation. la formule utilisée pour le calcul de la polarisation est celle de Debye donnée par l'équation IV-3.

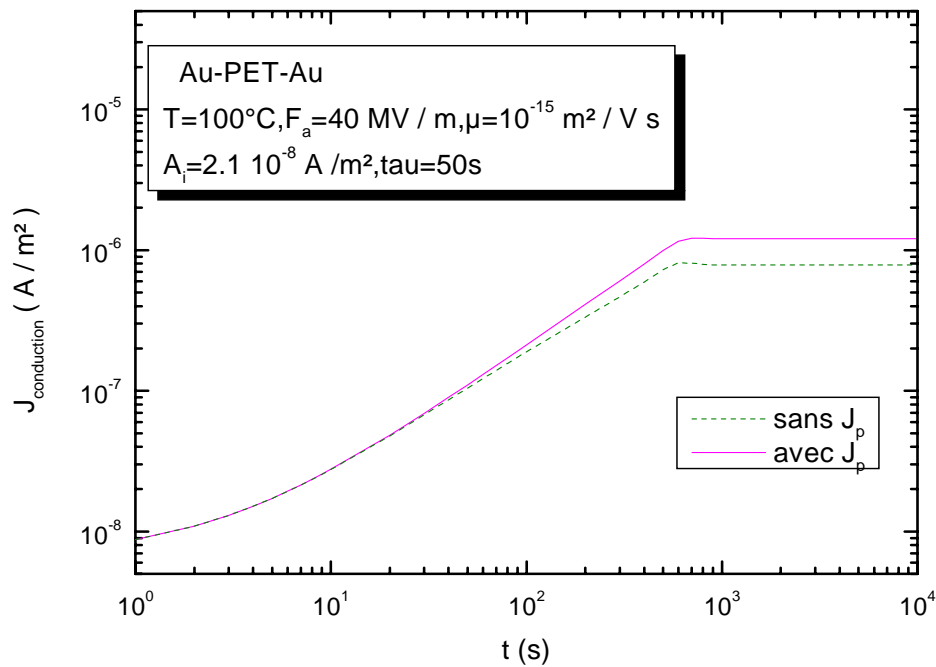


Figure IV-34 : Effet du courant de polarisation sur la densité de courant de conduction.

Nous constatons d'après la figure IV-34, que l'influence du courant de polarisation sur le courant de conduction n'est pas significative.

4. CONCLUSION

La partie modélisation nous a permis d'en déduire les résultats suivants :

- L'apparition de la remontée du courant est le résultat de l'existence d'un courant électronique croissant et d'un courant dipolaire décroissant.
- L'influence des dipôles sur le mouvement des porteurs de charge injectés, par conséquent sur le courant de conduction J_c et le courant total J_T , est significative pour les faibles temps de relaxation τ .
- Les profils des caractéristiques $J(t)$ dépendent de la valeur du temps de relaxation ainsi que de la mobilité des porteurs de charge injectés.

- Pour une durée d'observation donnée, plusieurs paramètres peuvent être déterminés à partir de la courbe $J(t)$. En effet, le courant initial permet d'extraire la valeur du temps de relaxation τ . Le courant permanent ainsi que le temps du pic nous permet de déduire la valeur de la mobilité μ

A partir d'une étude comparative entre les résultats expérimentaux et ceux du calcul, nous avons pu conclure que le courant dipolaire dans un polymère ne suit jamais une loi en exponentielle mais il varie en At^{-n} .

Un modèle de calcul amélioré, dans lequel nous avons supposé un courant de la forme At^{-n} , nous a permis de reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

CONCLUSION GENERALE

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

Cette première partie nous a amené aux conclusions suivantes : l'énergie d'activation augmente lorsqu'on passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Dans l'état vitreux, le recouvrement entre les densités de courant d'absorption et de résorption et la linéarité du courant isochrone avec le champ, suggèrent un mécanisme d'origine dipolaire. Dans l'état caoutchoutique, la remontée du courant observée à 100°C et la non superposabilité des courants d'absorption et de résorption, élimine de façon indéniable la prédominance des mécanismes dipolaires, et implique la présence d'un mécanisme supplémentaire, lié à l'injection de porteurs de charge à l'interface électrode/isolant.

La simulation du courant transitoire de charge à partir de ces considérations a abouti aux résultats suivants :

- Le modèle proposé permet de reproduire le pic observé expérimentalement.
- Le même modèle permet de reproduire le comportement des caractéristiques $J(t)$ aussi bien dans l'état vitreux (comportement normal) que dans l'état caoutchoutique (comportement anormal).
- La comparaison entre les courants expérimentaux et calculés, sur le plan quantitatif, n'est pas très satisfaisante.

Nous avons ensuite amélioré le modèle et modifié le courant de polarisation, compte tenu de la non satisfaction du modèle de Debye, et de la forme initiale du

courant expérimental en t^n . La comparaison entre le nouveau modèle et l'expérience donne des résultats très satisfaisants.

Cette simulation a permis de voir l'effet de la mobilité, du temps de relaxation ainsi que du coefficient d'injection. Ce calcul nous a permis d'explorer le profil du champ électrique interne dans le volume du matériau et son évolution pendant la charge de l'échantillon, ainsi que la répartition de la charge d'espace dans toute l'épaisseur de l'isolant et sa progression au cours du temps.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : J. J. O'DWYER
The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics.
Clarendon. Oxford (1973)
- [2] : N. F. MOTT in ref [1] p.67,
Adv. Phys. 16, 49 (1967)
- [3] : N. Amroun
Thèse de magister, USTHB(1985)
Contribution à l'étude de la conduction électrique dans le polyéthylène basse
densité. Effet de la pression hydrostatique
- [4] : Y. SEGUI,
Thèse de Doctorat d'état. Université Paul Sabatier, Toulouse (1974)
Contribution à l'étude des mécanismes de conduction dans les films minces
de polymère. Application à la passivation des composants à semi-conducteur
- [5] : R. H. GOOD et W. MULLER in ref [3] p.5,
"Field Emission". Handbuch der physik, vol. 21, (1956)
- [6] : R. H. FOWLER et L. NORDHEIM in ref [3] p.5,
Proc. R. Soc., A119, 173 (1928)
- [7] : D. R. LAMB in ref [4] p.28,
Electrical conduction mechanisms in thin insulating films Methuen's
monographs on physical subjects, B. L. Worshnoed. London (1967)
- [8] : S. M. SZE in ref [4] p.28,
Physics of semiconductor devices p. 364, J. WILEY, N. Y (1969)
- [9] : A. K. JONSCHEER in ref [4] p.63,
Thin solid films. 1, 213 (1967)
- [10] : J. FRENKEL in ref [3] p.10,
Phys. Rev., 54, 647 (1938)
- [11] : R. M. HILL in ref [3] p.10,
Phil. Mag.,19, 835 (1969)
- [12] : H. ADACHI, Y. SHIBATA et S. ONO in ref [3] p.10,
J. Phys. D : Appl. Phys., 4, 988-94 (1971)

- [13] : V. ADAMEC et H. J. CLADERWOOD in ref [3] p.10,
J. PHYS. D, 8, 555 (1975)
- [14] : R. COELHO, B. ALADENIZE,
Les diélectriques. Propriétés diélectriques des matériaux isolants. Edition
Hermès. Paris (1993)
- [15] : T. J. LEWIS in ref [14] P.23,
«Charge transport in polymers », Annual Report of CEIDP, (1976)
- [16] : N. F. MOTT,
Phil. Mag., 19, 835 (1969)
Conduction in non-crystalline materials. III. Localized states in pseudogap
and near extremities of conduction and valence bands.
- [17] : Z. AMALOU,
Thèse de magister, USTHB (1998),
Comportement électrique du polyéthylène téréphtalate.
- [18] : A. ROSE,
Rev., vol. 97. N°. B, pp. 1538- 1544 (1955),
Space-charge-limited currents in solids.
- [19] : A. TOUREILLE,
Thèse de doctorat d'état, Académie de Montpellier (1974),
Les phénomènes de conduction à champ électrique élevé dans les hauts
Polymères.
- [20] : T. MYAMOTO et R. SHIBAYAMA in ref [3] p.19,
J. Appl. Phys., vol. 44, n°12 (1973)
- [21] : BUI AI et al in ref [14] p.26,
J. Appl. Phys.,52, 525 (1981)
- [22] : H. J. WINTLE,
J. Appl. Phys. 44, 2541 (1973),
Absorption currents and steady currents in polymer dielectrics.

- [23] : D. K. DAS GUPTA et K. JOYNER,
J. Appl. D9, 829 (1976),
On the nature of absorption currents in polyethylene terephthalate (PET).
- [24] : P. DEBYE in ref [3] p.22,
Polar molecules N. Y (1929)
- [25] : L. ONSAGER in ref [3] p.22,
J. Amer. Chem. SOC, 58 (1936)
- [26] : K. S. COLE et R. H. COLE in ref [3] p.22,
J. Chem. Phys., 9, p. 341 (1941)
- [27] : P. E. MOSSOTI in ref [3] p.22,
Bibl. Univ. Modena 6, 193 (1847)
- [28] : VON SCHWEIDLER in ref [3] p.23,
Annals der physiks, 24, p. 711 (1907)
- [29] : C. J. F. BOTTCHER et P. BORDEWIJK,
Theory of electric polarization. Vol II, (1978)
- [30] : R. M. FUOSS et J. G. KIRKWOOD in ref [4] p.82,
J. Amer. Chem. Soc. B3, 885 (1941)
- [31] : R. LOUSSIER,
Thèse de doctorat d'état, Toulouse (1974),
Contribution à l'étude de l'évolution en fonction de la pression, des caractéristiques électriques des polymères sous champ continu. Cas du polyamide 6.
- [32] : G. WILIAMS, N. G. MAC CRUM et B.E.READ in ref [17] p.17,
Anelastic and dielectric effects in polymeric solids, John Wiley and Sons éditeur (1967)
- [33] : N. AMROUN. SAIDI,
Thèse de doctorat d'état, USTHB (2001),
Contribution à l'étude de la conduction électrique dans le polyéthylène téréphthalate, le polyéthylène basse densité et le polyimide, en fonction du champ électrique, de la température et de la pression.

- [34] : G. WILLIAMS in ref [17] p.18,
Transaction of the faraday society, 58, p. 1041 (1962)
- [35] : A. MANY et B. RAKAVY,
Phys. Rev.,vol. 129, p. 1980 (1962),
Theory of transient space charge limited current in solids in the presence of trapping.
- [36] : P. PELISSOU,
Thèse de philosophaie doctor, université de Montréal (1986),
Propriétés diélectriques du polyéthylène à température élevée
- [37] : R. MAC DONALD in ref [4] p.50,
J. Chem. Phys. S4. 2026 (1971)
- [38] : R. GOFFAUX in ref [4] p.52,
Mémoires el. Sciences sc. Royale de Belgique 36 fax. 5 n 1791 (1965)
- [39] : H. J. WINTLE,
Basic physics of insulator, IEEE Trans. On E. I., E125, 27 (1990)
- [40] : P. DUBOIS
Plastiques modernes. Tome 1. Masson et C^{le} éditeurs (1968)
- [41] : P. SEGUIN
Polytéréphtalates, D2626-1,4, 5-1967
- [42] : P. J. ATKINSON, R. J. FLEMING in ref [17] p.64,
J. Phys. D13, 635 (1980)
- [43] : D. K. DAS GUPTA, M. K. BARBAREZ in ref [17] p.64,
Journal of physics. D6, 864 (1973)
- [44] : TCHAA. TCHANGAI in ref [17] p.64,
Thèse de Doctorat, UPS, Toulouse (1988)
- [45] : H. BENALLA in ref [17] p.64,
Thèse de Doctorat, UPS, Toulouse (1984)
- [46] : J. R. HANSCOMB, Y. KAAHWA in ref [17] p.64,
J. Phys. D11, 725 (1978)

- [47] : K. KANEKO et al,
J. Appl. Phys. Vol 29, N° 18, pp. 1506-1510 (1990),
Effect of dipoles on electrical conduction in polymers.
- [48] : K. KANEKO et al,
J. Appl. Phys. Vol 31, pp. 3615-3618 (1992),
Effect of dipoles on electrical conduction in polymers. II. Low field
conduction in polyvinylidene fluoride.
- [49] : T. MIZUTANI, M. IEDA, I. B. JORDAN,
J. Appl. Physics. Vol. 18, No. 1, January, pp.65-70 (1979),
Anomalous transient currents in high-density polyethylene around 50-70°C.
- [50] : R. GOFFAUX in ref [17] p.67,
R. G. E. 74, 2, p. 125 (1965)
- [51] : M. E. BAIRD
Electrical properties of polymeric materials, published by the plastics
institute, London 1973
- [52]: A. THIELEN et al,
J. APPL. Phys. 76 (8), 15 (1994),
Characterization of polyester films used in capacitors. I. Transient and steady
state conductivity.
- [53] : NEAGU et al,
J. Appl. Phys. Vol 87, N° 6 (1999),
Dielectric relaxation spectroscopy of PET.
- [54] : D. K. DAS GUPTA et al,
J. Appl. Phys. Vol 83, N° 10 (1998),
On the nature of thermally stimulated discharge current in polyethylene
terephthalate.
- [55] : R. G. MULTAUPT,
Annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena
(1981),
Isothermal and thermally stimulated discharge of polyethylene terephthalate.

- [56] : A. THIELEN et al,
8th international symposium on electrets ISE 8 (1994),
Space charge due to contact effects in Al/polyethylene terephthalate/Al
system : Modeling and study by the thermally stimulated current method.
- [57] : D. M. TAYLOR, T. J. LEWIS,
J. Phys., D4, 1346 (1971),
Electrical conduction in polyethylene terephthalate and polyethylene films.
- [58] : S. MATSUMOTO, K. KAMASIKO, K. SHINOHARA
J. Appl. Phys. Vol.,15. No1. January (1976),
Electrical conduction of polyethylene terephthalate.
- [59] : D. BENZERROUK,
Thèse de magister, USTHB (1996),
Contribution à l'étude des mécanismes de conduction électrique dans le
kapton. Effet du champ électrique et de la température.
- [60] : M. KOSAKI, K. SUGIYAMA, M. IEDA in ref [17] p.56,
J. Appl. Phys., Vol 42, N° 9, pp. 1195-1198 (1982)
- [61] : J. R. HANSCOMB, Y. KAAHWA in ref [17] p.59,
Journal of physics D., Vol 12, pp. 587-599 (1979)
- [62] : L. E. AMBROSKI in ref [57] p.1346,
J. Polym. Sci., 62, 331-45 (1962)
- [63] : E. SACHER in ref [57] p.1347,
J. Macromol. Sci. Phys., B 4, 441-8 (1970)
- [64] : J. P. NOUGIER,
Méthodes de calcul numérique, 3^e édition (1991)
- [65] : N. ZEBOUCHI,
Thèse de doctorat d'état, USTHB (1999),
Etudes expérimentales et théoriques du claquage diélectrique et de la
dynamique des charges d'espace dans les isolants pour câbles.

[66] : R. GOFFAUX,

Introduction physique aux mécanismes de conduction dans les matériaux isolants solides, mobilité électronique (1971)

[67] : A. LE MEHAUTE,

Les géométries fractales, Edition Hermès (1991)

[68] : B. ALADENIZE, F. HELIODORE, A. LE MEHAUTE et R. COELHO,

IEEE. Intr. Symp. On elect. Insul. Juin (1990)