



**HAL**  
open science

## Méthode pour explorer conjointement la position et l'énergie des charges piégées dans des films polymères

Duvan Mendoza-Lopez, Laurent Berquez, Laurent Boudou, Gilbert Teyssedre

### ► To cite this version:

Duvan Mendoza-Lopez, Laurent Berquez, Laurent Boudou, Gilbert Teyssedre. Méthode pour explorer conjointement la position et l'énergie des charges piégées dans des films polymères. 12ème conférence de la Société Française d'Electrostatique, Jul 2023, Cherbourg, France. hal-04310847v2

**HAL Id: hal-04310847**

**<https://hal.science/hal-04310847v2>**

Submitted on 27 Nov 2023

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

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

# Méthode pour explorer conjointement la position et l'énergie des charges piégées dans des films polymères

D. Mendoza-Lopez<sup>1</sup>, L. Berquez<sup>1</sup>, L. Boudou<sup>1</sup>, G. Teysse<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

**Abstract**— Un grand nombre de méthodes expérimentales sont disponibles soit pour étudier la charge d'espace, soit pour déterminer la profondeur énergétique des pièges dans les isolants. Cependant, lorsqu'il s'agit d'étudier les deux phénomènes simultanément, peu de techniques offrent cette possibilité. Ce travail propose un système qui combine des mesures de densité de charge par la méthode LIMM (*Laser Intensity Modulated Method*) avec des acquisitions de courant sous excitation optique par la technique PSD (*Photo-Stimulated Discharge*). L'objectif de ce dispositif est d'étudier la relation entre la charge d'espace (localisation spatiale, densité et évolution dans le temps) et les énergies associées au photocourant (profondeur et distribution énergétique des pièges) afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes de piégeage et de dépiégeage de charges dans les isolants polymères. Ainsi, les résultats sur un film de poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) de 12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur indiquent la formation d'homocharges près des électrodes dont la densité et la profondeur diminuent après des irradiations lumineuses. Les courants PSD permettent d'identifier des bandes d'énergie qui coïncident avec les régions d'absorption du matériau et des transitions électroniques spécifiques. En somme, les variations dans les profils de charge d'espace sont potentiellement liées aux phénomènes induits par la lumière.

**Keywords** — Charge d'espace, matériaux diélectriques, mesures de courant, profondeur énergétique de pièges.

## I. INTRODUCTION

Les matériaux polymères sont d'une grande importance dans les dispositifs de stockage et de conversion de l'énergie grâce à leur capacité à accumuler de l'énergie électrostatique et à leurs bonnes propriétés isolantes. Ils sont largement utilisés dans de nombreuses applications du génie électrique telles que les condensateurs à film [1], les couches diélectriques des câbles [2] ou les composants électroniques [3]. La recherche constante de meilleures performances et de longues durées de vie rend nécessaire la caractérisation de leur comportement électrique, comportement en partie lié aux charges injectées, transportées et piégées.

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique, des porteurs sont injectés depuis les électrodes ou générés par excitation des espèces ioniques ou des dopants [4]. Ces charges peuvent se déplacer dans le matériau en fonction de leur nature (électronique ou ionique) et en réponse à des mécanismes de transport aux interfaces et dans le volume. Cependant, leur mouvement est limité, entre autres, à cause de la charge d'espace, un phénomène de piégeage de charges dans des défauts structurels ou chimiques [5]. L'accumulation de charges modifie le champ électrique interne et peut générer des forces électromécaniques favorisant la rupture du matériau [6]. L'étude des phénomènes de piégeage et dépiégeage est donc nécessaire pour comprendre les mécanismes de vieillissement et de rupture et ainsi améliorer la fiabilité des systèmes intégrant des tels matériaux.

De nombreuses méthodes non destructives ont été développées pour mesurer la densité de charges et sa localisation spatiale [7]. Cependant, ces études ne fournissent pas d'informations sur l'état énergétique des pièges et peu de recherches ont exploré dans le même montage expérimental la relation entre l'accumulation de charge et sa nature énergétique. Par exemple, des études sur le polypropylène bi-orienté ont montré des relations entre la densité de charge et les pics de photocourant correspondant à des énergies de 3,2 eV et 6,2 eV [8].

Cet article présente un système qui combine deux méthodes expérimentales : la méthode LIMM (*Laser Intensity Modulated Method*) et la technique PSD (*Photo-Stimulated Discharge*). L'objectif de cette étude est de suivre l'évolution de la densité de charge, en identifiant les charges injectées, piégées et dépiégées. En outre, le dispositif expérimental permettra d'analyser la corrélation entre les perturbations optiques, les courants générés et la variation des profils de charge d'espace. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement de chaque technique est décrit. Ensuite, le montage et les éléments constitutifs du banc sont exposés. Enfin, les résultats obtenus sur un film de poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) de 12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont présentés, ainsi que leur analyse.

## II. METHODOLOGIE

### A. Principe de la méthode LIMM

La méthode LIMM utilise un laser modulé en intensité pour chauffer l'électrode métallique d'un film isolant et produire une perturbation thermique qui diffuse à travers le matériau (Fig. 1). Les variations de température entraînent des dilatations du matériau et des modifications de la permittivité qui affectent l'orientation des dipôles. Les faibles déplacements des charges par rapport à leur

---

Corresponding author: Duvan Mendoza-Lopez  
e-mail address: mendoza@laplace.univ-tlse.fr

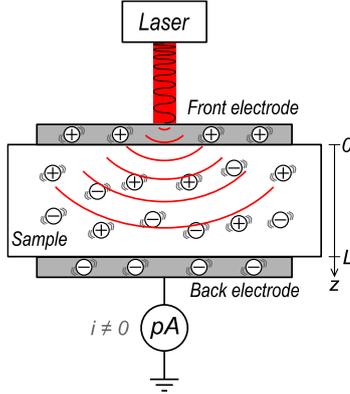


Fig. 1. Principe de la méthode LIMM. Un faisceau laser produit des ondes thermiques dans un isolant métallisé. Les charges intrinsèques sont perturbées et les charges aux électrodes se redistribuent, créant le courant LIMM.

position initiale entraînent un rééquilibrage de la densité de charge d'influence aux électrodes [7]. En réponse, un courant pyroélectrique est mesuré dans le circuit externe, amplifié et traité pour recréer le profil de charge en fonction de la distance par rapport à l'électrode chauffée.

Le courant LIMM  $I(f)$ , qui est indiqué dans l'équation (1), dépend de la température  $T(z, f)$  et d'une fonction de charge  $r(z)$  qui regroupe les contributions de la polarisation  $p(z)$  et de la charge d'espace.

$$I(f) = j2\pi f \frac{S}{L} \int_0^L r(z) T(z, f) dz \quad (1)$$

$$\text{Avec : } r(z) = p(z) - (\alpha_z - \alpha_e)\varepsilon E(z)$$

Où  $S$  est la section transversale du faisceau laser,  $\alpha_z$  et  $\alpha_e$  sont les coefficients de dépendance en température de l'épaisseur  $L$  et de la permittivité  $\varepsilon$  de l'échantillon, respectivement, et  $E(z)$  le champ électrique. Notre étude utilise un modèle thermique unidimensionnel à six couches pour calculer la diffusion de la chaleur à l'intérieur de l'isolant. Une fois le courant LIMM mesuré et la température modélisée, la distribution  $r(z)$  peut être calculée avec la déconvolution de l'équation (1).

### B. Principe de la méthode PSD

La méthode PSD est basée sur la stimulation optique d'un matériau à une énergie particulière pour la mesure d'une réponse liée à cette énergie. On considère un échantillon isolant qui a été préalablement chargé à température constante (dans des conditions qui empêchent les variations de la charge stockée telles que la libération par excitation thermique). Le matériau est irradié avec une lumière monochromatique allant de l'infrarouge au spectre UV, tout en suivant le courant de court-circuit externe en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre du courant photo-stimulé peut révéler la présence de différents phénomènes agissant sur les charges stockées [9] et qui sont représentés sur la Fig. 2. Ces phénomènes peuvent être l'interaction directe des photons avec les charges entraînant leur dépiégeage, la création d'excitons (paire électron-trou) par irradiation photonique, l'injection de charges par photoémission, le

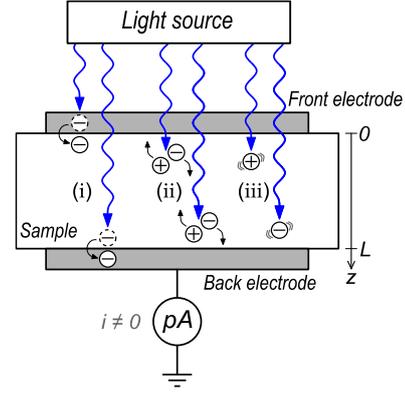


Fig. 2. Principe de la méthode PSD. Le courant photo-stimulé peut être expliqué par des phénomènes de photoémission (i), de génération de porteurs par dissociation (ii), et/ou de photoexcitation directe (iii).

repiégeage des charges libres ou l'émission de lumière par recombinaison des charges.

### C. Banc de mesure couplé LIMM-PSD

L'originalité de ce travail repose sur l'utilisation d'un commutateur permettant de coupler les méthodes LIMM et PSD pour des tests consécutifs. Cette configuration permet une bascule contrôlée entre chaque circuit de mesure sans avoir à manipuler l'échantillon, la cellule de test ou les connexions de câblage, ce qui élimine les effets perturbateurs liés aux manipulations et permet de minimiser le temps nécessaire pour changer de méthode. Le commutateur est un dispositif magnétiquement actionné, qui relie le circuit de mesure LIMM ou PSD (en fonction de la position d'un aimant) à la sortie de la cellule de test. Une isolation galvanique complète est garantie entre les circuits de mesure et de contrôle.

Le dispositif utilisé dans cette étude est présenté dans la Fig. 3. Le film isolant métallisé est préchargé en appliquant un champ électrique continu au travers d'une source haute tension (HT). Un filtre RC est utilisé pour limiter le courant de fuite et conditionner le signal d'entrée. Du côté LIMM, une diode laser de 100 mW, 660 nm, modulée dans la plage de fréquence de 10 Hz à 10 kHz est utilisée. Le signal mesuré est acheminé depuis l'électrode inférieure vers la protection électrique par le commutateur. Le courant est préamplifié par un amplificateur à faible bruit, puis filtré et décomposé en parties réelle et imaginaire à l'aide d'un détecteur synchrone.

La méthode PSD utilise une lampe à arc au Xénon de 150 W associée à un monochromateur avec un réseau de diffraction de 1200 traits/mm. Les fentes d'entrée et de sortie sont ajustées à 2 mm pour obtenir une bande passante spectrale de 8 nm sans affecter la puissance de sortie. L'irradiation incidente est perpendiculaire à la face de l'échantillon et la surface irradiée est d'environ 8 cm<sup>2</sup>. Les courants de décharge sont mesurés à l'aide d'un électromètre connecté à l'électrode inférieure. Les données collectées par les deux techniques sont transmises à un ordinateur pour effectuer le traitement du signal et contrôler l'ensemble de l'acquisition.

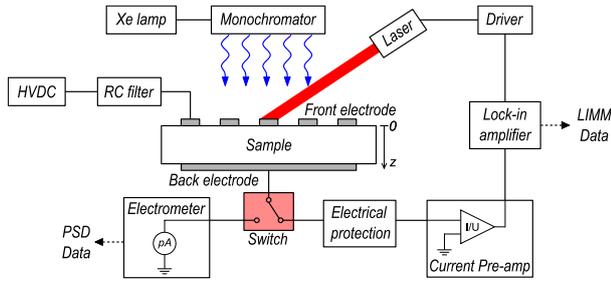


Fig. 3. Schéma du banc de mesure couplé LIMM-PSD.

#### D. Echantillons d'étude

Les échantillons étudiés sont des films transparents de PEN (Dupont Teijin Films Teonex®) de forme circulaire, d'un diamètre de 8 cm et d'une épaisseur de 12  $\mu\text{m}$ . Ils ont des électrodes en or de 50 nm d'épaisseur et de 4 cm de diamètre déposées sur chaque face par pulvérisation cathodique. L'électrode supérieure est dentelée, permettant la pénétration de la lumière incidente en PSD, tandis que l'électrode inférieure est un cercle plein. Ce type d'échantillon est adapté aux deux méthodes car il permet l'excitation des charges par irradiation photonique ou par diffusion thermique.

#### E. Programme de mesure

Des protocoles de mesure séquentiels sont exécutés selon le diagramme présenté dans la Fig. 4. Chaque tâche LIMM dure 10 minutes. Dans les balayages PSD, la longueur d'onde varie de faible énergie (2 eV,  $\lambda = 600 \text{ nm}$ ) à haute énergie (6,5 eV,  $\lambda = 190 \text{ nm}$ ) à une vitesse de 24 nm/min. Les acquisitions PSD mono sont des mesures de photocourant à une longueur d'onde constante en fonction du temps. Le programme de mesure est composé de deux phases : la première (phase de référence  $P0$ ) permet de mesurer les courants LIMM et PSD avant que l'échantillon soit soumis à un champ électrique. La deuxième étape comprend une série de protocoles  $P1...Pn$ , au cours desquels une séquence de mesures est réalisée (comme indiqué sur la Fig. 4) et différents niveaux de tension sont appliqués dans chaque cycle.

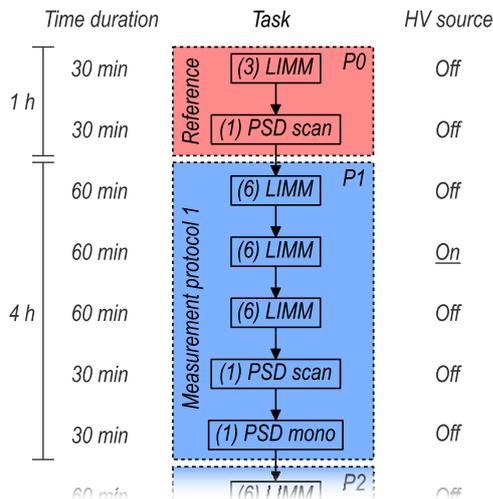


Fig. 4. Programme de mesure.

### III. RESULTATS

#### A. Caractérisation de la charge d'espace

La densité de charge d'un échantillon non irradié sous un protocole de champ électrique spécifique est présentée dans la cartographie de la Fig. 5. On peut observer une accumulation de charges positives près de l'électrode supérieure à des champs électriques supérieurs à 120 kV/mm. La densité des charges et la profondeur de pénétration augmentent avec le champ appliqué. Pour un champ supérieur à 200 kV/mm, des charges positives sont observées dans les premiers 4  $\mu\text{m}$ , tandis que le reste de l'échantillon est dominé par des charges négatives. L'inversion de polarité permet d'abord d'équilibrer la distribution des charges, suivie par l'accumulation de charges négatives à proximité de l'électrode supérieure. Une comparaison des résultats pour les deux polarités montre des cartographies plutôt symétriques. On peut observer une plus grande profondeur spatiale pour les charges négatives piégées ; il est possible que ce soit dû à l'historique de l'échantillon et aux effets du temps.

#### B. Mesures LIMM-PSD

Les distributions de densité de charge dans un échantillon qui a été soumis au programme de mesure LIMM-PSD (Fig. 6) montrent une accumulation de charge positive à côté de l'électrode supérieure pour des champs allant de 40 à 120 kV/mm. À chaque intervalle d'une heure, la charge est d'abord importante, puis sa densité et sa profondeur diminuent. Cette réponse peut être liée à la présence de charges qui génèrent le courant de résorption transitoire qui tend vers zéro. En effet, le seuil de non-linéarité pour le PEN se situe à environ 140 kV/mm [10], au-delà duquel une charge d'espace plus importante pourrait être observée.

Par convention, pour une tension appliquée positive, le champ est positif. Après l'application de champs positifs de 160 et 200 kV/mm, les charges positives commencent à s'accumuler entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  de profondeur. Avant l'irradiation, leur densité diminue progressivement tandis que leur profondeur augmente légèrement avec le temps. Cela pourrait s'expliquer par différents phénomènes, notamment la relaxation dipolaire et, dans une plus large mesure, l'injection de charges à partir de l'électrode supérieure. Après les mesures PSD, la distribution des charges subit un changement significatif, avec une accumulation importante apparaissant dans les premiers 3  $\mu\text{m}$  de profondeur. Ce comportement peut être associé à la

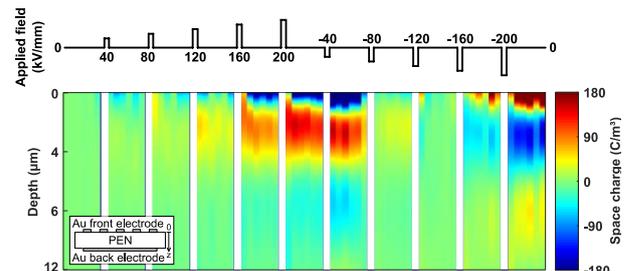


Fig. 5. Cartographie de charge d'espace dans un échantillon non irradié et pour le protocole indiqué.

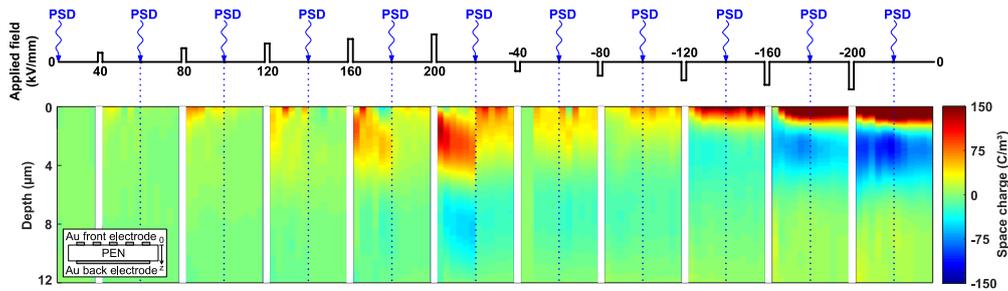


Fig. 6. Cartographie de charge d'espace dans un échantillon irradié (mesures PSD) et pour le protocole indiqué.

photo-excitation de porteurs précédemment injectés ou à la dissociation d'excitons, favorisant les phénomènes de transfert de charge.

Lors de l'application d'un champ de polarité inverse, les premières périodes à faible champ négatif montrent une dynamique de relaxation dipolaire qui semble réduire la charge d'espace positive précédemment injectée. Lorsque des champs de -160 et -200 kV/mm sont atteints, l'injection de charges négatives devient significative. Cette homocharge négative atteint une plus grande profondeur depuis l'électrode supérieure, et elle ne varie pas de manière significative après l'irradiation PSD, ce qui indique des interactions photons-porteurs différentes par rapport aux champs de polarité positive.

La Fig. 7 présente les spectres PSD pour le PEN. Un contenu spectral riche est observé dans la gamme des UV où le matériau absorbe le plus, avec des pics principaux à 360 et 207 nm (3,4 et 6,0 eV) et des pics secondaires à 400 nm, 299 nm et 261 nm (3,1, 4,1 et 4,7 eV). L'apparition et l'évolution de chaque pic dépendent du champ électrique appliqué et de sa polarité, tous étant plus visibles sous une polarité positive. Les transitions électroniques  $\pi$  du chromophore naphtalène peuvent être à l'origine du pic d'énergie le plus élevé. Les pics à 360 et 400 nm correspondent à la bande d'excitation de fluorescence du PEN [10] et peuvent également être attribués à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de l'électron de la molécule de carbonyle [11].

#### IV. CONCLUSION

La formation de charge d'espace et les phénomènes de piégeage/dépiégeage ont été étudiés sur un film mince de PEN au moyen d'un système de mesure couplé LIMM-PSD. L'utilisation de deux méthodes de mesure différentes permet de relier et de comprendre le piégeage des charges

dans les matériaux diélectriques. La densité de charge près de l'électrode est attribuée à l'injection de porteurs de charge. Les phénomènes de courant induits par la lumière sont directement liés aux changements de la charge d'espace, en particulier dans la gamme UV où plusieurs transitions électroniques se produisent.

#### REFERENCES

- [1] O. G. Gnonhou, A. Velazquez-Salazar, É. David, and I. Preda, "Review of Technologies and Materials Used in High-Voltage Film Capacitors," *Polymers*, vol. 13, no. 5, p. 766, Jan. 2021.
- [2] S. K. Angalane and E. Kasinathan, "A review on polymeric insulation for high-voltage application under various stress conditions," *Polym. Compos.*, vol. 43, no. 8, pp. 4803–4834, 2022.
- [3] V. Zardetto, T. Brown, A. Reale, and A. Di Carlo, "Substrates for Flexible Electronics: A Practical Investigation on the Electrical, Film Flexibility, Optical, Temperature, and Solvent Resistance Properties," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, pp. 638–648, May 2011.
- [4] G. Teyssedre and C. Laurent, "Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 12, no. 5, pp. 857–875, Oct. 2005.
- [5] M. Meunier, N. Quirke, and A. Aslanides, "Molecular modeling of electron traps in polymer insulators: Chemical defects and impurities," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 6, pp. 2876–2881, Aug. 2001.
- [6] G. C. Montanari, "Bringing an insulation to failure: the role of space charge," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 2, pp. 339–364, Apr. 2011.
- [7] P. Notingher, S. Holé, L. Berquez, and G. Teyssedre, "An Insight into Space Charge Measurements," *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 26–37, 2017.
- [8] D. Mendoza-Lopez, G. Teyssedre, L. Berquez, and L. Boudou, "Study of Trapping Process in BOPP by Coupled Space Charge and Photo-stimulated Discharge Techniques," in *2022 IEEE 4th International Conference on Dielectrics (ICD)*, 2022, pp. 376–379.
- [9] F. Camacho González, "Charge-Storage mechanisms in polymer electrets," Ph.D. dissertation, U. Potsdam, 2006.
- [10] G. Teyssedre, C. Laurent, L. Boudou, and S. Le Roy, "High Electric Field and Energetic Processes in Poly(ethylene naphthalate)," in *2019 2nd International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE)*, Guangzhou, China, 2019, pp. 85–90.
- [11] A. Laskarakis and S. Logothetidis, "Study of the electronic and vibrational properties of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate) films," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 5, p. 053503, Mar. 2007.

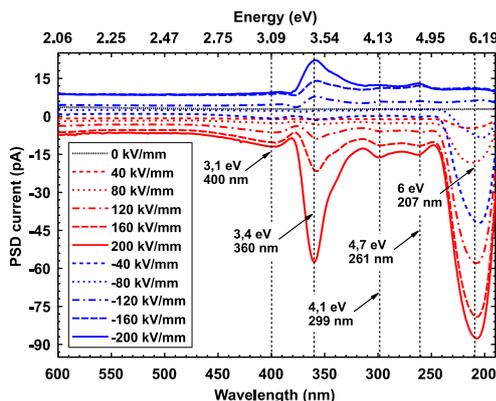


Fig. 7. Spectre PSD sur les intervalles HV-off.