



# Étude du comportement physico-chimique et électrique de polymères spatiaux sous irradiation de haute énergie

Guillaume Demol

## ► To cite this version:

Guillaume Demol. Étude du comportement physico-chimique et électrique de polymères spatiaux sous irradiation de haute énergie. Polymères. Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE), 2019. Français. [⟨NNT: ⟩](#). [⟨tel-02973716⟩](#)

**HAL Id: tel-02973716**

**<https://hal.science/tel-02973716v1>**

Submitted on 21 Oct 2020

**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.



HAL Authorization



# THÈSE

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**  
**Délivré par l'Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace**

---

**Présentée et soutenue par  
Guillaume DEMOL**

Le 19 décembre 2019

**Étude du comportement physico-chimique et électrique de  
polymères spatiaux sous irradiation de haute énergie**

---

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications :  
du système au nanosystème**

Spécialité : **Génie Electrique**

Unité de recherche :  
**ISAE-ONERA OLIMPES Optronique, Laser, Imagerie Physique et  
Environnement Spatial**

Thèse dirigée par  
**Thierry PAULMIER**

Jury  
Mme Isabelle ROYAUD, Rapporteur  
M. Emmanuel BALANZAT, Rapporteur  
M. Gilbert TEYSSEDE, Examinateur  
M. Serge AGNEL, Président  
M. Thierry PAULMIER, Directeur de thèse  
M. Denis PAYAN, Invité



# Remerciements

---

*Après trois belles années au sein du DPHY de l'ONERA Toulouse, j'ai le grand plaisir d'exprimer ma gratitude envers les personnes qui ont contribué à cette magnifique aventure.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mon Directeur de thèse, Thierry Paulmier, Ingénieur de recherche à l'ONERA, pour son encadrement exemplaire, ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et pour ses conseils précis et son attention aux détails.*

*J'adresse un grand merci à mon co-encadrant de thèse, Denis Payan, Ingénieur expert au CNES. Le regard critique, juste et avisé qu'il a porté sur mes travaux de doctorat n'a pu que m'encourager à être encore plus perspicace et engagé dans mes recherches.*

*J'exprime ma profonde gratitude, envers Bernard Dirassen, jeune retraité Ingénieur et Patrick Lamarque, Technicien à l'ONERA, pour leurs aides précieuses au niveau expérimental.*

*Je remercie sincèrement M. Serge Agnel, Professeur au laboratoire IES de Montpellier, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'adresse ma profonde reconnaissance à Mme Isabelle Royaud, Professeur de l'Institut Jean Lamour à Nancy et M. Emmanuel Balanzat, Directeur de recherche émérite au CNRS au laboratoire CIMAP à Caen, pour avoir accepté de juger mon travail et de participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs. J'exprime également mes remerciements envers M. Gilbert Teyssedre, Directeur de recherche au CNRS au laboratoire LAPLACE qui a examiné mon travail de thèse.*

*Après trois merveilleuses années au DPHY de l'ONERA, j'ai eu la chance de côtoyer de belles personnes. Je souhaite avant tout remercier Jean-François Roussel, Directeur du département, ainsi que Virginie Inguimbert et Pierre Sarrailh, chefs de l'unité CSE, qui m'ont accueilli chaleureusement. Un grand merci à Christine, Gisèle et Jean Pierre pour m'avoir bien aidé sur le plan administratif.*

*Je remercie l'ensemble des techniciens, Gaël, Claude, Stéphane, Jean-Pierre, Sarah, Romain et Sabine qui ont participé à mes travaux et à la bonne humeur au sein du département. Mes pensées vont également à l'ensemble des doctorants que j'ai pu côtoyer tout au long de cette thèse. Une mention spéciale est attribuée à mes anciens co-bureaux qui ont su me supporter, Pablo, Julie, Adrien et Juliette. Un immense merci à tous les autres membres du laboratoire avec qui j'ai pu échanger, partager des connaissances mais également des moments festifs...*

*Je voudrais terminer ces quelques mots aux personnes qui me sont éternelles, qui ont veillé sur moi, de près ou de loin, mes Parents, ma Grand-mère ainsi que ma Sœur & ses Boulettes.*

*Merci.*





# Nomenclature

Symboles	Unités	Définitions
A	[m <sup>2</sup> ]	Surface irradiée
A <sub>1</sub>	[nombre de coups]	Constante de la décroissance exponentielle
$\alpha$	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Coefficient de recombinaison
$\alpha_1$	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Coefficient de recombinaison (entre électrons libres et trous piégés)
$\alpha_2$	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Coefficient de recombinaison (entre électrons piégés et trous libres)
$\alpha_R$	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Coefficient de recombinaison radicalaire
$\beta$	[K.s <sup>-1</sup> ]	Rampe de chauffage
C	[F]	Capacité du matériau
c	[m.s <sup>-1</sup> ]	Célérité de la lumière dans le vide
D	[Gy]	Dose radiative
D <sub>i</sub> (E <sub>a</sub> )	[m <sup>-3</sup> .J <sup>-1</sup> ]	Distribution énergétique de pièges
dD/dt	[Gy.s <sup>-1</sup> ]	Débit de dose
(dE/dx)	[J.m <sup>-1</sup> ]	Transfert d'énergie linéique
dt	[s]	Intervalle de temps
$\Delta$	[sans unité]	Paramètre empirique de la distribution énergétique de pièges 0,5 < $\Delta$ < 1
E	[eV]	Energie
E <sub>a</sub>	[eV]	Energie d'activation
E <sub>c</sub>	[eV]	Energie cinétique du photoélectron
E <sub>l</sub>	[eV]	Energie de liaison
E <sub>g</sub>	[eV]	Energie de gap
e	[C]	Charge élémentaire (1,602.10 <sup>-19</sup> C)
$\varepsilon$	[F.m <sup>-1</sup> ]	Permittivité du matériau
$\varepsilon_r$	[sans unité]	Permittivité diélectrique relative du matériau
$\varepsilon_0$	[F.m <sup>-1</sup> ]	Permittivité du vide (8,854.10 <sup>-12</sup> F.m <sup>-1</sup> )
$\eta$	[sans unité]	Rendement d'émission des électrons rétrodiffusés
F	[V.m <sup>-1</sup> ]	Champ électrique appliqué
$\phi$	N particules.[m <sup>-2</sup> ]	Fluence des particules
$\phi_{ech}$	[eV]	Travail de sortie de l'échantillon
$\phi_{spec}$	[eV]	Travail de sortie du spectromètre
$\psi$	[sans unité]	Rendement d'émission électronique total (secondaire + rétrodiffusé)
$\varphi_0$	[sans unité]	Rendement de production de paires d'ions thermalisés par électron absorbé
$\varphi$ (T,E)	[sans unité]	Probabilité qu'un électron échappe à la recombinaison géminée
g ou g <sub>0</sub>	[m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Terme de génération de paires électron-trou
g <sub>R</sub> ou g <sub>tr</sub>	[m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Terme de génération de radicaux créés par irradiation
h	[J.s]	Constante de Planck (6,626.10 <sup>-34</sup> J.s)
I	[A]	Courant incident

$I_{CL}$	[nombre de coups]	Intensité de cathodoluminescence
$J$	$[A.m^{-2}]$	Densité de courant
$J_{total}$	$[A.m^{-2}]$	Bilan des densités de courant de charge à la surface du satellite
$j_0$	$[A.m^{-2}]$	Densité de courant des électrons incidents
$k$	$[\Omega^{-1}.m^{-1}.Gy^{-1}.s]$	Coefficient empirique de conductivité induite sous irradiation
$k_B$	$[J.K^{-1}]$	Constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} J.K^{-1}$ )
$k_c$	$[m^3.s^{-1}]$	Constante de piégeage de l'espèce minoritaire
$k_r$	$[m^3.s^{-1}]$	Coefficient de recombinaison
$k_t$	$[m^3.s^{-1}]$	Coefficient de piégeage des électrons par les radicaux
$K_p$	[Sans unité]	Indice Planétaire ( $0 < K_p < 9$ )
$l$	[m]	Distance entre le détecteur vibrant et la surface du matériau
$L$	[m]	Epaisseur du matériau
$\lambda$	[nm]	Longueur d'onde
$M_0$	$[m^{-3}]$	Concentration totale de pièges avec une distribution exponentielle en énergie
$M_c$	$[g.mol^{-1}]$	Masse molaire
$\mu$	$[m^2.V^{-1}.s^{-1}]$	Mobilité effective des charges
$\mu_n$	$[m^2.V^{-1}.s^{-1}]$	Mobilité des électrons
$\mu_p$	$[m^2.V^{-1}.s^{-1}]$	Mobilité des trous
$n$	$[m^{-3}]$	Densité d'électrons libres
$n_t$	$[m^{-3}]$	Densité d'électrons piégés
$n_{tot}$	$[m^{-3}]$	Densité total d'électrons libres et piégés
$N$	$[m^{-3}]$	Concentration totale de porteurs minoritaires
$N_0$	$[m^{-3}]$	Concentration des porteurs dans la bande de conduction
$N_t$	$[m^{-3}]$	Densité de pièges
$N_{tr}$	$[m^{-3}]$	Concentration d'électrons piégés par les radicaux
$\nu$	$[s^{-1}]$	Facteur de fréquence
$\nu_{th}$	$[m.s^{-1}]$	Vitesse thermique des électrons dans la bande de conduction
$p$	$[m^{-3}]$	Densité de trous libres
$p_t$	$[m^{-3}]$	Densité de trous piégés
$\rho$	$[m^{-3}]$	Densité de charges libres
$\rho(E,T)$	$[m^{-3}.J^{-1}]$	Densité de la distribution énergétique des électrons piégés
$\rho_v$	$[kg.m^{-3}]$	Masse volumique
$Q_{CTS}$	[C]	Quantité de charges libérées
$Q_t$	[C]	Quantité de charges présentes dans l'échantillon
$R$	$[\Omega]$	Résistance du matériau
$[R]$	$[m^{-3}]$	Densité de radicaux
$r_c$	[m]	Rayon d'Onsager
$r_0$	[m]	Rayon de thermalisation
$S$	$[m^2]$	Surface spécifique
$S_t$	$[m^2]$	Section efficace de piégeage

$\sigma$	$[\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$	Conductivité électrique
$\sigma_t$	[J]	Ecart-type de la largeur de la distribution Gaussienne
T	[K]	Température
$T_0$	[K]	Température initiale
$T_1$	[K]	Paramètre de distribution énergétique de pièges
$T_g$	[K]	Température de transition vitreuse
$T_m$	[K]	Température maximale
$T_p$	[K]	Température du palier
$T_t$	[K]	Température caractéristique de la décroissance de la distribution exponentielle
$\tau$	[s]	Temps caractéristique de décroissance
$\tau_n$	[s]	Temps de piégeage des électrons
$\tau_p$	[s]	Temps de piégeage des trous
$\tau_{nt}$	[s]	Temps de dépiégeage des électrons
$\tau_{pt}$	[s]	Temps de dépiégeage des trous
t	[s]	Temps
V	[V]	Potentiel
$V_{\text{diff}}$	[V]	Différence de potentiel entre la structure métallique et un diélectrique
$V_s$	[V]	Potentiel de surface



# Glossaire des abréviations et des acronymes

---

Abréviations	Définitions
<b>BC</b>	Bande de Conduction
<b>BV</b>	Bande de Valence
<b>CL</b>	CathodoLuminescence
<b>COMPEX</b>	COntamination Model Parameter EXtractor
<b>CTS</b>	Courant ThermoStimulé
<b>DEESSE</b>	Dispositif d'Emission Electronique Secondaire Sous Electrons
<b>DFT</b>	Density functional theory
<b>DRIC</b>	Delayed Radiation Induced Conductivity
<b>ESADDC</b>	ESA Dielectric Deep Charging
<b>ESD</b>	ElectroStatic Discharge
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<b>GEO</b>	Geosynchrononous Equatorial Orbit
<b>HEO</b>	High-Earth Orbit
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>LEO</b>	Low-Earth Orbit
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>MARCEL</b>	Moyen d'Analyse par iRradiation et Cathodo-Electro-Luminescence
<b>MEO</b>	Medium Earth Orbit
<b>NASCAP</b>	NASa Charging Analyzer Program
<b>PEA</b>	Pulsed ElectroAcoustic
<b>RFV</b>	Rose-Fowler-Vaisberg
<b>RIC</b>	Radiation Induced Conductivity
<b>RPE</b>	Résonance paramagnétique électronique
<b>RPTS</b>	Relaxation de Potentiel ThermoStimulé
<b>SCATHA</b>	Spacecraft Charging AT High Altitudes
<b>SIRENE</b>	Simulation de l'IRradiation en Electrons éNErgétiques
<b>SPIS</b>	Spacecraft Plasma Interaction System
<b>TGA</b>	ThermoGravimetric Analysis
<b>THEMIS</b>	Transport of Holes and Electrons Model under Irradiation in Space
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>XPS</b>	Spectroscopie Photoélectronique par rayons X
<b>LDPE</b>	Polyéthylène basse densité
<b>XLPE</b>	Polyéthylène réticulé
<b>FEP</b>	Copolymère Éthylène propylène fluoré
<b>PTFE</b>	Polytétrafluoroéthylène
<b>ETFE</b>	Éthylène tétrafluoroéthylène
<b>PEEK</b>	Polyétheréthercétone
<b>PEKK</b>	Polyéthercétonecétone
<b>PEK</b>	Polyéthercétone

<b>PEI</b>	Polyétherimide
<b>PI</b>	Polyimide
<b>PMPSi</b>	Poly(méthyle(phényle)silylène)

# Table des matières

---

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Interaction Satellite – Environnement Spatial – Modèles de conduction électrons / matériaux	7
I.1    Un environnement spatial hostile .....	8
I.2    Phénomènes de charge / décharge sur satellite.....	13
I.2.1    Processus de charge sur satellite.....	13
I.2.2    Phénomènes de décharge sur satellite .....	15
I.2.3    Stratégies de prédiction et prévention .....	19
I.3    Comportement des matériaux polymères en environnement spatial .....	20
I.4    De la structure électronique aux modèles de RIC – Description du comportement des polymères .....	27
I.5    Vieillessement des polymères sous irradiation .....	40
I.6    Besoins techniques et scientifiques .....	49
I.7    Les moyens expérimentaux actuels .....	50
I.7.1    Mesure de potentiel de surface sans contact.....	51
I.7.2    Mesure de relaxation de potentiel thermostimulé sans contact .....	52
I.7.3    Méthode de mesures PEA sans contact .....	54
I.8    Démarche technique et scientifique.....	56
Chapitre II : Matériaux & Techniques de caractérisation.....	59
II.1    Présentation des matériaux de l'étude .....	61
II.1.1    Polyoléfines : « Polyéthylène » .....	62
II.1.2    Polymères fluorés (PTFE, FEP, ETFE).....	63
II.1.3    Polymères aromatiques de type polyaryléthercétone et polyimide (PEEK, PEK, PEKK, Kapton® HN, PEI) .....	64
II.2    Techniques de caractérisation développées .....	68
II.2.1    Dispositif de courant thermostimulé « CTS » .....	68
II.2.2    Dispositif de caractérisation de luminescence – Cathodoluminescence.....	91
II.3    Technique expérimentale existante : Spectrométrie photoélectronique X .....	108



II.3.1	Démarche scientifique .....	109
II.3.2	Principe.....	109
II.3.3	Moyen expérimental – Dispositif expérimental .....	112
II.3.4	Protocole expérimental.....	113
II.3.5	Traitement des données .....	115
II.4	Conclusion.....	117
Chapitre III : Caractérisation expérimentale du transport de charges par des mesures de courant .....		119
III.1	Mesure de potentiel en isotherme.....	120
III.2	Mesure de courant en isotherme.....	122
III.3	Mesure de courant thermostimulé .....	130
III.3.1	Validation du banc d'essai sur du polyéthylène basse densité « LDPE » .....	130
III.3.2	Caractérisation par CTS des niveaux énergétiques de piège au sein de polymères à usage spatial. ....	137
III.4	Optimisation du modèle RC – Simulation CTS .....	149
III.5	Influence du vieillissement par CTS sur le Téflon® FEP .....	155
III.6	Conclusion.....	159
Chapitre IV : Cathodoluminescence des polymères à usage spatial .....		163
IV.1	Validation du banc d'essai .....	163
IV.2	Résultats et discussion.....	167
IV.2.1	Fluoropolymères.....	167
IV.2.2	Poly-aromatiques (PEEK, PEKK, PEK) .....	181
IV.3	Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons par rayons X .....	193
IV.3.1	Conditions expérimentales .....	193
IV.3.2	Résultats et discussion.....	194
IV.3.3	Conclusion.....	201
IV.4	Modèle physique développé : prise en compte de l'effet des radicaux .....	202
IV.5	Conclusion.....	208
Conclusion générale .....		211
Références .....		217

Annexe.....	229
-------------	-----



# Introduction Générale

---

DANS l'industrie spatiale, les matériaux polymères sont largement utilisés en raison de leur stabilité thermique, leurs propriétés mécaniques et électriques élevées et leur poids spécifique relativement faible. Ils sont aussi bien présents en surface externe qu'à l'intérieur du satellite en tant que support mécanique, colles, gaines électriques, et revêtements thermiques du satellite. Toutefois, ces matériaux isolants sont exposés à des radiations de haute énergie telles que les électrons et protons issus de l'environnement spatial. L'interaction de ces particules chargeantes et ionisantes, et plus particulièrement les électrons, avec les matériaux, peuvent engendrer des phénomènes critiques de charge sur satellite. L'accumulation de charges négatives à la surface des isolants peut conduire dans certains cas, à des différences de potentiel électrique de plusieurs kilovolts et initier le déclenchement de décharges électrostatiques et d'arcs électriques [1] entre deux matériaux ou éléments constituant le satellite. Ces phénomènes peuvent alors entraîner des perturbations électromagnétiques, des fausses commandes, des pertes de puissance, voir, la dégradation de matériaux ou sous-systèmes embarqués et une évolution irréversible des propriétés mécaniques, thermiques et électriques associées. La protection des systèmes spatiaux implique donc de qualifier et de prédire le comportement électrique des polymères à usage spatial, afin d'identifier les éléments ou matériaux les plus vulnérables et les environnements (flux, énergie, température...) les plus propices aux risques de charge.

Des études ont vu le jour depuis une dizaine d'années, pour comprendre l'accumulation de la charge et les mécanismes qui gouvernent le transport de charge, en surface et en volume dans différents matériaux spatiaux. Ces dernières ont permis de souligner le comportement particulier des polymères sous environnement radiatif chargeant et ionisant. A titre d'exemple, le Kapton® HN tend à devenir de plus en plus conducteur avec la dose reçue (quantité d'énergie déposée par unité de masse) alors que le copolymère Teflon® FEP présente un comportement en charge non monotone [2], [3]. Ces comportements en charge très complexes s'expliquent par les interactions entre les électrons de haute énergie et le matériau qui génèrent ce que l'on appelle, une conductivité induite sous irradiation (Radiation-Induced Conductivity « RIC ») qui évolue avec le débit de dose et la dose injectée dans le matériau [4], [5].

Plusieurs modèles théoriques existent à l'heure actuelle pour décrire cette conductivité induite sous irradiation [6]–[9]. En se basant sur ces travaux, des modèles physiques ont été développés à

l'ONERA pour prédire le comportement en charge des polymères en environnement spatial. Ces modèles s'appuient sur la théorie des bandes appliquée aux matériaux isolants imparfaits pour évaluer les effets de charge et d'ionisation. La RIC est supposée être gouvernée par la génération de paires électron-trou (créée par ionisation) et par la structure électronique du matériau irradié. D'autres processus physiques qui vont réguler la conductivité sont également pris en compte, tels que : le piégeage, le dépiégeage, la recombinaison, le champ électrique et la mobilité des charges. Les polymères sont loin d'être des matériaux parfaits et présentent des défauts de structure (conformation de la chaîne macromoléculaire, insaturation) ou impuretés chimiques, pouvant provenir des processus de fabrication. Ces défauts, qu'ils soient d'origine physique ou chimique, vont générer des niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite capable de piéger les charges ou jouer le rôle de centre de recombinaison [10] et donc influencer la conductivité électrique des matériaux.

De plus, l'irradiation de haute énergie sous forte dose radiative peut conduire à l'altération de la structure physico-chimique du matériau (scission de chaîne, terminaison, réticulation, insaturation). Cette altération peut modifier grandement les propriétés électriques des polymères par la création de radicaux pouvant jouer le rôle de pièges profonds [11] ou bien par une réduction de la mobilité moléculaire (dans le cas de réticulation par exemple). En effet, il est référencé que la conductivité induite sous irradiation dans les polymères est fortement gouvernée par la mobilité moléculaire et que le transfert des charges s'effectue principalement par saut (hopping en anglais) [12]. Des études précédentes [13], [14] ont également permis de montrer que les effets de vieillissement sous irradiation électronique peuvent être différents d'un matériau à un autre (réduction de la RIC et de la conductivité apparente sur Teflon® FEP, PEEK, PEI et silicones et augmentation sur Kapton® HN). Ces variations de conductivité électrique ont été associées à un changement drastique de la structure chimique des matériaux, de la structure de bande ainsi qu'à la formation de nouveaux pièges profonds qui conduisent à une évolution du profil de distribution énergétique de pièges.

Pour mettre en évidence les niveaux énergétiques de pièges (peu profonds et profonds), les transferts énergétiques et les mécanismes de vieillissement sur des polymères à usage spatial, de nouvelles techniques expérimentales ont été développées à l'ONERA au cours de ce travail de doctorat. Ces techniques expérimentales devront permettre l'extraction de paramètres physiques (distributions des pièges, énergies d'activation, temps de dépiégeage par exemple) qui seront ensuite implémentés dans de nouveaux modèles prédictifs pour améliorer notre compréhension du comportement en charge des polymères en environnement spatial : c'est l'objectif principal de cette thèse. Notre choix s'est porté sur les deux techniques de caractérisation suivantes : le courant thermostimulé « CTS » et la cathodoluminescence « CL ».

En effet, les mesures de courant thermostimulé (CTS) permettent de caractériser les distributions énergétiques de pièges peu profonds présents dans la bande interdite, les énergies d'activation mises en jeu ainsi que les évolutions de ces paramètres avec la dose reçue [15]–[17]. Cette étude sera réalisée sur différentes familles de polymères (polyoléfines : LDPE, fluoropolymères : FEP, PTFE, ETFE et poly-aromatique : Kapton® HN et PEEK). Le polyéthylène appartenant à la famille des polyoléfines sera principalement utilisé pour la validation du banc d'essai dans la mesure où ce matériau est référencé dans la littérature [16]. L'extraction des paramètres physiques (distribution des pièges, énergie d'activation, facteur de fréquence, quantité de charges libérées) en lien avec les niveaux énergétiques de pièges sera réalisée par deux méthodes d'analyse bien connues dans le domaine (initial rise et curve fitting) [18]. Ces paramètres seront ensuite implémentés dans un nouveau modèle basé sur les mesures de courant. Par ailleurs, cette technique peut également permettre de mettre en évidence les modifications des distributions énergétiques de pièges induites par le vieillissement thermique ou radiatif [19], [20]. Dans cette optique, on essaiera de mettre en évidence par CTS les modifications de distributions énergétiques de pièges dans les polymères à la suite d'un vieillissement électronique accéléré.

Les mesures de cathodoluminescence (CL) vont principalement permettre de mettre en évidence des transferts énergétiques (radiatifs) ainsi que des mécanismes de recombinaison radicalaire entre radicaux [21]–[23]. Ce banc d'essai sera validé comme en CTS sur le polyéthylène [22], [23]. Une étude paramétrique sera ensuite réalisée (structure chimique, dose et température) de manière à comprendre l'origine des différents transferts énergétiques et les mécanismes mis en jeu sur différents polymères à usage spatial. On s'appuiera également sur une technique complémentaire, la spectroscopie de photoélectrons par rayons X, pour identifier les modifications de la structure chimique induites par l'irradiation de haute énergie dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées en CL. La corrélation des évolutions CL avec les résultats XPS permettront de comprendre, dans une première approche, les mécanismes de vieillissement électrique sous irradiation. En s'appuyant sur le modèle de Tyutnev et al. [11], nous développerons, pour finir, un nouveau modèle de transport de charges qui prend en compte les effets de vieillissement. Ces effets de vieillissement seront implémentés par la génération de radicaux au cours du temps d'irradiation qui joue le rôle de pièges profonds pour les charges (principalement les électrons).

Ces techniques de caractérisation sont donc complémentaires et permettront d'identifier des transferts énergétiques sous irradiation, des modes de transition (piégeage, dépiégeage, recombinaison), ainsi que des processus de vieillissement sous forte dose radiative. Les paramètres physiques ainsi extraits, au travers d'études paramétriques, seront implémentés dans de nouveaux modèles prédictifs pour améliorer la description du comportement en charge/décharge de matériaux

polymères, à l'état neuf et vieilli, sous environnement spatial.

Ce manuscrit s'ouvre, dans le chapitre 1, sur une description générale de l'environnement spatial et son impact vis-à-vis des satellites. Il présente la problématique générale, à savoir les phénomènes d'électrisation sur satellite dus principalement à l'accumulation de charges négatives sur les différents diélectriques le constituant. Nous montrerons que les polymères utilisés sur satellite présentent des comportements très particuliers lorsqu'ils sont soumis à des radiations électroniques représentatives de l'orbite géostationnaire. Les modèles physiques employés pour décrire les évolutions particulières des polymères irradiés seront présentés. Dans une autre section, nous verrons que l'irradiation de haute énergie sur des polymères peut conduire à un vieillissement électrique (scission, réticulation, insaturation, création de radicaux) qui doit être pris en compte dans les modèles existants. Nous définirons par la suite les besoins techniques et scientifiques nécessaires pour une meilleure compréhension des comportements en charge à l'état neuf et vieilli des polymères sous irradiation. Une synthèse des différents moyens expérimentaux actuels sera présentée. Nous terminerons ce chapitre par une description de la démarche scientifique qui a été adoptée au cours de ce travail de doctorat.

Dans le chapitre II, nous présenterons dans un premier temps les différents matériaux qui sont au cœur de cette étude. Les deux nouvelles techniques expérimentales (courant thermostimulé et cathodoluminescence) qui ont été développées et qui permettent de souligner principalement les transferts énergétiques et les processus de vieillissement seront détaillées. Une autre technique de caractérisation (spectroscopie de photoélectrons par rayons X) déjà présente à l'ONERA et qui permet de suivre l'évolution des modifications chimiques en extrême surface de matériaux irradiés sera également présentée.

Le troisième chapitre sera axé sur la caractérisation de matériaux polymères (de type fluoropolymères et poly-aromatiques) par la méthode de courant thermostimulé qui permet de sonder énergétiquement les pièges et de mettre en évidence les modifications des distributions de pièges avec le vieillissement. L'objectif de cette étude vise à extraire des paramètres physiques en relation avec les mécanismes de dépiégeage de charges. Une phase de validation du banc d'essai sera réalisée en comparant les résultats obtenus avec ceux issus de la littérature sur un matériau référencé : le polyéthylène basse densité. Nous développerons ensuite un nouveau modèle de transport de charges basé sur les mesures de courant de conduction. Ce modèle sera ensuite exploité pour décrire les évolutions de conductivité électrique en utilisant les paramètres physiques réalistes obtenus expérimentalement en CTS.

Dans le dernier chapitre, on s'intéressera principalement à la seconde technique expérimentale développée : la cathodoluminescence, qui permet de mettre en évidence les transferts énergétiques et les processus de recombinaisons radicalaires sous irradiation. Le banc d'essai sera validé, comme précédemment, sur un matériau référencé dans la littérature (le polyéthylène réticulé : XLPE). Une étude paramétrique (structure chimique, dose et température) sera présentée sur différentes familles de polymères à usage spatial (fluoropolymères et poly-aromatiques) de manière à comprendre les origines des différentes composantes spectrales observées et les mécanismes mis en jeu. Pour améliorer notre compréhension sur les évolutions de ces contributions en fonction de la dose, nous avons entrepris une étude par spectroscopie de photoélectrons par rayons X sur deux polymères de la famille des polyaryléthercétones (PEEK et PEKK). Cette étude permettra principalement de souligner les évolutions de structure chimique avec la dose reçue. Nous corrélerons ensuite les résultats issus de la cathodoluminescence avec ceux de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X de manière à proposer des schémas réactionnels sur les mécanismes potentiels de vieillissement sous irradiation. Nous présenterons pour terminer, un second modèle développé de transport de charges qui tient compte des effets de vieillissement avec la création de radicaux pouvant jouer le rôle de pièges profonds.

Une conclusion générale viendra clôturer ce manuscrit, où nous exposerons les points majeurs de ce travail de thèse ainsi que les perspectives qui pourraient nous permettre d'approfondir notre compréhension sur les phénomènes de transport de charges dans les polymères à usage spatial.





# Chapitre I

---

## *Interaction Satellite – Environnement Spatial – Modèles de conduction électrons / matériaux*

DANS l'espace, les satellites sont soumis à des particules énergétiques pouvant conduire à des décharges électrostatiques et des arcs électriques sur différentes parties du satellite. Ces phénomènes peuvent entraîner des perturbations électromagnétiques, des pertes de puissance, voir la destruction de sous-systèmes embarqués. Ces processus sont favorisés par la présence de matériaux diélectriques au sein du satellite (couvertures thermiques, isolation électrique, substrats, pièces mécaniques..) capable de stocker les charges provenant de l'environnement spatial. Si le gradient de potentiel ou le champ électrique entre un diélectrique et la structure métallique atteignent des seuils critiques, des décharges peuvent être initiées. De plus, l'exposition du satellite à des flux électroniques importants peut affecter de manière irréversible la structure physico-chimique des matériaux ce qui modifie leur comportement électrique au cours de la mission spatiale. Pour pallier à ces phénomènes d'électrisation sur satellite, des stratégies de prédiction et de prévention ont été mis en place dans la communauté du spatial.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux matériaux polymères utilisés sur satellite. Ces derniers présentent des comportements particuliers lorsqu'ils sont soumis à un spectre électronique représentatif de l'orbite géostationnaire. Ces comportements sont dus à ce qu'on appelle la conductivité induite sous irradiation ou Radiation Induced Conductivity (RIC). Cette RIC activée par les électrons de haute énergie est gouvernée/limitée par différents processus physiques, tels que le piégeage, le dépiégeage et la recombinaison. Des modèles physiques permettant de décrire le transport de charges seront présentés et analysés afin de comprendre quelles sont les améliorations potentielles pour une description plus réaliste du comportement à l'état neuf et à l'état vieilli des polymères sous irradiation.

## I.1 Un environnement spatial hostile

L'environnement spatial est un milieu extrêmement hostile pour les satellites. Une fois en orbite, les engins spatiaux, les matériaux et composants embarqués, sont soumis à de nombreuses contraintes environnementales telles que : le vide, l'oxygène atomique, les cycles thermiques et températures extrêmes, les impacts des micrométéorites et débris spatiaux ainsi que les radiations issues du vent solaire et le rayonnement cosmique [24]. Les particules chargées issues du vent solaire forment un plasma<sup>1</sup>, constitué d'électrons et d'ions éjectés de la haute atmosphère du Soleil dans toutes les directions. Le spectre en énergie des particules s'étend de 10 keV à 10 MeV [25]. Le flux des particules varie en fonction de l'activité magnétique terrestre et solaire ainsi que des éruptions solaires. Le rayonnement cosmique, quant à lui, correspond au flux de noyaux atomiques et de particules de haute énergie qui sont présents dans le milieu interstellaire. Ce rayonnement est principalement composé de particules chargées : protons (88%), noyau d'hélium (9%), le reste étant constitué d'électrons, de neutrons, ainsi qu'une faible quantité d'antimatière (antiprotons et positrons) [26], [27].

Contrairement aux radiations cosmiques, le vent solaire interagit majoritairement avec le champ magnétique terrestre formant une onde de choc (Figure I.1). Une fraction des particules chargées, dont l'énergie est comprise entre 1 à 100 keV, pénètre dans la magnétosphère terrestre<sup>2</sup>. Celles-ci vont être piégées et accélérées dans les lignes de champ et dériver alternativement d'un pôle magnétique à l'autre. Ce mouvement donne naissance à deux zones riches en particules énergétiques : les ceintures de Van Allen<sup>3</sup>. Ces ceintures de radiations sont des régions toroïdales particulières de la magnétosphère et se situent entre 2 et 10 rayons terrestres. Elles se décomposent en deux parties :

- La ceinture interne, dont la limite inférieure se situe entre 300 et 1 000 km d'altitude par rapport au sol pour atteindre une limite supérieure à environ 10 000 km. Elle est principalement constituée de protons très énergétiques (jusqu'à 100 MeV) et d'électrons dont l'énergie peut atteindre plusieurs MeV ;

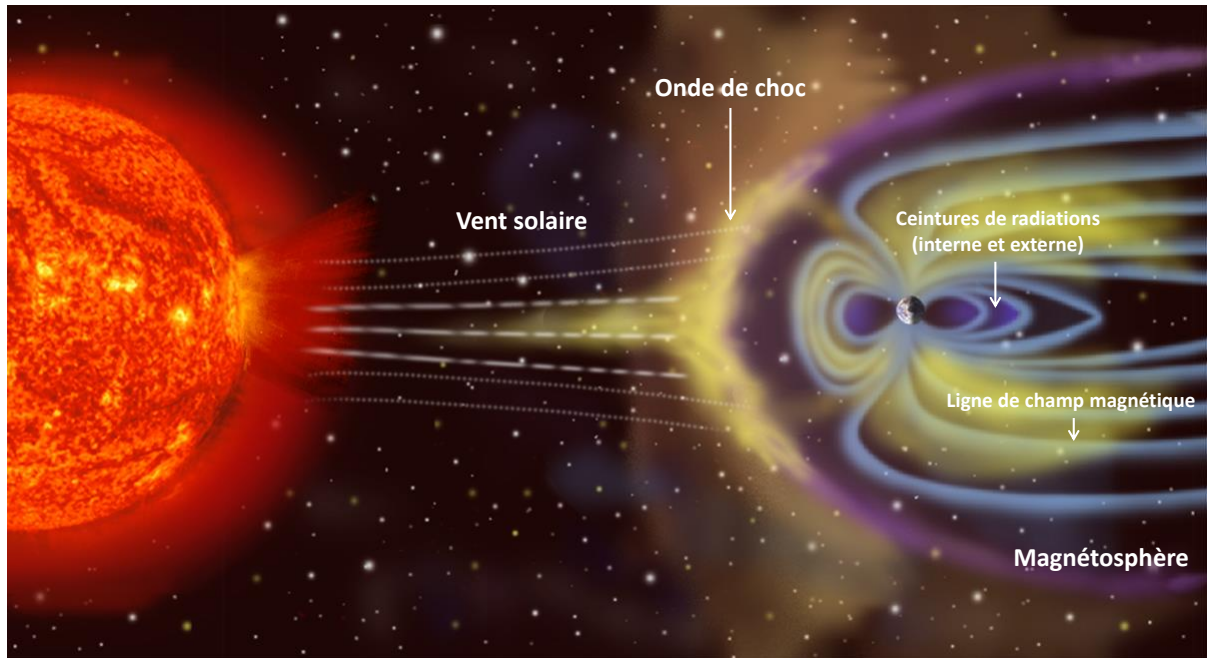
---

<sup>1</sup> Phase constituée de particules ionisées

<sup>2</sup> Cette dernière résulte de la rencontre du vent solaire (ou plus généralement d'un plasma en écoulement) avec la Terre

<sup>3</sup> Elles sont nommées en l'honneur du physicien américain Alfred Van Allen qui les a découvertes en 1958 à l'aide du satellite américain Explorer 1.

- La ceinture externe, qui évolue pour sa part entre 13 000 km et 65 000 km d'altitude, est composée essentiellement d'électrons de la dizaine de keV à quelques MeV et de protons énergétiques.



*Figure I.1. Magnétosphère terrestre [28].*

Comme le montre la Figure I.1, la magnétosphère Terrestre constitue une cavité magnétique dans le milieu interplanétaire, fortement comprimée côté jour, et étirée côté nuit (avec une longueur supérieure à  $10^6$  km) formant ce qu'on appelle la queue de la magnétosphère. C'est dans cette dernière qu'est accumulée l'énergie, qui est ensuite dissipée de façon explosive au cours de périodes perturbées : on parle de sous orages et orages magnétiques [29].

En effet, des tempêtes géomagnétiques peuvent avoir lieu résultant d'un échange important d'énergie en provenance du vent solaire dans l'environnement terrestre. Elles sont généralement associées à des éjections de masses coronales provoquant l'accélération de particules chargées (électrons, protons) à de très hautes vitesses. La distribution énergétique et la densité des particules présentes dans la magnétosphère terrestre fluctuent dans l'espace et le temps [30].

Des indices magnétiques sont ainsi évalués par différents réseaux d'observatoires pour justement quantifier le degré de perturbation (périodes calmes, agités ou intenses) de la magnétosphère. Introduit par Bartels et al. [31] en 1939, l'indice planétaire  $Kp^4$  fournit dans une échelle logarithmique allant de 0 à 9 les variations globales du champ géomagnétique. Cet indice est déduit

---

<sup>4</sup> Planetary K-index : indice permettant d'exprimer la magnitude des tempêtes géomagnétiques

des mesures du champ magnétique réalisées sur douze stations réparties sur le globe terrestre à des latitudes subaurorales ( $< 63^\circ$ ). C'est un indice tri-horaire qui correspond à des moyennes de perturbations pour chaque période de trois heures. Par contre, il ne permet pas de distinguer les sources des perturbations auxquelles il est sensible. Il reste toutefois intéressant pour décrire de manière globale les perturbations de l'environnement électromagnétique des ceintures de radiation. Notons que plus sa valeur est élevée et plus l'intensité de la tempête magnétique est forte. Pendant que ces tempêtes créent de belles aurores boréales dans le ciel (principalement aux pôles), les satellites sont plus ou moins perturbés suivant leur orbite de fonction.

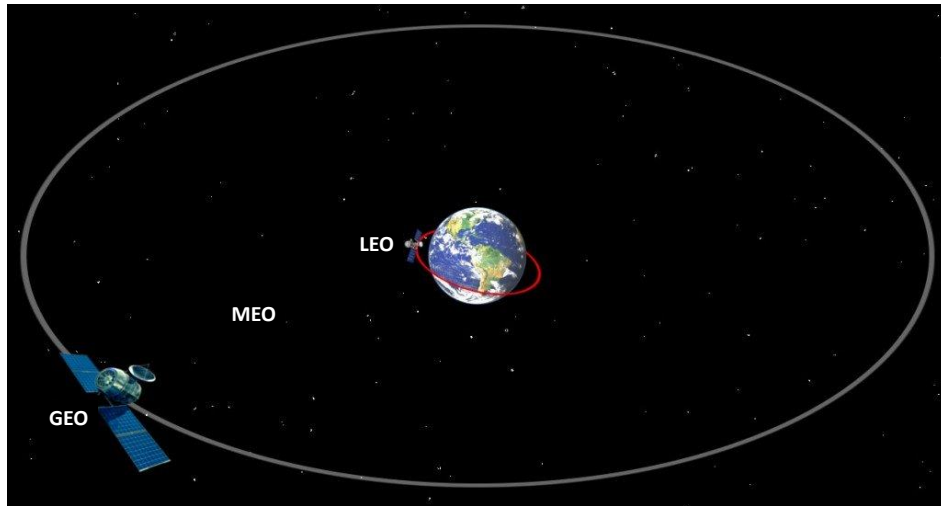
En plus d'un demi-siècle, environ 7000 satellites ont été mis en orbite autour de la Terre. Ils jouent un rôle essentiel pour les applications civiles (télécommunication, localisation, observation de la Terre...), militaires (reconnaissance, renseignement) et scientifiques (exploration de l'univers et du système solaire, étude de la Terre...). En fonction de sa mission, un satellite artificiel utilisera un type d'orbite (Figure I.2) bien particulier :

- Les orbites à basses altitude, **LEO** « Low-Earth Orbit » sont utilisées pour des missions de météorologie et d'imagerie terrestre. Généralement, les satellites évoluent dans des altitudes comprises entre 700 et 1 000 km.

- Les orbites moyennes **MEO** « Medium Earth Orbit », d'altitude comprise entre 2000 et 35 000 km environ. Cette orbite est sollicitée pour des dispositifs de navigation géolocalisée (GPS, Galileo...).

- L'orbite géostationnaire **GEO** « Geosynchronous Equatorial Orbit » est située à 35 786 km d'altitude par rapport au sol (soit 42 164 km par rapport au centre de la Terre). Elle est utilisée principalement par des satellites de télécommunication mais aussi par les satellites météorologiques comme Meteosat pour l'Europe.

- Les orbites hautes **HEO** « High-Earth Orbit », sont situées au-delà de l'orbite GEO. Elles sont prisées pour tester des équipements ou des technologies dans l'optique de les utiliser plus tard dans des missions à hauts risques (mission Japonaise MDS-1), pour étudier les planètes de notre système solaire ou bien des phénomènes plus lointains [32].



*Figure I.2. Schéma des positions des satellites artificiels en orbite autour de la Terre [33]*

Chaque orbite se différencie par un environnement spatial différent, résultant de l'interaction du champ magnétique terrestre avec les flux de particules extérieures. Dans notre étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'environnement radiatif présent en orbite géostationnaire.

### **L'orbite géostationnaire : un environnement électrisant**

L'orbite géostationnaire est placée dans la ceinture de radiation externe. Cette ceinture est beaucoup plus impactée par les variations de l'activité solaire. Les satellites présents sur cette orbite baignent dans un plasma environnant varié et riche en électrons et protons de haute énergie. Le type, la densité et l'énergie des particules dépendent de la position du satellite par rapport au Soleil (côté jour / nuit) ainsi que des périodes calmes ou des périodes d'orages magnétiques.

En période calme, la plasmasphère<sup>5</sup> (Figure I.3) est dilatée, ce qui contraint le satellite à être exposé à des particules énergétiques allant de 1 keV à 10 MeV mais à des flux très faibles ( $\sim 1 \text{ pA.cm}^{-2}$ ). A l'inverse en période agitée ou d'orage, la plasmasphère se compresse et le feuillet plasmique s'avance en se dirigeant vers l'orbite GEO. Les satellites présents sur cette orbite peuvent être exposés à un large spectre énergétique en électrons (faible et haute énergie) dont l'énergie moyenne est inférieure à 50 keV et dont le flux électronique est approximativement de  $300 \text{ pA.cm}^{-2}$  [34]. Pour illustrer ces propos, la Figure I.4 représente les flux relevés par le satellite SCATHA à différentes périodes (calme, orage, et post orage) [34]. Nous verrons dans la partie suivante, que ce sont les particules en périodes d'orage, compte tenu de leurs flux élevés à basse énergie, qui sont

---

<sup>5</sup> Prolongation de l'atmosphère terrestre à l'équateur et aux latitudes moyennes formant un nuage de plasma autour de la Terre.

responsables de la charge électrique des matériaux utilisés sur satellite.

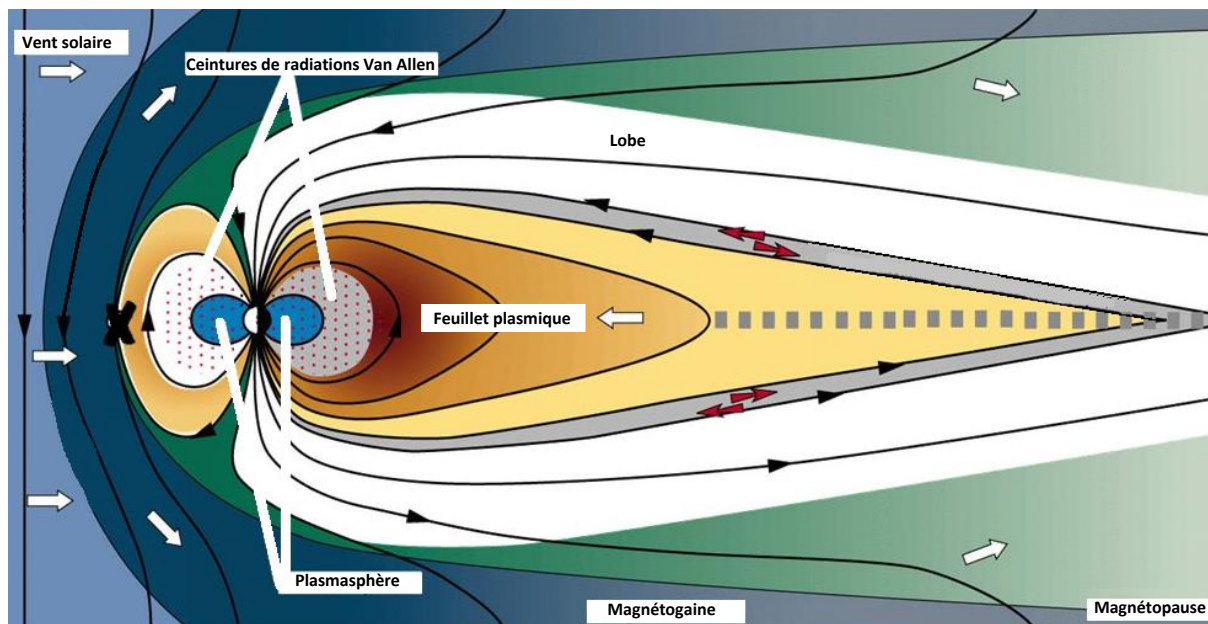


Figure I.3. La magnétosphère terrestre et ses différentes régions de plasma [35].

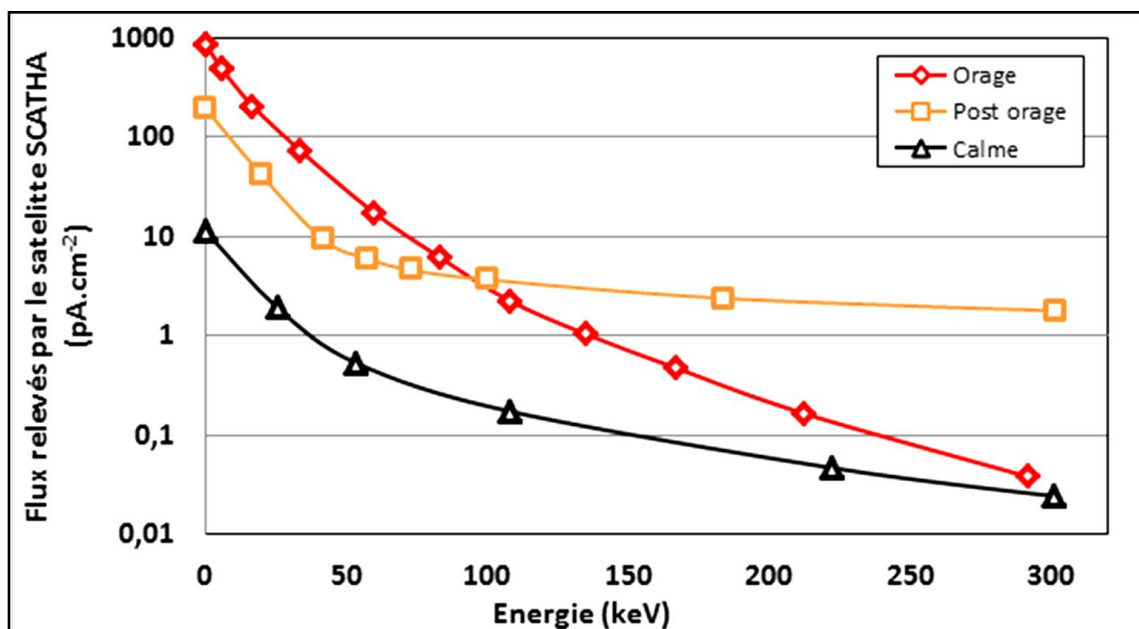


Figure I.4. Flux relevés par le satellite SCATHA en orbite géostationnaire à différentes périodes (calme, orage et post orage)[34].



## I.2 Phénomènes de charge / décharge sur satellite

Les matériaux diélectriques utilisés sur satellite sont présents à toute échelle : couverture thermique, peinture, verres de protection, optiques, substrats, gaines électriques et bien d'autres. Ces derniers sont soumis aux particules chargées provenant principalement du vent solaire (décrit précédemment) pouvant conduire à des phénomènes de charge. En effet, compte tenu des propriétés électriques de ces matériaux, les particules chargées incidentes provenant de l'environnement peuvent se stocker à l'intérieur du diélectrique et conduire à des différences de potentiel conséquentes avec un autre matériau avoisinant. Sous certaines conditions, des phénomènes de décharges électrostatiques ou d'arcs électriques peuvent survenir pouvant conduire à une perte partielle ou totale du satellite et des composants électroniques embarqués.

### I.2.1 Processus de charge sur satellite

La charge du satellite est gouvernée par la collection des particules chargées issues de l'environnement spatial et par des processus de réémission [36]. Elle dépend essentiellement de la répartition énergétique et de la quantité de charges imposées par l'environnement spatial. Ces particules incidentes (électrons, protons et photons énergétiques<sup>6</sup>) vont générer des courants électriques sur le satellite et interagir avec les matériaux le constituant, comme le montre la Figure I.5.

Le bilan des courants à la surface éclairée du satellite s'exprime par la relation :

$$J_{\text{total}} = -J_e + J_{se} + J_{er} + J_i - J_{si} - J_{ir} + J_{ph} \quad I-1$$

Avec,  $J_e$  et  $J_i$  les courants incidents des électrons et des ions positifs provenant du plasma environnant,  $J_{ph}$  le courant des photoélectrons,  $J_{se}$  et  $J_{si}$  les courants des électrons et ions secondaires émis,  $J_{er}$  et  $J_{ir}$  les courants des électrons et ions rétrodiffusés.

Pour comprendre la charge d'un satellite, on associe généralement sa structure à une capacité par rapport à l'infini dont sa valeur dépend de sa géométrie, de sa taille et des différents courants qui l'impactent. Ainsi, les électrons incidents tendent à induire des potentiels négatifs, alors que la collection d'ions ou l'émission de photoélectrons tendraient soit à induire des potentiels positifs, soit à limiter les valeurs de potentiels négatifs induits par les électrons incidents.

---

<sup>6</sup> Photons dont l'énergie est supérieure à 5 eV (extrême-ultraviolet « UV »)



Sur l'orbite géostationnaire, le plasma ambiant peut être considéré, en première approximation, comme neutre et en équilibre thermodynamique (plasma Maxwellien). La densité de courant des électrons est d'environ 43 fois supérieure à celle des ions positifs (rapport des masses) et l'effet photoélectrique ne concerne que les surfaces ensoleillées. De ce fait, le potentiel absolu (ou autrement dit le potentiel flottant) du satellite sera globalement négatif. Il correspond principalement au potentiel de la structure métallique du satellite.

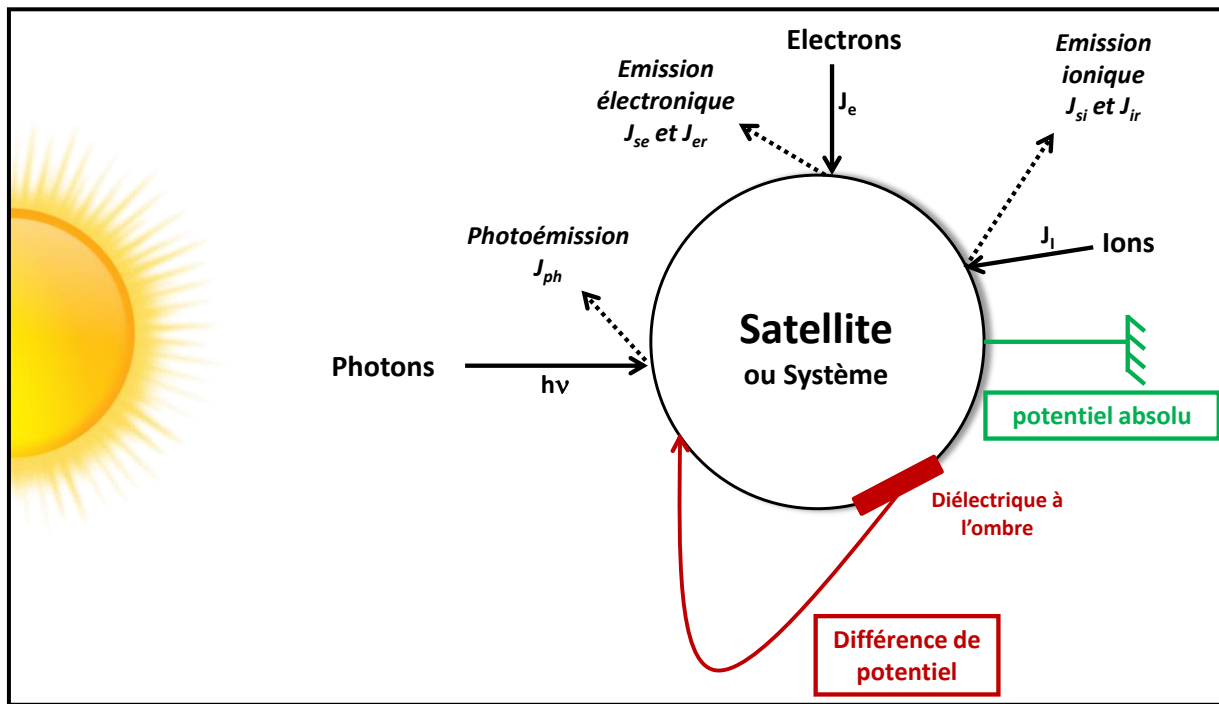


Figure I.5. Représentation schématique des différents courants incidents et induits sur satellite [37].

Or, un satellite est constitué également de matériaux non conducteur, tels que les diélectriques, qu'on peut retrouver en tant que : support mécanique, isolation électrique, optique, fixation, verre... De par leurs propriétés électriques, ces matériaux ont la particularité de stocker les charges, et donc de générer des différences de potentiel entre leur surface et celle de la structure du satellite.

Comme présenté dans la Figure I.4, les satellites en environnement géostationnaire sont soumis à un large spectre énergétique électronique. Ce spectre énergétique est composé d'électrons de basse et haute énergie. Leur profondeur de pénétration au sein des éléments que constitue le satellite va dépendre essentiellement de leur énergie d'incidence ainsi que de la masse volumique du matériau diélectrique avec lequel ils interagissent. La Figure I.6 illustre schématiquement les processus de charges induits par les électrons de basse et haute énergie sur satellite.

- Les électrons de basse et moyenne énergie ( $E < 200 \text{ keV}$ ) vont s'implanter (à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) et se piéger dans l'épaisseur du diélectrique externe au satellite. Cela conduit à la création de charges d'espace dans le matériau générant ainsi un potentiel à sa surface (on parle de charge de surface). La valeur du potentiel de surface dépendra des propriétés électriques du matériau (capacité à écouler les charges vers la masse du satellite) ainsi que des différents courants de charge.

- Les électrons les plus énergétiques ( $E > 200 \text{ keV}$ ) traversent les premières couches externes du satellite et vont charger l'intérieur du satellite (on parle de charge interne). Les particules de haute énergie vont, dans un même temps, ioniser tout le volume des matériaux externes par transfert d'énergie. Cela va conduire à la modification des propriétés électriques des couches superficielles et entraîner une augmentation de la conductivité électrique apparente du matériau : on parle de conductivité induite sous irradiation (cf. voir section I.3).

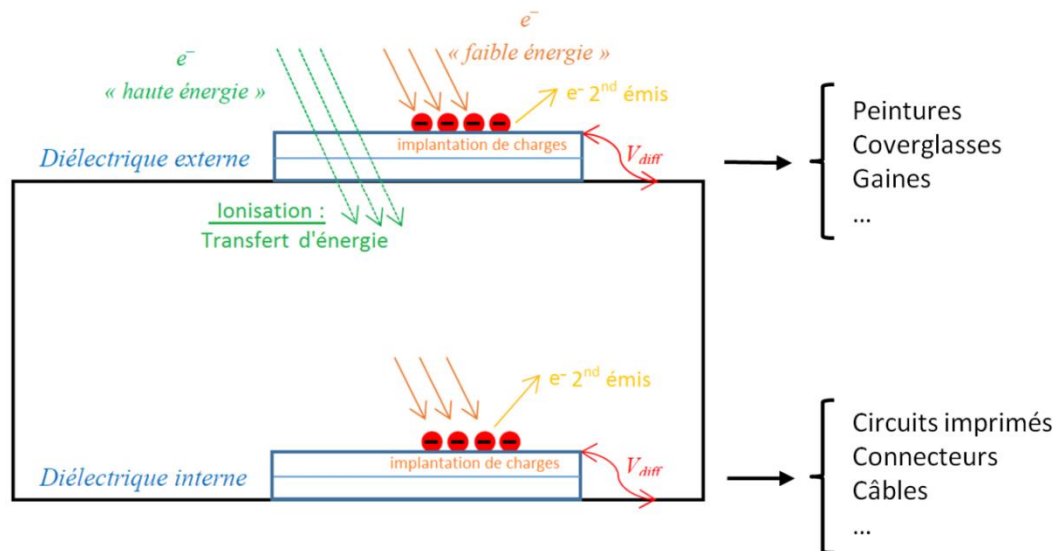


Figure I.6. Représentation schématique des processus de charges sur satellite (externe / interne)

Les différents matériaux constituant le satellite vont se charger différemment en fonction de leurs propriétés électriques. Cela peut conduire à des forts gradients de potentiel ( $V_{diff}$ ) et de champ électrique, pouvant initier des décharges électrostatiques et des arcs électriques sur satellite.

## I.2.2 Phénomènes de décharge sur satellite

Les satellites présents sur l'orbite géosynchrone ont un risque plus élevé de décharge électrostatique. En effet, lors des injections de sous orages magnétiques, avec le changement de la structure de la

magnétosphère, le plasma ambiant peut atteindre des énergies de plusieurs dizaines de keV. Le flux électronique ramené en densité de courant peut atteindre des valeurs extrêmes d'environ  $1 \text{ nA.cm}^{-2}$  (cf. Figure I.4). L'apport d'une quantité de charges aux matériaux présents sur satellite (sur panneaux solaires ou isolants thermiques et électriques par exemple) peut conduire à la création d'un champ électrique important. Lorsque la configuration du potentiel<sup>7</sup> ou du champ<sup>8</sup> électrique devient critique, des décharges électrostatiques (ou « ESD » pour ElectroStatic Discharge) peuvent se produire aussi bien sur les matériaux diélectriques que métalliques.

### ***1.2.2.1 Décharge sur matériaux diélectriques***

Les différents modes de décharges [34] sont (Figure I.7) :

- Décharges internes : Le perçage diélectrique

Le perçage diélectrique est assimilé à une décharge interne. C'est un claquage classique du diélectrique qui intervient par avalanche d'électrons. Si le champ électrique est suffisamment intense, ce champ peut conduire au perçage du diélectrique dans son épaisseur (« punch through » en anglais). La recombinaison des charges accumulées aux interfaces se produit via ce chemin.

- Décharges de surface : Flash over

Ce type de décharge intervient lorsqu'un diélectrique est chargé plus positivement (par émission secondaire ou photoémission) qu'un métal adjacent. Cela conduit à l'émission d'électrons de la surface métallique vers celle du diélectrique.

- Décharges vers l'espace : Blow-off

Cette décharge correspond à l'émission de charges négatives (électrons) depuis un diélectrique ou un métal chargé vers l'espace.

---

<sup>7</sup> Un potentiel est dit critique, si la tension de surface d'un diélectrique est supérieure de 500 V à celle d'un métal adjacent.

<sup>8</sup> Un champ est dit critique, si le champ électrique entre un élément diélectrique et un métal dépasse  $10^7 \text{ V.m}^{-1}$ .

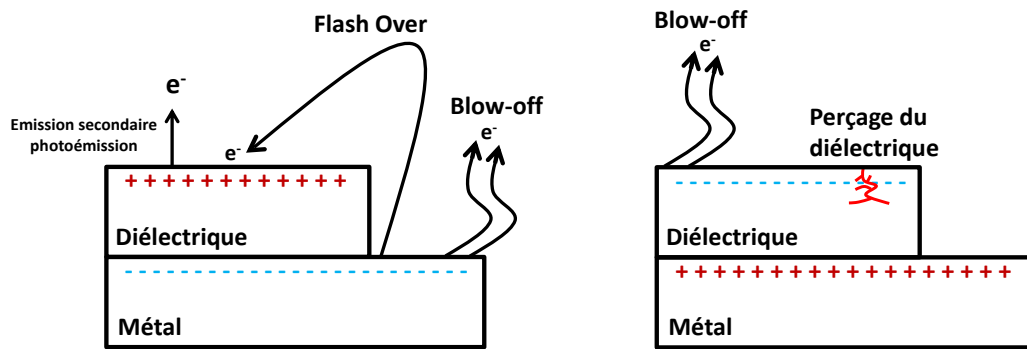


Figure I.7. Représentation schématique des 3 types de décharge (Flash over, Blow-off et perçage diélectrique)[34].

Lorsque le métal est chargé négativement et que le diélectrique est chargé moins négativement que le métal (par émission secondaire ou photoémission par exemple), une décharge peut subvenir au point triple jonction (vide, métal, diélectrique) (Figure I.8). Les charges positives générées en surface du diélectrique sont mobiles et peuvent se mouvoir jusqu'à la surface du métal (on appelle ce processus : fuite surfacique), ce qui peut entraîner une décharge partielle par concentration du champ électrique au point triple. Cette décharge va générer un plasma localement, par vaporisation, pouvant entretenir et alimenter la décharge suffisamment longtemps [38]. Cela peut conduire à la création d'un arc secondaire (I.2.2.2) capable d'endommager la structure.

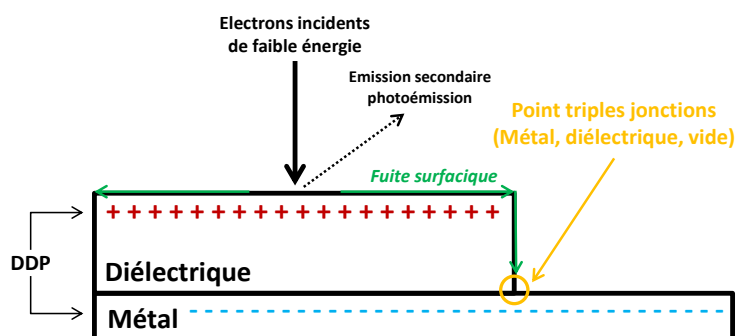
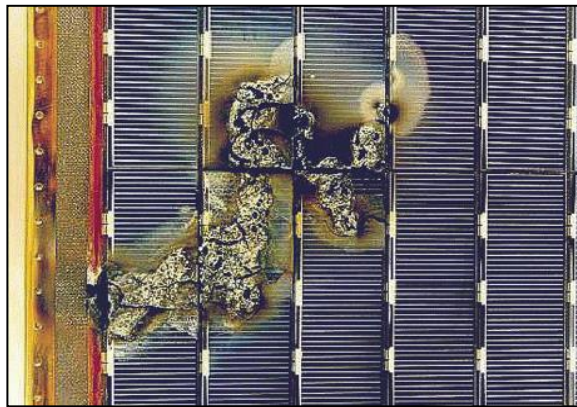


Figure I.8. Représentation schématique du risque de déclenchement des décharges électrostatiques au point triple jonction [9].

### *1.2.2.2 Décharges secondaires ou arcs électriques*

Un autre processus lié à la propagation de la première décharge peut conduire à des endommagements plus conséquents sur satellite. Il s'agit de la création d'une décharge secondaire ou arc électrique générée par la décharge électrostatique et se produisant à proximité d'une source énergétique importante susceptible d'entretenir la décharge suffisamment longtemps. Cette source d'énergie peut être assimilée à un plasma suffisamment dense pour conduire le courant. Si on prend le cas des panneaux solaires utilisés sur satellite, ce sont l'ensemble des cellules solaires (en série et en parallèle) qui alimentent l'arc électrique. La Figure I.9 illustre les dommages créés par des arcs électriques sur des panneaux solaires du satellite EURECA [39].



*Figure I.9. Illustration de dommages créés par des arcs électriques sur des panneaux solaires du satellite EURECA [39] .*

Les problèmes électriques générés par les décharges sont essentiellement dus aux perturbations de l'environnement magnétosphériques en période d'orage. L'apparition d'anomalies sur différents satellites lors de mission spécifique (Telestar 401, Instat 2D, ADEOS-2 par exemple) a poussé les scientifiques à en comprendre l'origine [40].

En effet, les décharges peuvent dégrader les propriétés thermo-optiques des revêtements de contrôle thermique du satellite, générer des perturbations électromagnétiques, voir conduire à la perte ou à la destruction de sous-systèmes embarqués. Ces anomalies sus-citées, n'affectent pas, en général, les performances du satellite de façon irrémédiable. Dans la majorité des cas, il s'agit de changements de configuration (interruption du processus de charge des batteries, signaux bruités et d'autres). Le satellite peut être remis dans son état nominal par l'envoi d'ordres de télécommande mais toutefois au prix de délais d'intervention importants pendant lesquels la fonction du satellite peut ne pas être assurée.

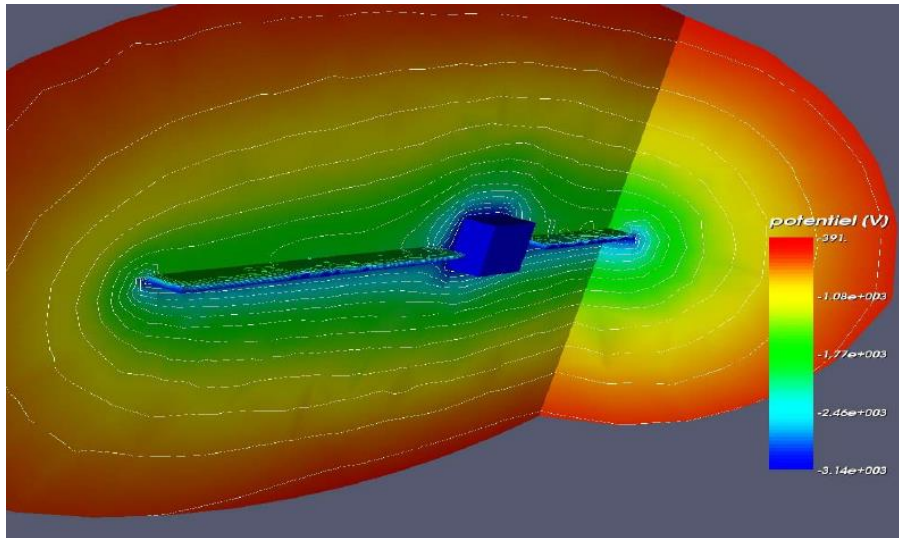
Afin de pallier à ces phénomènes d'électrisation sur les satellites en orbite géostationnaire, des stratégies de prédiction et de prévention ont été mises en place depuis ces dernières décennies pour améliorer la compréhension des effets de l'environnement spatial sur les matériaux (charge / décharge).

### **I.2.3 Stratégies de prédiction et prévention**

Des stratégies de prédiction et de prévention ont été conçues pour pallier au maximum aux risques de charge et de décharge électrique sur les engins spatiaux. Afin de mieux prédire ces risques, de nombreuses études ont été réalisées sur la connaissance de l'environnement spatial, la compréhension des mécanismes physiques d'interaction rayonnement / matériau et sur la modélisation à 3 dimensions des processus de charge. Des modèles physiques et logiciels spécifiques ont été développés pour fournir une bonne compréhension de la charge du satellite dans son ensemble.

C'est le cas du logiciel NASCAP (NASA Charging Analyzer Program) développé par l'Air Force des Etats-Unis et la NASA dans les années 1980 [41], [42]. Il permet de faire des simulations de charge de surface sur différentes orbites (GEO / LEO). Connaissant les densités de courant des particules incidentes (ions et électrons), le logiciel est capable de calculer des densités d'électrons émis et rétrodiffusés, le courant de photoémission et de conduction, afin d'évaluer les potentiels électrostatiques (en absolu et en différentiel) de la structure du satellite et des potentiels avoisinants. Un autre logiciel développé par l'Agence Spatial Européenne est ESADDC (ESA Dielectric Deep Charging) [43]. Cet outil emploie une méthode Monte Carlo de transport des charges pour calculer l'accumulation de charge dans un matériau diélectrique dans un environnement donné.

Initialement financé par l'ESA et le CNES dans les années 2000 et développé par l'ONERA et la PME française Artenum, le logiciel SPIS « Spacecraft Plasma Interaction System » permet de simuler l'interaction entre un satellite et son environnement chargeant. Actuellement reconnu dans le domaine pour sa polyvalence, il peut modéliser des systèmes de propulsion électrique, prédire les niveaux de charge, flux réémis et les décharges électrostatiques sur le satellite et ses panneaux solaires. Une illustration d'une simulation SPIS en situation de gradient de potentiel inverse d'un satellite est présentée en Figure I.10.



*Figure I.10. Simulation SPIS en situation de gradient de potentiel inverse d'un satellite [44].*

Les logiciels cités ci-dessus, peuvent devenir des outils très efficaces pour la prévention des décharges électrostatiques. Par ailleurs, ces outils numériques n'utilisent pas les mêmes modèles physiques de transport de charge. A titre d'exemple, le logiciel SPIS prend en compte différents effets qui influent sur la conductivité des matériaux, tels que : la dose<sup>9</sup>, le champ électrique et la température.

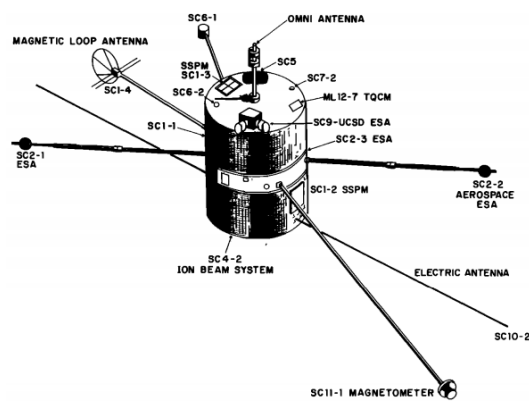
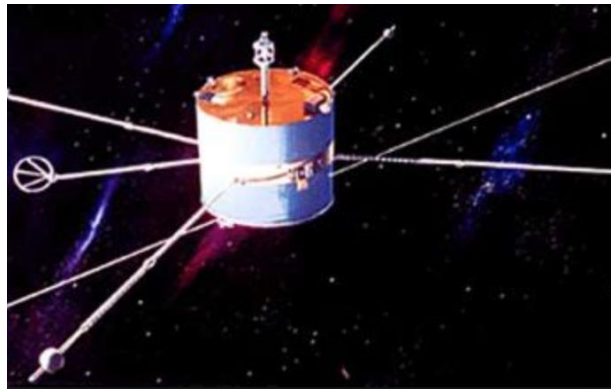
Dans cette optique, les agences spatiales réalisent des études en vol et mettent au point des moyens expérimentaux au sol, afin de comprendre physiquement le comportement des matériaux en environnement spatial, d'extraire des paramètres physiques nécessaires aux modèles prédictifs et de qualifier les matériaux spatiaux.

### **I.3 Comportement des matériaux polymères en environnement spatial**

En 1979, la NASA a lancé en orbite géostationnaire la sonde P78-2 SCATHA « Spacecraft Charging AT High Altitudes » afin d'étudier la problématique de charge et décharge sur satellite [45], [46]. Cette sonde (Figure I.11) était munie d'un grand nombre d'instruments (magnétomètre, sonde de potentiel, antennes) qui ont permis, entre autre, d'évaluer le comportement électrique de différents matériaux tels que le Kapton®, le Téflon® et le Quartz en période d'orage magnétique et en période d'éclipse.

---

<sup>9</sup> C'est la quantité d'énergie déposée dans le matériau par unité de masse.



*Figure I.11. Illustration de la sonde SCATHA et de ses instruments [47]*

Les évolutions temporelles des potentiels de surface (Figure I.12) montrent que le Kapton® se charge à des potentiels absolus d'environ 1,5 kV alors que le Téflon® FEP se charge à des potentiels plus élevés de l'ordre de 6,4 kV. Pour ces raisons, le Kapton® est un candidat idéal compte tenu de sa faible charge en environnement spatial et dans des conditions d'irradiation sévères contrairement au Téflon® (exclu de l'orbite GEO). Le Téflon® reste cependant intéressant sur des orbites plus basses (LEO) dans la mesure où les énergies mises en jeu sont moindres ce qui limite les niveaux de potentiel. Néanmoins, les agences spatiales s'intéressent à la compréhension des mécanismes de charge et d'ionisation dans ce matériau, dans la mesure où son utilisation pourrait être effective sur d'autres types d'orbites ou pour des missions planétaires.



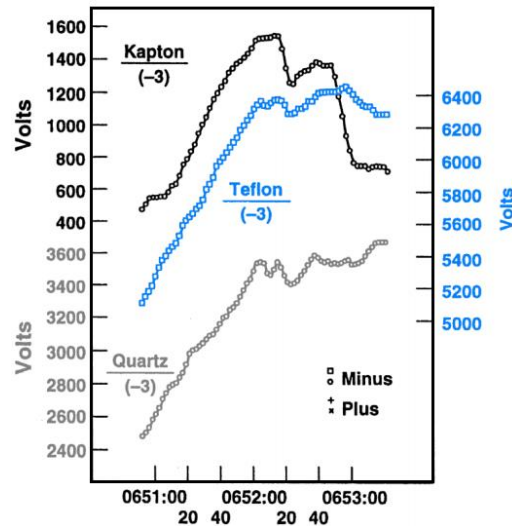


Figure I.12. Potentiels de surface absolus mesurés sur le Kapton® (noir), Téflon® (bleu) et quartz (gris) embarqués sur la sonde SCATHA lors d'un orage magnétique et en période d'éclipse.[46], [48].

Depuis de nombreuses années, le Département Physique, Instrumentation, Environnement, et Espace « DPHY » de l'ONERA, étudie le comportement électrique des matériaux sous irradiation. Les travaux de recherche ont permis à ce laboratoire d'acquérir les compétences nécessaires pour la qualification et la caractérisation électrique des matériaux dans des conditions expérimentales représentatives de l'environnement spatial. Le moyen SIRENE (Simulation de l'IRradiation en Electrons éNergétiques) financé par le CNES a été développé au sein de l'ONERA (Toulouse), pour reproduire le spectre GEO lors d'un orage magnétique (Figure I.13). Les caractéristiques techniques de cette enceinte d'irradiation seront présentées au chapitre suivant.

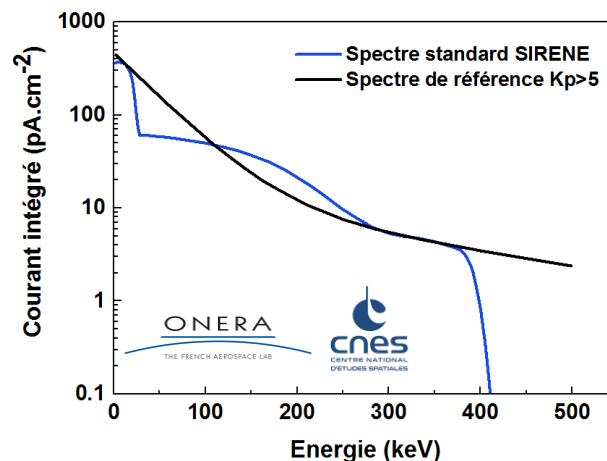


Figure I.13. Spectres électroniques de l'orbite géostationnaire en période d'orage ( $K_p > 5$ ) et du simulateur SIRENE [49].

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux matériaux diélectriques (de type polymères) utilisés sur satellite. Ces matériaux sont couramment utilisés sur satellite pour leur stabilité thermique, leurs propriétés mécaniques et électriques élevées et leur faible masse. On les retrouve généralement dans les gaines de câble, revêtements de régulation thermique, adhésifs, protections pour les cellules solaires, supports mécaniques...

Des essais en laboratoire [3], [4] ont été réalisés au DPHY au cours de ces dernières années, sur différents polymères à usage spatial, pour étudier leur comportement en charge/décharge sous irradiation représentative de l'orbite géostationnaire, comme le montre la Figure I.14. Cette dernière met en évidence l'évolution du potentiel de charge d'un échantillon de Kapton® HN et de Téflon® FEP de 127  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'irradiation a été réalisée au moyen d'un faisceau mono-énergétique de basse énergie (20 keV, 250  $\text{pA.cm}^{-2}$ ) ainsi que d'un spectre énergétique distribué (0 – 400 keV, 50  $\text{pA.cm}^{-2}$ ). Les profils de potentiel en fonction du temps d'irradiation et de la dose déposée sont très différents d'un matériau à l'autre. En effet, le Kapton® HN tend à devenir de plus en plus conducteur avec le temps d'irradiation (diminution du potentiel absolu) alors que le Téflon® FEP présente un comportement non monotone et devient de moins en moins conducteur au cours de l'irradiation (après 6 000 s). Même si l'irradiation est constante dans le temps, aucune situation d'équilibre n'est observée sur ces deux matériaux. La conductivité électrique évolue de manière constante en fonction du temps d'irradiation en raison des effets d'ionisation et de vieillissement induits par les électrons de haute énergie.

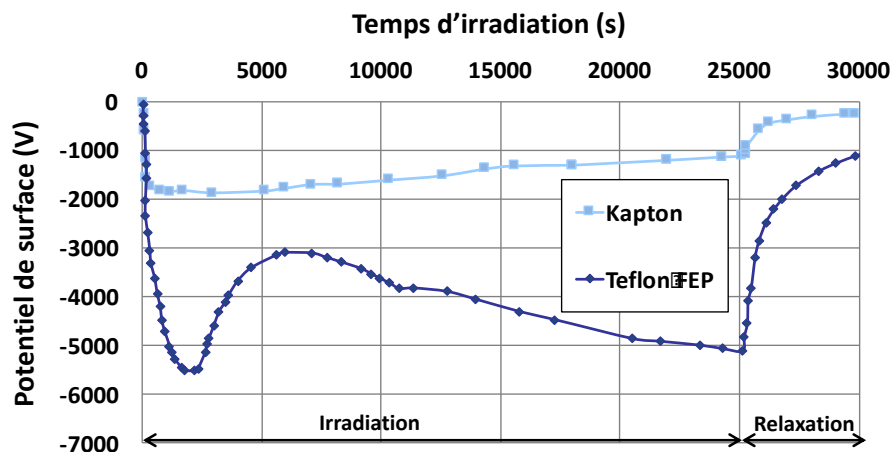


Figure I.14. Evolution du potentiel de surface mesuré sur des polymères à usage spatial (Kapton® HN et Téflon® FEP – 127  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) irradiés sous un spectre représentatif de l'orbite GEO – Conditions d'irradiation : [20 keV, 250  $\text{pA.cm}^{-2}$ ] + [0-400 keV, 50  $\text{pA.cm}^{-2}$ ] [3], [4].

Si on regarde d'un point de vue macroscopique, les électrons de basse et moyenne énergie ( $E < 200$  keV) vont en effet avoir tendance à s'implanter dans le volume du matériau. Comme les matériaux polymères ont généralement de faibles conductivités électriques, les charges vont s'accumuler (création de charges d'espace) et générer une augmentation du potentiel de surface. Les électrons de haute énergie ( $E > 200$  keV), quant à eux, traversent et transfèrent une quantité significative d'énergie au matériau, ce qui a pour effet d'ioniser le matériau dans tout son volume. L'ionisation va produire des charges libres (électrons / trous) qui vont se déplacer et s'écouler dans toute l'épaisseur du matériau sous l'effet du champ électrique (créé par les électrons de basse énergie). Ces effets d'ionisation conduisent à une augmentation de la conductivité apparente du matériau et limite le potentiel de charge. On parle ainsi de conductivité induite sous irradiation « RIC » (pour « Radiation Induced Conductivity » en anglais). Étudié depuis de nombreuses années [21]–[24], la conductivité induite sous irradiation est reliée au débit de dose<sup>10</sup> par la loi empirique de Rose-Fowler [52] :

$$\sigma_{\text{RIC}} = k \cdot \left( \frac{dD}{dt} \right)^{\Delta} \quad I-2$$

Avec  $D$  [Gy] la dose radiative injectée dans le matériau,  $\left( \frac{dD}{dt} \right)$  le débit de dose [ $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $k$  [ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Gy}^{-1} \cdot \text{s}$ ] et  $\Delta$  [sans dimension] deux paramètres empiriques dépendant de la nature du matériau et en particulier de la distribution énergétique des pièges dans le matériau. Le coefficient  $\Delta$  ( $0,5 \leq \Delta \leq 1$ ) correspond à une image de la distribution des niveaux énergétiques de pièges [53]:

- $\Delta = 0,5$  : Un seul niveau de pièges
- $0,5 < \Delta < 1$  : Distribution exponentielle de pièges
- $\Delta = 1$  : Distribution uniforme de pièges

A titre d'exemple, il est admis dans la littérature que le Kapton® HN présente une distribution énergétique exponentielle de pièges (avec un faible coefficient d'atténuation) compte tenu de son coefficient  $\Delta$  légèrement inférieur à 1 contrairement au Téflon® FEP, où  $\Delta \sim 0,70$  [8], [54].

Cependant, si on suivait la loi empirique de Rose-Fowler (2), alors le potentiel de surface des matériaux serait toujours à l'équilibre. Or, les potentiels mesurés sur le Kapton® HN et le Téflon® FEP (Figure I.14) évoluent avec le temps d'irradiation ce qui montre que cette loi n'est pas correcte. La RIC dépend donc de la dose totale reçue par le matériau et pas seulement du débit de dose.

---

<sup>10</sup> Il s'agit de la quantité d'énergie absorbée par le matériau par unité de masse et de temps.

La dose ionisante absorbée « D » correspond à la quantité d'énergie reçue par un matériau traversé par un flux de particules énergétiques, par unité de masse. Elle s'exprime généralement en Gray [1 Gy = 1J.kg<sup>-1</sup> = 100 rad] et la relation est la suivante :

$$D_{(x)} = \phi \frac{1}{\rho_v} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{ionisant}} = \frac{I \cdot t}{e \cdot S \cdot \rho_v} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{ionisant}} \quad I-3$$

Où,  $\phi$  [particules.m<sup>-2</sup>] est la fluence des particules (nombre de particules incidentes par unité de surface),  $\rho_v$  [kg.m<sup>-3</sup>] la masse volumique du matériau cible,  $\left( \frac{dE}{dx} \right)$  [J.m<sup>-1</sup>] correspond au transfert d'énergie linéique<sup>11</sup>,  $I$  [A] le courant incident,  $t$  [s] le temps d'irradiation et  $S$  [m<sup>2</sup>] la surface irradiée et  $e$  [C] la charge élémentaire de la particule considérée.

En pratique, il est courant de prendre en compte la dose ionisante déposée par unité de temps, appelée débit de dose [J.kg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ou Gy.s<sup>-1</sup>]. Elle s'exprime par :

$$\dot{D}_{(x,t)} = \frac{\partial D_{(x)}}{\partial t} \quad I-4$$

De plus, nous verrons par la suite que cette RIC ne dépend pas seulement de la dose et du débit de dose, mais aussi de la température et du champ électrique.

A l'arrêt de l'irradiation (phase de relaxation), la conductivité induite ne s'évanouie pas instantanément mais subsiste pendant de nombreuses heures pour certains matériaux : on parle de RIC rémanente ou DRIC en anglais (pour Delayed Radiation Induced Conductivity) [3], [49], [53]. Durant cette phase, les processus d'ionisation et d'implantation de charges ne sont plus présents. La décroissance de la DRIC avec le temps correspond à la manière dont les charges s'évacuent au sein du polymère et va dépendre :

- de la quantité de charges d'espace générées préalablement par l'irradiation et l'ionisation.
- des propriétés électriques intrinsèques du matériau, comme par exemple, l'interaction des charges avec les défauts physico-chimiques et les effets de recombinaison entre charges de signes opposés.

---

<sup>11</sup> Le transfert d'énergie linéique (ou LET pour Linear energy transfer en anglais) est une quantité qui décrit l'énergie transférée par une particule ionisante dans la matière par unité de distance. Il varie suivant la nature et l'énergie du rayonnement ionisant incident.

Des essais antérieurs ont été réalisés pour étudier la rémanence des effets d'ionisation et la cinétique de décroissance de ces effets au travers d'irradiations successives séparées par un temps de relaxation variable comme le montre la Figure I.15. Les profils de charge sont assez similaires, bien que les échantillons pré-irradiés aient tendance à devenir de plus en plus résistifs. Le temps de relaxation entre les tests d'irradiation agit fortement sur la charge du profil du Téflon® FEP. Ceci est directement lié à la durée de vie des porteurs de charge dans les bandes de conduction, comme l'a démontré Rachelle Hanna au cours de son travail de doctorat [37].

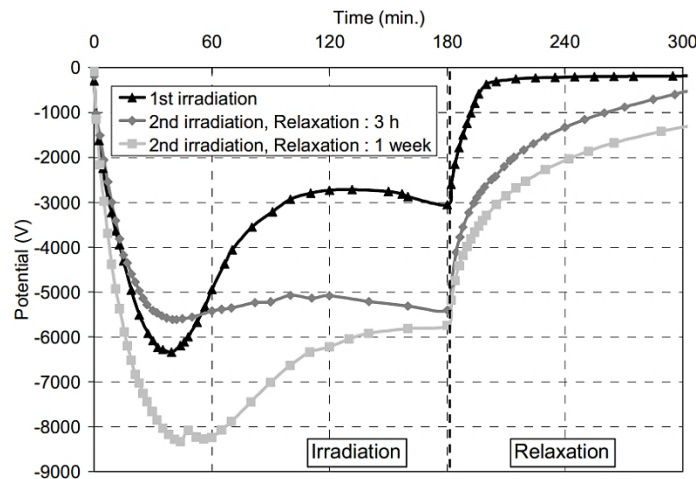


Figure I.15. Evolutions temporelles du potentiel de surface du Téflon® FEP de 127 µm soumis à des irradiations successives (spectre distribué en énergie) : 20 keV, 250 pA.cm<sup>-2</sup> + 400 keV, 50 pA.cm<sup>-2</sup> avec variation du temps de relaxation entre les deux irradiations : 3h, 1 semaine [54].

On comprend alors qu'une prédiction des effets de charge à long terme nécessite de prendre en compte l'historique radiatif du matériau (ionisation et vieillissement).

Des modèles physiques et spécifiques ont été développés à l'ONERA [3], [55] et dans d'autres laboratoires de recherche [6], [7], [9], [56], afin de décrire et évaluer la conductivité induite sous irradiation des polymères en fonction du débit de dose, dose, champ électrique, température et rendre compte des effets d'historique radiatifs sur cette RIC. Dans la plupart des modèles, cette RIC est supposée, comme on le décrit dans la section suivante, dépendre directement de la structure électronique et la structure de bandes du matériau irradié.

## **I.4 De la structure électronique aux modèles de RIC – Description du comportement des polymères**

Les polymères sont constitués principalement de macromolécules. Les macromolécules sont obtenues à partir de la répétition d'une unité monomère. Les atomes formant les chaînes macromoléculaires sont liés entre eux par des liaisons covalentes dont leur énergie est très élevée ( $\sim 100$  kcal/mole). Malgré leur solidité, les chaînes polymères peuvent présenter une certaine flexibilité (de par la température par exemple). Cette mobilité de chaîne va être intimement liée aux effets d'encombrement stérique (présence de groupements benzéniques latéraux dans le cas du polystyrène par exemple), mais aussi aux interactions secondaires à plus longue distance (entre chaînes voisines). Ces dernières sont en général de type Van der Waals et leur énergie est très inférieure à celle des liaisons covalentes ( $\sim 1$  kcal/mole). Cette dualité des liaisons dans la structure des polymères et les différents atomes constituant l'unité monomère va conférer au polymère des propriétés qui lui sont propres.

Généralement, les mécanismes de conduction et donc le transport de charges dans les polymères peuvent être décrits, en première approche, par la théorie des bandes compte tenu de la présence d'une structure locale organisée [57].

Si on considère un atome isolé (Figure I.16) les électrons occupent des niveaux d'énergie particuliers et distincts. Lorsque des atomes se rapprochent de l'atome isolé pour former un solide, le principe d'exclusion de Pauli s'applique et indique que les électrons mis en commun ne peuvent avoir la même énergie et être dégénérés. De ce fait, quand deux atomes se rapprochent pour former une liaison covalente, les niveaux énergétiques de ces électrons se divisent en deux niveaux d'énergie différents. Ainsi, au fur et à mesure que le nombre d'atomes voisins augmente, ces niveaux se subdivisent eux-mêmes en d'autres niveaux d'énergie proches formant ce qu'on appelle des bandes d'énergie (Figure I.16). L'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons est dite liante et forme ce qu'on appelle la bande de valence ou HOMO (pour « Highest Occupied Molecular Orbital » en anglais). L'orbitale moléculaire de plus basse énergie est dite anti-liante et forme la bande de conduction, appelée LUMO (« Lowest Unoccupied Molecular Orbital » en anglais). L'écart compris entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence correspond à la bande interdite, où bien le « gap » énergétique.

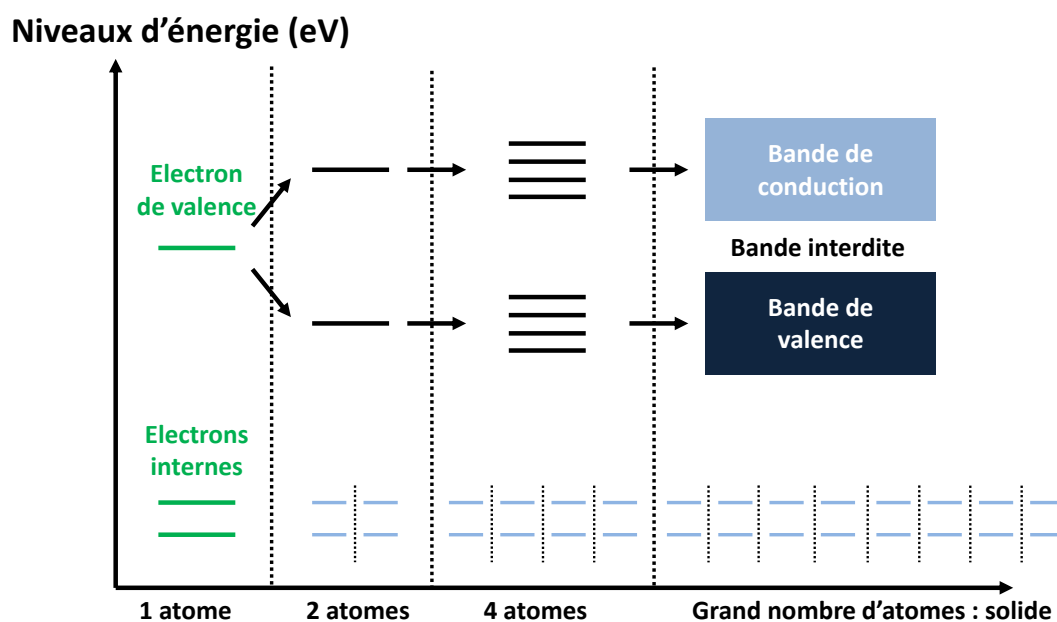


Figure I.16. Schéma représentatif de la théorie des bandes [58].

La théorie des bandes stipule que la conductivité électrique d'un solide dépend de la manière dont les bandes sont remplies par les électrons. En effet, dans un métal, la conductivité électrique est très élevée dans la mesure où les électrons peuvent se mouvoir d'une bande à l'autre (absence de bande interdite : les bandes se chevauchent) sous l'application d'un champ électrique (Figure I.17). Dans le cas des isolants, tels que les polymères, la bande interdite est généralement très large ( $E_g > 5$  eV), ce qui rend le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction impossible : la conductivité est donc très faible. A titre d'exemple, il est référencé que les énergies de gap du Kapton® HN [59] et du Téflon® FEP [60] sont proches de 7 eV et 9 eV.

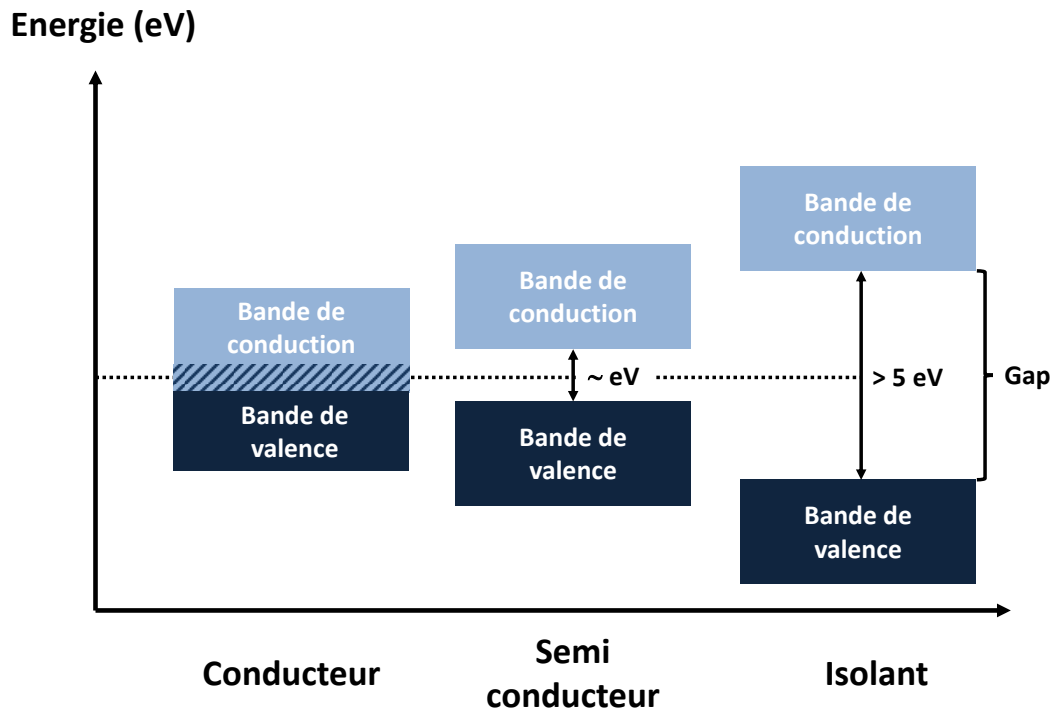


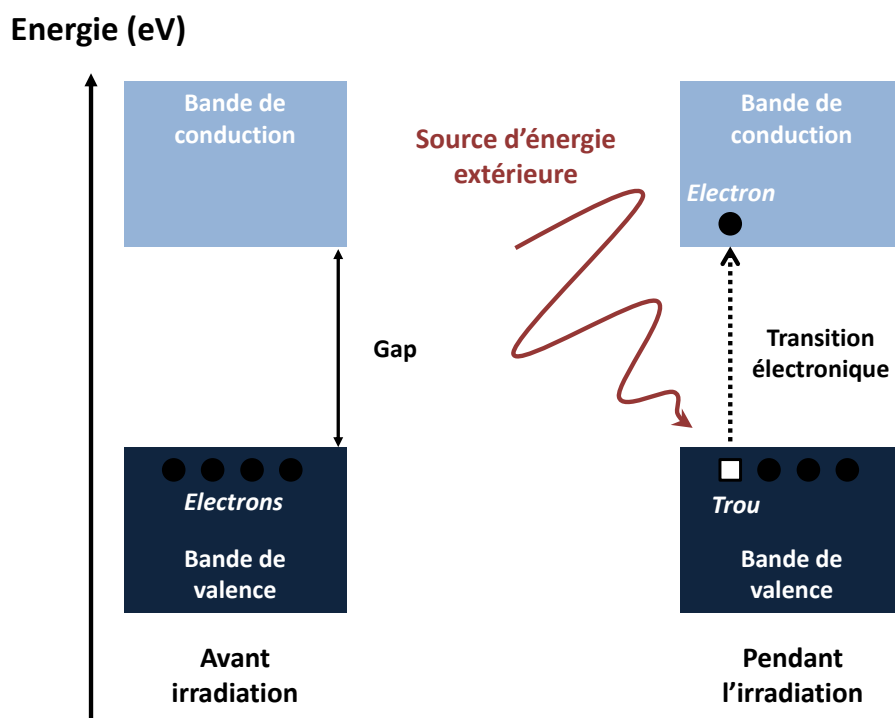
Figure I.17. Représentation schématique des bandes d'énergie en fonction du matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant)

Pour que les électrons puissent passer de l'état fondamental (bande de valence) à un état excité (bande de conduction), les isolants ont besoin d'une source énergétique externe (thermique, électrique, rayonnement ionisant...). Sous irradiation (Figure I.18), l'énergie transférée au système par une particule incidente permet à un électron de s'extraire de la bande de valence et de rejoindre la bande de conduction, laissant derrière lui une lacune électronique (trou). Cette génération de paires électron-trou est appelée processus d'ionisation et va dépendre principalement du débit de dose. Ainsi, le peuplement de ces particules libres, (électrons dans la bande de conduction ou trous dans la bande de valence) conduira à une augmentation de la densité du courant de conduction « J » [ $A.m^{-2}$ ], suivant la relation :

$$J = \sigma F = (\rho \cdot \mu \cdot e) \cdot F \quad I-5$$

Avec  $\sigma$  [ $\Omega^{-1}.m^{-1}$ ] la conductivité,  $\rho$  [ $m^{-3}$ ] la densité de charges libres dans la bande de conduction pour les électrons et la bande de valence pour les trous,  $\mu$  [ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ] la mobilité effective de ces charges dans leurs bandes respectives,  $e$  [C] la charge électronique et  $F$  [ $V.m^{-1}$ ] le champ électrique appliqué.





*Figure I.18. Représentation schématique du processus d'ionisation suite à l'irradiation : création de paires électron-trou.*

Cependant, la théorie d'Onsager [61] souligne qu'il existe une certaine probabilité qui fait que l'ionisation n'est effective dans tout son ensemble. En effet, si le champ électrique ou la température [55], [62] sont insuffisants pour extraire les deux particules au-delà du rayon de thermalisation<sup>12</sup>, alors l'électron peut revenir à son état initial et se recombiner avec le trou qui lui est associé : c'est la recombinaison géminée.

D'autres mécanismes physiques, explicables par la théorie des bandes, peuvent également favoriser et/ou limiter le courant de conduction : le piégeage, le dépiégeage et la recombinaison. Avant d'expliquer ces différents phénomènes, définissons l'origine des pièges au sein des polymères.

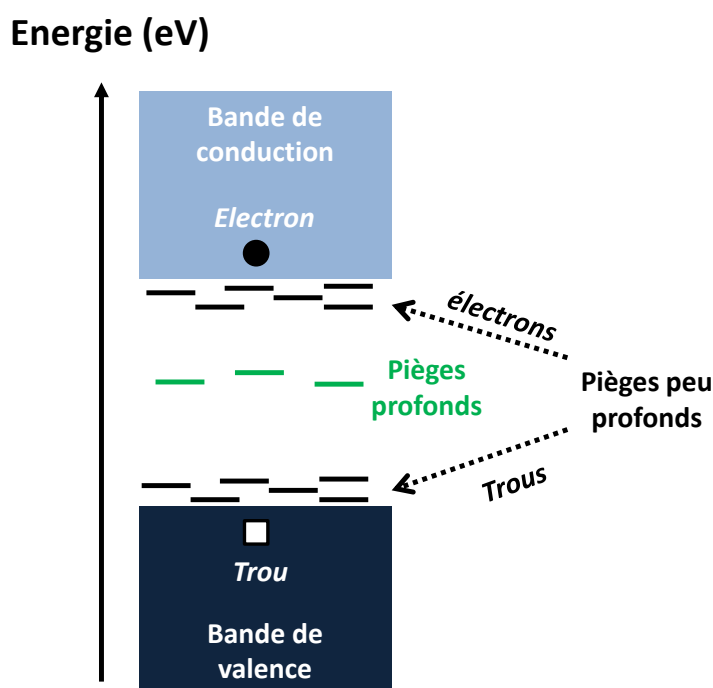
Qu'ils soient d'origine physique ou chimique, les niveaux énergétiques de pièges sont issus des défauts ou impuretés présents au sein du matériau. En effet, lors du processus de fabrication, des atomes étrangers (impuretés) peuvent être insérés dans les chaînes macromoléculaires formant des sites de piégeage électronique. Les défauts physiques, quant à eux, sont principalement liés aux courbures de chaînes du polymère, à la présence d'insaturations, et de lacunes électroniques. Ces défauts physico-chimiques introduisent, dans la bande interdite, des niveaux énergétiques discrets

<sup>12</sup> C'est la distance effective entre un trou et un électron par interaction coulombienne.

(Figure I.19) plus ou moins profonds de pièges, qui peuvent modifier les propriétés électriques des polymères [53]. Ces niveaux d'énergie sont des puits de potentiel dans lesquels les charges peuvent se piéger. On discerne actuellement deux types de pièges qui sont définis comme suit :

Les pièges peu profonds : Ce sont les pièges situés à proximité des bandes de valence « BV » (pour les trous) ou de conduction « BC » (pour les électrons) formant des états étendus appelés états d'Anderson ( $E < 10^{-1}$  eV) [63]. Les charges ont besoin d'un apport énergétique faible (excitation thermique, champ électrique faible) pour s'extraire du piège et en atteindre un autre ou bien atteindre la bande de conduction/valence. Les deux principaux mécanismes physiques [53], [64] possibles concernant le déplacement des charges sont illustrés sur les Figure I.20 et Figure I.21.

Les pièges profonds : Ces pièges isolés sont généralement situés à des niveaux énergétiques plus élevés. La probabilité de dépiégeage est donc ainsi plus faible. Les temps caractéristiques de libération des charges sont très longs.



*Figure I.19. Représentation schématique des différents types de pièges présents dans la bande interdite (peu profonds et profonds).*

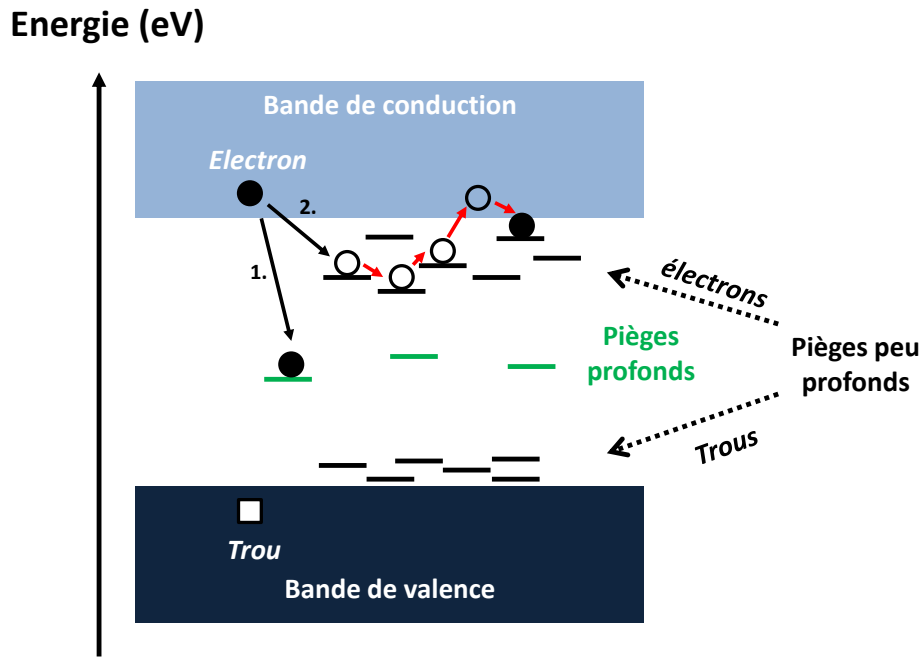


Figure I.20. Représentation du transport de charges (électrons) : 1. Piégeage de l'électron sur un site de piégeage profond ; 2. Piégeage de l'électron dans un niveau énergétique de piège peu profond suivi de sauts inter-pièges et de dépiégeage au sein de la bande de conduction.

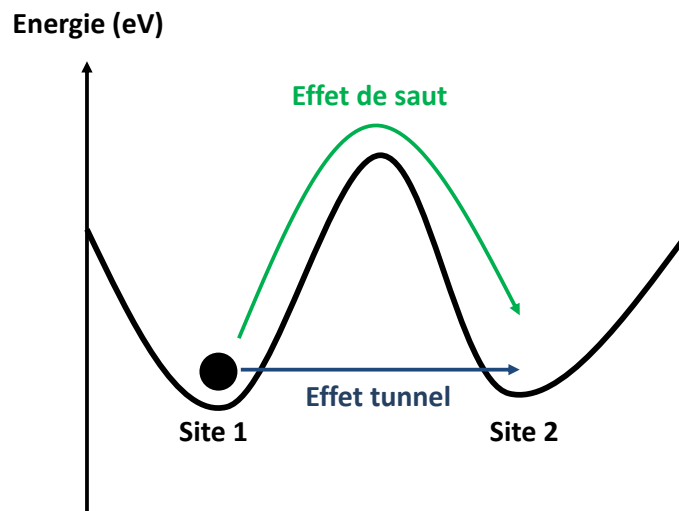
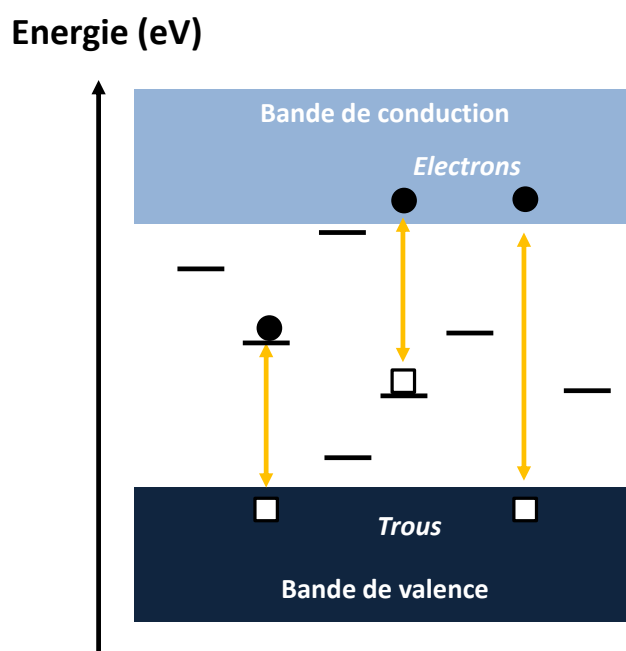


Figure I.21. Illustration schématique du transport de charge d'un site 1 à 2 par deux mécanismes physiques : Saut / Tunnel [64]

On comprend ainsi que la conductivité d'un matériau va dépendre des mécanismes de piégeage et dépiégeage qui résultent de la présence de niveaux énergétiques peu profonds et profonds de pièges (et en fonction de leur densité) au sein de la structure de bande.

Un autre processus physique qui peut également jouer un rôle majeur dans le transport de charges des matériaux est la recombinaison entre deux porteurs de charge de signe opposé. En effet, il existe principalement deux types de recombinaison : entre une charge libre et une charge piégée de signe opposé ou entre deux charges libres de signes opposés, comme l'illustre la Figure I.22. Les mécanismes de recombinaison correspondent à un retour vers l'équilibre du système et peuvent s'accompagner, si la transition le permet, de l'émission de photons et/ou de phonons. Ces phénomènes vont conduire à l'annihilation de porteurs de charges libres/piégés et donc limiter la conduction électrique.



*Figure I.22. Principaux processus de recombinaison entre porteurs de charge de signe opposé.*

Un premier modèle physique (dit modèle RC) a été développé à l'ONERA [49] au cours de travaux précédents, pour reproduire et expliquer les observations particulières du potentiel de surface (Figure I.14) de différents polymères à usage spatial et de rendre compte des évolutions de la RIC des polymères avec la dose reçue. Ce modèle physique se base sur les mécanismes physiques précités, c'est-à-dire qu'il suggère que la structure électronique des matériaux est modélisée en première approche par la théorie des bandes (décrite ci-dessus) en supposant :

- La présence d'une bande de valence et de conduction compte tenu de la présence d'une structure locale organisée.
- La présence d'un ou deux niveaux énergétiques de pièges profonds pour les porteurs de charges dus aux défauts physico-chimiques.
- Les électrons incidents transmettent une quantité d'énergie suffisante pour ioniser le matériau.
- Les charges peuvent être soumises à différents mécanismes physiques : le piégeage, le dépiégeage et la recombinaison.
- La recombinaison est supposée être effective seulement entre un porteur de charge libre et une charge piégée de signe opposé étant donné que la probabilité de recombinaison entre deux charges opposées libres est faible.

La Figure I.23 illustre de manière schématique les mécanismes physiques globaux pris en compte dans ce modèle.

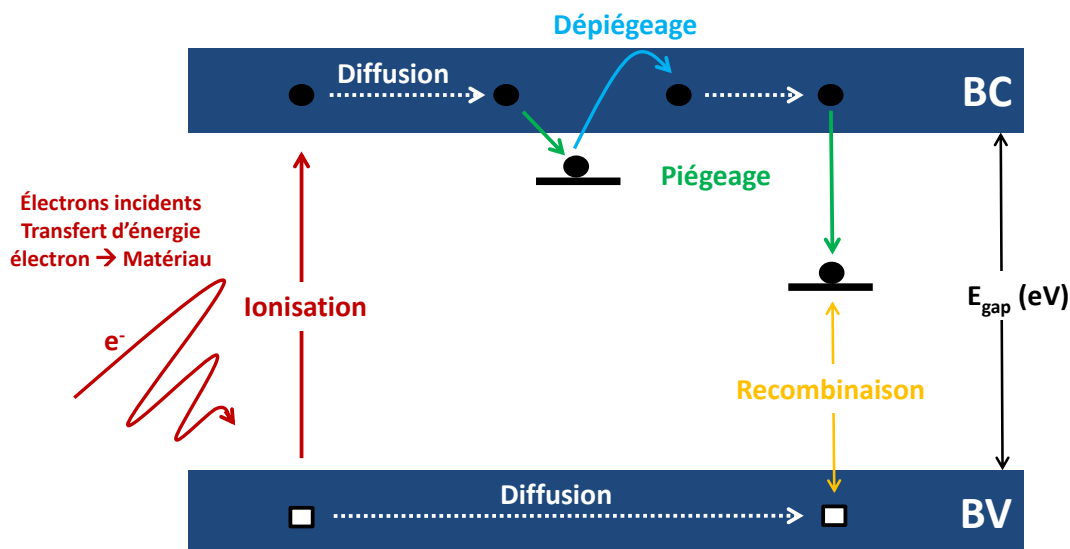


Figure I.23. Mécanismes physiques décrits dans le modèle RC pour la modélisation de la conductivité induite sous irradiation.

Le principe de ce modèle consiste à modéliser le matériau comme un système capacité/résistance « RC » en parallèle. Le transport de charge est supposé s'opérer dans le volume. Le courant incident «  $I_0$  » correspond à la somme du courant de charges implantées dans la capacité «  $I_C$  » et du courant

de conduction «  $I_R$  » dans la résistance. Si on tient compte du courant d'émission secondaire<sup>13</sup> «  $I_{ES}$  » ( $I_{ES} = \eta \cdot I_0$ ) et du courant de fuite surfacique<sup>14</sup> «  $I_S$  » ( $I_S = \beta \cdot I_0$ ), l'équilibre des courants peut s'écrire sous la forme :

$$I_C = I_0 - I_R - I_{ES} - I_S \quad I-6$$

De plus, les courants  $I_C$  et  $I_R$  s'expriment en fonction du potentiel sous la forme :

$$I_C = C \cdot \frac{dV}{dt} \quad \text{et} \quad I_R = \frac{V}{R} \quad I-7$$

Avec  $C$  et  $R$  la capacité [F] et résistance [ $\Omega$ ] du matériau respectivement et  $V$  le potentiel de surface [V]. Sachant que :

$$C = \varepsilon \cdot \frac{S}{L} \quad \text{et} \quad R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L}{S} \quad I-8$$

Où  $\varepsilon$  la permittivité du matériau [ $F \cdot m^{-1}$ ],  $\sigma$  la conductivité électrique volumique du matériau [ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ], et  $L$  et  $S$  sont respectivement l'épaisseur [m] et la surface de l'échantillon [ $m^2$ ].

Ce qui permet de poser [65]:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{L \cdot j_0 (1 - \eta - \beta) - e \sigma V}{\varepsilon} \quad I-9$$

Où  $e$  est la charge élémentaire des électrons [C] et  $j_0$  la densité de courant surfacique des électrons incidents [ $A \cdot m^{-2}$ ].

Par définition, la conductivité  $\sigma$  peut s'exprimer en fonction de la densité de charges libres (électrons et trous) et de leurs mobilités respectives par :

---

<sup>13</sup> L'émission secondaire correspond à l'émission d'électrons par un matériau induite par un rayonnement ou un flux de particules.

<sup>14</sup> Courant généré par le déplacement latéral des charges en surface.

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad I-10$$

Avec  $\mu_n$  et  $\mu_p$  la mobilité des électrons et trous [ $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ], et  $n$  et  $p$  les densités d'électrons et de trous libres générés par ionisation [ $\text{m}^{-3}$ ].

On comprend que le calcul de l'évolution du potentiel nécessite donc d'évaluer les différentes densités de charges libres (générées par l'ionisation) en fonction du temps. Ainsi, sur la base de ce modèle, il est alors possible d'exprimer ces évolutions temporelles de densités de charges libres et piégées par un système d'équations différentielles [37] :

$$\frac{dn}{dt} = g - \frac{n}{\tau_n} - \alpha n p_t + \frac{n_t}{\tau_{nt}} \quad I-11$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{n}{\tau_n} - \alpha n p_t - \frac{n_t}{\tau_{nt}} \quad I-12$$

$$\frac{dp}{dt} = g - \frac{p}{\tau_p} - \alpha p n_t + \frac{p_t}{\tau_{pt}} \quad I-13$$

$$\frac{dp_t}{dt} = \frac{p}{\tau_p} - \alpha p n_t - \frac{p_t}{\tau_{pt}} \quad I-14$$

Terme de génération dû à l'ionisation

Terme de piégeage

Terme de recombinaison

Terme de dépiégeage

Où,  $g$  est le terme de génération de paires électron-trou [ $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $n$  et  $p$  sont les densités des électrons et trous libres [ $\text{m}^{-3}$ ],  $n_t$  et  $p_t$  les densités des électrons et trous piégées [ $\text{m}^{-3}$ ],  $\tau_n$  et  $\tau_p$  les temps de piégeage des charges libres [s],  $\tau_{nt}$  et  $\tau_{pt}$  les temps de dépiégeage des charges piégées [s], et  $\alpha$  le coefficient de recombinaison entre une charge libre et une charge piégée (de signe opposé) [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ].

A partir de ces équations, il est ainsi possible de calculer l'évolution du potentiel de surface et la conductivité induite sous irradiation au moyen des équations I-9 et I-10.

Ce premier modèle a permis de démontrer que les variations particulières de potentiel observées sur différents polymères à usage spatial (tels que le Kapton® HN et le Téflon® FEP) pouvaient s'expliquer par une évolution de la RIC avec la dose reçue par le matériau. La comparaison des courbes expérimentales avec les simulations (Figure I.24), ont rendu possible une compréhension

physique (dans une première approche) des évolutions de densités de charges en phase d'irradiation et de relaxation.

Dans le cas du Téflon® FEP, la décroissance du potentiel mesurée (entre 1 800 et 10 000 s) a été attribuée à l'accumulation de charges positives dans la bande valence (temps de piégeage long) comme nous pouvons le voir sur la Figure I.24 (d). La seconde phase de remontée de potentiel (après 10 000 s) a été expliquée par le fait que la densité d'électrons piégés est suffisante pour conduire à un taux de recombinaison entre électrons piégés et trous libres qui excèdent la génération de trous libres, ce qui génère une diminution du courant de conduction. En phase de relaxation, la cinétique de déclin de potentiel est rapide car la densité des trous libres générés par ionisation reste élevée ce qui permet de garder un courant de conduction important. Les processus physiques qui gouvernent la conductivité du Téflon® FEP sont :

- Génération de charges libres
- Piégeage rapide des électrons de conduction – Piégeage lent des trous
- Faible mobilité des trous
- Piégeage quasi-permanent des charges : probabilité de dépiégeage faible
- Recombinaison entre charges opposées

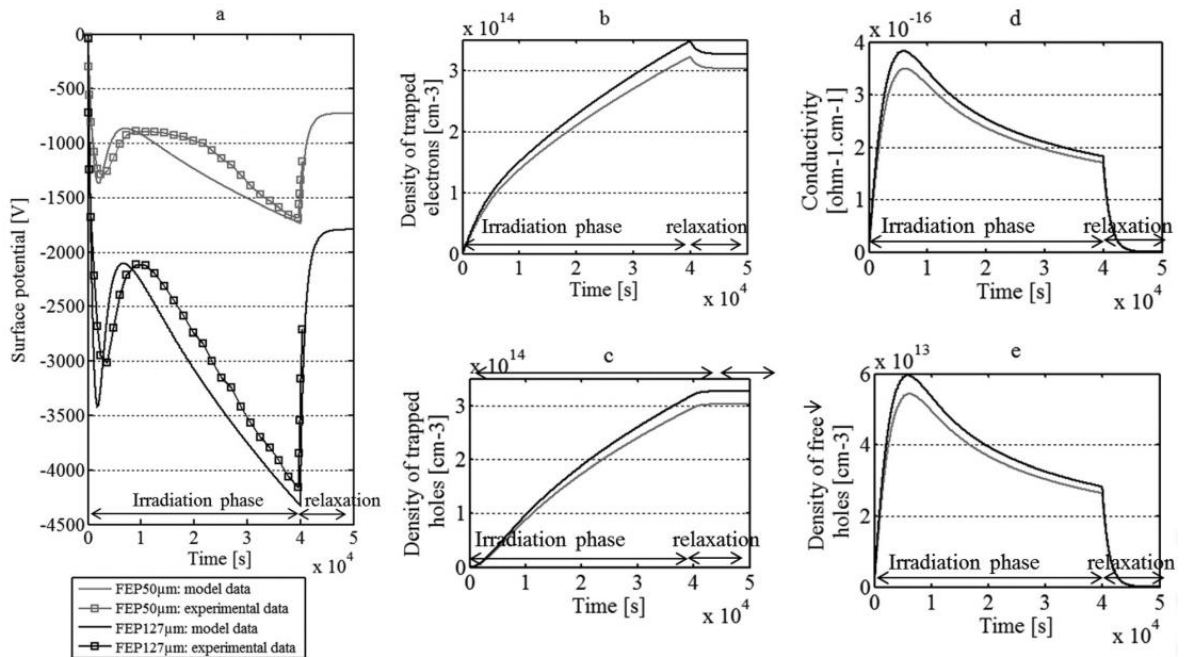


Figure I.24. Evolution temporelle du potentiel de surface du Téflon® FEP (a) ; densités d'électrons piégés (b) ; densités de trous piégés (c) ; conductivité (d) ; et densités de trous libres (e) dérivés du modèle RC. [2]



Pour le Kapton® HN [37], la diminution progressive du potentiel au cours du temps d'irradiation tend à supposer que la RIC augmente en fonction de la dose reçue, associée à un accroissement de la densité de charges libres (électrons et trous) par des mécanismes de dépiégeage. A l'arrêt de l'irradiation, le réservoir de charges piégées se vide très lentement, ce qui conduit à une densité de charges significatives et une décroissance très lente de cette densité.

Les processus de transport de charges, dans le Kapton® HN, ont été décrits de la manière suivante [37]:

- Génération de charges libres
- Piégeage rapide des charges
- Dépiégeage notable avec une constante de temps élevée
- Mobilités des électrons et trous importantes
- Faible recombinaison

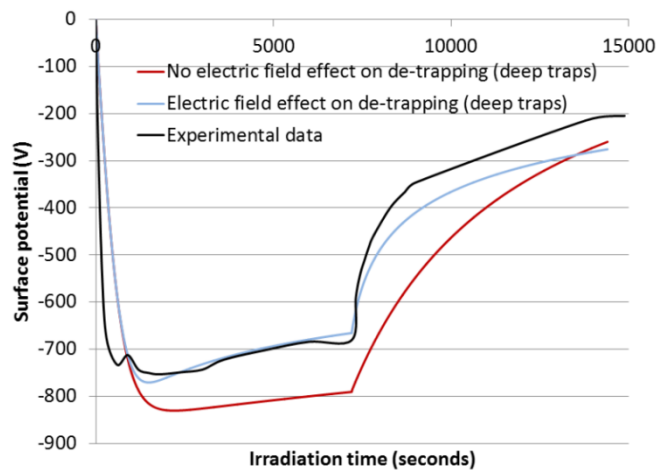
Ce modèle RC développé dans le cadre de la thèse de R. Hanna [37] a permis de comprendre et de modéliser dans une première approche les mécanismes physiques qui gouvernent les évolutions de potentiel en fonction de la dose et du temps observées sur les polymères sous irradiation. Ce modèle permet de se rendre compte d'un point de vue qualitatif et quantitatif, des évolutions de RIC avec la dose reçue. De plus, le modèle permet de prendre en compte l'historique du matériau et de la rémanence ou évanescence des effets radiatifs sur la conductivité électrique du matériau [66].

Cependant, l'analyse des cinétiques de relaxation, des comportements à long terme sous irradiations successives, et des évolutions thermiques a montré que d'autres mécanismes physiques doivent être pris en compte pour une meilleure prédiction des effets de charge sur polymère. Les résultats obtenus par la méthode PEA sans contact (détaillés en partie I.7) ont permis de révéler des distributions complexes de charges liées aux différences de mobilité et de temps de dépiégeage entre les porteurs de charge (électrons et trous) et des effets du champ électrique qui draine les charges libres vers la surface ou le volume. Ces deux principaux effets conduisent à un déplacement du barycentre des charges et/ou à la création d'une double couche électrons/trous en surface ou en volume.

La modélisation de ces effets nécessite de prendre en compte la conduction et diffusion des charges en volume, qui génèrent des évolutions de champ électrique interne. Cette modélisation a été réalisée par R. Pacaud lors de son travail de doctorat [55], [67], [68] , où il a développé un nouveau modèle physique de transport de charge à une dimension nommé THEMIS (Transport of Holes and Electrons Model under Irradiation in Space). Ce modèle prend en compte les profils de distribution de charges implantées et de dépôt de dose dans la profondeur du matériau. De plus, il considère les

mécanismes de diffusion-conduction des charges dans le volume du matériau, étudie le déplacement du barycentre du plan de charges et prend en compte l'historique radiatif du matériau en calculant les densités de charges positives et négatives. Une des spécificités de son modèle par rapport à d'autres présents dans la communauté spatiale comme DICTAT, NUMIT ou MCICT repose sur sa capacité à étudier des cas plus complexes tel que la variation du flux dans le temps.

Ce modèle plus réaliste intègre également l'effet du champ électrique et de la température sur le terme de génération des paires électron-trou (via la théorie d'Onsager [61]), sur la mobilité effective des charges et sur les temps caractéristiques de dépiégeage par effet tunnel et Poole-Frenkel [69], [70] comme le montre la Figure I.25. En effet, sur cette figure est présentée l'évolution expérimentale du potentiel de surface du Kapton® HN de 50 µm d'épaisseur, irradié sous spectre SIRENE (Figure I.13) et les résultats obtenus par son modèle, en prenant en compte ou non, l'effet du champ électrique sur le dépiégeage des charges issues de pièges profonds. Il a ainsi pu montrer que les mécanismes de dépiégeage issus de pièges profonds pouvaient être activés par l'abaissement de la barrière de potentiel.



*Figure I.25. Evolution numérique et expérimentale du potentiel de surface du Kapton® HN de 50 µm irradié sous spectre SIRENE (Figure I.13).[55]*

L'effet du champ électrique sur le dépiégeage des charges en provenance des pièges peu profonds a également été étudié. Cet effet est décrit principalement par deux mécanismes : l'effet tunnel et l'abaissement de la barrière de potentiel conforme à la loi de Poole-Frenkel [55], [70].

De manière générale, ce modèle 1D, nommé THEMIS, a permis d'être plus représentatif concernant la physique de l'interaction électron-matière et du transport de charges par l'apport des effets du champ électrique et de la température.

Cependant, ces modèles présentés ci-dessus prennent en compte un grand nombre de paramètres pouvant être obtenus par un logiciel d'extraction développé à l'ONERA, à partir de tests de caractérisation (mesures de potentiel de surface sur des matériaux irradiés). Or, lors de ces mesures, le champ électrique (généralisé par les charges implantées du faisceau électronique 20 keV) et la dose varient simultanément ce qui complexifie l'analyse. De plus, certains effets ne sont pas pris en compte dans les modèles actuels, tels que les transferts énergétiques et le vieillissement (création de radicaux et modification de la structure physico-chimique) qui peuvent avoir une influence sur la mobilité et le piégeage des charges. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles techniques de caractérisation au cours de ce travail de doctorat pour mettre en évidence ces différents effets, de façon à avoir une meilleure reproductibilité entre l'expérience et les modèles prédictifs.

## **I.5 Vieillissement des polymères sous irradiation**

Les matériaux polymères utilisés sur satellite peuvent être soumis à des niveaux de dose élevés en environnement spatial (environ  $10^7$  à  $10^8$  Gy en orbite géostationnaire). La dose accumulée sur les polymères après de nombreuses années en vol peut affecter la structure du matériau et altérer ces propriétés physico-chimiques et électriques. Leur comportement électrique, tel que la conductivité induite sous irradiation « RIC » peut alors être sensiblement modifiée sous forte dose radiative. Cet effet de vieillissement peut s'avérer être très différent d'un matériau à un autre et doit être pris en compte dans la gestion des risques de décharge électrostatique et d'arc électrique.

Dans des études antérieures, il a été démontré sous forte dose radiative [71] et par l'intermédiaire d'irradiations successives [72] (Figure I.15) que le comportement en charge des polymères est fortement influencé par l'historique radiatif du matériau. En effet, le Téflon® FEP devient très résistif avec l'augmentation de la dose, alors que le polyimide Kapton® HN a un comportement inverse : il tend à devenir de plus en plus conducteur avec la dose reçue.

D'autres travaux ont permis également de démontrer que la RIC des polymères (Téflon® FEP, Kapton® HN, adhésif époxy DP490 et adhésif silicone QS1123) est modifiée de façon significative par l'irradiation énergétique sous forte dose radiative [54]. En effet, dans cet article sont comparées les évolutions de RIC en fonction du débit de dose sur du Téflon® FEP, Kapton® HN et sur un adhésif silicone QS1123 à l'état neuf et vieilli à différents niveaux de dose ( $10^5$  et  $10^6$  Gy). La Figure I.26 illustre les résultats obtenus sur le Téflon® FEP et le Kapton® HN. Ces résultats ont permis de démontrer que, quel que soit le niveau de dose, la RIC d'un matériau obéit, en début d'irradiation, de manière satisfaisante à la loi empirique de Rose-Fowler [6], [52], c'est-à-dire  $RIC = k \cdot (dD/dt)^\Delta$ , où  $\Delta$  est l'image directe de la distribution énergétique de pièges dans le matériau. De plus, on remarque

une évolution importante de la pente à des doses élevées ( $>10^6$  Gy) contrairement à  $10^5$  Gy. Ce changement de pente, en relation avec le paramètre  $\Delta$ , témoigne d'une évolution significative de la distribution énergétique de pièges sous l'effet de la dégradation structurelle induite par ces doses élevées. La forte variation de pente visible sur le Téflon® FEP entre  $10^5$  et  $10^6$  Gy a été attribuée à une modification de la structure du matériau et plus particulièrement à la structure de bande et le profil de la distribution des pièges. Concernant le Kapton® HN, les valeurs de RIC pour le matériau vieilli à  $10^5$  Gy en comparaison à l'échantillon vierge pourraient être justifiées par le fait que les mécanismes d'ionisation dominant l'effet du vieillissement structurel. A  $10^6$  Gy, le Kapton® HN récupère des propriétés électriques proches de l'échantillon neuf, avec une tendance à être légèrement plus résistif.

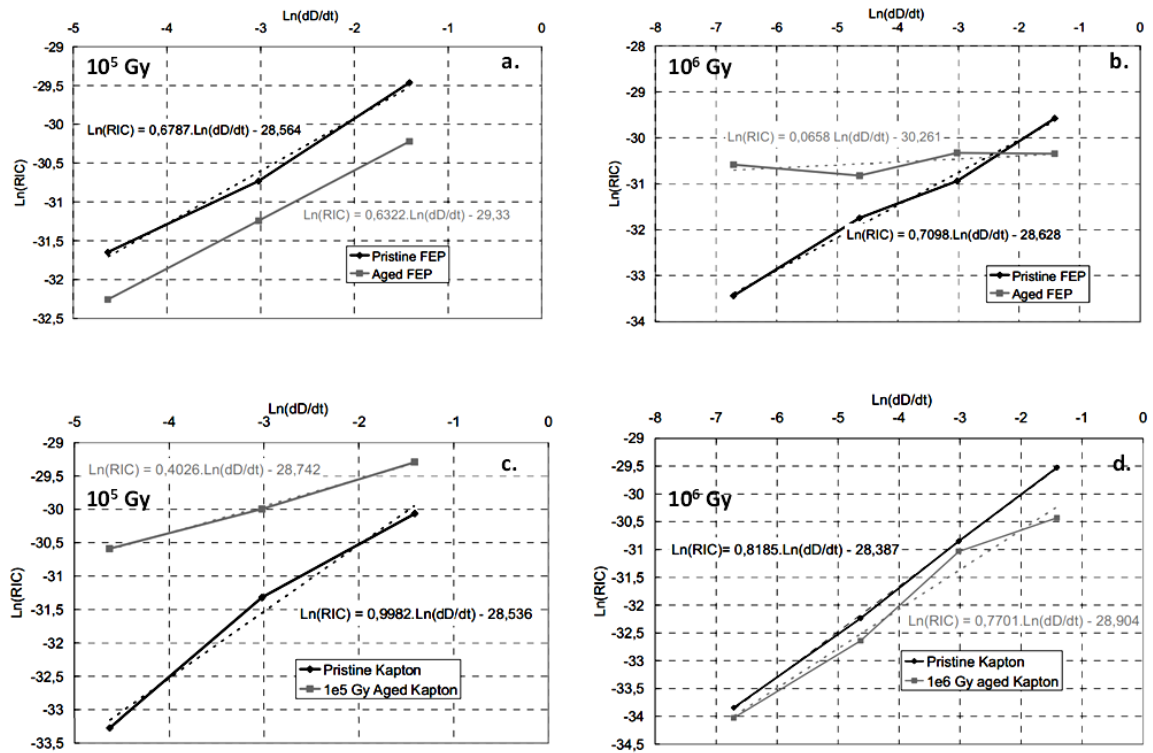
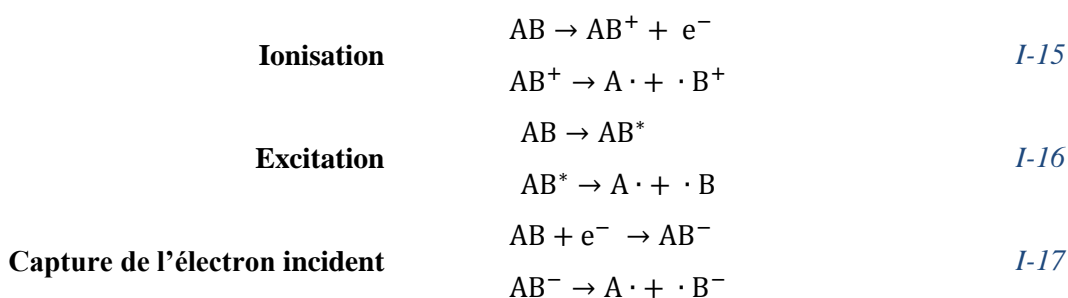


Figure I.26. Evolution de la RIC en fonction du débit de dose d'un échantillon de Téflon® FEP neuf et vieilli :  $10^5$  Gy (a) et  $10^6$  Gy (b) ; Evolution de la RIC en fonction du débit de dose d'un échantillon de Kapton® HN neuf et vieilli :  $10^5$  Gy (c) et  $10^6$  Gy (d) [54]

Ces évolutions de propriétés électriques mises en évidence sur le Téflon® FEP et le Kapton® HN sont le résultat d'une modification des propriétés physico-chimiques des polymères sous irradiation. Dans ce contexte, on s'intéressera plus particulièrement aux effets qu'occasionnent l'irradiation électronique sur les polymères en l'absence d'oxygène (représentatif de l'environnement spatial).

Dans la matière, la perte d'énergie générée par un électron primaire lors des interactions inélastiques peut conduire à l'excitation et l'ionisation de l'atome [73]. Au cours de son parcours dans la matière, l'électron primaire va produire une multitude d'électrons secondaires, considérés comme étant les principaux acteurs de la dégradation chimique du matériau [74]. Ces mécanismes peuvent aboutir à des processus de dissociation moléculaire en radicaux<sup>15</sup> par scission de la chaîne principale ou d'une liaison d'un groupement latéral [76]. En effet, l'énergie des liaisons chimiques est de quelques eV [77] alors que les énergies d'ionisation des électrons présents dans la bande de valence sont de l'ordre la dizaine d'eV [78]. On comprend aisément que l'énergie cinétique d'un électron incident accéléré de haute énergie (quelques keV à la centaine de keV) [79] peut conduire à la rupture de nombreuses liaisons chimiques. Les principaux processus sont référencés ci-dessous.

*Trois principales interactions inélastiques (ionisation, excitation et capture électronique) conduisant à la création de radicaux par dissociation [80].*



Trois phénomènes physiques peuvent intervenir au sein de la structure du polymère lorsque celui est soumis à un rayonnement ionisant :

- **Mécanismes de coupure de chaînes et/ou de réticulation:**

Lorsqu'un polymère est soumis à des radiations de haute énergie, des phénomènes de coupures de chaînes et de réticulation peuvent survenir. Les coupures de chaînes correspondent à des mécanismes de scission de liaison dans la chaîne macromoléculaire par homolyse ou hétérolyse réduisant ainsi la masse molaire du polymère. On définit le terme homolyse comme étant une coupure homolytique, c'est-à-dire que la rupture de la liaison covalente s'effectue en deux fragments : chacun retenant l'un des deux électrons du doublet d'électrons liant pour former ce qu'on appelle deux radicaux.

---

<sup>15</sup> On définit un radical [75] comme étant un atome dont un (ou plusieurs) électron(s) de la couche externe n'est (ne sont) pas apparié(s).

L'hétérolyse, ou rupture hétérolytique est la rupture d'une liaison covalente générant un anion et un cation. Contrairement à la coupure homolytique, les deux électrons qui formaient la liaison covalente sont réassignés à un seul fragment (généralement à l'atome le plus électronégatif).

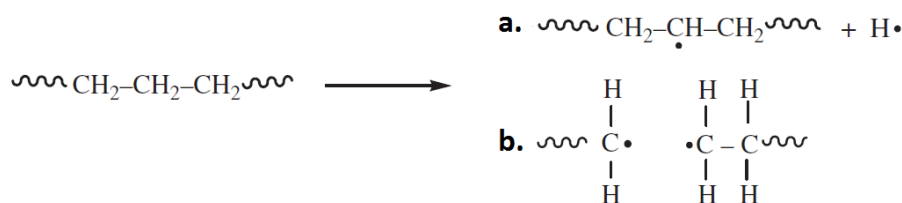


Figure I.27. Exemples de scission de liaisons conduisant à la création de radicaux sur un polymère linéaire de type polyéthylène [80].

La réticulation d'un polymère, issue de la recombinaison entre radicaux générés par l'irradiation, correspond à la formation d'un ou de plusieurs réseaux tridimensionnels par la création de ponts de réticulation (liaisons entre deux chaînes macromoléculaires). Ce phénomène conduit à la perte de linéarité du polymère ainsi qu'à l'augmentation de sa masse macromoléculaire. Lors de l'irradiation à des températures inférieures à la transition vitreuse<sup>16</sup> « Tg », un nombre significatif de radicaux stables se forment (radicaux piégés à l'état vitreux). Les processus de réticulation sont ainsi réduits compte tenu de l'immobilisation de la chaîne macromoléculaire. Ces processus de réticulation deviennent plus importants après la Tg bien que les phénomènes de scission de chaînes le soient aussi [73].

Par la suite, nous verrons que la formation de nœuds de réticulation lors de l'irradiation peut jouer le rôle de pièges profonds pour les porteurs de charges, ce qui peut affecter les propriétés électriques du matériau [81]. De plus, plus la teneur en hydrogène est élevée au sein de la structure chimique et plus le polymère a tendance à réticuler, comme le montre la Figure I.28 sur du polyéthylène linéaire [80]. En effet, la présence d'atome d'hydrogène peut conduire à des mécanismes de déshydrohalogénéation lors de l'irradiation [80].

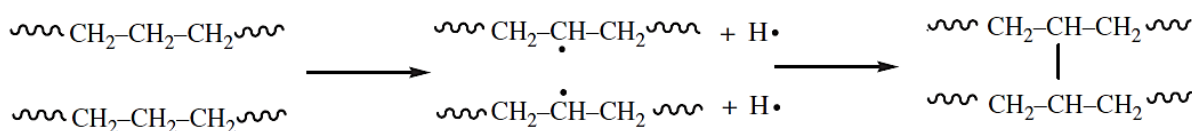


Figure I.28. Exemple de schéma réactionnel conduisant au phénomène de réticulation sur du polyéthylène.

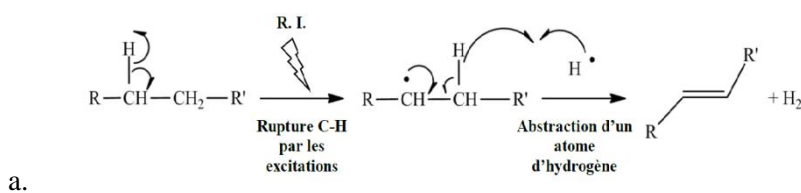
<sup>16</sup> Passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique

Aucun polymère n'a un comportement exclusivement gouverné par un mécanisme unique (scission ou réticulation). On définit généralement le rendement radiochimique G pour justement quantifier les mécanismes de scission G(S) et de réticulation G(X) des matériaux sous rayonnement ionisant. G(S) et G(X) correspondent respectivement au nombre de liaisons rompues et au nombre de nœuds de réticulation formés pour 100 eV d'énergie absorbée par la matière [82], [83]. Ces rendements peuvent être calculés de manière théorique [84] en se basant sur une série d'hypothèses (linéarité des chaînes macromoléculaires, équiprobabilité de rupture de chaque motif de répétition, masse molaire moyenne élevée et nombre de scission de chaîne très inférieur au nombre de motifs élémentaires) ou bien par une approche expérimentale par des tests de gonflement [81] en suivant l'équation de Charlesby-Pinner [85].

#### - Formation d'insaturations

L'impact de particules énergétiques sous atmosphère inerte peut conduire à la formation d'insaturation au sein de la structure chimique. Ce phénomène peut survenir par la perte d'un substituant adjacent sur la chaîne principale ou au niveau des groupements latéraux ou par des réactions de recombinaison radicalaire entre deux radicaux.

Dans le cas du polyéthylène par exemple, les insaturations générées par l'irradiation sous atmosphère inerte sont généralement de type alcène ( $R_1R_2C=CR_3R_4$ ). Les 3 principales sont : les trans-vinylènes ( $R-CH=CH-R'$ ), les vinyles ( $-CH=CH_2$ ) et les trans-trans-diènes ( $R-CH=CH-CH=CH-R'$ ). La formation des liaisons trans-vinylènes peut être due soit (a) par la rupture de la liaison C-H par les rayonnements ionisants, ou bien (b) par la recombinaison de deux radicaux suite à leur déplacement de site en site le long d'une même chaîne macromoléculaire, comme le montre la Figure I.29 [86] [82], [87]. La formation d'insaturations de type trans-vinylène tend à augmenter avec la dose d'irradiation jusqu'à une valeur limite [88], [89].



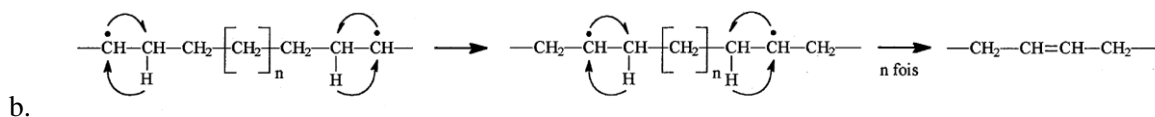


Figure I.29. Mécanismes de formation d'insaturation de type trans-vinylènes suite à l'irradiation du polyéthylène [82], [87].

Dorschner et al [90] ont étudié du vieillissement du polytétrafluoroéthylène (PTFE) par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » (pour Fourier Transform Infrared Spectroscopy en anglais) afin de suivre les modifications des groupements chimiques dans ce matériau. La Figure I.30 compare les spectres FTIR d'un PTFE neuf et vieilli préalablement sous une dose équivalente à 1 MGy. Trois bandes d'absorption tendent à augmenter avec l'irradiation électronique sous vide : la bande d'absorption à  $1787 \text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement terminal ( $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ) ;  $1732 \text{ cm}^{-1}$  et  $1717 \text{ cm}^{-1}$  étant en lien avec la formation du groupement ( $-\text{CF}=\text{CF}-$ ) [90], [91] ou bien dus à aux processus de ramification et réticulation du matériau ;  $988 \text{ cm}^{-1}$  (non montré ici) correspondant aux groupements terminaux trifluorométhyle ( $\text{CF}_3$ ) présents également dans le copolymère FEP [92]. Ainsi, ces résultats ont pu souligner la formation d'insaturation avec le vieillissement sur du PTFE.

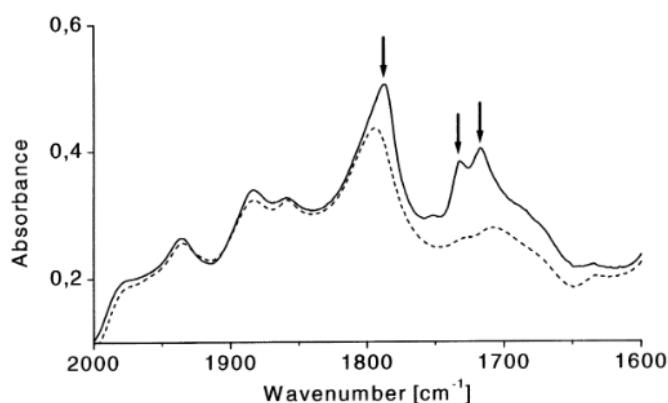


Figure I.30. Spectres FTIR du PTFE avant (pointillé) et après irradiation électronique (Dose = 1 MGy) sous vide [90].



Une des signatures de la formation de groupements chromophores insaturés conjugués repose sur le changement de couleur. De nombreuses polyoléfines ont tendance à jaunir à partir d'un certain niveau de dose (100 kGy).

- **Dégazage : Emission moléculaire**

Au cours de l'irradiation, des espèces volatiles (de petites tailles) peuvent être formées dans les polymères. Dans les polyoléfines, du di-hydrogène ( $H_2$ ) peut se former ainsi que des produits composés (de type alcane, alcène) :  $CH_4$  ;  $C_2H_6$  lors de l'irradiation. La spectroscopie de masse est généralement utilisée pour identifier les espèces émises d'un échantillon lors de l'irradiation [93].

On comprend donc que les évolutions du comportement électrique des polymères spatiaux sont une conséquence directe :

- Du transfert d'énergie linéique d'une particule chargée à une molécule conduisant à la rupture d'une liaison covalente (formation d'espèces radicalaires)
- De la recombinaison entre radicaux aboutissant à la formation de ponts de réticulation, ou bien à des processus de dismutation
- De la formation de petites molécules provenant des ruptures de chaîne/liaison ou procédés d'élimination

Pour mettre en évidence ces espèces radicalaires, certains auteurs ont développé des moyens expérimentaux dont la technique de résonance paramagnétique électronique « RPE ». Cette technique permet de mettre en évidence la présence d'électrons non appariés et d'identifier leur nature sur plusieurs types de polymères irradiés [94]–[96]. Elle est basée sur l'absorption d'une onde hyperfréquence par une espèce paramagnétique placée dans un champ magnétique. Ces dernières études ont permis de dresser des schémas réactionnels qui rendent compte du vieillissement chimique des polymères sous irradiation. En 2011, Saenko [97] et al ont étudié la conductivité induite sous irradiation électronique (50 keV) du polyéthylène basse densité (LDPE) en faisant des mesures RPE in-situ pour suivre l'évolution de la concentration des radicaux créés par irradiation (Figure I.31 (a)).

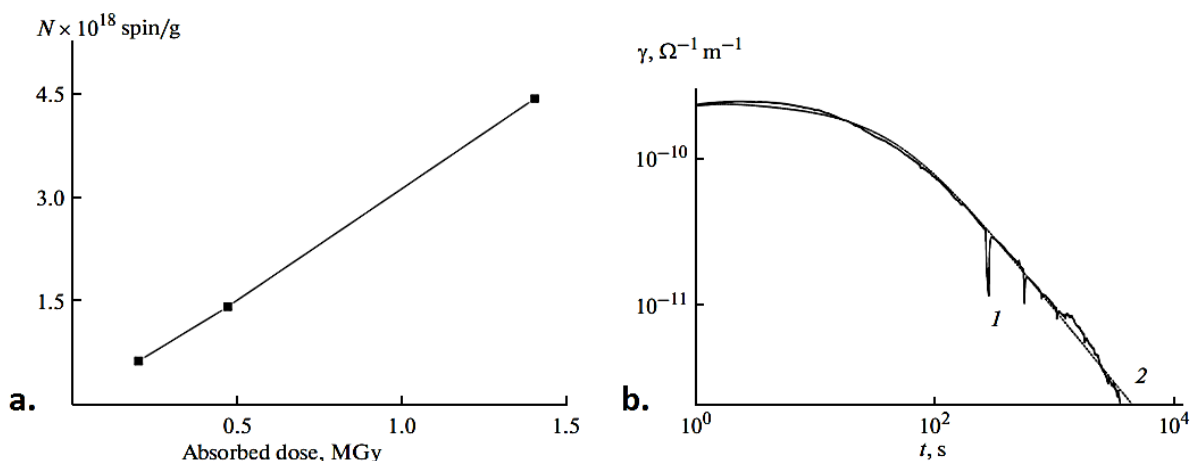


Figure I.31. (a) Evolution de la concentration des radicaux en fonction de la dose dans le LDPE (b) Evolution de la RIC du LDPE sous irradiation (débit de dose 830 Gy/s) et sous un champ électrique de  $4 \cdot 10^7$  V/m.

En corrélant les résultats, ils ont pu affirmer que les radicaux générés par irradiation (de type alkyle ou allylique) dans le LDPE contribuent à la diminution de la conductivité induite sous irradiation. En effet, les radicaux libres générés par irradiation sont connus pour leur capacité à piéger les charges et plus particulièrement les électrons [25], [26].

Depuis 1984, Tyutnev et son équipe étudient la conductivité induite sous irradiation sur différents matériaux (Kapton, PET, LDPE...) [8], [11], [98]. Afin de comprendre la physique qui gouverne le transport de charges et les processus de vieillissement (effet de dose), ils ont développé un modèle semi-empirique nommé « RFV » (pour Rose-Fowler-Vaisberg). Ce modèle (Figure I.32) permet de décrire la mobilité des charges et la conductivité d'un matériau donné (en prenant en compte une distribution multi-énergétique de pièges, un transport de charges par saut et l'influence des radicaux, générés par l'irradiation, sur le piégeage des charges). Il est supposé qu'une seule espèce (électron ou trou) gouverne la conduction. L'espèce minoritaire est considérée comme site de recombinaison.

Les équations du modèle sont :

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{dN(t)}{dt} = g_0 - k_r N_0(t)N(t) \quad I-18 \\ \frac{\partial \rho(E, t)}{\partial t} = k_c N_0(t) \left[ \frac{M_0}{k_B T_1} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_1}\right) - \rho(E, t) \right] - \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T_1}\right) \rho(E, t) \quad I-19 \\ N(t) = N_0(t) + \int_0^\infty \rho(E, t) dE + N_{tr}(t) \quad I-20 \\ \frac{dN_{tr}(t)}{dt} = k_c N_0(t) [g_{tr} t - N_{tr}(t)] \quad I-21 \end{array} \right.$$

Avec,  $N(t)$  la concentration totale de porteurs minoritaires,  $N_0(t)$  la concentration des porteurs dans l'état de conduction (BV pour les trous / BC pour les électrons) ;  $N_{tr}(t)$  la concentration d'électrons piégés par des radicaux formés par irradiation ;  $\mu$  la mobilité microscopique ;  $g_0$  le taux de génération de porteurs de charges libres (en volume) et supposé constant pendant l'irradiation et  $g_{tr}$  taux de génération de pièges radicalaires produits par l'irradiation (supposé constant  $g_{tr} = 0,1g_0$ ) ;  $k_r$  le coefficient de recombinaison ;  $M_0$  la concentration totale de pièges avec une distribution exponentielle en énergie ;  $k_B$  la constante de Boltzmann ;  $\nu_0$  le facteur de fréquence effectif lié au dépiégeage ;  $T_1$  paramètre de distribution énergétique de piège,  $\rho(E, t)$  la densité de la distribution énergétique des électrons piégés ;  $T$  la température ;  $k_c$  la constante de piégeage de l'espèce minoritaire.

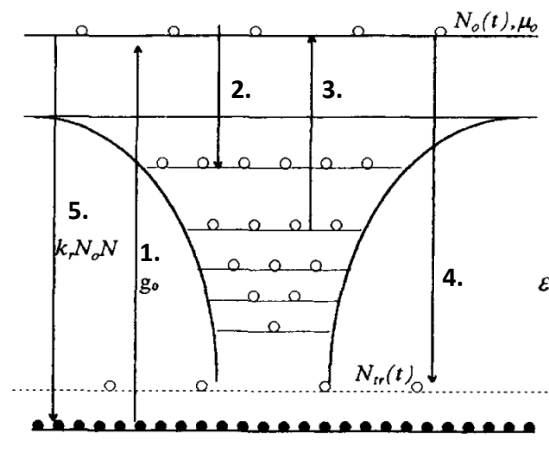


Figure I.32. Processus physiques du modèle « RFV » en tenant compte de l'effet de dose : (1) génération de charges libres ; (2) Piégeage ; (3) Dépiégeage ; (4) Piégeage des électrons libres par des pièges profonds (ligne en pointillés) générés par irradiation (effet de dose) ; (5) Recombinaison [11].

Ce modèle intègre une physique assez proche de celle du modèle RC, notamment sur les processus de génération, piégeage, dépiégeage et de recombinaison. Les différences principales proviennent de la prise en compte d'une distribution exponentielle ou gaussienne de pièges dépendant du temps et de l'énergie. La génération de radicaux est également intégrée au modèle. Ces espèces sont issues de la dissociation d'une partie du squelette ou d'une branche latérale du polymère : ils présentent un déficit en électrons sur leur couche de valence. Ces radicaux vont donc avoir tendance à piéger les électrons implantés ou générés par les effets d'ionisation, afin de combler le déficit électronique. Cependant, la lacune de ces modèles repose sur le manque d'outils expérimentaux permettant de déterminer la nature des radicaux créés et le taux de génération associé.

Comme nous l'expliquons ci-dessus, il est nécessaire, pour une prédiction des effets de charge à long terme, de prendre en compte les mécanismes de vieillissement dans les modèles de transport de charge développés et plus particulièrement la création de radicaux et les altérations de la mobilité effective. Cependant, il est important d'optimiser l'approche physique et expérimentale afin d'extraire plus finement les paramètres du modèle.

## **I.6 Besoins techniques et scientifiques**

Comme décrit dans la partie I.4, les modèles actuels prennent en compte un grand nombre de paramètres (plus d'une dizaine). Pour cela, un code numérique intégrant le modèle RC de transport de charge, nommé COMPEX-Charging a été développé à l'ONERA et utilisé de manière à extraire ces paramètres à partir de test de caractérisation (mesures de potentiel de surface des matériaux irradiés). L'extraction des paramètres du modèle se fait dans COMPEX-Charging par un algorithme d'optimisation de l'erreur par méthode de gradient, dit  $F_{\min}$ . Cependant, l'extraction de paramètres automatisés reste difficile sur la base d'un seul test. Des protocoles de tests sont donc définis afin de dissocier les mécanismes dépendant du champ électrique, de la température et de la dose reçue.

En effet, l'extraction des données par des mesures de potentiel reste complexe dans la mesure où plusieurs facteurs varient au cours de la mesure : principalement la dose et le champ électrique généré par le canon à électrons 20 keV. Ainsi, pour pallier à ces contraintes, d'autres techniques expérimentales doivent être développées de manière à extraire des paramètres réalistes indépendamment du code numérique COMPEX-Charging.

Pour dissocier les effets de dose et de champ électrique au cours des essais, notre attention s'est portée sur la technique de mesure de courant de conduction sous irradiation. Cette technique, bien référencée dans la littérature, permet d'étudier la conductivité en volume d'un matériau en fonction du temps (ou de la dose) à champ électrique constant par l'application d'une polarisation sur une

face (avant dans notre cas) de l'échantillon. L'application de ce champ électrique externe va permettre d'évacuer les porteurs de charge en volume suivant la direction du champ de manière à ce qu'ils soient collectés par l'électrode opposée (face arrière).

Cette technique peut se révéler intéressante puisqu'elle permet également de mettre en évidence des transitions énergétiques au sein du matériau par un apport thermique (technique de courant de conduction thermo-stimulé) : mécanismes de dépiégeage activés thermiquement. Ainsi, des paramètres de piégeage pourront être extraits (énergie d'activation, facteur de fréquence, distribution des pièges) par des méthodes d'analyse spécifiques et qui seront implémentés dans les modèles physiques de transport de charges de façon à être plus réaliste.

De plus, cette dernière technique peut aussi permettre de suivre l'évolution de la conduction induite sous irradiation sur des matériaux préalablement vieillis et de mettre en évidence l'évolution des distributions de pièges au sein de la bande interdite avec le vieillissement.

Les mécanismes de piégeage et de recombinaison peuvent conduire dans certains cas à l'émission de photons par un retour à l'équilibre du système. Pour identifier ces transitions énergétiques, une autre technique de caractérisation a été développée au cours de ce travail de doctorat : la cathodoluminescence. Plutôt bien connue sur les matériaux inorganiques, et peu sur les polymères, elle permet de caractériser certains défauts physico-chimiques (jouant le rôle de pièges pour les charges injectées) et les processus de recombinaison entre radicaux lors de l'irradiation des polymères. Cette technique nécessite l'utilisation d'un flux électronique suffisamment intense pour exciter les centres luminescents. Cette technique est donc adaptée pour évaluer dans une première approche les mécanismes de vieillissement induits par l'irradiation électronique. Ces mesures en cathodoluminescence seront corrélées aux évolutions de structures chimiques obtenues par spectroscopie de photoélectrons sous irradiation X (XPS) de manière à comprendre les mécanismes de dégradation sous forte dose radiative.

Ces techniques expérimentales permettront de compléter l'analyse du comportement en charge des matériaux spatiaux et des effets de vieillissement.

## **I.7 Les moyens expérimentaux actuels**

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées avant ce travail de doctorat afin d'étudier le comportement électrique des polymères en environnement spatial [31], [52], en visant à identifier les mécanismes physiques qui gouvernent les phases de charge et de relaxation. Ces études se sont appuyées sur des moyens expérimentaux, techniques de mesure in-situ et méthodes expérimentales installées ou mises au point à l'ONERA. Ces méthodes et moyens sont décrits ci-dessous.

### I.7.1 Mesure de potentiel de surface sans contact

Développée dans les années 1970, cette technique permet d'étudier l'état de charge de matériaux diélectriques. La mesure de potentiel de surface permet de mettre en évidence des phénomènes physiques, tels que la conduction de surface, des processus dipolaires, l'injection de charges... L'échantillon à analyser est préalablement chargé par irradiation électronique ou décharge couronne [101]. Ensuite, une sonde électrostatique sonde la surface de l'échantillon en se plaçant à quelques millimètres de cette surface (Figure I.33). Etablie par Lord Kelvin en 1898 [102], cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel de surface «  $V_s$  » d'un diélectrique irradié au cours du temps.

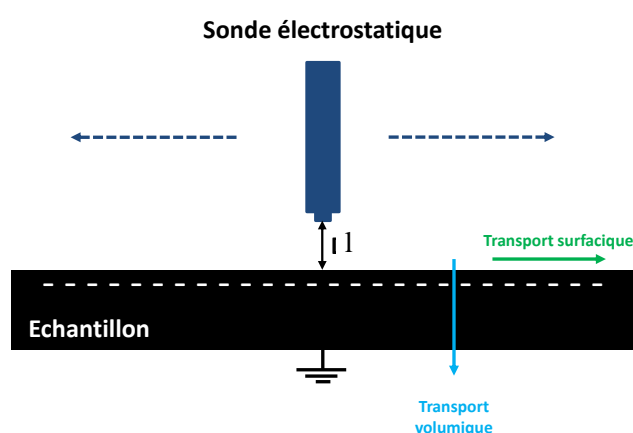


Figure I.33. Principe de la mesure de potentiel de surface sans contact

Cette sonde de Kelvin (ou Kelvin probe en anglais) est constituée d'un condensateur vibrant connecté à un voltmètre électrostatique. Le fonctionnement repose sur le couplage capacitif entre le détecteur à vibration mécanique, sur lequel est appliqué une tension variable  $V$ , et la surface chargée de l'échantillon [103], [104]. Le principe consiste alors à annuler le courant capacitif mesuré «  $I$  » : ce courant est nul lorsque la tension  $V$  est égale au potentiel de surface de l'échantillon irradié. Nous connaissons alors cette valeur de potentiel.

Cette technique de mesure sans contact, qui présente l'avantage de ne pas perturber l'état de charge du matériau irradié, a été installée dans de nombreuses enceintes d'irradiation présentes à l'ONERA (Toulouse). Les mesures peuvent être réalisées en phase d'irradiation et de relaxation, ce qui permet de caractériser finement le comportement électrostatique du matériau d'étude et d'extraire, par des méthodes d'extraction dédiées, les paramètres gouvernant cette charge : conductivités volumique et surfacique, rendement d'émission secondaire, permittivité diélectrique.

### I.7.2 Mesure de relaxation de potentiel thermostimulé sans contact

La stimulation thermique d'un matériau couplée à des mesures électriques (mesure de potentiel) permet d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes physiques gouvernant la charge du matériau et les effets d'ionisation induits par les électrons de haute énergie. Dans des études antérieures, Roggero et al. [81] ont développé une méthode par relaxation de potentiel thermostimulé pour l'étude d'un polymère silicone à usage spatial. Cette méthode se base sur la technique de mesure de potentiel sans contact décrite dans la section précédente : dans un premier temps, le matériau (échantillon avec face-avant libre, c'est-à-dire sans métallisation) est irradié sous un faisceau électronique (quelques keV) à basse température (aux alentours de  $-150^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à un niveau de potentiel donné et mesuré par sonde de Kelvin. A l'arrêt de l'irradiation, une rampe en température (constante) est appliquée et la relaxation de potentiel thermostimulée est ainsi mesurée à l'aide d'une sonde de Kelvin jusqu'à atteindre des niveaux de potentiel nuls ou une température seuil pour le dispositif expérimental. La Figure I.34 présente l'évolution du potentiel de surface (courbe bleu en pointillée) en phase de relaxation thermostimulée d'un film d'élastomère de  $170\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur préalablement chargé à basse température ( $T = -150^{\circ}\text{C}$ ) [81]. Cette méthode a permis d'identifier une nette déplétion du potentiel à  $-116^{\circ}\text{C}$  correspondant au passage de la transition vitreuse à une température  $T_g$ <sup>17</sup> du matériau et plus précisément à la réorientation rapide, au passage de cette transition, des dipôles initialement figés aux très basses températures. Dans la deuxième région, le potentiel de surface de l'échantillon décroît de manière continue jusqu'à la décharge quasi complète de l'échantillon. Ce fait est dû à un processus de dissipation par transport des électrons de la surface vers la face-arrière reliée à la masse. L'apport thermique apporté au système permet l'évacuation des charges dans le volume du matériau, ce qui traduit une augmentation de la conductivité apparente de l'échantillon.

---

<sup>17</sup> Température pour lequel un matériau passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique

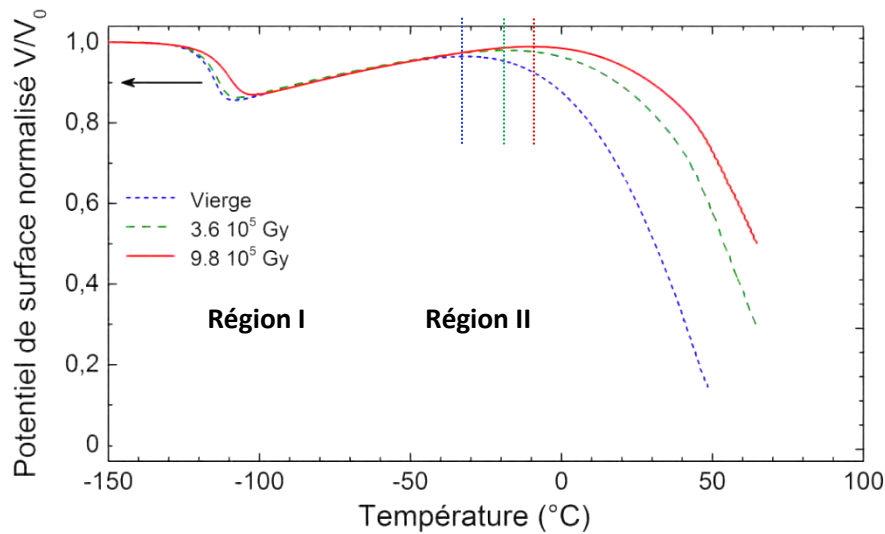


Figure I.34. Superposition des thermogrammes en relaxation de potentiel thermostimulé « RPTS » d'un film d'élastomère silicone 170  $\mu\text{m}$  vierge et irradié à deux niveaux de dose :  $3,6 \cdot 10^5 \text{ Gy}$  et  $9,8 \cdot 10^5 \text{ Gy}$ . Les conditions initiales de charge du matériau avant les mesures RPTS étaient les suivantes :  $V_0 = -4\,000 \text{ V}$  sous un faisceau d'électrons 10 keV – 600 pA.cm<sup>-2</sup> [81], [99].

Cette technique peut également se révéler intéressante dans l'étude des mécanismes liés au vieillissement. En effet, comme le montre la Figure I.34, les courbes RPTS du silicone sont modifiées avec le vieillissement suivant les niveaux de dose suivants :  $3,6 \cdot 10^5 \text{ Gy}$  et  $9,8 \cdot 10^5 \text{ Gy}$ . Le point d'inflexion au niveau de la transition vitreuse se décale vers des températures supérieures avec le vieillissement ce qui témoigne de la création de ponts de réticulation au sein du réseau du polymère (diminution de la mobilité macromoléculaire conduisant à une augmentation de  $T_g$ ). Le décalage du seuil de mise en conduction du matériau, au sein de la région II, vers les plus hautes températures souligne une diminution de la conductivité intrinsèque volumique du matériau avec la dose ionisante (en relation avec les phénomènes de sur-réticulation). L'irradiation de matériaux polymères sous forte dose radiative peut conduire à l'altération de la structure chimique impliquant une modification des propriétés physico-chimiques et électriques. Bien que cette technique ait permis de mettre en évidence les phénomènes dédiés à l'accumulation/dissipation de charges au sein du matériau, elle reste toutefois insuffisante pour comprendre physiquement le comportement particulier des polymères en environnement spatial dans son ensemble. En effet, la conductivité induite sous irradiation activée par les électrons de haute énergie n'est pas considérée dans ces mesures. Dépendante du débit de dose et de la dose, la conductivité induite sous irradiation doit être prise en compte de manière à avoir une estimation réelle de la conductivité volumique totale du matériau ( $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{intrinsèque}} + \sigma_{\text{RIC}}$ ) en environnement spatial.



Ainsi, les mesures de potentiel classique et dérivée (thermostimulé) permettent une mesure macroscopique du potentiel induit en surface des diélectriques irradiés par les charges d'espace implantées. Cependant, le champ électrique généré par les charges implantées en surface et la dose déposée dans le matériau varient simultanément, ce qui complexifie l'analyse. De plus, les mesures de potentiel ne permettent pas d'étudier et de dissocier les mécanismes de diffusion, conduction, injection et recombinaison des porteurs de charges en volume contrairement à la méthode de mesure de charge d'espace : Electro-Acoustique Pulsée PEA (pour Pulsed ElectroAcoustic en anglais), qui permet une mesure dans le volume du matériau.

### **I.7.3 Méthode de mesures PEA sans contact**

Une technique PEA sans contact a été développée à l'ONERA et au CNES, en collaboration avec le laboratoire LAPLACE, pour mesurer la distribution des charges (électrons et trous) implantées ou générées dans le volume du matériau [69], [74]. Le principe de cette technique [106] consiste à positionner un diélectrique entre deux électrodes (une électrode excitatrice et une de détection) puis d'appliquer des impulsions électriques sur des temps caractéristiques courts ( $\sim$  nanoseconde). Le pulse va ainsi induire un déplacement des charges implantées en volume. Ce mouvement des charges va conduire à la création d'une onde acoustique qui sera ensuite collectée par un capteur piézoélectrique placé en face arrière du matériau. Il est ensuite possible d'extraire la distribution des charges volumiques par un traitement de signal et une déconvolution adaptée [106].

R. Pacaud a étudié lors de sa thèse [67], le déplacement du barycentre du plan de charges sur du Téflon® FEP par l'intermédiaire d'irradiations successives, comme le montre la Figure I.35. Cette dernière représente la densité totale de charges issues de l'expérience (traits discontinues) et de son modèle 1D développé nommé THEMIS (traits continus). L'abscisse 0  $\mu\text{m}$  correspond à la jonction entre le vide et le polymère. La direction des électrons incidents s'effectue de gauche à droite.

Lors de la première irradiation, à 20 keV (ligne noire), on observe un pic de densité de charges négatif près de la surface ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ) : c'est la conséquence de l'implantation d'électrons près de la surface. A la seconde irradiation (à 125 keV – courbe rouge), le premier pic de charge correspondant à l'implantation des électrons à 20 keV disparaît, sous l'effet de la RIC générée par le faisceau de 125 keV, et donne lieu à un autre pic aux alentours de 90  $\mu\text{m}$  (plus en profondeur) : le barycentre du plan de charges s'est déplacé dans le volume du polymère induisant une modification du champ électrique interne créé par les charges d'espace. Les mêmes processus sont observés avec, respectivement les électrons de 145 keV et ceux de 165 keV. Ce déplacement du barycentre du plan de charges est plutôt bien décrit par le modèle THEMIS (bonne reproductibilité).

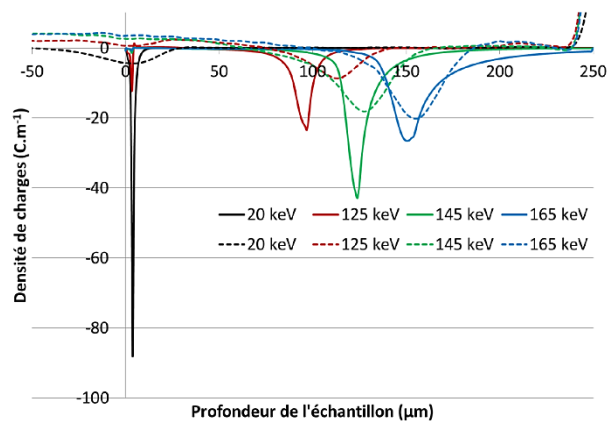


Figure I.35. Comparaison des mesures PEA réalisées à l'ONERA (traits discontinus) et les résultats issus du modèle THEMIS (traits continus) [67].

On comprend, de par ces mesures, qu'il est nécessaire de prendre en compte l'inhomogénéité des charges et du champ électrique dans les modèles physiques prédictifs de façon à être plus représentatif des phénomènes physiques qui gouvernent la conductivité induite sous irradiation. L'inconvénient principal de cette technique repose sur la résolution spatiale des charges assez élevée (20 μm).

La caractérisation de polymères spatiaux au travers ces techniques expérimentales a conduit à une meilleure compréhension des effets induits par l'ionisation sur le transfert de charges dans des diélectriques à usage spatial et d'optimiser au mieux les modèles physiques. Cependant, ces techniques expérimentales présentent certaines limites qui rendent l'analyse compliquée, comme par exemple la variation du champ électrique et de la dose déposée au cours du temps. De plus, comme il a été montré dans la partie I.4, la conductivité induite sous irradiation est dépendante de plusieurs processus : piégeage, dépiégeage et recombinaison. Or ces techniques actuelles ne permettent pas de nous renseigner sur ces mécanismes qui gouvernent/limitent pourtant le transport de charges. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles techniques de caractérisation pour extraire des paramètres physiques réalistes et les implémenter dans les modèles physiques existants pour une meilleure prédiction des phénomènes de charge/décharge sur satellite.

## I.8 Démarche technique et scientifique

L'objectif global de cette thèse consiste à comprendre et approfondir les mécanismes physiques qui gouvernent le transport de charge, les interactions électrons-polymère ainsi que les processus de vieillissement électrique, pour prédire de manière plus réaliste les niveaux de charge des satellites en environnement spatial.

Les travaux antérieurs ont permis au travers de techniques expérimentales spécifiques (PEA, mesure de potentiel) et de modèles physiques, de comprendre dans une première approche les mécanismes à l'origine du comportement particulier des polymères sous irradiation. Cependant, ces modèles prennent en compte une quantité importante de paramètres inconnus. Ces derniers sont actuellement extraits à partir du code numérique (COMPEX-Charging) intégrant le modèle RC de transport de charges à partir d'essais expérimentaux. L'extraction des données par des mesures de potentiel reste difficile dans la mesure où plusieurs facteurs varient simultanément (champ électrique / dose). Pour lever ces degrés de liberté, de nouvelles techniques de caractérisation doivent être développées pour extraire des paramètres physiques de manière indépendante. Ces techniques permettront également de mettre en évidence et implémenter dans les modèles certains mécanismes physiques jusque-là non pris en compte: plus particulièrement les transitions énergétiques et les mécanismes de vieillissement. A termes, ces nouveaux modèles prédictifs permettront d'avoir une meilleure description du comportement en charge/décharge des polymères sous environnement spatial.

Actuellement, différentes techniques expérimentales existent pour la caractérisation de ces mécanismes : le courant thermostimulé [107], la thermoluminescence [108], le courant de relaxation isotherme (IRC) [109], la décroissance du potentiel de surface [110], [111], et la luminescence [23], [112]. Dans le cadre de cette thèse, deux bancs d'essais ont été développés et optimisés pour la caractérisation de polymères à usage spatial (Kapton® HN, Téflon® FEP, PTFE, ETFE, PEEK, PEK, PEKK, PEI, LDPE) à l'état neuf et vieilli : il s'agit de la technique de mesure de courant classique/thermostimulé et de la cathodoluminescence. Ces techniques complémentaires, qui se situent à la frontière des caractéristiques physico-chimiques et électriques, vont permettre de sonder la profondeur énergétique des pièges ainsi que leur nature, et de mettre en évidence des mécanismes de vieillissement et la génération d'espèces radicalaires. Il convient de mentionner que très peu d'études ont été réalisées sur polymères par ces deux moyens de caractérisation.

La première technique développée est la technique de mesure de courant. Elle repose sur la mesure du courant de fuite d'un échantillon préalablement polarisé. Par des protocoles expérimentaux

dédiés, il est alors possible d'étudier les mécanismes physiques qui pilotent/limitent la conductivité induite sous irradiation. L'optimisation de ce dispositif expérimental lors de sa conception a permis de réaliser des mesures de courant thermostimulé qui permettra une caractérisation fine des pièges et des paramètres associés : densités de pièges, facteurs de fréquence, distribution énergétique des pièges présent au sein du matériau. Ces paramètres pourront ainsi être implémentés dans les modèles physiques de transport de charges pour une meilleure prédiction du comportement des polymères en environnement spatial. De plus, il est possible avec cette technique de suivre l'évolution de la conduction induite sous irradiation sur des matériaux préalablement vieillis et de souligner les modifications des niveaux énergétiques de pièges au sein de la bande interdite avec le vieillissement. Cette technique et les résultats expérimentaux et numériques associés seront présentés dans le chapitre 3.

Les mécanismes de piégeage et de recombinaison peuvent également conduire dans certains cas à l'émission de photons par un retour à l'équilibre du système. Pour identifier ces transitions énergétiques, une autre technique de caractérisation a été développée : la cathodoluminescence « CL ». Plutôt bien référencée sur les matériaux inorganiques, mais un peu moins sur les polymères, elle permet de caractériser des centres de défaut physico-chimiques pouvant jouer un rôle dans le transport de charges et les processus de recombinaison radicalaire. Pour identifier la nature des centres responsables de la luminescence, des polymères de structures chimiques proches ont été comparés (fluoropolymères, polyarylethercétones, polyimides). Une étude paramétrique (structure chimique, température, et dose) a été entreprise pour compléter l'analyse des différentes contributions spectrales et de mettre en évidence les mécanismes de vieillissement. Une étude complémentaire par spectroscopie photoélectronique par rayons X « XPS » a été réalisée pour suivre les modifications chimiques de surface en fonction de la dose dans des conditions d'irradiation similaires à la cathodoluminescence. Des modèles qualitatifs et des schémas réactionnels seront ensuite construits en corrélant les résultats issus de la CL et de la spectroscopie photoélectronique par rayons X pour décrire les mécanismes à l'origine du vieillissement électronique. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 4.



# Chapitre II

---

## *Matériaux & Techniques de caractérisation*

LORS d'études et de thèses précédentes, il a été observé expérimentalement que les polymères en environnement spatial présentent des comportements particuliers lorsqu'ils sont soumis à des radiations représentatives de l'orbite géostationnaire. En effet, la Figure II.1 présente l'évolution du potentiel de surface en fonction du temps d'irradiation et de relaxation de plusieurs polymères à usage spatial. La décroissance du potentiel en absolu du Kapton® HN montre qu'il tend à devenir de plus en plus conducteur avec l'irradiation. Les fluoropolymères, tels que le PTFE (polytétrafluoroéthylène), le copolymère Téflon® FEP (fluoroéthylène propylène) et l'ETFE (éthylène tétrafluoroéthylène), présentent des comportements non-monotones avec l'irradiation. Les niveaux de charge diffèrent suivant la nature du fluoropolymère, avec :  $V_s(\text{PTFE}) < V_s(\text{FEP}) < V_s(\text{ETFE})$ . Les deux échantillons de PEEK analysés (semi-cristallin et amorphe) tendent au contraire vers une évolution stationnaire au cours de l'irradiation. Notons également que le PEEK semi-cristallin présente un potentiel de charge moins élevé que le PEEK amorphe d'environ 30%. Ces résultats [113], [114] en mesure de potentiel de surface ont ainsi permis démontrer que ces matériaux irradiés dans des conditions représentatives de l'orbite géostationnaire présentent des cinétiques de charge et des valeurs de potentiel de surface maximales qui leur sont propres. A partir de ces essais et des différents travaux réalisés sur la charge des polymères par différents auteurs [53], [115]–[117], le comportement en charge des polymères dépend de différents mécanismes physiques, décrits dans le chapitre 1:

- Les mécanismes d'ionisation qui conduisent à une augmentation de la densité de charges libres,
- Les mécanismes de piégeage, dépiégeage, et recombinaison entre porteurs qui régulent cette densité de charges libres.

A ces mécanismes, se rajoutent d'autres processus ou dépendances qui ne sont, pour le moment, pas pris en compte dans le modèle de transport développé à l'ONERA :

- La cristallinité [118], l'orientation des chaînes macromoléculaires [119], la déformation volumique, la masse molaire, les mécanismes d'endommagements, les impuretés et additifs présents dans les formulations des polymères, la mobilité des porteurs de charge [120], [121] ainsi que les distributions énergétiques [53] de pièges peuvent influencer le comportement en charge des polymères.
- La génération de radicaux au cours de l'irradiation (par radiolyse) peut également favoriser la création de niveaux énergétiques de pièges profonds (cf. Modèle Tyutnev – Chapitre I.5).
- La structure chimique sous irradiation (scission, réticulation, insaturation) qui évolue sous irradiation [122] et en particulier la distribution de pièges et la mobilité des charges dans le matériau [120], [121].

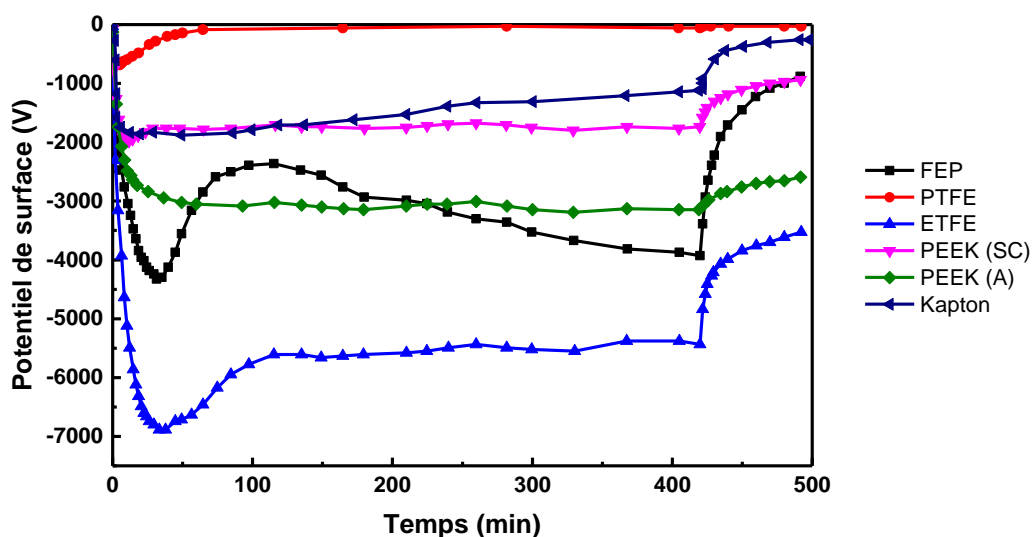


Figure II.1. Evolution du potentiel de surface mesuré sur différents matériaux polymères en fonction du temps sous environnement GEO [113], [114].

Ces critères doivent donc être pris en compte dans les modèles pour une meilleure prédiction du comportement en charge à l'état neuf et vieilli de polymères spatiaux sous irradiation. Pour ce faire, on s'intéressera particulièrement à la caractérisation des transitions énergétiques, des niveaux de pièges (distribution, énergie d'activation, facteur de fréquence, quantité de charges libérées), et à la création de radicaux qui ne sont pas pris en compte dans les modèles physiques actuels (Chapitre I.4).

Afin de mettre en évidence ces mécanismes sur une large gamme de polymères à usage spatial, deux nouvelles techniques expérimentales ont été développées au cours de cette thèse : le courant thermostimulé et la cathodoluminescence. Ces techniques permettront de comprendre les

mécanismes d'interaction rayonnement/polymères, les modes de dégradation, et de caractériser les processus à l'origine du transport de charges (piégeage / dépiégeage / recombinaison). Les principes sur lesquels reposent ces techniques de caractérisation, les moyens et dispositifs expérimentaux ainsi que les protocoles de tests effectués pour l'extraction de paramètres physiques seront détaillés dans ce chapitre. On s'appuiera également sur une autre technique expérimentale existante à l'ONERA, la spectroscopie de photoélectrons par rayons X « XPS » pour comprendre et proposer des schémas réactionnels décrivant les mécanismes de dégradation des polymères sous irradiation électronique.

## II.1 Présentation des matériaux de l'étude

Les polymères sont largement utilisés en environnement spatial compte tenu de leur faible masse volumique et de leurs excellentes propriétés thermiques, optiques, et électriques. Ils sont omniprésents sur l'ensemble du satellite, en tant que pièces mécaniques, revêtements thermiques, isolants électriques, adhésifs... Un tableau exhaustif des différents types de polymères présents sur satellite ainsi que leurs fonctions associées est présenté ci-dessous.

*Tableau II-1. Les matériaux polymères utilisés sur satellite et leurs fonctions [123]*

Type de matériaux	Fonction
<b>Acryliques</b>	Adhésif pour fixation des MLI <sup>18</sup>
<b>Composites à matrice époxyde / cyanate</b>	Support mécanique, Instruments optiques, baffles de protection
<b>Epoxydes</b>	Adhésifs / collage pour panneaux de structure
<b>Fluoropolymères : PTFE, FEP</b>	Revêtements de contrôle thermique, radôme de protection, gaines et câbles
<b>Polyamides</b>	Eléments de maintien mécanique
<b>Polyaryléthercétone : PEEK</b>	MLI, pièces de support ou de maintien mécanique
<b>Polyesters : Mylar, Dacron</b>	Films d'isolation thermique
<b>Polyimides: Kapton, Vespel</b>	Eléments de maintien mécanique, revêtements thermiques, adhésifs, gaines de câble
<b>Polyuréthanes</b>	Peintures, vernis
<b>Silicones</b>	Revêtements de contrôle thermique : peintures noires et blanches, adhésifs

<sup>18</sup> Isolation thermique composée de plusieurs couches de fines feuilles.



Au cours de ce travail de doctorat, nous nous sommes intéressés principalement à 3 familles de polymères présents sur satellite (les polyoléfines tel que le polyéthylène – les fluoropolymères – les poly-aromatiques de type polyaryléthercétone et polyimide) qui ont des comportements particuliers (Figure II.1 – hors polyéthylène) sous environnement GEO. L'intérêt est porté ici sur ces 3 familles de polymères dans la mesure où les groupements chimiques au sein de leurs entités monomères diffèrent énormément. La comparaison des polymères au sein d'une même famille permettra de nous aider à comprendre les mécanismes mis en jeu. Étudié depuis de nombreuses années, la famille des polyoléfines tel que le polyéthylène a été principalement utilisé au cours de cette étude pour valider les bancs d'essai développés. Les matériaux fluoropolymères possèdent dans leurs structures chimiques des atomes de fluor, qui sont très volumineux et électronégatifs<sup>19</sup>. L'électronégativité de ces atomes de fluor aura tendance à former des pièges profonds pour les électrons [124]. Par ailleurs, la présence de cycles aromatiques dans la structure chimique des familles de type polyaryléthercétone ou polyimide peut jouer un rôle sur sa résistance au vieillissement sous irradiation et sur le transport de charges compte tenu de l'encombrement stérique de ces groupements, des effets de résonances (délocalisations d'électrons) ainsi que par les interactions de type  $\pi$ - $\pi$ . Les défauts physico-chimiques présents à l'état neuf ou créés sous forte dose radiative vont également varier d'un polymère à un autre entraînant des distributions énergétiques de pièges et des transitions électroniques différentes.

L'irradiation de ces polymères sous forte dose radiative conduit en effet à la création de radicaux par scission de chaîne ou liaison [83] [125] pouvant jouer le rôle de pièges (par la présence d'un électron non apparié) ou initier des processus d'oxydation (avec de l'oxygène présent à l'état dissous dans la zone amorphe du polymère, phénomène bien connue dans les polyoléfines), ou de réticulation / terminaison (modification de la structure chimique). Dressons dans la partie suivante, une description succincte des différents polymères étudiés.

### II.1.1 Polyoléfines : « Polyéthylène »

Le polyéthylène « PE » (Figure II.2) est un matériau isolant qui est couramment utilisé dans la vie courante en tant qu'emballages plastiques (sacs, films, flacons...) mais également pour des applications électriques telles que les câbles et les condensateurs électriques [126]. Dans le secteur du spatial, le PE est principalement employé en tant qu'isolant des câbles électriques et dans la structure gonflable des ballons sondes.

Appartenant à la famille des polyoléfines, dont le monomère est  $-C_2H_4-$ , les propriétés du PE vont dépendre fortement de la densité. A l'heure actuelle, plusieurs catégories de PE sont en effet

---

<sup>19</sup> L'électronégativité représente l'attraction d'un atome envers les charges négatives (électrons)

synthétisées (Ultra-High-Molecular-Weight-PolyEthylene « UHMWPE », High-Density-PolyEthylene « HDPE », Low-Density-PolyEthylene « LDPE », Cross-Link-PolyEthylene « XLPE » et bien d'autres).

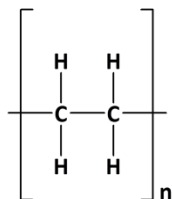


Figure II.2. Structure chimique du Polyéthylène « PE »

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au polyéthylène basse densité « LDPE ». En effet, ce matériau est bien référencé dans la littérature [23], [112], [127], [128] et plus particulièrement sur les deux techniques développées. L'utilisation de ce polymère a pour vocation de valider les bancs d'essai développés.

### II.1.2 Polymères fluorés (PTFE, FEP, ETFE)

Les fluoropolymères [129] sont des polymères composés principalement d'atomes de carbone (C) et de fluor (F) formant des liaisons fortes (C–C = 607 kJ/mole et C–F = 552 kJ/mole) [130]. La majorité des fluoropolymères sont des polymères semi-cristallins (avec un taux de cristallinité pouvant atteindre 90% pour le PTFE) mais certains peuvent être amorphe (Téflon® AF). Les fluoropolymères font partis des polymères les plus chimiquement inertes et restent stables dans presque tous les environnements chimiques. De plus, ils présentent une excellente résistance thermique. Les trois fluoropolymères étudiés ici sont : le polytétrafluoroéthylène « PTFE », le copolymère éthylène propylène fluoré « FEP », ainsi que l'éthylène tétrafluoroéthylène « ETFE ». Ils sont généralement présents sur satellite en tant que maintien mécanique, radôme de protection, gaines et câbles, ainsi que revêtement de contrôle thermique.

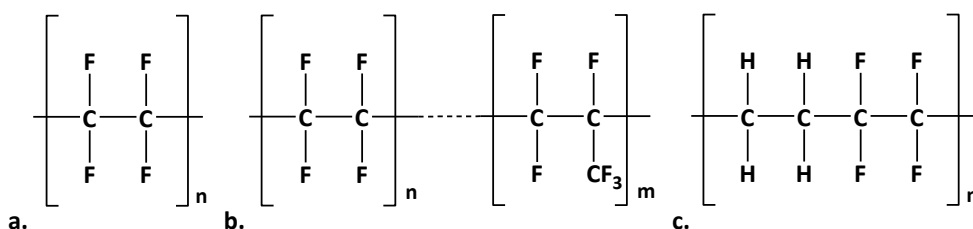


Figure II.3. Structure chimique du (a) Polytétrafluoroéthylène « PTFE », (b) copolymère Ethylène propylène fluoré « FEP » et (c) Ethylène tétrafluoroéthylène « ETFE »

### II.1.3 Polymères aromatiques de type polyaryléthercétone et polyimide (PEEK, PEK, PEKK, Kapton® HN, PEI)

Ce type de polymère peut être divisé en deux familles : la famille des polyaryléthercétone « PAEK » et la famille des polyimides « PI ».

#### - Famille des poly(aryl-éther-cétone)

Les « PAEK » (pour Poly-Aryl-Ether-Ketone en anglais) sont une famille de polymères thermoplastiques semi-cristallins (ou amorphes). Ils sont généralement qualifiés de polymères hautes performances (ou techniques) compte tenu de leurs propriétés thermomécaniques, chimiques et thermiques élevées. On les retrouve généralement sur les satellites en tant que pièce de support, et maintien mécanique. Cette gamme de polymère a la particularité d'être composée d'un enchaînement de cycles aromatiques très stables, les groupements phényles (Ar), liés par un atome d'oxygène pour former le groupement éther (Ar–O–Ar) ou liés par un groupement carbonyle (C=O) pour former une fonction cétone (Ar–C(=O)–Ar).

Dans notre étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement à trois polymères de cette famille, dont les structures chimiques sont référencées en Figure II.4.

- Le polyétheréthercétone « PEEK »
- Le polyéthercétonecétone « PEKK »
- Le polyéthercétone « PEK »

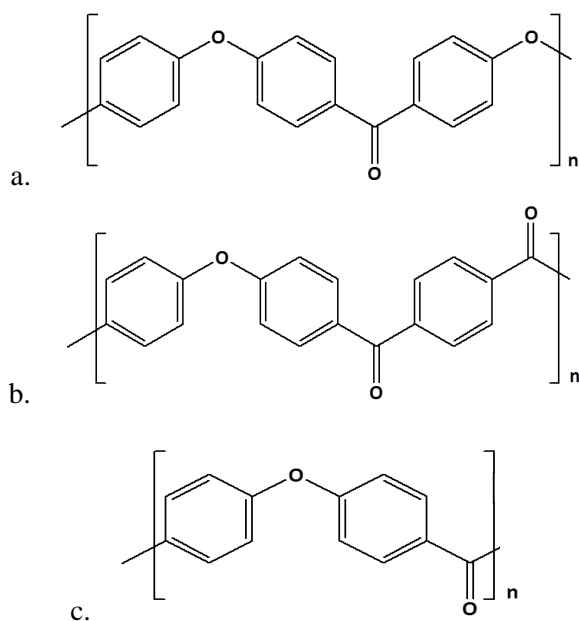
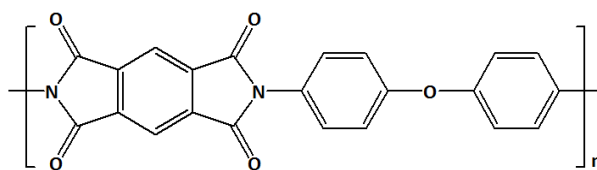


Figure II.4. Structures chimiques : (a) PEEK ; (b) PEKK ; (c) PEK

La distribution et le ratio des fonctions éthers et cétones vont influencer les propriétés thermiques et électriques des polymères (température de transition vitreuse, température de fusion, conduction électrique). L'augmentation des groupements cétones au sein de l'unité monomère favorisera la rigidité des chaînes macromoléculaires contrairement aux groupements éthers induisant ainsi une augmentation de la transition vitreuse et la température de fusion (dont les valeurs sont référencées dans le Tableau II-2 ci-après).

#### - Famille des polyimides

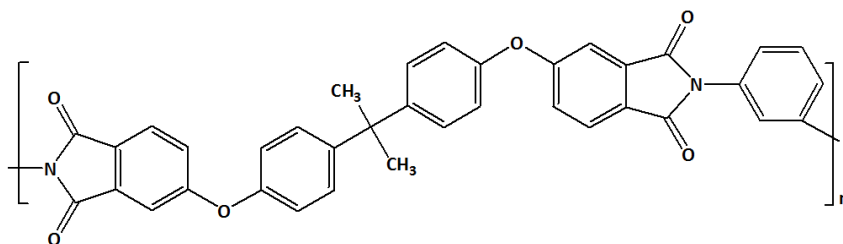
Les polyimides « PI » sont une famille de polymères les plus résistants à la température, contenant dans son unité répétitive : la fonction chimique de type « imide » (CO–N). Ce fut en 1908 que les premiers polyimides aromatiques ont été synthétisés. Le polyimide est le résultat de la réaction de l'anhydride pyroméllitique sur l'oxydianiline en solution dans le solvant NMP « N-méthyl-pyrrolidone ». La réaction de polymérisation est une polycondensation au cours de laquelle un dégagement d'H<sub>2</sub>O est observé.



*Figure II.5. Structure chimique du polyimide de type Kapton®*

Le Kapton® HN (Figure II.5) est un polymère appartenant à la famille des polyimides et conçu par la société DuPont de Nemours [131]. C'est un polymère peu cristallin (5%). Son taux de cristallinité peut légèrement augmenter (~ 9%) à l'aide d'un recuit à 240 °C pendant 24 heures [132]. L'excellente tenue thermique (jusqu'à 500 °C) et aux radiations (jusqu'à une dose absorbée d'environ 10<sup>7</sup> Gy) des polyimides repose sur la présence dans leurs structures moléculaires de noyaux aromatiques homocycliques et hétérocycliques [133]. En effet, les structures de résonance du groupement phényle présentent une large gamme de niveaux d'énergie, ce qui facilite la dissipation de l'énergie absorbée. L'énergie du rayonnement ionisant ou de la température n'est pas localisée sur certaines liaisons mais dispersée sur un système de liaisons en raison du phénomène de résonance. Ainsi la perte d'un électron au sein de ces groupements peut être compensée par la redistribution des autres électrons sans pour autant observer de fragmentation de la molécule [134]. Les polymères contenant des liaisons C–F, C–Si et C–O présentent quant à eux, une plus faible résistance aux radiations [134].

Développé pour la première fois par le département des plastiques de General Electric à la fin des années 1980, le polyétherimide « PEI » (Figure II.6) sous l'appellation commerciale « ULTEM® » fait partie des polyimides thermoplastiques. Il se caractérise principalement par une excellente résistance mécanique, chimique et radiatif, ainsi qu'une bonne isolation électrique et thermique. De couleur transparent ambré, il est principalement utilisé comme gaine de protection des câbles ou encore comme film protecteur isolant.



*Figure II.6. Structure chimique du polyétherimide « PEI »*

Le Tableau II-2 ci-dessous référence les principales caractéristiques des polymères étudiés.

Ainsi, ces différents matériaux seront testés et comparés au travers une étude paramétrique sur de nouvelles techniques expérimentales développées à l'ONERA de manière à évaluer l'influence de la structure chimique sur les mécanismes qui gouvernent/limitent la conductivité (piégeage, dépiégeage et recombinaison). De plus, la comparaison de matériaux de structure chimique proche permettra d'identifier dans une première approche la nature des niveaux énergétiques de pièges, les types de radicaux qui pourraient être susceptible d'être générés lors de l'irradiation ainsi que les mécanismes à l'origine du vieillissement électrique.

Tableau II-2. Tableau des caractéristiques des polymères étudiés [131], [135], [136]

	Masse volumique	Taux de cristallinité	Coefficient de dilatation thermique ( $\times 10^{-6}$ )	Conductivité thermique à 23°C	Température maximale d'utilisation	Température minimale d'utilisation	Tg	Constante diélectrique à 1kHz	Rigidité diélectrique	Résistivité volumique
unités	[g.cm <sup>-3</sup> ]	[%]	[K <sup>-1</sup> ]	[W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[°C]	-	[kV.mm <sup>-1</sup> ]	[Ω.m]
<b>Kapton®</b>	1,42	0 - 10 (si recuit)	30-60	0,10 - 0,35	250 - 320	-270	> 360	3,4	300 (pour 25 µm)	1,5.10 <sup>15</sup>
<b>Téflon® FEP</b>	2,12 - 2,17	40 - 70	83-104	0,19 - 0,24	150 - 200	-250	80	2,1	20	1.10 <sup>16</sup>
<b>PTFE</b>	2,16 - 2,2	58 - 98	110 - 220	0,25	260	-260	110	2,1	50 - 170	1.10 <sup>16</sup>
<b>PEI</b>	1,27 - 1,31	0	10 - 56	0,17 - 0,26	-	-	209 - 249	3,15	14 - 33	10 <sup>15</sup> .10 <sup>15</sup>
<b>PEEK</b>	1,26 - 1,4	16 - 47	47 - 108	0,25	-	-	143 - 158	3,2 - 3,3	190	10 <sup>13</sup> .10 <sup>14</sup>
<b>PEKK</b>	1,28 - 1,31	0 - 35	21 - 38	0,25			154 - 171	3,3	24	1.10 <sup>14</sup>
<b>PEK</b>	1,26 - 1,3	28 - 44	45	0,29	-	-	152	-	23	1.10 <sup>14</sup>
<b>LDPE</b>	0,92	29 - 60	100 - 500	0,55	50 - 90	-60	-133 à - 103	2,25 - 2,31	16 - 28	1.10 <sup>13</sup>

## II.2 Techniques de caractérisation développées

Pour caractériser les différents polymères détaillés ci-dessus, deux nouvelles techniques expérimentales ont été développées dans le cadre de ce travail de doctorat : la technique de Courant Thermo-Stimulé « CTS » et la spectroscopie de cathodoluminescence « CL ». L'utilisation combinée de ces deux techniques d'analyse permettra de mettre en évidence des transitions énergétiques (radiatives ou non, sur large gamme d'énergie  $0,1 \text{ eV} < E_a < 6 \text{ eV}$  suivant la source d'énergie apportée au système : thermique ou électronique) en relation avec les défauts physico-chimiques présents dans un matériau, d'identifier les distributions énergétiques de pièges, d'évaluer, par des méthodes d'extraction existantes, des paramètres physiques réalistes concernant les pièges (énergie d'activation, facteur de fréquence, quantité de charges libérées...), ainsi que de comprendre les évolutions structurales sous forte dose radiative (création de radicaux, de nouveaux groupements chimiques et de pièges plus profonds). Pour améliorer notre compréhension sur les mécanismes de vieillissement induits par l'irradiation de haute énergie, nous nous sommes également appuyés sur un autre moyen de caractérisation déjà présent à l'ONERA : la spectroscopie de photoélectrons sous rayonnement X « XPS » (X-Ray Photoelectron Spectroscopy en anglais) de manière à proposer des schémas réactionnels décrivant le vieillissement des polymères sous irradiation. L'objectif au cours cette thèse sera d'implémenter, dans le modèle RC de transport de charge développé à l'ONERA, les paramètres extraits expérimentalement (énergie d'activation par exemple) et l'influence des radicaux sur le transport de charge.

### II.2.1 Dispositif de courant thermostimulé « CTS »

Bien que les mesures de potentiel aient permis d'étudier et de proposer des mécanismes à l'origine du transport de charges dans les polymères, elles restent toutefois délicates à interpréter dans la mesure où le champ électrique (généré par l'irradiation de basse énergie 20 keV par implantation de charges à la surface du matériau) et la dose reçue par le matériau varient simultanément au cours de l'irradiation.

Pour pallier à ces contraintes, il est donc nécessaire de développer un nouveau dispositif expérimental. Le choix s'est porté sur la technique de mesure de courant de fuite permettant de travailler à champ électrique fixe (imposé par une polarisation). Ce dispositif a été conçu de manière à pouvoir travailler à différents niveaux de température (en configuration isotherme ou variable pendant la mesure). Couplé à un accélérateur de Van de Graaff de haute énergie, cette technique a l'originalité de pouvoir suivre l'évolution de la conductivité induite sous irradiation en fonction de la dose à des températures définies, en s'affranchissant des phénomènes de charge. Il sera ainsi possible de mettre en évidence les effets du champ électrique et de la température sur les mécanismes qui régissent le transport de charge (piégeage, dépiégeage et recombinaison).

De plus, ce dispositif permet d'étudier les phénomènes de relaxation thermique par la mesure de courant thermostimulé. Cette technique est intéressante pour caractériser les distributions énergétiques de pièges au sein de matériaux semi-conducteurs ou isolants [137]. Dans le cadre des polymères, cette technique est déjà référencée pour l'étude des états de pièges, pour : les polyoléfines [16], [127], et les fluoropolymères [127], [138]. Les pièges dans les polymères peuvent provenir des interfaces entre une région amorphe et cristalline, les zones cristallines et amorphes elles-mêmes, ainsi qu'au sein du volume libre (cavités) entre les chaînes moléculaires.

De plus, certains auteurs se sont intéressés à l'évolution des courbes CTS avec le vieillissement sous contraintes thermiques [139], [140], électriques [141] ou radiatives [127] pour évaluer les modifications structurales [142], tels que la formation de produits de dégradation (insaturations), ou la création de nouveaux groupements chimiques. Dans cette optique, nous nous sommes également intéressés, grâce au moyen expérimental SIRENE utilisé à l'ONERA, à l'évolution des distributions énergétiques de pièges avec le vieillissement sous irradiation de haute énergie, l'objectif étant ensuite d'implémenter ces différents effets dans les modèles numériques de transport de charge.

Cette technique ne doit pas être confondue avec le courant de dépolarisation thermostimulé « CDTS », dans laquelle l'application du champ électrique est stoppée à basse température pour mettre en évidence les modes de relaxation dipolaires (transitions  $\alpha$ ,  $\beta$ ...), bien que nous verrons par la suite que l'émission de porteurs de charge peut être favorisé par ces modes. L'objectif est donc de mettre en évidence les mécanismes de dépiégeage par un apport thermique.

Dans la suite de ce chapitre, le principe de la technique CTS ainsi que le dispositif expérimental de courant thermostimulé développé au cours de cette thèse seront présentés. L'enceinte d'irradiation utilisée pour les mesures et les protocoles expérimentaux seront ensuite décrits. L'originalité de cette étude par rapport à la littérature repose sur l'utilisation d'une source d'excitation électronique de haute énergie capable d'ioniser tout le volume des matériaux en s'affranchissant des phénomènes de charge. Un modèle permettant l'interprétation des spectres CTS et des méthodes d'analyse connues dans la littérature seront détaillés pour une extraction fine des paramètres physiques mis en jeu (énergie d'activation, facteur de fréquence, distribution des niveaux de pièges).

### ***II.2.1.1 Principe général du courant thermostimulé « CTS »***

Le courant thermostimulé est le courant électrique mesuré sur un échantillon (polarisé et préalablement irradié ou non à basse température) lorsqu'il est chauffé sous une rampe en température constante. Le principe est illustré schématiquement en Figure II.7 et se décompose comme suit :

A la température ambiante ( $\sim 300$  K), l'échantillon est polarisé sous un fort champ électrique statique.



L'application de cette tension en surface de l'échantillon permet, d'une part, d'imposer un champ électrique constant au sein du matériau pendant l'irradiation de manière à diriger/évacuer les charges suivant la direction du champ électrique, et deuxièmement, de limiter les mécanismes de repiégeage lors de la remontée en température ultérieure.

La température de l'échantillon est ensuite abaissée à une valeur donnée ( $T_0$ ). Une fois la température stabilisée, l'échantillon est irradié (pendant un temps défini) avec des électrons de haute énergie (traversant), de manière à s'affranchir/limiter des mécanismes de charge éventuels. L'irradiation de haute énergie conduit à des processus d'ionisation (création de paires électron-trou) dans tout le volume du matériau (1). A des faibles températures, les processus de diffusion (2) sont faibles et donc les paires électron-trou générées sont rapidement piégées (3) dans le volume de l'échantillon (phase de remplissage des niveaux de pièges).

L'échantillon est ensuite chauffé à vitesse constante ( $\beta = \frac{dT}{dt}$ ). Les porteurs de charge piégés sont ainsi libérés thermiquement (4) dans leurs bandes respectives (bande de valence BV pour les trous et bande de conduction BC pour les électrons). Cette émission de porteurs libérés thermiquement par le chauffage (augmentation de la densité de charges libres) et évacués par le champ électrique appliqué conduira à une augmentation du courant de fuite du matériau et donc à une élévation de la conductivité en volume du matériau. Le courant de fuite mesuré sur l'échantillon, appelé courbe CTS, se présente généralement sous la forme de pic(s) (défini ou continu) de courant caractéristique(s) des niveaux énergétiques de pièges au sein du matériau. Cette dernière permet de donner des informations [18] sur les propriétés des niveaux de piégeage à proximité des bords de la bande interdite (BV et BC) : l'énergie d'activation, la quantité de charges libérées, la densité et la distribution énergétique des pièges.

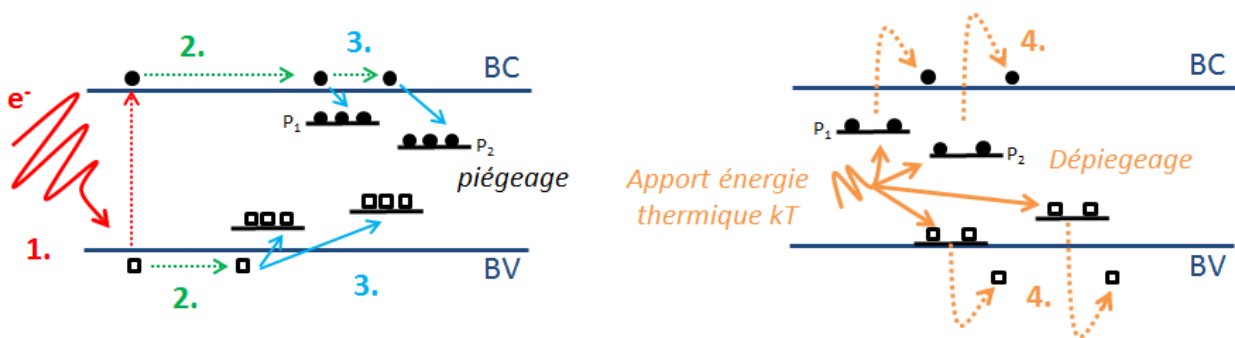
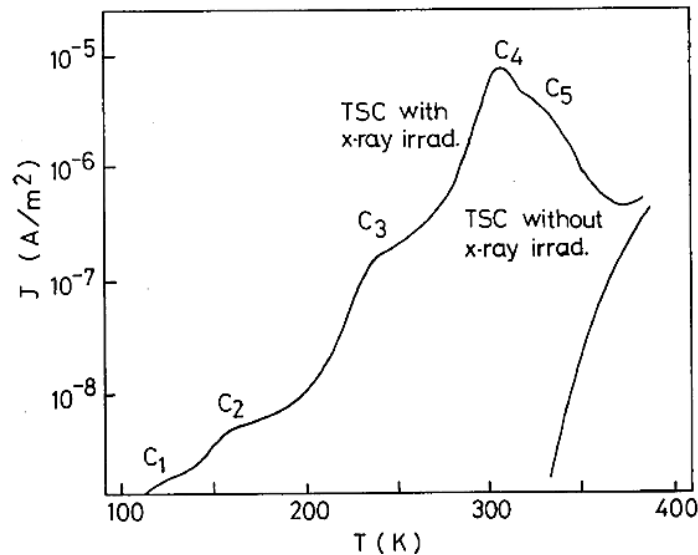


Figure II.7 : Représentation schématique du principe général de la méthode de relaxation de courant thermostimulé ; (1) Phase d'irradiation / ionisation : création de porteurs de charges libres (paires électron-trou) ; (2) Phase de diffusion : diffusion des porteurs de charges libres dans leurs bandes respectives ; (3) Phase de piégeage : piégeage des charges dans des pièges peu profonds ; (4) Phase de dépiégeage : apport d'énergie thermique conduisant aux dépiégeages des charges : courbe CTS.

Un exemple typique de courbes CTS est présenté en Figure II.8 sur du LDPE soumis préalablement ou non à un rayonnement ionisant (rayons X). La courbe CTS du LDPE irradié montre clairement 5 pics désignés  $C_1$  à  $C_5$  en fonction de la température. A l'inverse le courant mesuré sur du LDPE non irradié ne présente aucun pic, hormis le courant de conduction intrinsèque au-dessus de 320 K. La comparaison des deux courbes permet d'affirmer que les pics de courant mesurés sont dus aux dépiégeages des charges générées par l'irradiation par rayons X à basse température. Ces pics de courant de conduction ( $C_1$  à  $C_5$ ) témoignent du vidage, par l'apport thermique, des niveaux énergétiques de pièges de plus en plus profonds. De plus, les courbes CTS peuvent-être considérées comme l'image des distributions énergétiques des pièges. La présence de pics de courant, dans le cas du LDPE, correspond à un ensemble de pièges discrets qui suivrait une distribution de pièges de type Gaussienne. Une augmentation progressive du courant sans pic de courant (bien défini) correspond généralement à des distributions exponentielles de pièges [143].



*Figure II.8. Courbe CTS du LDPE (polyéthylène basse densité) de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, avec et sans irradiation par rayons X (35 kV, 20 mA, 20 min) sous un champ électrique de  $9 \cdot 10^6$  V/m et une rampe de chauffage de 6 K.min<sup>-1</sup> [16]*

La technique peut donc nous permettre d'avoir des informations détaillées sur la distribution énergétique de pièges qui pourra ensuite être implémentée dans les modèles. La première partie de ce travail de doctorat s'est donc portée sur le développement d'une technique CTS couplée aux irradiations électroniques, pour l'optimisation du modèle RC. Dans les sections suivantes, nous décrirons donc, dans un premier temps, le dispositif expérimental développé au cours de ce travail de doctorat ainsi que le protocole expérimental puis les méthodes numériques permettant l'extraction des énergies mises en jeu.

### II.2.1.2 Dispositif expérimental de courant thermostimulé

Le principe de cette technique vise à mesurer le courant de fuite d'un échantillon à surface libre irradié par un faisceau électronique traversant mono-énergétique (400 keV) de manière à ioniser tout le volume du matériau (sans implantation de charges). L'irradiation s'effectue à basse température de façon à ce que les paires électron/trou (e/h) générés par l'irradiation peuplent les pièges présents dans le matériau. Ensuite, une rampe de chauffage est appliquée sur une des faces de l'échantillon de manière à dépiéger progressivement les charges (de plus en plus profonds en énergie à mesure que la température augmente). La Figure II.9 illustre le schéma de principe de cette technique.

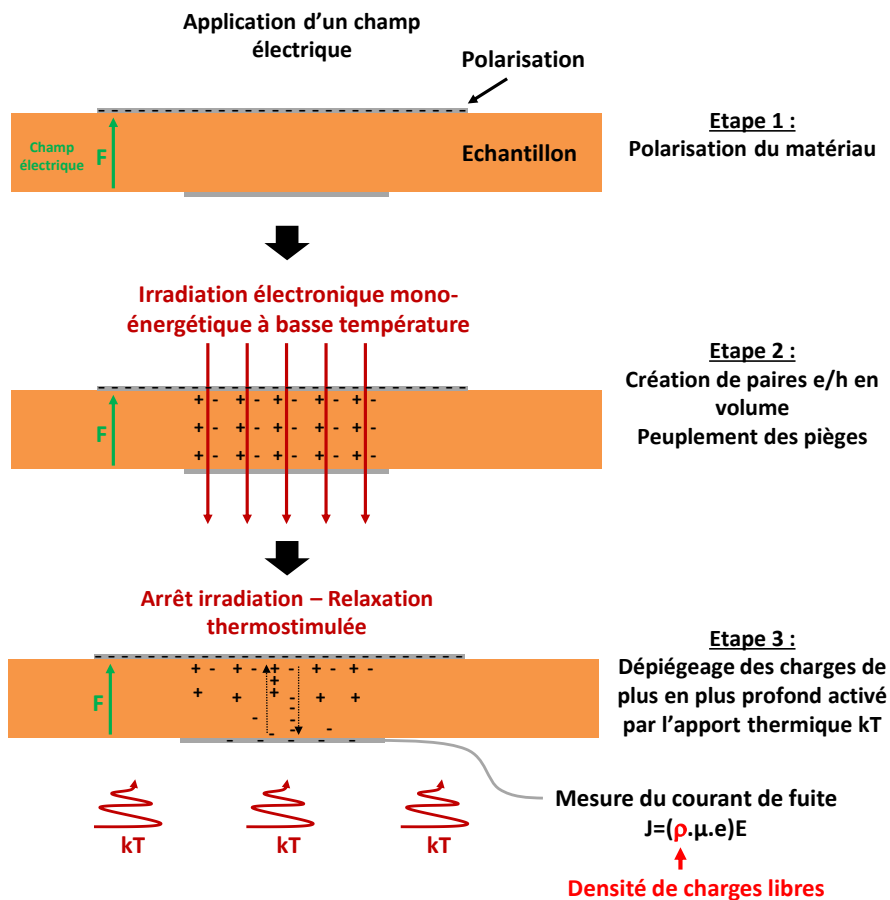


Figure II.9. Schéma de principe du courant thermostimulé

Un banc expérimental a été développé au cours de cette thèse pour la réalisation des essais en courant de conduction en mode thermostimulé. Ce banc a été conçu de manière à pouvoir opérer sous vide secondaire en assurant un contact thermique optimal de l'échantillon avec son support de manière à appliquer des rampes de température constantes dans le temps (en phase de relaxation). La difficulté principale résidait également dans la capacité à irradier l'échantillon et son électrode avec un faisceau électronique traversant,

tout en garantissant l'application d'une source de tension sur l'électrode face avant et en favorisant le transfert de charges dans le volume du matériau. Ce banc est présenté en Figure II.11.

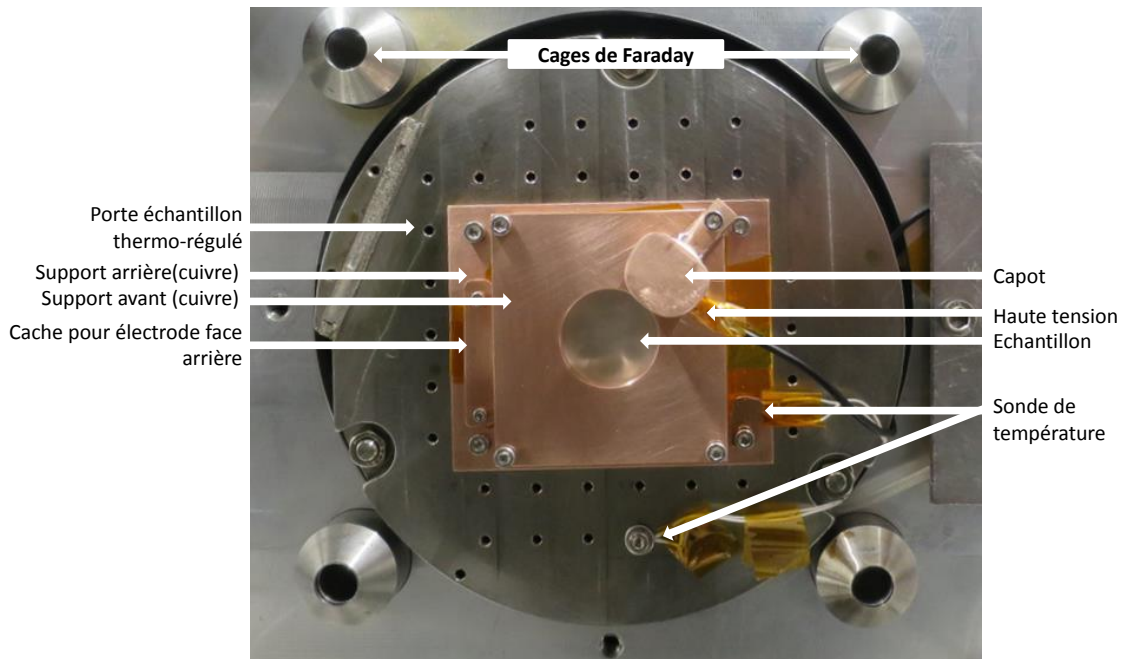


Figure II.10. Photographie du dispositif expérimental développé

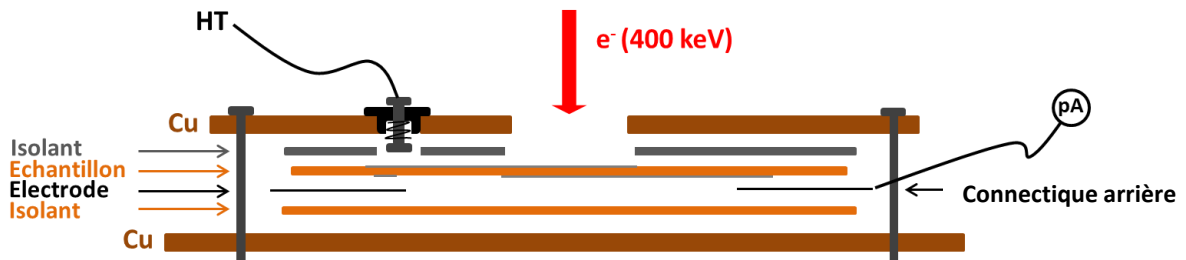
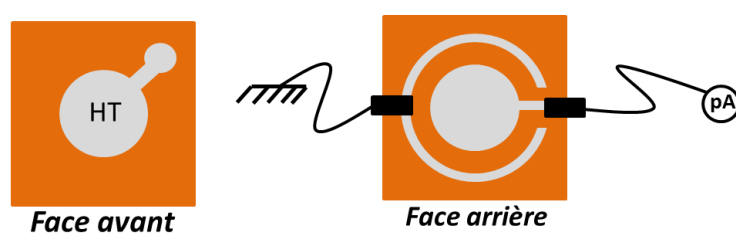


Figure II.11. Représentation schématique du dispositif expérimental (échelle non respectée)

Le dispositif est composé de deux plaques en cuivre permettant de bien compresser l'échantillon et d'avoir un bon contact thermique. Le support en cuivre supérieur présente un trou central de 2,5 cm de diamètre de manière à ce que les électrons incidents puissent irradier l'échantillon, et d'un second dans l'axe de la diagonale du support pour le passage de l'électrode haute tension « HT ». Cette électrode est constituée d'un système vis-ressort pour une pression quasi constante et reproductible sur l'électrode face-avant de l'échantillon. Un isolant électrique en vitrocéramique a été spécialement usiné sous forme cylindrique pour

isoler électriquement la connectique haute tension du support métallique supérieur à la masse. Un capot en cuivre est fixé au-dessus de la céramique pour éviter qu'elle ne se charge lors de l'irradiation. Une plaque de Téflon® PTFE de 2 mm d'épaisseur est placée entre le support supérieur et l'échantillon à analyser pour isoler électriquement l'électrode avant polarisée de l'échantillon du support métallique supérieur. Cette plaque de PTFE est constituée d'un trou central de 3 cm afin d'éviter qu'elle ne se charge lors de l'irradiation. L'échantillon sous forme carrée (5 x 5 cm) est quant à lui métallisé (argent) sur les deux faces (Figure II.12) de manière très spécifique par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la métallisation est d'environ 15 nm. La métallisation face avant est utilisée pour l'application d'une polarisation (champ électrique externe) pour diriger/évacuer les charges vers l'électrode arrière pour la mesure du courant de fuite. Le disque central présent sur la face arrière est utilisé pour la mesure du courant de fuite du matériau relié à un pico-ampèremètre. L'anneau de garde sur la face arrière est mis à la masse pour s'affranchir des fuites surfaciques (annulation du champ longitudinal). Un film de Kapton® HN 25  $\mu\text{m}$  est placé entre l'échantillon et le support inférieur pour isoler électriquement l'échantillon à analyser et réaliser les mesures de courant de conduction. Sa faible épaisseur permet de s'affranchir de sa charge par les électrons incidents. La température de l'échantillon est mesurée tout au long de l'expérience par deux thermomètres à résistance platine « Pt<sub>100</sub> » (avec une précision de  $\pm 0,1$  °C) placés sur le support ainsi que sur une partie de l'échantillon en périphérie (Figure II.10). L'échantillon est centré par rapport aux cages de Faraday (utilisées pour les mesures de courant incident) afin que le matériau étudié soit irradié sous un flux électronique uniforme. Les niveaux de dose et de débit de dose ont été calculés via le logiciel Casino V.3 en prenant en compte la présence du support en cuivre arrière (génération d'électrons rétrodiffusés).



*Figure II.12. Représentation schématique des différentes faces de l'échantillon.*

L'avantage majeur de ce dispositif est qu'il permet de réaliser des mesures de courant en mode isotherme ou à température variable. L'application d'une polarisation sur la face avant de l'échantillon pendant le processus de mesure permet, contrairement à la méthode par mesure de potentiel, de suivre l'évolution de la conductivité (en phase d'irradiation et de relaxation) pour un champ électrique donné. Ainsi, une seule composante varie à chaque étape de l'analyse : dose pendant l'irradiation et température pendant la phase de relaxation.

Compte tenu de la spécificité du dispositif et des conditions expérimentales (vide, irradiation, température) nécessaires à l'étude, nous avons utilisé une enceinte d'irradiation de haute performance présente à l'ONERA : l'enceinte SIRENE.

### ***II.2.1.3 Description de l'enceinte d'irradiation SIRENE***

Le moyen d'irradiation SIRENE (Figure II.13) « Simulation d'IRradiation ENergétique en Electrons » a été conçu pour l'étude de la charge de surface de matériaux spatiaux et de composants de satellite en environnement extrême. Cette enceinte d'irradiation est capable de reproduire le spectre énergétique d'électrons représentatif de l'orbite géostationnaire (dans la gamme énergétique  $0 \rightarrow 400$  keV) (Chapitre 1). De par sa flexibilité, elle peut également simuler d'autres types d'environnements extrêmes (MEO, LEO ou autres environnements interplanétaires). En effet, les configurations d'état de charge simulées sont représentatives de celles existant dans l'espace en ce qui concerne plus particulièrement : la charge sous faisceau d'électrons, la répartition spectrale en énergie, les niveaux de flux des électrons et les niveaux de température.

La chambre d'irradiation SIRENE est cylindrique ( $L \approx 1,5$  m,  $\varnothing \approx 0,5$  m) et est conçue en 3 tronçons afin d'être modulable. Deux paires de bobines (verticale et horizontale) ceinturent la chambre pour compenser le champ magnétique terrestre sur la trajectoire du flux électronique. Des extensions de diamètres standardisés équipent le corps de la chambre : elles permettent le montage des différents moyens de contrôle et de métrologie (jauge à vide, caméra de visualisation, sorties électriques, sondes d'analyse, connexions aux sources de rayonnement...). Un groupe de pompage primaire (Adixen ACP 15 / Alcatel) et secondaire turbo-moléculaire (PFEIFFER - HiPace) assure une pression de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar après quelques heures de fonctionnement. Un porte-échantillon thermostaté permet d'effectuer des essais dans une gamme de température comprise entre  $-180^{\circ}\text{C}$  et  $+250^{\circ}\text{C}$ . Le dispositif SIRENE est équipé de trois sources d'électrons : un canon à électrons mono-énergétique de basse énergie dont le faisceau est centré sur une énergie adaptable de 1 à 20 keV (Kimball Physics), un canon à électrons de 7 à 100 keV (STAIB) et un accélérateur de type Van de Graaff capable de fournir un faisceau d'électrons mono-énergétique dont l'énergie peut être adaptée de 100 à 400 keV. Le flux des électrons incidents est contrôlé à l'aide de 4 cages de Faraday situés sur le porte échantillon. Une fenêtre de diffusion complexe installée à 80 cm du porte échantillon, est utilisée pour obtenir un spectre distribué en énergie similaire à celui de l'orbite géostationnaire lors de sous orages magnétiques ( $K_p > 5$ ) (décrit au chapitre I).

Les faisceaux d'électrons de 20 keV et 100 keV sont utilisés pour compléter le niveau de flux du faisceau de l'accélérateur Van de Graaff à plus basse énergie. Le niveau de flux intégré adopté pour des irradiations représentatives d'environnement critique de charge de l'orbite GEO est de l'ordre de  $300 \text{ pA.cm}^{-2}$  (Cf. Chapitre I). Une photographie ainsi qu'une vue d'ensemble schématique du dispositif SIRENE sont représentées sur la Figure II.13.



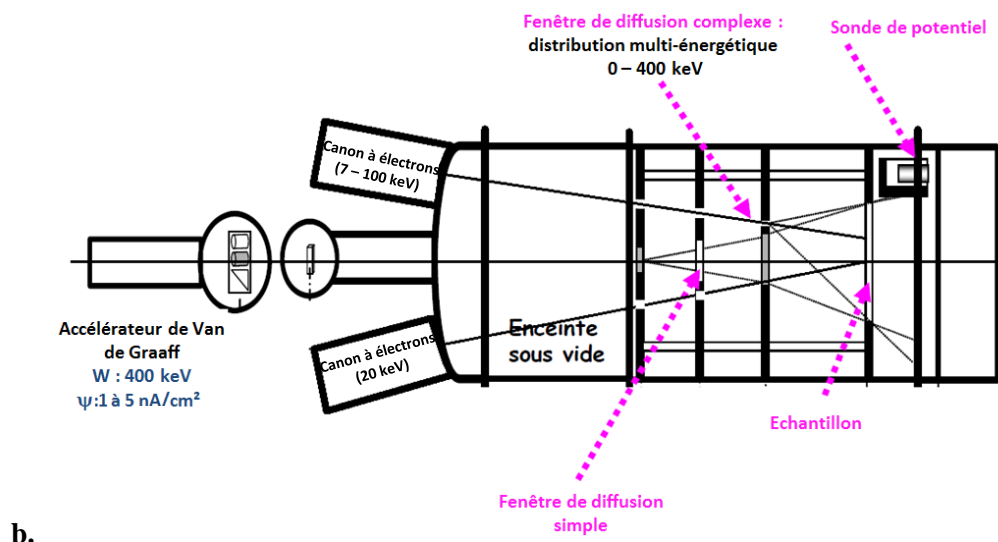
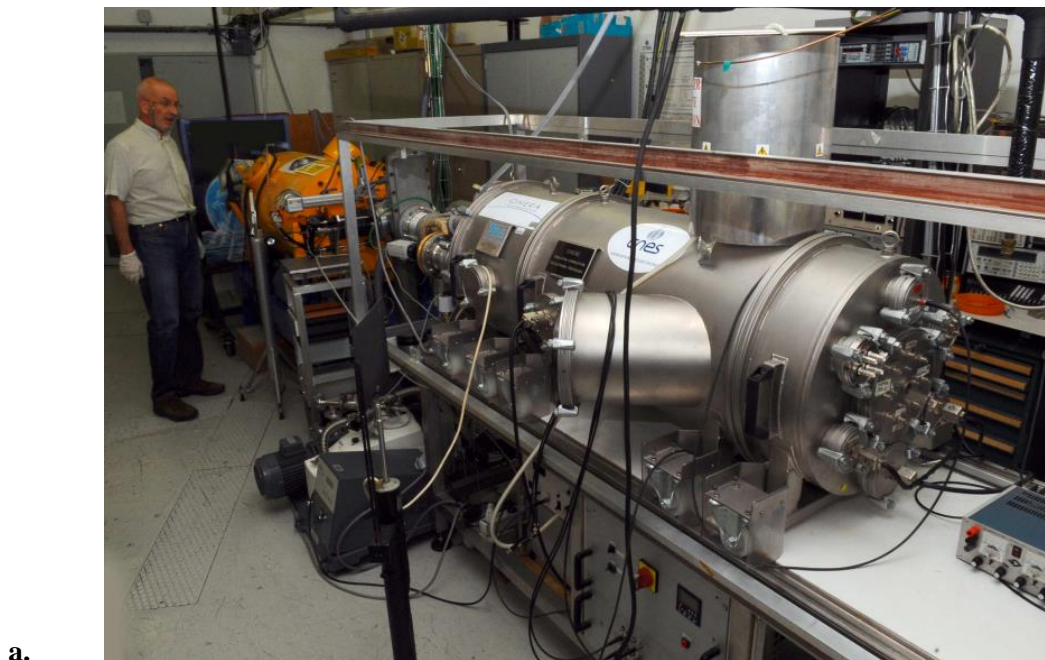


Figure II.13. (a) Enceinte d'irradiation SIRENE ; (b) Schéma de principe du dispositif expérimental SIRENE [144]

L'enceinte d'irradiation SIRENE est utilisée principalement pour des mesures de potentiel sans contact, de charges d'espace via la technique PEA (Pulsed Electro-Acoustic en anglais), d'émission secondaire, ainsi que des mesures de courant à température ambiante. L'utilisation de l'accélérateur de Van de Graaff en mode mono-énergétique permet également de réaliser des études de vieillissement accéléré sous fort flux radiatif (jusqu'à  $10 \text{ nA.cm}^{-2}$ ) à différentes températures ainsi que d'extraire les conductivités induites sous irradiation de matériaux. Ainsi, cette enceinte d'irradiation présente toutes les qualités requises pour le

développement du banc d'essai et la réalisation de tests de mesure de courant suivant un protocole expérimental spécifique.

#### ***II.2.1.4 Protocole expérimental***

Les essais CTS ont été réalisés sur un large panel de matériaux polymères : Kapton® HN, PEEK, PTFE, FEP, ETFE et LDPE. L'analyse de la CTS comprend deux phases : la phase d'irradiation à basse température qui permet d'ioniser le matériau et de piéger de manière stable les charges générées, et la phase de relaxation thermostimulée qui permet à ces charges d'être dépiégées par un apport thermique. Une représentation schématique à l'échelle du matériau est présentée en Figure II.14. Le protocole expérimental (Figure II.15) est défini comme suit :

##### **1. Phase de polarisation**

Cette première phase consiste à appliquer une tension continue sur la face avant de l'échantillon à température ambiante. Le champ électrique (source externe) appliqué permet d'évacuer les charges dans le volume du matériau afin qu'elles soient collectées sur l'électrode arrière. Cette mise sous tension induit un courant de polarisation dans le matériau (orientation dipolaire) : il est nécessaire d'attendre un temps suffisant afin que ce courant s'annule avant d'amorcer l'étape 2. Pour ces mesures CTS, la polarisation est appliquée jusqu'à la fin de l'essai. Cette dernière étant comprise entre -200 V et -1 000 V suivant les essais, en fonction du matériau et de l'épaisseur de l'échantillon.

##### **2. Phase de descente en température**

Cette étape correspond à la descente en température jusqu'à -150 °C à l'aide d'une circulation d'azote au sein du porte échantillon. Cette étape dit de « trempe » permet de figer le système (chaîne macromoléculaire, charges...).

##### **3. Phase d'irradiation**

Une fois la température stabilisée, l'échantillon est irradié sous un faisceau mono-énergétique de 400 keV à flux électronique constant. A cette énergie, les électrons incidents traversent les échantillons (en ionisant tout le volume) ce qui permet de s'affranchir des effets de charge dans le matériau. La RIC est ainsi activée et mesurée par le contrôle du courant de fuite dû aux électrons ou trous libres générés par ionisation. La durée de l'irradiation était fixée à 1h.

##### **4. Phase de relaxation**

La phase de relaxation où s'observe la DRIC (RIC retardée ou « Delayed RIC » en anglais) a lieu à l'arrêt



de l'irradiation. Les charges libres générées par l'irradiation sont alors piégées rapidement à basse température. A  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , on s'attend à une cinétique de décroissance de la DRIC très importante et à un faible courant de fuite en fin de relaxation car les mécanismes de dépiégeage et de recombinaison sont faibles. La durée de cette phase est généralement de 30 min.

### 5. Rampe en température

Cette étape correspond à la montée progressive de la température de l'échantillon sous une rampe de chauffage constante. La vitesse de chauffage a été fixée à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de manière à minimiser les gradients thermiques entre les deux faces. L'apport d'énergie thermique fourni au matériau permet le dépiégeage des charges. Cela se traduit, en fonction de la température, par une augmentation progressive du courant et par la présence éventuelle de pics de courant, caractéristiques des niveaux énergétiques et densités de pièges.

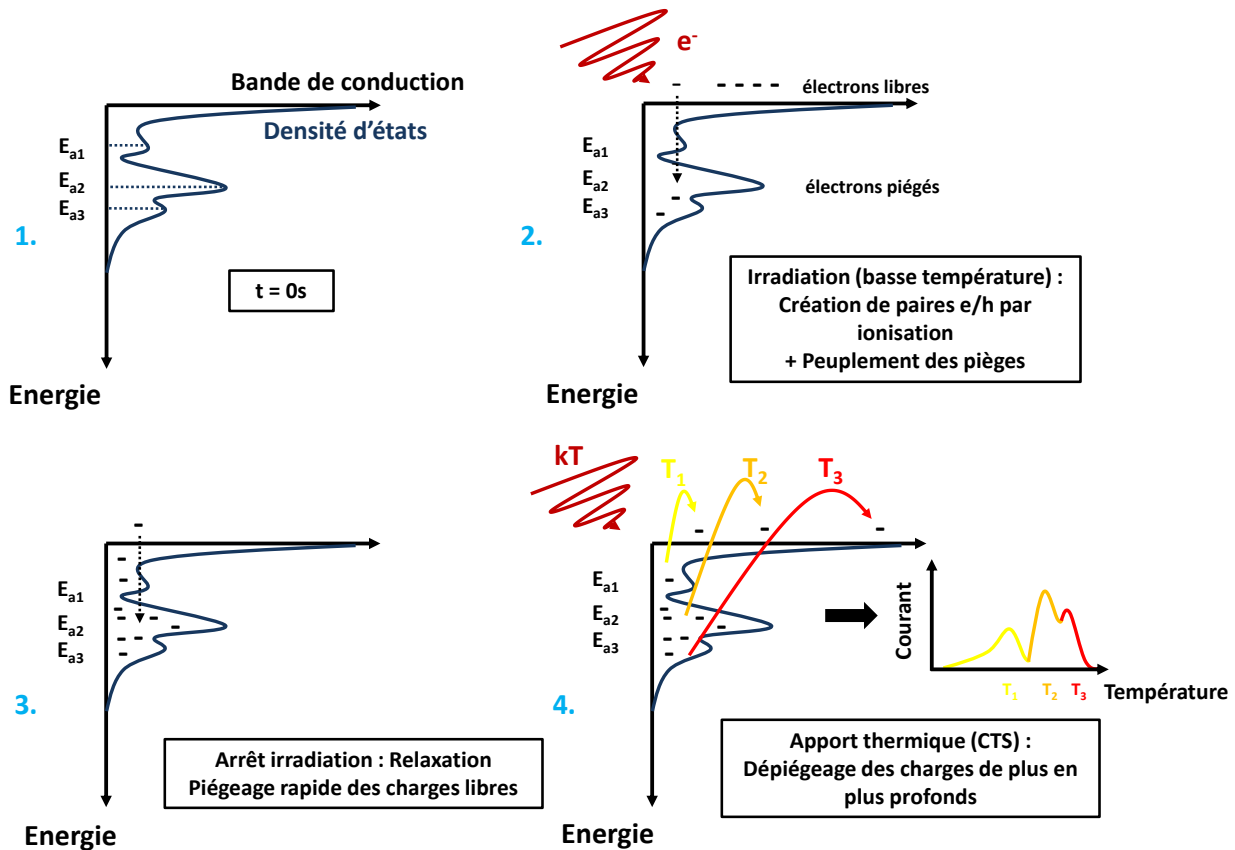


Figure II.14. Processus énergétiques mis en jeu dans la structure de bande du matériau pendant les différentes phases d'un essai CTS

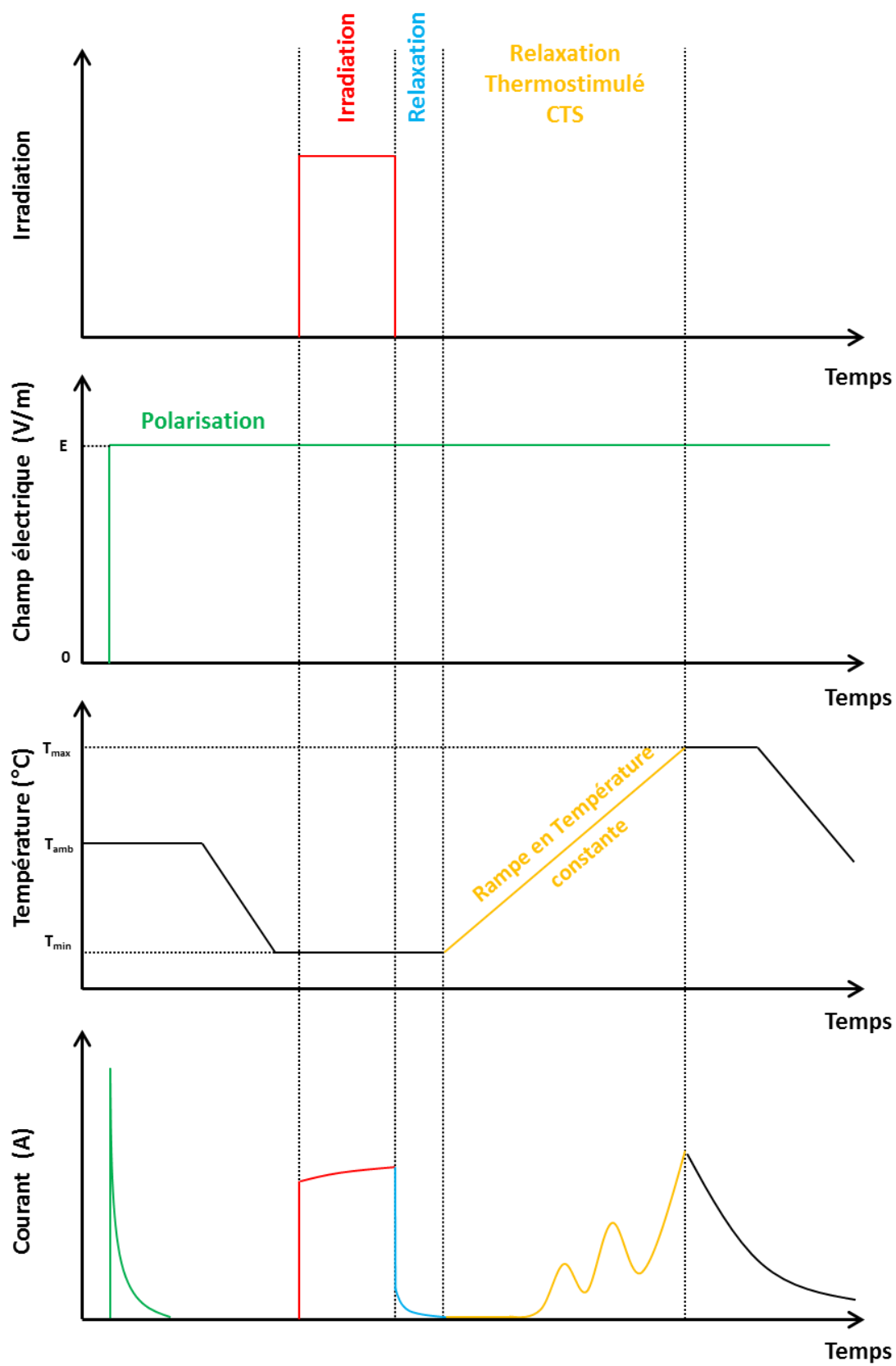


Figure II.15. Schéma de la procédure expérimentale de la technique de courant thermostimulé.

Seuls les porteurs de charge (électrons ou trous) présents dans les pièges peu profonds peuvent être dépiégés compte tenu du faible apport énergétique. Il existe à l'heure actuelle, plusieurs méthodes pour analyser les données expérimentales de CTS et évaluer les paramètres physiques liés à la distribution énergétique des pièges dans le matériau. Dans la partie suivante, nous détaillerons le modèle d'Haering qui reste le plus référencé dans le domaine pour l'interprétation des spectres CTS.

#### ***II.2.1.5 Modèle d'Haering pour l'interprétation des spectres CTS***

Plusieurs modèles ont été développés pour permettre l'analyse des spectres en CTS [145]–[148]. Nous présenterons dans cette section le modèle développé par Haering et Adams [145] dont les hypothèses semblent réalistes pour une application sur les polymères, pour l'analyse des courbes CTS et l'extraction des paramètres gouvernant le transport de charges. Ce modèle est celui sur lequel nous nous sommes portés pour l'analyse des courbes CTS obtenus au cours de cette thèse. Nous le décrivons ci-dessous.

Ce modèle permet de décrire la manière dont les charges sont dépiégées par l'activation thermique. Il suppose, dans un premier temps, qu'il n'existe qu'une seule espèce qui contribue au courant de conduction (électrons dans le cas du modèle mais peut être adapté pour les trous) et qu'il n'existe qu'un seul niveau énergétique discret de pièges «  $E_a$  ». Les porteurs de charge de signe opposé (les trous si l'on suppose que seuls les électrons contribuent au courant de conduction) jouent uniquement le rôle de centre de recombinaison. Les différents pièges situés au niveau  $E_a$  se « remplissent » graduellement (dans notre cas) sous les effets d'ionisation induits par l'irradiation électronique. Si la température lors de l'irradiation notée  $T_0$  est telle que  $E_a \gg k_B T_0$  ( $k_B$  la constante de Boltzmann), alors les charges piégées ne subissent pas de dépiégeage. Lors de la phase de chauffage en phase de relaxation (après arrêt de l'irradiation), les électrons piégés peuvent au contraire être injectés (donc dépiégés) dans la bande de conduction par activation thermique. La probabilité qu'un électron soit dépiégé est supposée suivre une relation de type Arrhenius:  $P \sim \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ . Ces électrons libres (dans la bande de conduction) peuvent en revanche subir des mécanismes de repiégeage (processus 4 - Figure II.16) sur des sites de piégeage inoccupés ou bien se recombiner avec des trous piégés sur des sites de recombinaison (processus 5 - Figure II.16). La Figure II.16 illustre les mécanismes mis en jeu suggérés par le modèle d'Haering.

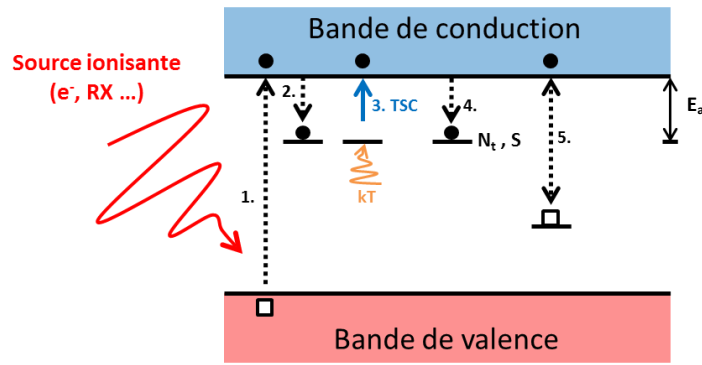


Figure II.16. Représentation schématique des mécanismes gouvernant ou limitant le courant thermostimulé. (1) Ionisation ; (2) Piégeage ; (3) Dépiégeage activé par apport thermique : CTS ; (4) Repiégeage et (5) Recombinaison activée par la température.

Dans ces conditions, les densités de charges libres «  $dn/dt$  » et charges piégées «  $dn_t/dt$  » en fonction du temps peuvent s'exprimer par les relations suivantes [145]:

$$\frac{dn_t}{dt} = \underbrace{-n_t \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}_{\text{3. Dépiégeage}} + \underbrace{n(N_t - n_t)S_t v_{th}}_{\text{4. Repiégeage}} \quad II-1$$

### 5. Recombinaison

$$\frac{dn}{dt} = \underbrace{-\frac{n}{\tau}}_{\text{5. Recombinaison}} - \underbrace{\frac{dn_t}{dt}}_{\text{Evolution de la densité des électrons piégés}} \quad II-2$$

Avec, «  $N_t$  » [ $m^{-3}$ ] la densité des niveaux énergétiques de pièges, «  $n$  » et «  $n_t$  » [ $m^{-3}$ ] les densités d'électrons libres et piégés,  $S_t$  [ $m^2$ ] la section efficace de capture des pièges pour un électron,  $v_{th}$  [ $m.s^{-1}$ ] la vitesse thermique des électrons (avec  $v_{th}(T) = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e^*}}$  où  $m_e^*$  est la masse effective d'un électron),  $k_B$  [ $J.K^{-1}$ ] est la constante de Boltzmann,  $T$  [ $K$ ] la température,  $E_a$  [ $J$ ] l'énergie mise en jeu par rapport à la bande de conduction,  $\tau$  la période caractéristique de recombinaison [ $s$ ] et  $\nu$  [ $s^{-1}$ ] la fréquence caractéristique de dépiégeage.

Le premier terme de l'équation (II-1) fait référence à la densité de charges piégées qui sont dépiégées par relaxation thermique et le second terme décrit la densité de charges libres qui se repiègent. L'équation (II-2) représente l'évolution de la densité de charges libres au cours du temps, qui est fonction des

processus de recombinaison (premier terme) des électrons libres avec les trous piégés et de l'évolution de la densité électronique des porteurs de charges piégés au cours du temps. La densité totale d'électrons, notée «  $n_{\text{tot}}$  » est égale à la somme des densités d'électrons libres et piégés et est définie par la relation suivante :

$$n_{\text{tot}} = n + n_t \quad II-3$$

La densité de charges libres peut être déterminée en résolvant les équations différentielles (1) et (2), de manière à obtenir la densité de courant thermostimulé «  $J(T)$  » qui est donné par la relation :

$$J(T) = e \cdot n \cdot \mu \cdot F \quad II-4$$

Où  $e$  [C] est la charge électronique,  $\mu$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] la mobilité des électrons, et  $F$  [ $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ] le champ électrique.

Les solutions des équations (II-1) et (II-2) peuvent être résolues en supposant que le repiégeage des charges est négligeable devant la recombinaison avec les charges de signes opposés, ce qui permet de négliger le second terme de l'équation (II-1) [145].

Dans ce cas, on suppose donc que tous les électrons présents dans la bande de conduction se recombinent avec les trous piégés sur un site de recombinaison, et que les mécanismes de repiégeage sont négligeables (absence de transition (4)). Ce qui permet de poser comme hypothèse :

$$(N_t - n_t)Sv_{\text{th}} \ll \tau^{-1} \quad II-5$$

On suppose que la température croît linéairement en fonction du temps :

$$T = T_0 + \beta t \quad II-6$$

Les solutions des équations (II-1) et (II-2) s'expriment sous la forme (démonstration présente en Annexe) :

$$n_t = n_0 \cdot \exp \left[ - \int_{T_0}^T \frac{v}{\beta} \exp \left( - \frac{E_a}{k_B T} \right) \cdot dT \right] \quad II-7$$

On suppose ensuite que le système est placé dans une situation de quasi-équilibre car l'évolution de  $n$  est lente en raison d'une recombinaison très rapide. On peut alors écrire que :

$$\frac{dn}{dt} \simeq 0 \quad II-8$$

D'où, d'après l'équation (II-2) :

$$n = \tau \cdot \frac{dn_t}{dt} \quad II-9$$

ce qui conduit à l'expression de n :

$$n = n_0 \cdot \tau \cdot v \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} - \frac{v}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T} \right) \cdot dT \right] \quad II-10$$

Avec  $n_0$  la densité initiale d'électrons piégés initialement ( $t=0s$ ).

Le courant stimulé thermiquement «  $J_{CTS}$  » est donc donné par :

$$J_{CTS}(T) = e \cdot n \cdot \mu \cdot F = \tau \cdot n_0 \cdot e \cdot \mu \cdot v \cdot F \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} - \frac{v}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T} \right) \cdot dT \right] \quad II-11$$

Avec :  $\beta$  [ $K \cdot s^{-1}$ ] la rampe de chauffage,  $T_0$  [K] la température à laquelle le chauffage commence (après remplissage des pièges).

La mobilité des porteurs de charge libres et le facteur de fréquence sont supposés être constants dans l'intervalle de température sondé (hypothèses du modèle). Ce modèle nous permet ainsi d'interpréter les courbes CTS dans une première approche, c'est-à-dire dans le cas de pics isolés pour un matériau ne présentant qu'un nombre discret de pièges suffisamment distants. Pour plus de clarté, la Figure II.17 représente de manière schématique l'évolution de la densité de courant mesurée et les mécanismes physiques mis en jeu en fonction de la température, pour un pic de courant, pendant la phase de relaxation thermostimulée.

Si la densité de courant était décrite par seulement le premier terme de l'exponentielle de l'équation (II-11), le courant thermostimulé augmenterait de façon exponentielle car la source de charges piégées serait considérée comme infinie. On observe cette augmentation exponentielle en début de thermo-stimulation, c'est-à-dire, lorsque le réservoir (assimilé à la distribution du piège) de charges, ici supposé mono-

énergétique, est suffisamment élevé. En réalité, la densité de charges piégées diminue pendant la montée en température, ce qui conduit à une limitation de la cinétique de dépiégeage et donc également de la densité de courant (directement liée à ce dépiégeage). Cela se traduit, dans l'équation (II-11), par le second terme de droite dans l'exponentielle :  $-\frac{\nu}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dT$ . Au fur et à mesure que le réservoir de charges piégées se vide, la cinétique des charges libres ralentit (proche du maximum) puis diminue sous l'effet des mécanismes de recombinaison.

Dans le cas des polymères, la situation est souvent bien plus complexe en raison de la forte densité et variété de défauts (donc de pièges) présents au sein du matériau conduisant à des distributions énergétiques de pièges spécifiques, comme nous le verrons par la suite.

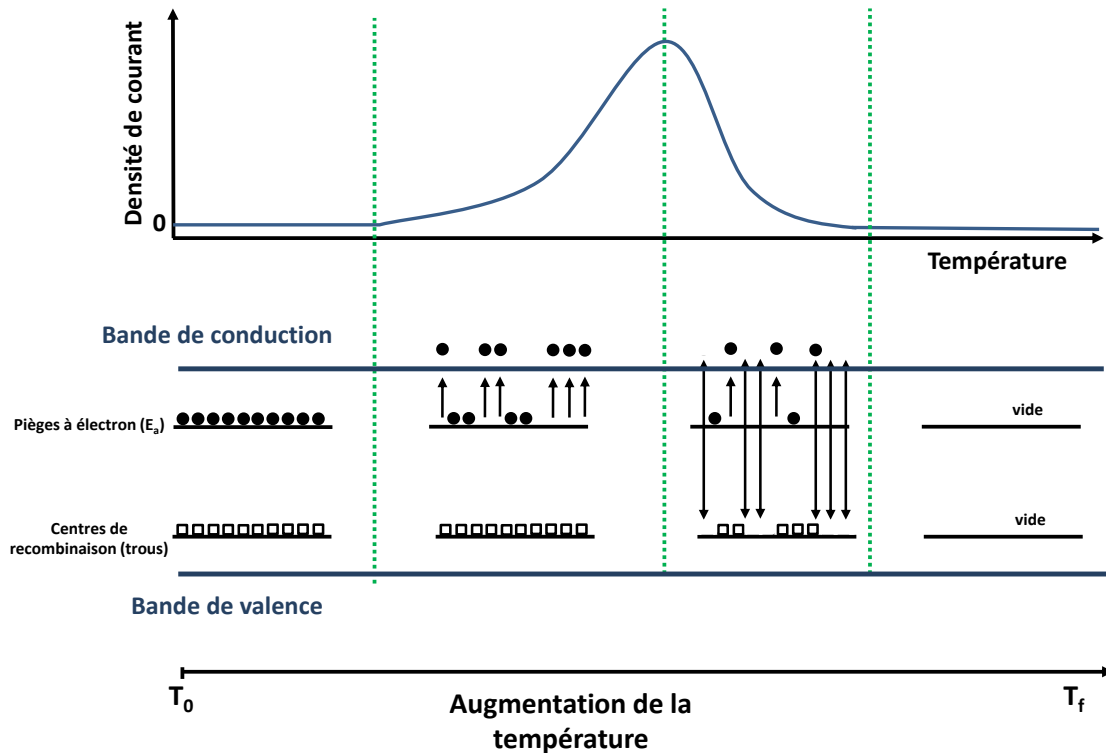


Figure II.17. Représentation schématique de la densité de courant et des mécanismes mis en jeu en fonction de la température d'après la théorie d'Haering, pendant la phase de thermo-stimulation.

### Prise en compte de la distribution énergétique des pièges

Dans les matériaux désordonnés, tels que les polymères, les niveaux d'énergie discrets de pièges présents

au sein de la bande interdite ne sont généralement pas répartis suivant des niveaux mono-énergétiques «  $E_a$  » (cf. Figure II.18 – a) mais sont continuellement distribués énergétiquement, comme l'exprime la relation suivante, avec  $N_t$  la densité totale de pièges et  $D_t(E_a)$  la distribution énergétique de pièges :

$$N_t = \int_0^{\infty} D_t(E_a) dE_a \quad II-12$$

Ces nombreux pièges formés dans les différentes régions du polymère (amorphe, semi-cristalline ou aux interfaces) et au sein de la chaîne macromoléculaire ont des influences significatives sur le transport de charges, le piégeage, le dépiégeage et la recombinaison [149], [150]. Ils sont décrits généralement par des distributions énergétiques de pièges de type exponentielle (Figure II.18 – b) ou Gaussienne (Figure II.18 – c) formant ce qu'on appelle des densités d'états de pièges « DOS » (pour Density Of States en anglais).

Dans le cas d'une distribution exponentielle, on suppose physiquement que la variété et densité de pièges est telle que l'on crée un continuum en énergie avec une densité importante de pièges peu profonds et une densité graduellement plus faible de pièges profonds. La distribution de type exponentielle «  $D_t^{exp}$  » proposée par Rose [151] et modifié par Mark et Helfrich [152] est définie par la relation :

$$D_t^{exp}(E_a) = \frac{N_t}{k_B T_t} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_t}\right) \quad II-13$$

Où,  $N_t$  [ $m^{-3}$ ] est la densité de pièges à électrons,  $k_B$  [ $J.K^{-1}$ ] la constante de Boltzmann,  $T_t$  [K] une température caractéristique de la décroissance de la distribution exponentielle et  $E_a$  [J] l'énergie d'activation du piège par rapport à la bande de conduction du polymère.

Dans le cas d'une distribution Gaussienne de pièges, la variété de pièges reste limitée mais, pour un type de piège, la position en énergie de ce piège est répartie statistiquement autour d'une énergie moyenne  $E_a$ . La distribution Gaussienne [ $m^{-3}.J^{-1}$ ] de pièges dans la bande interdite, centrée à une profondeur énergétique  $E_a$  sous la bande de conduction s'exprime alors par [153] [154] :

$$D_t^{Gaussien}(E) = \frac{N_t}{\sigma_t \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_a)^2}{2\sigma_t^2}\right) \quad II-14$$

Avec,  $N_t$  [ $m^{-3}$ ] la densité de pièges à électrons,  $\sigma_t$  [J] l'écart-type représentant la largeur de la distribution, et  $E_a$  [J] le niveau énergétique du piège où la densité est la plus élevée par rapport à la bande de conduction.



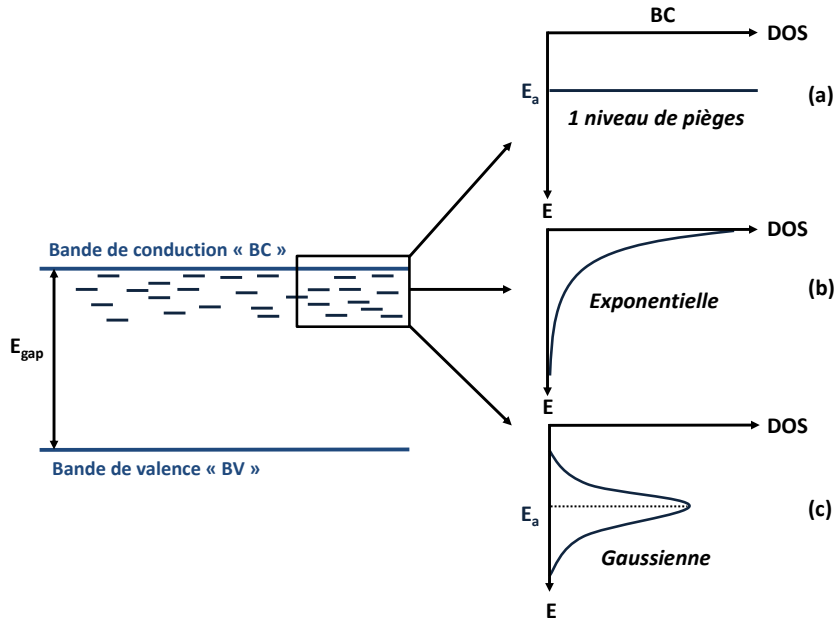


Figure II.18. Différentes distributions de pièges exponentielles ou gaussiennes

De ce fait, l'équation (II-11) provenant de la théorie d'Haering et al [145] doit être modifié de manière à prendre en compte ces différentes distributions énergétiques de pièges «  $D_t(E_a)$  ». La densité de courant thermostimulé peut alors s'écrire [155] :

$$J_{\text{CTS}}(T) = \int_0^{\infty} \frac{D_t(E_a)}{N_t} \cdot J(T, E_a) dE_a \quad \text{II-15}$$

$$J_{\text{CTS}}(T) = \int_0^{\infty} \frac{D_t(E_a)}{N_t} \cdot \tau \cdot n_0 \cdot e \cdot \mu \cdot v \cdot F \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} - \frac{v}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T} \right) \cdot dT \right] \cdot dE_a \quad \text{II-16}$$

Sur la base de ce modèle, la méthode CTS va donc nous permettre d'extraire les différents paramètres physiques (énergies d'activation, facteurs de fréquence, distributions et densités des pièges) importants pour les modèles prédictifs et d'améliorer le modèle RC existant de transport de charges par la prise en compte de ces paramètres physiques plus réalistes. D'autres méthodes d'analyse des spectres CTS sont référencées dans la littérature pour l'extraction de ces paramètres, dont quelques-unes sont présentées dans la partie suivante.

### II.2.1.6 Méthodes d'extraction des paramètres

Comme explicité précédemment, l'objectif de cette technique repose sur l'extraction de différents paramètres physiques utilisés dans les modèles de prédiction. Différentes méthodes sont utilisées actuellement pour extraire les énergies d'activation, et les densités de pièges [28], [145], [147], [42], [157]. Développons ci-dessous les quatre méthodes les plus utilisées afin de sélectionner les plus pertinentes pour notre étude.

#### **Montée initiale en température : « Initial Rise Method » [157]**

Développée par Garlick et Gibson en 1948 [157], c'est l'une des méthodes les plus utilisées dans le domaine scientifique pour déterminer des énergies d'activation mises en jeu. Cette méthode suppose qu'au début de la partie ascendante du pic, la densité de courant thermostimulé dépend de la température par la relation [158] :

$$J \propto C \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad II-17$$

Dans cette équation, la constante « C » est un terme englobant les différents paramètres pré-exponentiels de l'équation (II-11). Dans cette méthode, nous ne traitons en effet que la première partie ascendante de la courbe (pour un pic donné). Dans ces conditions, la densité de charges piégées est très élevée et on peut donc considérer, dans l'équation (II-11) que le second terme de l'exponentielle principale  $-\frac{\nu}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dT$  (qui traduit la quantité de charges déjà dépiégées entre  $T_0$  et  $T$ ) est faible donc négligeable devant le premier terme  $-\frac{E_a}{k_B T}$  de cette même exponentielle.

Le tracé de la courbe semi-logarithmique du courant (de la partie initiale en montée) en fonction de  $1/T$  permet de revenir à l'énergie d'activation du niveau énergétique du piège considéré, par le calcul de la pente égale à  $-\frac{E_a}{k_B}$ . Une des limitations majeures de cette méthode est qu'il ne doit pas y avoir de chevauchement de pics dans la portion de montée initiale du pic analysé. De plus, cette méthode ne permet pas d'extraire d'autres paramètres physiques que l'énergie d'activation.

#### **Méthode par différentes vitesses de chauffage « Heating rates method »**

Pour l'utilisation de cette méthode dans l'extraction de paramètres, il est nécessaire d'avoir fait au préalable plusieurs essais expérimentaux à des vitesses de chauffage différentes et linéaires. La dépendance de la position en température du pic maximal «  $T_m$  » [K] en fonction de la vitesse de chauffage «  $\beta$  » [K.s<sup>-1</sup>] est donnée par la relation suivante [28], [147], [42] :

$$\frac{E_a}{k_B T_m} = \ln\left(\frac{\nu k_B}{E_a}\right) + \ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$$

II-18

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $\nu$  la fréquence d'échappement d'un porteur piégé [ $s^{-1}$ ] et  $k_B$  la constante de Boltzmann [ $J.K^{-1}$ ]. Hoogenstraaten [158] montra que si plusieurs températures  $T_m$  étaient relevées pour des mesures réalisées avec plusieurs vitesses de chauffage, et que l'on traçait la courbe  $\ln(T_m^2/\beta)$  en fonction de  $1/T_m$  on obtenait une droite de pente égale à  $E_a/k_B$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(E_a/\nu k_B)$ . La pente permet ainsi de revenir à l'énergie d'activation du piège et l'extrapolation de la droite ajustée à  $1/T_m = 0$  permet de revenir au facteur de fréquence. La figure ci-dessous illustre les résultats obtenus par Goksen et al. [159] sur un cristal de  $Ga_4Se_3S$ . Dans ce cas, l'énergie d'activation et le facteur de fréquence du piège sont respectivement :  $E_a = 19$  meV et  $\nu = 0,34$   $s^{-1}$ . Cette méthode a l'avantage de n'utiliser que les valeurs maximales du courant et de la température pour l'extraction des paramètres ( $E_a$  et  $\nu$ ). L'inconvénient principal repose sur le nombre conséquent d'essais à réaliser pour l'extraction d'une énergie d'activation. De plus, la vitesse de chauffage ne doit pas être trop élevée (dans le cas de notre dispositif) de manière à limiter les gradients thermiques entre les deux faces de l'échantillon analysé.

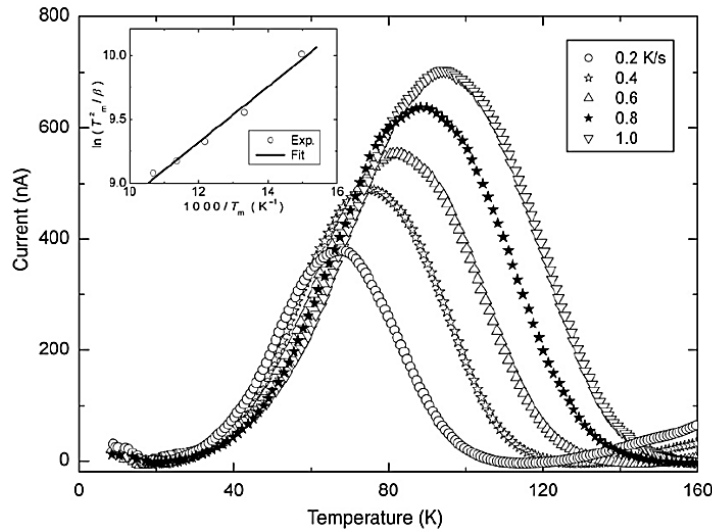


Figure II.19. Courbes TSC d'un cristal de  $Ga_4Se_3S$  obtenues avec des vitesses de chauffage différentes [159]

### Méthode par ajustement des courbes : « Curve fitting method » [18], [160]

Cette méthode s'appuie directement sur le modèle d'Haering et Adams [145] décrit précédemment dans le cas où le repiégeage est négligeable. En fonction du nombre « n » de pic(s) déterminé(s) par l'expérience, le courant résultant peut s'exprimer par la somme des différents niveaux de pièges :

$$J_{\text{CTS}}(T) = \sum_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D_{t,i}(E)}{N_{t,i}} \tau \cdot n_0 \cdot e \cdot \mu \cdot v_i \cdot F \cdot \exp \left[ -\frac{E_{a,i}}{k_B T_i} - \frac{v_i}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_{a,i}}{k_B T} \right) \cdot dT \right] \cdot dE \quad \text{II-19}$$

En adaptant numériquement les paramètres, de manière à ajuster au mieux la courbe numérique avec la courbe expérimentale, il est ainsi possible d'extraire ces différents paramètres (énergies d'activation, facteur de fréquence, densité de pièges, densité de charges piégées). Les avantages principaux de cette méthode reposent sur la capacité à décomposer les courbes de CTS en différents pics de courant associés aux différents niveaux de pièges présents dans le matériau ainsi que sur l'extraction d'un grand nombre de paramètres physiques. C'est ce modèle et cette approche qui ont été adoptés principalement pour l'analyse des spectres CTS dans le cadre de ce travail.

### ***Méthode de décroissance isotherme : « Isothermal decay method » [18]***

Cette méthode est basée sur la cinétique de la courbe de décroissance du courant avec le temps à une température donnée. Elle nécessite un protocole expérimental qui diffère par rapport à celui présenté ci-dessus. L'échantillon est chauffé (rampe linéaire) à partir de  $T_0$  jusqu'à une température fixée «  $T_p$  » à laquelle l'échantillon sera stabilisé. A partir de cette température «  $T_p$  », la décroissance du courant CTS est mesurée en fonction du temps et peut être exprimée par une fonction exponentielle décroissante de type :

$$J = J_0 \exp(-\gamma t) \quad \text{II-20}$$

Avec,  $J_0$  la densité de courant à partir de laquelle la température atteint l'isotherme «  $T_p$  ». Cet instant correspond au temps initial :  $t = 0s$ .

Avec,

$$\gamma = \nu \cdot \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T_p} \right) \quad \text{II-21}$$

Le principe vise à réitérer cette expérience pour différentes valeurs de «  $T_p$  », comme le montre schématiquement la Figure II.20. Ainsi, il est possible d'extraire les valeurs de  $\gamma$  pour chaque «  $T_p$  » à partir des pentes des courbes  $\ln(J)$  en fonction du temps. Le tracé  $\ln(\gamma) = f(1/T_p)$  permet de revenir à l'énergie d'activation du piège mise en jeu par le calcul de la pente égale à  $-E_a/k_B$ . L'intersection de la droite à  $1/T_p = 0$  sur le tracé  $\ln(\gamma) = f(1/T_p)$  permet de revenir au facteur de fréquence  $\nu$ . Un exemple de cette méthode réalisé sur des cristaux de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{S}$  est illustré sur la Figure II.21. Cette méthode peut permettre une séparation des différents pièges présents dans le matériau, puisque on est capable de dépiéger un seul niveau de piège à chaque isotherme. Par contre, elle nécessite de faire de nombreux cycles en température, surtout si les intervalles en température de «  $T_p$  » sont faibles. Le dispositif expérimental doit

être également d'une bonne précision lors de la réalisation de la rampe et l'isotherme.

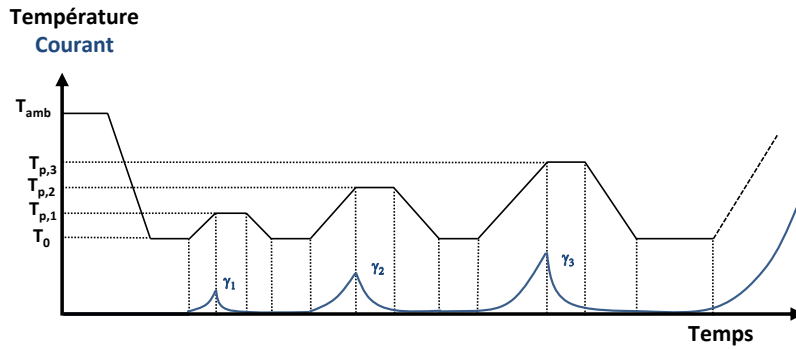


Figure II.20. Schéma de principe de la méthode

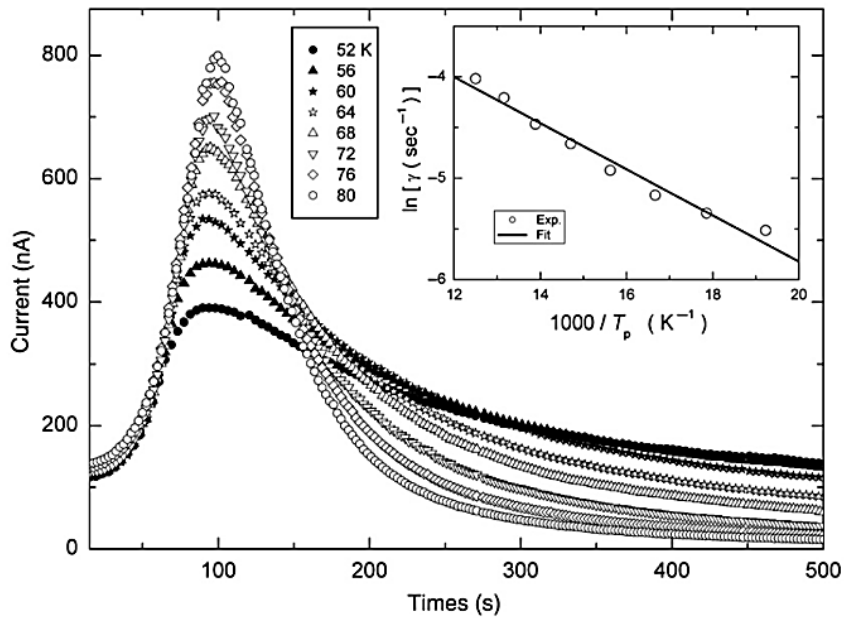


Figure II.21. Courbes expérimentales CTS de cristaux de  $Ga_4Se_3S$  à différentes températures  $T_p$  [159]

De nombreuses méthodes d'extraction de paramètres peuvent donc être utilisées pour les données CTS : des méthodes plus ou moins complexes, supposant certaines hypothèses et pouvant nécessiter de nombreux essais expérimentaux pour en extraire un batch de paramètres. La méthode de montée initiale en température est intéressante dans une première approche pour identifier les énergies d'activation. Cependant, si les distributions énergétiques de pièges peu profonds au sein des polymères sont proches, cela peut complexifier l'analyse et rendre l'extraction difficile. De plus, des paramètres autres que les énergies d'activation doivent être extraits pour les modèles prédictifs développés à l'ONERA. C'est

pourquoi, nous compléterons cette étude au moyen de la méthode d'ajustement des courbes (Curve Fitting) reposant sur le modèle d'Haering pour mettre en évidence des paramètres physiques (énergies d'activation, distributions énergétiques des pièges, quantité de charges libérées, densités de pièges).

Bien que la technique CTS soit pertinente pour caractériser des niveaux énergétiques peu profonds, elle ne permet pas de mettre en évidence des niveaux énergétiques de pièges plus profonds ou des centres de recombinaison nécessaires aux modèles de transport de charges. C'est pourquoi une nouvelle technique basée sur la luminescence des matériaux sous irradiation électronique a été développée : la spectroscopie par cathodoluminescence. Nous présentons cette technique et l'approche expérimentale appliquée pour cette technique dans le cadre de ce travail de doctorat, dans la section suivante.

### **II.2.2 Dispositif de caractérisation de luminescence – Cathodoluminescence**

La technique de cathodoluminescence « CL » repose sur l'émission de lumière (photons) à la suite d'un bombardement électronique. Cette technique a été couramment utilisée dans la vie quotidienne par la télévision (tube cathodique) jusqu'à l'apparition des écrans plats LCD / LED. Le fonctionnement de ces anciens écrans cathodiques reposait sur l'émission de lumière par des phosphores émettant différentes couleurs (bleu, vert, rouge) sous l'impact de trois faisceaux électroniques. Dans le domaine de la science des matériaux, le phénomène de cathodoluminescence permet de mettre en évidence des propriétés locales (optique et électronique) des matériaux semi-conducteurs et isolants : en particulier les défauts ponctuels, les impuretés et modifications structurales. C'est une technique originale qui permet de connaître la nature des mécanismes de transport de charges et de vieillissement électrique.

Actuellement, cette technique expérimentale est très utilisée dans le domaine scientifique pour caractériser les transferts énergétiques liées aux défauts physico-chimiques dans les matériaux inorganiques [161]–[163]. Cependant, très peu d'études portent sur la cathodoluminescence des polymères [112], [164], [165]. L'avantage principal de la cathodoluminescence est qu'elle met en jeu tous les mécanismes de luminescence, compte tenu de l'énergie des électrons incidents très élevée par rapport aux autres techniques (photoluminescence, électroluminescence, thermoluminescence).

Cette technique présente donc un grand intérêt pour notre problématique et la construction / optimisation des modèles de transport de charge. Elle va en effet permettre d'identifier certains mécanismes de transfert énergétique et de mettre en évidence des mécanismes de recombinaison radicalaire qui pourront être implémentés dans les modèles.

Dans cette partie, nous décrivons, dans un premier temps, les différents mécanismes de luminescence

possibles dans le cas des polymères. Dans une seconde étape, nous ferons un état de l'art sur la dépendance des spectres CL en fonction de différents paramètres opératoires (dose, énergie, température). Cette analyse permettra d'identifier les lacunes existantes par rapport à la connaissance des mécanismes mis en jeu et de définir une méthode expérimentale pour la caractérisation des matériaux spatiaux.

### ***II.2.2.1 Origine de la luminescence sur polymères***

Le terme luminescence, provenant du latin « lumen », a été introduit pour la première fois, par le physicien allemand Eilhard Wiedemann en 1888. La luminescence correspond à l'émission spontanée de rayonnement électromagnétique (ultraviolet, visible ou infrarouge) par une espèce excitée électroniquement ou par une espèce excitée par vibration qui n'est pas en équilibre thermique avec son environnement. C'est un phénomène qui peut s'observer sur plusieurs types de matériaux comme les solides, les liquides, les gaz, les substances organiques ou biologiques.

Plusieurs modes d'excitation peuvent conduire à des phénomènes de luminescence, comme l'illustre le Tableau II-3. Le processus de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système et sa désexcitation, au cours de laquelle l'émission de lumière se produit.

*Tableau II-3. Différents types de luminescence*

<b>Phénomènes</b>	<b>Modes d'excitation</b>
Photoluminescence (fluorescence, phosphorescence, fluorescence retardée)	Absorption de photons
Radioluminescence	Radiations ionisantes (rayons X, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
Cathodoluminescence	Faisceau d'électrons
Electroluminescence	Champ électrique
Thermoluminescence	Apport thermique
Chimiluminescence	Réaction chimique (ex : oxydation)

Une émission de luminescence ne peut se faire que si la matière a absorbée au préalable de l'énergie. L'absorption de l'énergie suivant le mode d'excitation va conduire à l'excitation d'électrons vers la couche externe. De nombreux types de transitions existent au sein d'un solide. Nous nous focaliserons principalement dans ce manuscrit sur les transitions impliquant des électrons  $\pi$ ,  $\sigma$  et n, ainsi que les transitions électroniques à transfert de charge.

Tout atome ou molécule présente un état fondamental qui lui est propre. Lorsqu'ils absorbent une quantité d'énergie suffisante, les électrons sont promus de leur état fondamental vers un état excité. Dans le cas d'une molécule, les atomes ont la possibilité de vibrer et d'effectuer des rotations suivant leur

environnement. Ces mouvements donnent naissance à des niveaux énergétiques supplémentaires sur chaque niveau électronique, comme l'illustre schématiquement la Figure II.22. La superposition des transitions rotationnelles et vibrationnelles aux transitions électroniques forme un continuum d'énergie. L'énergie totale mise en jeu est définie par la relation suivante [166]:

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$$

II-22

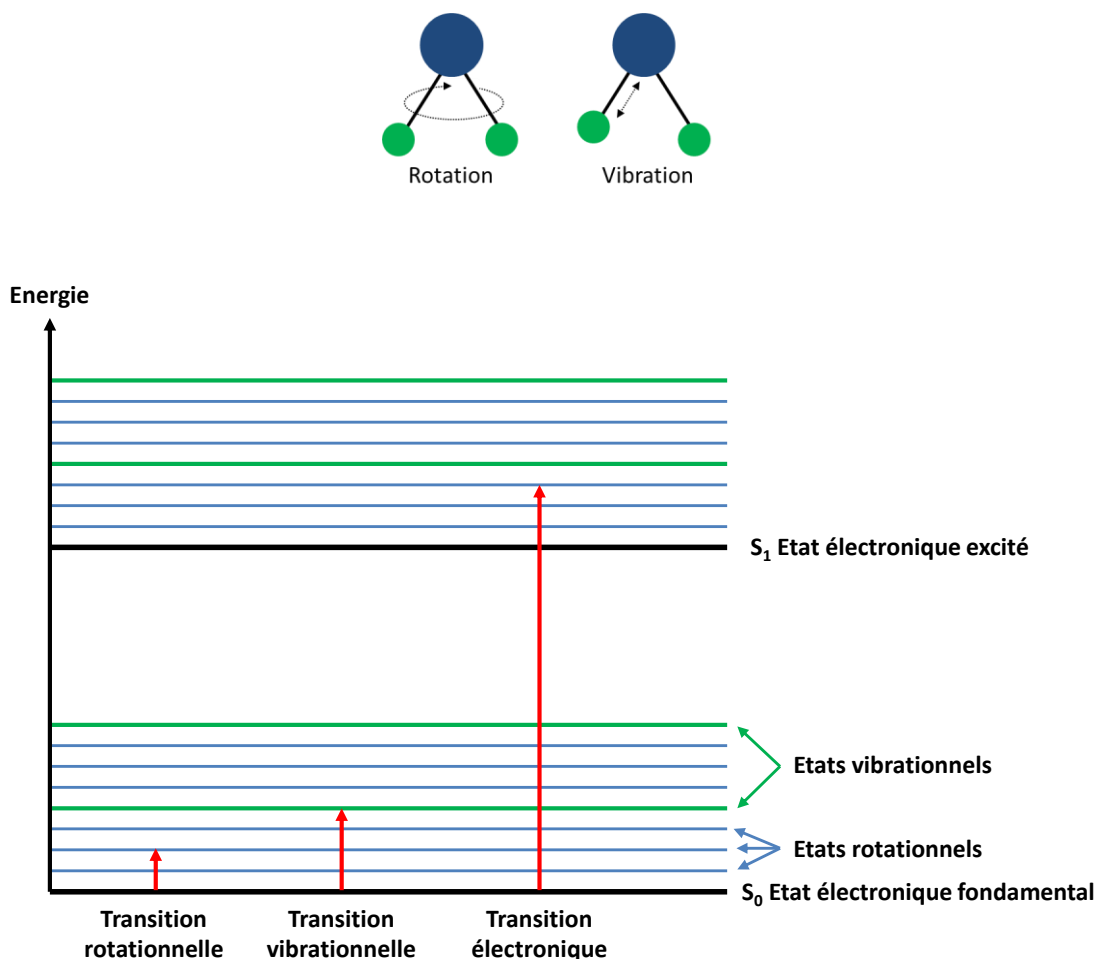


Figure II.22. Schéma des différents états électroniques d'une molécule [166], [167]

Dans les matériaux organiques, certains groupements chimiques fonctionnels, appelés chromophores peuvent être responsables de l'absorption d'énergie à des longueurs d'onde données. Un chromophore est défini comme un groupement d'atomes dans une molécule pour lequel la différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires correspond à une énergie du spectre visible. Ces chromophores possèdent généralement des doublets d'électrons libres (orbitale de type « n »), des liaisons de covalence simples (de type « σ ») ou des liaisons de covalence multiples (de type « π »). Dans le cadre des matériaux polymères, le principal mécanisme d'excitation correspond à l'excitation des molécules présents dans le polymère par



l'impact des électrons incidents : ces molécules font partie du squelette<sup>20</sup> du polymère (comme c'est le cas avec les groupements aromatiques du PPV (Poly(p-phénylène vinylène) [168] par exemple) ou sont des chromophores présents à l'état neuf ou créés par irradiation (Tableau II-4) dans les chaînes macromoléculaires (insaturation, groupement carbonyle ...) [169]. Un chromophore pourra jouer le rôle de piège profond en fonction de l'affinité électronique de l'espèce chimique. L'absorption de l'énergie lors de l'excitation de la matière (par irradiation par exemple) va permettre aux électrons situés sur ces orbitales de l'état fondamental «  $S_0$  » d'atteindre un état excité (orbitales anti-liantes) «  $S_1$  » (ou  $T_1$  comme nous le verrons par la suite). A noter que les électrons de l'orbitale «  $n$  » n'ont pas d'orbitale anti-liante dans la mesure où ils ne forment pas de liaison. Les liaisons de covalence simples de type «  $\sigma$  » peuvent également être excitées vers une orbitale anti-liante «  $\sigma^*$  » si la source d'énergie incidente est suffisamment intense comme le montre la Figure II.23. Les différents types de transitions électroniques sont référencés ci-dessous.

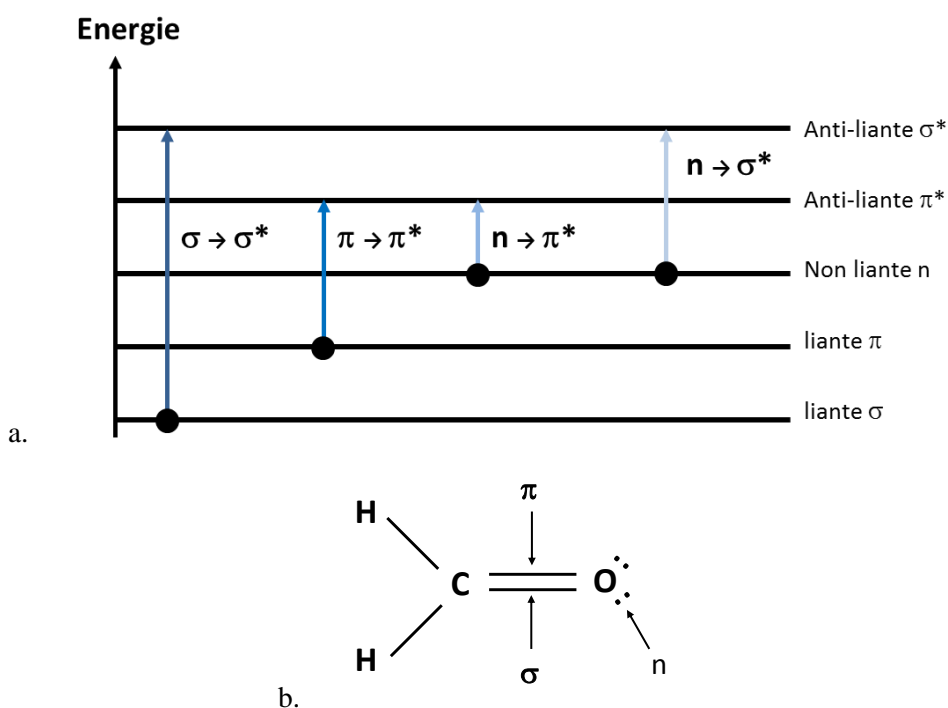


Figure II.23. (a) Transitions électroniques potentielles lors de l'excitation [167], [170] et (b) identification des liaisons à l'aide de la structure chimique du méthanal (formaldéhyde) [170]

### Types de transitions électroniques :

- Transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La liaison  $\sigma$  est une liaison chimique covalente créée entre deux atomes par recouvrement axial d'orbitales.

<sup>20</sup> Chaîne principale du polymère

Lors de l'excitation, un électron présent sur une orbitale liante  $\sigma$  va être excité vers son orbitale anti-liante  $\sigma^*$ . Du point de vue énergétique, cette transition nécessite une excitation élevée.

- Transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$

La liaison  $\pi$  est une liaison covalente créée entre deux atomes par recouvrement des deux lobes des deux orbitales en parallèle. Ces liaisons correspondent aux groupements insaturés présents dans la molécule. Un électron de l'orbitale liante  $\pi$  passera dans l'orbite anti-liante  $\pi^*$  si l'énergie d'excitation est suffisante.

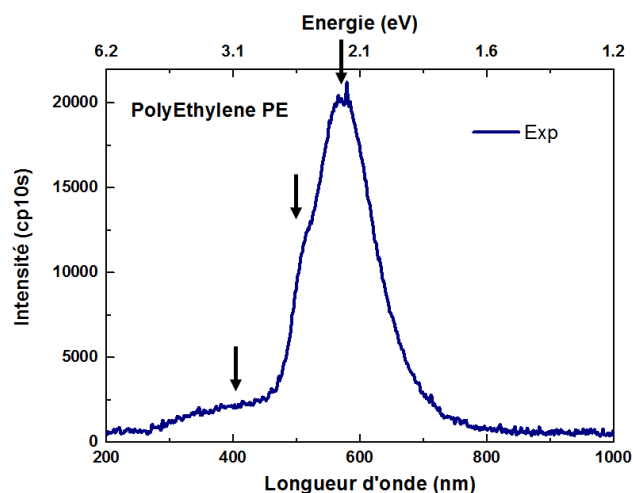
- Transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$

L'orbitale non liante « n » est générée par des doublets libres correspondant à des paires d'électrons non liants localisées sur un hétéro-atome tels que : l'oxygène, l'azote ou le soufre par exemple. Ces orbitales de type « n » peuvent être excitées vers des orbitales anti-liantes de type  $\pi^*$  ou  $\sigma^*$ . Ces transitions nécessitent une énergie d'excitation moindre. Si on considère un groupement carbonyle  $>C=O$ , la transition (à environ 290 nm) est due à l'excitation des électrons des paires non liants de l'oxygène vers une orbitale anti-liante  $\pi^*$  vacante [170]. Le Tableau II-4 référence quelques centres chromophores avec leurs transitions électroniques et longueurs d'onde associés.

*Tableau II-4. Exemples de chromophores en fonction de sa transition énergétique et de sa longueur d'onde d'absorption associée [169].*

Chromophore	Transition	$\lambda_{abs}^{max}$ [nm]
C=C-C=O	$n \rightarrow \pi^*$	~ 350
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	~ 280
C=N	$n \rightarrow \pi^*$	~ 260
Benzène	$\pi \rightarrow \pi^*$	~ 260
C=C-C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	~ 220
C=C-C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	~ 220
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	~ 180
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 180
C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 180

De manière générale, la chaîne carbonée pure comprenant des liaisons C-C ou C-H dans les polymères isolants ne peut être considérée comme des centres luminescents dans le domaine du visible compte tenu des énergies élevées mises en jeu. C'est le cas par exemple d'un polymère appartenant à la famille des polyoléfines, le polyéthylène, qui ne devrait normalement pas émettre de photons en raison de la structure aliphatique de sa chaîne principale. Or, sous excitation (photons ou électrons), ce polymère émet de la luminescence sur une large gamme énergétique, comme le montre la Figure II.24.



*Figure II.24. Spectre de cathodoluminescence du polyéthylène irradié sous faisceau électronique (10 keV – 1  $\mu$ A) réalisé à l'ONERA.*

Ainsi, cette émission de luminescence dans le polyéthylène est nécessairement due à certains types de chromophores présents dans la chaîne carbonée du polymère comme l'illustre la Figure II.25. Cette dernière, issue des travaux de Chen et al. [171] représente six types de défauts qui peuvent être rencontrés dans le polyéthylène. Le défaut carbonyle (C=O) est créé lorsque les deux atomes d'hydrogène (H) sont remplacés par un atome d'oxygène (O) doublement lié à l'atome de carbone qui présente désormais une hybridation  $sp^2$ . Lorsque deux atomes d'hydrogène (H) de  $-CH_2-$  sont remplacés par un groupement  $=CH_2$ , un groupement vinyle se crée. Quand chacun des deux atomes de carbone adjacents perd un atome d'hydrogène, une double liaison ( $-CH=CH-$ ) se forme entre eux. La diénone ( $-CH=CH-C=O$ ) est la combinaison entre une double liaison et un groupement carbonyle. La fonction hydroxyle ( $-OH$ ) est générée par la perte d'un atome d'hydrogène. L'alternance de simple et double liaison dans le polyéthylène conduit à la formation de doubles liaisons conjuguées ( $-CH=CH-CH=CH-$ ). Par des calculs via la théorie fonctionnelle des densités (DFT pour Density functional theory en anglais), il est possible de déterminer quantitativement les énergies d'absorption et d'émission dérivant des différents défauts physico-chimiques [171]. Ainsi, le couplage de la cathodoluminescence avec les calculs issus de DFT permet d'estimer la nature des contributions.

Les chromophores responsables de la luminescence dans les polymères sont principalement des liaisons insaturées de type  $\pi$  (tel que la liaison C=C ou C=O par exemple) ou bien d'autres structures conjuguées au sein du système. Certains additifs ou impuretés peuvent également jouer le rôle de centre luminescent et sont inhérents aux processus de fabrication.

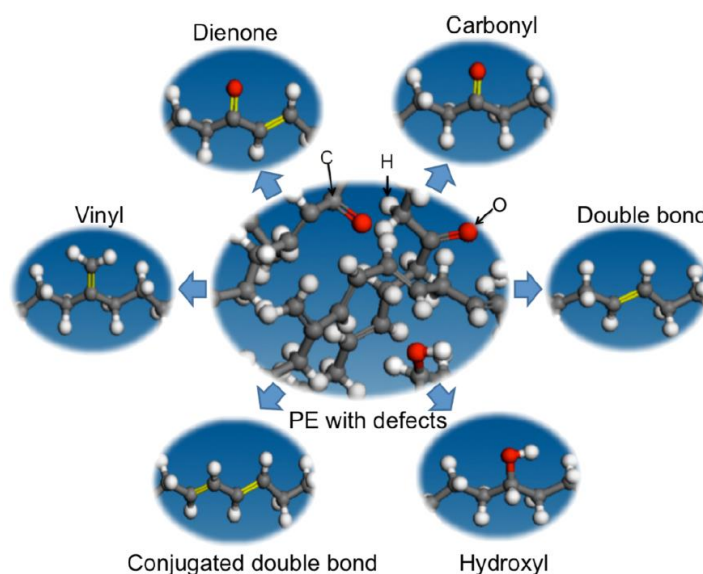


Figure II.25. Six types de défauts qui peuvent être rencontrés dans le polyéthylène : carbonyle ( $C=O$ ), di-énone ( $-CH=CH-C=O$ ), hydroxyle ( $-OH$ ), double liaison ( $-CH=CH-$ ), liaison conjuguée ( $-CH=CH-CH=CH-$ ) et vinyle ( $=CH_2$ ) [171].

- Transfert de charge [166]

Un chromophore donneur, initialement à l'état électronique excité, peut dans certains cas, transférer de l'énergie à un chromophore accepteur proche (généralement  $< 10$  nm) par couplage dipôle-dipôle non radiatif. Ce mécanisme est nommé transfert d'énergie de résonance de Förster dont le schéma est représenté ci-dessous (Figure II.26). L'espèce donneur « D » absorbe de l'énergie ce qui le conduit vers un état excité. Cette énergie est ensuite transférée de manière non radiative à une autre espèce (de type accepteur) « A » qui se trouve excitée à son tour. Le retour à l'état fondamental de l'espèce accepteur peut conduire à l'émission de photons.

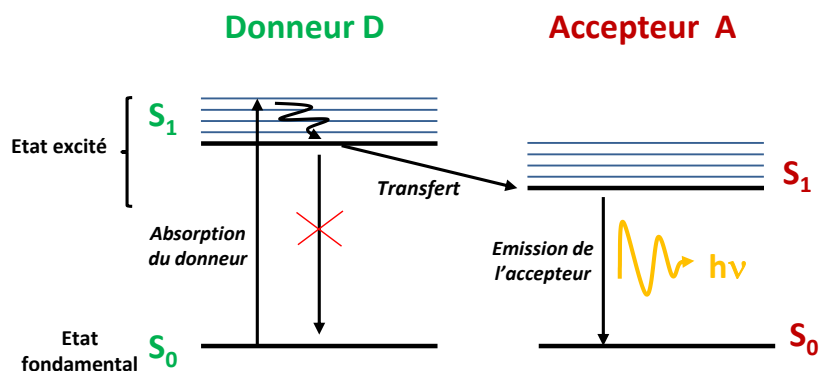


Figure II.26. Processus de transfert de charge : schéma de Förster [166]

Dans les polymères, la luminescence peut être vue comme la simple recombinaison d'un électron et d'un trou comme dans les matériaux inorganiques [163]. Le transfert d'énergie au cours de l'excitation conduit à la formation d'états excités (nommés excitons), correspondant à des paires électron-trou. La recombinaison de cet exciton génère la luminescence. Deux types d'excitons peuvent être formés, l'exciton singulet et l'exciton triplet [172]. La formation d'un exciton est un problème à deux particules (un trou et un électron) de spin demi-entier (spin  $1/2$ ). Le nombre quantique de spin total noté « S » peut donc prendre deux valeurs : 0 ou 1. Lorsque  $S = 0$ , le nombre quantique magnétique de spin  $M_s$  vaut 0. La multiplicité de spin  $(2S+1)^{21}$  [173] est donc égale à 1 et correspond à l'état dit singulet. Si par contre  $S = 1$ ,  $M_s$  peut prendre plusieurs valeurs : -1, 0 et 1. La multiplicité est donc égale à trois et correspond à un état triplet. Dans les polymères, ces deux états, singulet et triplet, peuvent se désexciter de manière radiative (suivant un temps caractéristique) vers un état fondamental par des processus de fluorescence / phosphorescence ou bien de façon non radiative par conversion interne ou externe (choc avec d'autres molécules, libération de chaleur par exemple) [172].

Le physicien polonais, Alexandre Jablonski explique ces mécanismes de fluorescence / phosphorescence à travers un diagramme devenu célèbre : Le diagramme de Jablonski (Figure II.27). Ce diagramme décrit une molécule comme un système quantique avec des niveaux d'énergie discrets.

Supposons qu'une molécule soit initialement dans un état fondamental ( $S_0$ ). Suite à l'absorption d'énergie par une source externe (photons ou électrons), la molécule se retrouve dans un nouvel état électronique plus énergétique, appelé état excité. Par relaxation vibrationnelle, la molécule peut atteindre un état près du bord inférieur de la bande correspondante du niveau électronique excité. Après un certain temps caractéristique la molécule peut retourner à son état fondamental par un processus radiatif : la fluorescence.

Cependant, au lieu de se relaxer à l'état fondamental, l'électron peut passer de l'état excité  $S_1$  vers un autre état électronique « métastable » de spin plus élevé (généralement un triplet noté  $T_1$ ) par conversion intersystème. D'après la règle de Hund [174], cet état  $T_1$  est plus faible en énergie que l'état  $S_1$ . Ainsi, la relaxation électronique de l'état triplet vers l'état fondamental ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) peut conduire à l'émission de photons : c'est la phosphorescence [172]. Cependant, les processus de phosphorescence se trouvent en compétition avec les phénomènes de conversion interne et externe, qui nécessite de travailler à basse température pour les observer. A titre d'exemple, la présence d'oxygène dissous au sein de la matrice peut influencer le rendement de luminescence. En effet, cette désactivation est une conséquence des propriétés paramagnétiques de l'oxygène moléculaire qui favorise le changement de multiplicité et la conversion de la molécule excitée vers un état triplet [175]. L'oxygène moléculaire est l'inhibiteur (Quenching en anglais) le

---

<sup>21</sup> La multiplicité de spin est le nombre de niveaux de dégénérescence qui ne diffèrent que par leur orientation de leur spin.

plus connu de l'état triplet compte tenu du fait que son état fondamental est lui-même à l'état triplet. Le fait de travailler justement à basse température permet ainsi de diminuer la réactivité et la mobilité de l'oxygène dans le réseau du polymère.

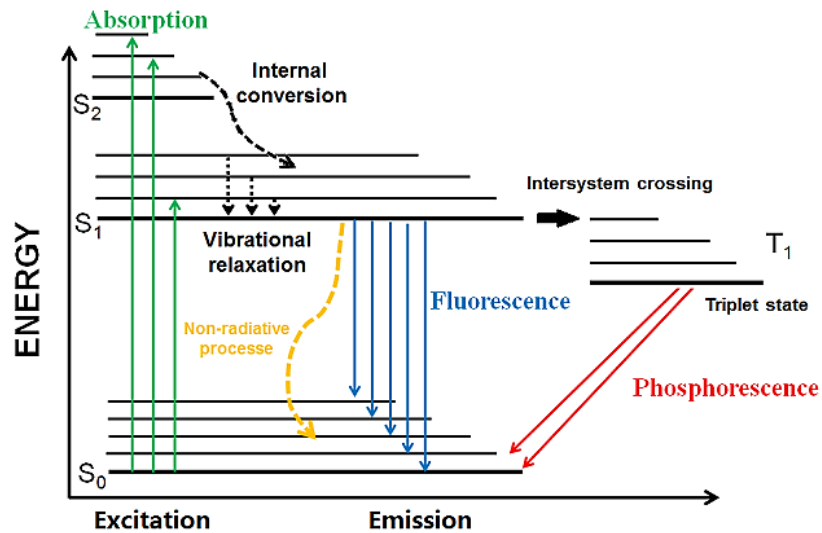


Figure II.27. Diagramme de Jablonski [170]

Après avoir explicité les différents mécanismes d'absorption et d'émission énergétiques du point de vue atomique et moléculaire, intéressons-nous maintenant à l'état de l'art sur la dépendance des spectres de cathodoluminescence.

### II.2.2.2 Etat de l'art sur la dépendance des spectres CL

L'irradiation par des électrons de relativement haute énergie (quelques keV) conduit à l'ionisation du matériau et donc à la génération de porteurs de charges (paires électron-trou) dans le volume. A l'état solide, si on se réfère au diagramme de bande (Figure II.28), les processus de piégeage (électrons ou trous) et les processus de recombinaison entre porteurs de charge de signe opposé peuvent conduire à l'émission de photons par relaxation énergétique du système [167], [176].

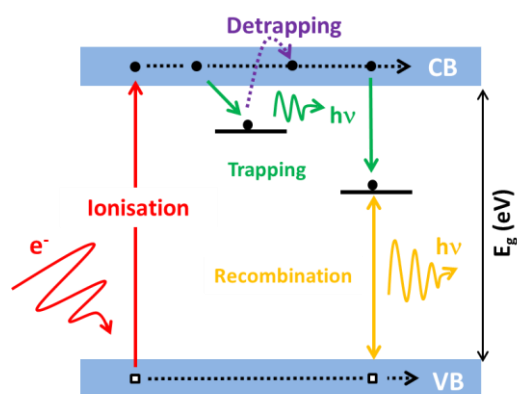


Figure II.28. Processus physiques pouvant conduire à l'émission de photons

L'intensité lumineuse est directement liée à la quantité de charges libres générées dans le volume du matériau. Cette quantité, et donc aussi l'intensité lumineuse, augmente avec la quantité d'énergie injectée (Figure II.29). Ainsi, une énergie cinétique des électrons relativement élevée (de l'ordre de 10 keV) permettra d'obtenir un ratio signal/bruit important et donc de séparer les différentes composantes spectrales.

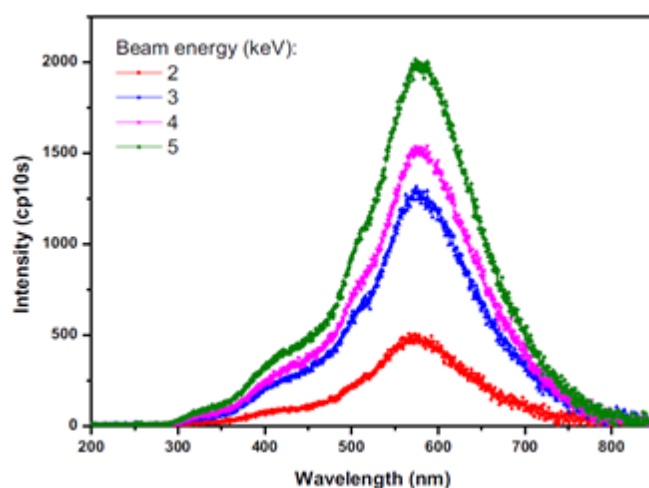


Figure II.29. Spectres CL du polyéthylène à différentes énergies électroniques incidentes (2 à 5 keV) [22].

La dépendance temporelle des spectres CL en fonction du temps d'irradiation permet également de mettre en évidence l'évolution de la structure physico-chimique du matériau avec la dose reçue. La Figure II.30 montre en effet une décroissance graduelle de l'intensité des spectres CL sur du polyéthylène irradié [22]. Cette décroissance a été attribuée au vieillissement des échantillons sous irradiation. Nous utiliserons donc par la suite la technique de cathodoluminescence pour mettre en évidence ces mécanismes de vieillissement électrique. Il est cependant important d'avoir un regard critique sur les résultats fournis dans la littérature car les évolutions temporelles observées pourraient être fortement influencées par le fait que la charge du matériau induite par l'irradiation n'est souvent pas contrôlée par certains auteurs.

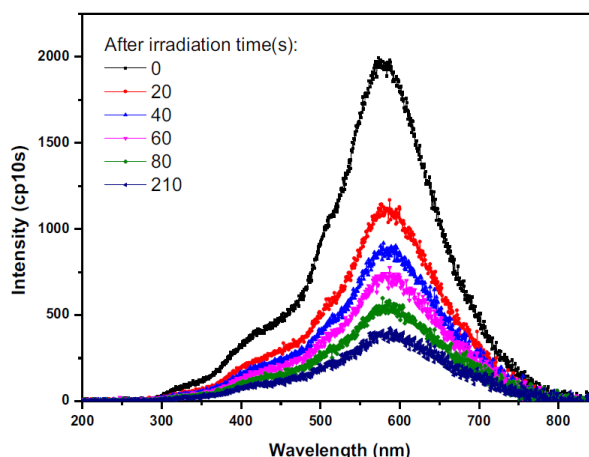


Figure II.30. Evolution temporelle des spectres CL du polyéthylène [22]

La cathodoluminescence peut également permettre de mettre en évidence les processus de recombinaison radicalaire. En 2006, une équipe de chercheurs [177] a en effet réalisé une étude par cathodoluminescence sur des films de poly(méthyle(phényle)silylène) « PMPSi ». Ces travaux ont permis de mettre en évidence également une diminution de l'intensité CL avec le temps d'irradiation que les auteurs ont attribué à la dégradation de la structure chimique par scission des liaisons Si-Si. Des études en irradiation successive (entrecoupée de périodes de relaxation sous vide) ont cependant permis de mettre en évidence des effets de guérison du matériau par réactions de recombinaison des radicaux silyles sous vide comme l'illustre le schéma réactionnel en Figure II.31. L'irradiation de haute énergie d'un polymère peut donc conduire à une modification de sa structure chimique par des processus de recombinaison radicalaire. Ces recombinaisons radicalaires se manifestent par des effets de luminescence, appelé chimiluminescence [178], [179]. La cathodoluminescence peut donc nous permettre également de caractériser des mécanismes de recombinaison radicalaire, comme nous le verrons dans le chapitre 4, en particulier grâce aux corrélations faites avec les mesures XPS.

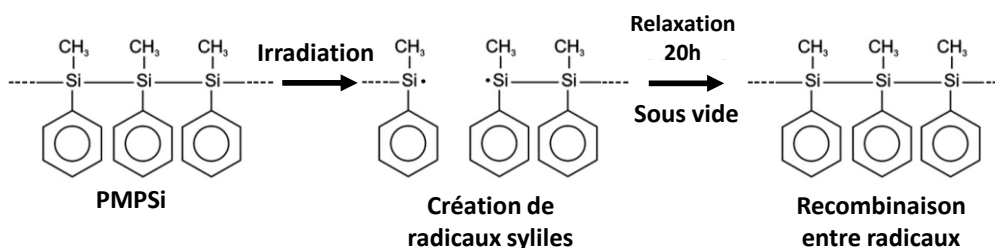


Figure II.31. Schéma réactionnel du PMPSi sous irradiation suivi d'une phase de relaxation à température ambiante pendant 20h.



La luminescence, comme d'autres propriétés optiques ou électroniques dépend fortement de la température, de par : la modification de structure de bande, l'interaction électrons-phonons, l'effet de l'oxygène... Ces différents facteurs vont avoir une influence considérable sur les énergies des photons émis ainsi que sur l'intensité CL mesurée. Certains auteurs ont en effet pu mettre en évidence une forte dépendance des spectres CL avec la température sur certains matériaux non polymères [161], [180]. En effet, Dennison et al. [161] ont étudié l'influence de la température sur les spectres CL de SiO<sub>2</sub>. Ils ont attribué cette dépendance à une évolution de la densité de charges piégées avec la température. Ceci favorise ou non, en fonction de la température, certaines transitions depuis la bande de conduction vers les pièges inoccupés. Concernant les polymères, peu d'études ont été réalisées sur cette dépendance en cathodoluminescence. Cette étude en fonction de la température est cependant nécessaire pour mieux comprendre l'origine physique des différentes composantes du spectre et éventuellement extraire certains paramètres liés au piégeage des charges.

Les transitions énergétiques radiatives obtenues en CL sur différents polymères à usage spatial permettront de mettre en évidence des défauts physico-chimiques ou mécanismes radicalaires au sein de matériaux. Pour mener à bien cette étude, on s'appuiera sur des polymères de structures chimiques proches de façon à identifier l'origine des différentes contributions spectrales.

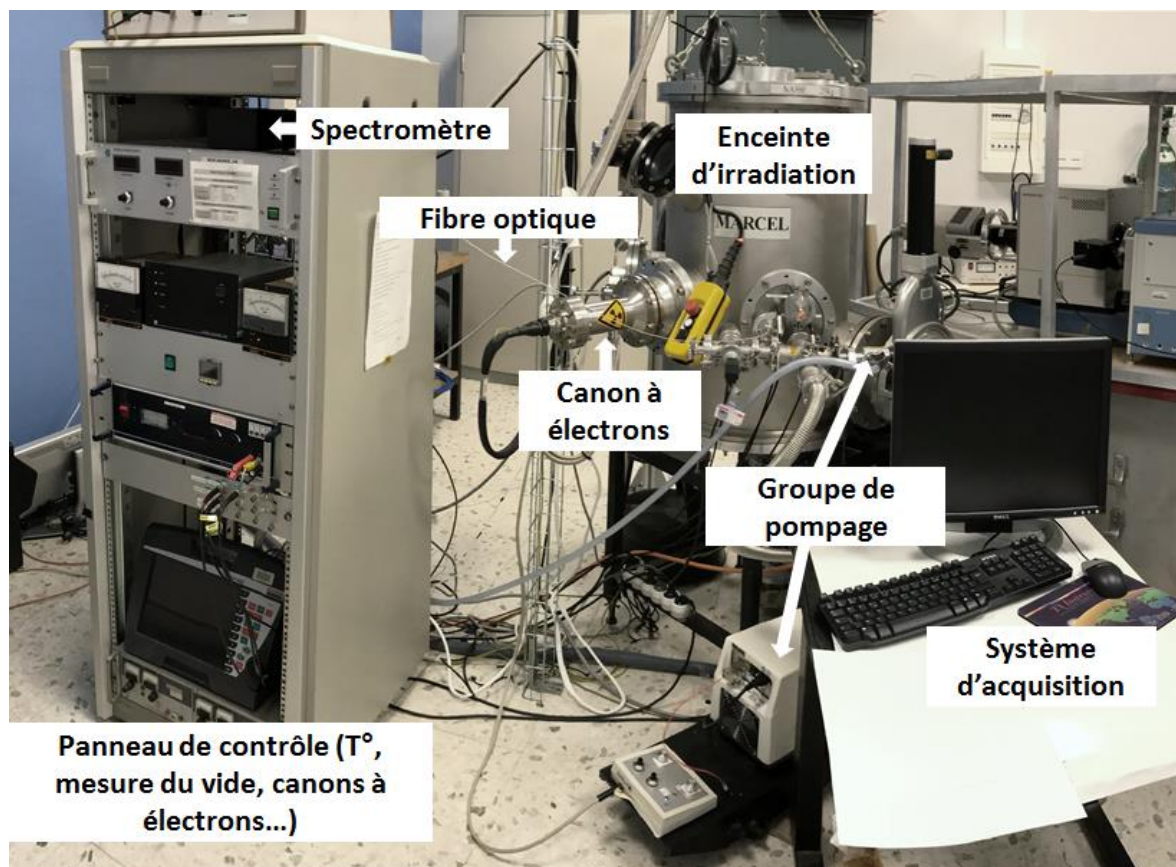
Pour ces mesures, un banc de cathodoluminescence a été développé au sein de l'enceinte MARCEL (ONERA, Toulouse), qui, de par sa polyvalence, en fait une enceinte adéquate. Nous présenterons ensuite le protocole expérimental défini pour cette étude.

### ***II.2.2.3 Enceinte d'irradiation MARCEL pour la technique de cathodoluminescence***

L'enceinte d'irradiation MARCEL « Moyen d'Analyse par iRradiation et Cathodo-Electro-Luminescence » a été développée et installée au sein du DPHY de l'ONERA Toulouse (Figure II.32) pour la caractérisation de matériaux à usage spatial soumis à une irradiation électronique. Elle était précédemment utilisée pour l'étude des effets de charge des matériaux diélectriques sous irradiation électronique de basse énergie et pour l'analyse des processus de déclenchement d'arcs électriques sous irradiation laser. Cette enceinte a ensuite été adaptée pour le développement d'un moyen d'analyse par cathodoluminescence sur matériaux diélectriques à usage spatial. Ce moyen a permis de caractériser les mécanismes de transitions énergétiques et de vieillissement électrique au sein d'isolants, en mesurant l'évolution de leurs spectres CL au cours du temps et de la température.

Cette enceinte est équipée d'un canon à électrons 10 keV (EG10 de la société STAIB) pour irradier les matériaux. L'axe du canon est à la normale du porte échantillon. Ce dernier est mobile le long de l'axe vertical de l'enceinte. La distance entre le canon et l'échantillon est d'environ 50 cm. Il est possible de

travailler en mode focalisé ou défocalisé (par l'application d'une feuille de diffusion en aluminium placée en sortie de canon). Des cages de Faraday placées sur le porte échantillon et reliées à un pico-Ampèremètre (Keithley 485) permettent de mesurer le flux des électrons incidents. Un système de pompage (pompe primaire sèche « Adixen – ACP 15 » et turbo-moléculaire « Oerlikon – Turbovac 700 ») permet l'obtention d'un vide secondaire ( $P < 10^{-6}$  mbar). Un dispositif de régulation de la température est intégré au porte-échantillon (cuivre) par une circulation d'azote liquide et un élément chauffant coaxial permettant de travailler entre 100 K et 500 K afin de reproduire les variations de température des matériaux en vol. La température des matériaux est mesurée précisément à l'aide de deux thermomètres à résistance platine (Pt<sub>100</sub>). La précision des mesures est de  $\pm 0,1$  °C.



*Figure II.32. Vue d'ensemble de la chambre d'irradiation « MARCEL »*

#### **II.2.2.4 Dispositif expérimental de cathodoluminescence**

La Figure II.33 présente le schéma général du dispositif expérimental développé pour l'analyse des matériaux par cathodoluminescence. Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement ionisant, une partie peut être réémise sous forme de luminescence dans toutes les directions. Un miroir parabolique a été conçu au cours de cette thèse pour collecter l'ensemble des photons émis par l'échantillon. Un trou de 3 mm de

diamètre dans ce miroir permet le passage des électrons incidents vers l'échantillon. Le point focal du miroir est placé sur l'échantillon au point d'impact des électrons primaires. Une lentille convergente est placée au sein du miroir afin de diriger la luminescence vers l'entrée de la fibre optique (de type SMA) connectée en sortie du miroir. L'utilisation d'une traversée étanche sertie sur la fibre optique permet le passage du vide à l'atmosphère ambiante de la luminescence sans pertes optiques. La luminescence est ainsi transmise vers un spectromètre UV-Vis-NIR StellaNet BlackComet (modèle : BLK-C-SR-50). Son réseau holographique concave fournit une analyse spectrale de haute performance dans la gamme de longueur d'onde UV-Vis-NIR couvrant une gamme énergétique de 1,2 eV à 6,2 eV (soit de 200 nm à 1080 nm). Ce réseau permet de limiter les phénomènes d'aberrations optiques. L'absence de miroir (contrairement aux spectromètres de type Czerny-Turner) permet de minimiser la lumière parasite et les pertes sur la luminescence. La résolution spectrale ( $\pm 0,5$  nm) est déterminée par le réseau et la largeur de la fente d'entrée (50  $\mu$ m). L'avantage principal du spectromètre CCD repose sur sa capacité à acquérir un spectre sur des temps courts contrairement au monochromateur où le temps d'attente nécessaire pour obtenir un spectre à l'aide d'un réseau à balayage est relativement long, ce qui peut entraîner des modifications, des atténuations ou décaler les caractéristiques d'émission des spectres CL [181]. Les différents essais en cathodoluminescence ont été réalisés suivant un protocole et des conditions expérimentales bien définis que nous verrons dans la section suivante.

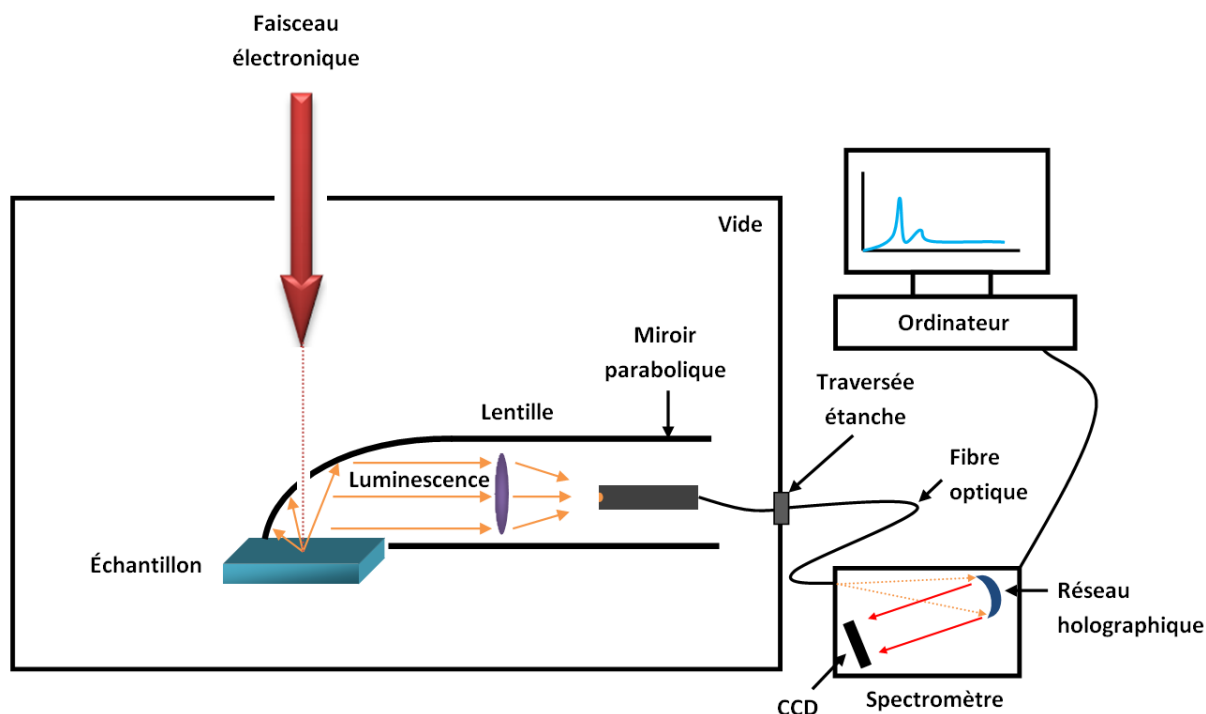


Figure II.33. Représentation schématique du dispositif de cathodoluminescence

### ***II.2.2.5 Conditions expérimentales – Protocole expérimental***

La technique de caractérisation par cathodoluminescence requière très peu de contrainte de préparation. Une couche nanométrique de métallisation doit être appliquée sur l'échantillon pour imposer un potentiel nul en surface (par connexion de cette surface métallisée à la masse) et éviter ainsi toute diminution de l'énergie des électrons incidents ou déviation du faisceau électronique induite par la charge du matériau due à l'irradiation (variation de potentiel de surface si aucun potentiel n'est imposé sur cette surface au cours de l'irradiation). Les dépôts métalliques d'argent ont été réalisés à l'ONERA par pulvérisation cathodique (pulvérisateur cathodique CRESSINGTON 108 Auto). L'épaisseur de dépôt (environ 15 nanomètres) a été optimisée de manière à ce que la surface de l'échantillon soit conductrice et transparente dans la région de l'ultraviolet et du visible pour un rendement de luminescence optimal.

Les échantillons rectangulaires (2 cm x 4 cm) sont ensuite placés dans la chambre d'irradiation MARCEL. Un échantillon de LDPE est placé dans l'enceinte comme référence pour la calibration du faisceau électronique en X et Y (de manière à ce que le point d'impact des électrons incidents soit situé sur le point focal du miroir parabolique) et le réglage du flux électronique incident (instabilité du canon STAIB). En effet, ce polymère a l'avantage de présenter un rendement luminescent supérieur aux autres polymères testés lors de notre étude. L'énergie et le courant en sortie du canon des électrons incidents ont été définis pour être à 10 keV et 1  $\mu\text{A}$  respectivement. Le diamètre du faisceau a été estimé par les tâches présentes sur l'échantillon après irradiation ( $d \sim 2,5 \text{ mm}$ ) ce qui correspond à un flux électronique avoisinant les 20  $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ . Des temps d'intégration (temps de collection/comptage des photons) de 1 à 10 secondes ont été choisis afin d'avoir un ratio signal/bruit important pour dissocier les différentes contributions spectrales. Tous les spectres ont été acquis en fonction du temps d'irradiation (ou de la dose). Le débit de dose a été estimé à l'aide du logiciel CASINO pour être égal à  $\sim 5.10^5 \text{ Gy/s}$  (pour le PEEK par exemple).

Cette étude par cathodoluminescence a été réalisée au travers une étude paramétrique pour comprendre les origines physiques et/ou chimiques des différentes contributions spectrales. Cette étude paramétrique repose sur l'influence de la structure chimique des polymères, la température des échantillons et le temps d'irradiation sur les spectres CL.

Les matériaux caractérisés dans cette étude peuvent être regroupés en trois familles, tels que :

- Les fluoropolymères : PTFE, FEP, et ETFE
- Les polyoléfinés : LDPE
- Les poly-aromatiques : PEEK, PEKK, PEK, et PEI

Ainsi, les différences en termes de structure chimique, avec par exemple, l'effet d'un groupement  $\text{CF}_3$  en position latéral sur le FEP, l'effet du ratio des groupements éther/cétone pour les poly-aromatiques pourront nous informer sur la nature des contributions spectrales. Le LDPE (polyéthylène basse densité) a principalement été utilisé pour la validation du banc de cathodoluminescence comme nous le verrons dans le chapitre IV.

L'influence de la température permettra de souligner les contributions qui en dépendent, et de dissocier principalement les mécanismes de fluorescence / phosphorescence en lien avec la structure chimique. Pour cela, les essais CL seront réalisés (sur certains polymères) à trois températures :  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ , comme le montre le Tableau II-5.

L'exposition prolongée du matériau vis-à-vis des radiations électroniques mettra en lumière les processus de vieillissement (scission de liaison, réticulation, insaturation). Compte tenu du fort flux radiatif, nous nous concentrerons sur des temps d'irradiation assez courts (de 10s à  $\sim 200\text{s}$ ) correspondant à des niveaux de dose pouvant aller de  $\sim 5.10^6\text{ Gy}$  à  $\sim 10^8\text{ Gy}$ .

Ainsi, cette étude paramétrique par cathodoluminescence permettra d'identifier les transferts énergétiques mis en jeu sur différents matériaux. Des schémas réactionnels responsables de la luminescence seront également proposés pour décrire les mécanismes physiques sous-jacents.

Afin d'avoir un aperçu de cette étude paramétrique réalisée en cathodoluminescence, un tableau résumant les différents essais expérimentaux est présenté ci-dessous.

*Tableau II-5. Tableau résumant les différents essais en cathodoluminescence présentés dans le manuscrit.*

Familles	Matériaux caractérisés	Températures	Temps	Courant faisceau	Energie incidente
<b>Polyoléfines</b>	<b>LDPE</b>	$21\text{ }^{\circ}\text{C}$	10s	$1\text{ }\mu\text{A}$	10 keV
<b>Fluoropoly mères</b>	<b>FEP</b>	$21\text{ }^{\circ}\text{C} / -50\text{ }^{\circ}\text{C} / -100\text{ }^{\circ}\text{C}$	0 - 250s	$1\text{ }\mu\text{A}$	10 keV
	<b>PTFE</b>				
	<b>ETFE</b>				
<b>Polyaryléth ercétones</b>	<b>PEEK</b>	$21\text{ }^{\circ}\text{C} / -50\text{ }^{\circ}\text{C} / -100\text{ }^{\circ}\text{C}$	0 - 200s	$1\text{ }\mu\text{A}$	10 keV
	<b>PEKK</b>	$21\text{ }^{\circ}\text{C}$			
	<b>PEKK</b>	$21\text{ }^{\circ}\text{C}$			
<b>Polyimide</b>	<b>PEI</b>	$21\text{ }^{\circ}\text{C}$	10s	$1\text{ }\mu\text{A}$	10 keV

Maintenant que les conditions expérimentales ont été décrites, présentons la méthode qui a été utilisée pour l'extraction des paramètres des spectres de cathodoluminescence.

### II.2.2.6 Méthode d'acquisition des spectres

Le logiciel SpectraWiz (StellarNet Inc., Tampa, Florida, USA) a été utilisé pour l'acquisition des données. Les spectres ont été déconvolués en sous-ensembles Gaussiens à l'aide du logiciel disponible dans le commerce Origin 9.1 (OriginLab Co., Northampton, MA, USA) pour séparer les différentes composantes du spectre. Cette fonction de déconvolution est l'une des plus utilisée pour l'ajustement des pics CL. La fonction Gaussienne peut s'écrire sous la forme [181]:

$$G_{\text{gaussian}}(x) = ae^{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}} \quad \text{II-23}$$

où  $a$  représente l'intensité,  $b$  l'énergie mise en jeu et  $c$  la largeur du pic considéré.

Tous les spectres de luminescence enregistrés ont été corrigés (par soustraction des lignes de base). Les spectres CL peuvent être exprimés en énergie (électronvolt, eV) et/ou en longueur d'onde (nanomètre, nm) selon la relation de Planck-Einstein :

$$E \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda \text{ (nm)}} = \frac{1239,85}{\lambda \text{ (nm)}} \quad \text{II-24}$$

Avec :	$E$	[eV]	Énergie du photon émis
	$h$	[J.s]	Constante de Planck
	$c$	[m.s <sup>-1</sup> ]	Célérité de la lumière dans le vide
	$\lambda$	[nm]	Longueur d'onde

Il est alors possible de déterminer les niveaux énergétiques liés aux processus radiatifs (transition électronique, recombinaison radicalaire) mis en jeu lors de l'irradiation, comme le montre la Figure II.34 qui illustre le spectre expérimental du PEEK (réalisé à l'ONERA) et sa déconvolution associée. La principale difficulté rencontrée lors de l'analyse des spectres CL repose sur l'absence de base de données sur les polymères concernant les différentes contributions CL. Dans le cas du PEEK, nous avons pu identifier 4 processus radiatifs dont les énergies mises en jeu sont respectivement : 2,0 eV ; 2,23 eV ; 2,43 eV et 2,70 eV. On comprend donc qu'il est nécessaire d'avoir un signal optimal de manière à dissocier chacune des contributions de manière réaliste.

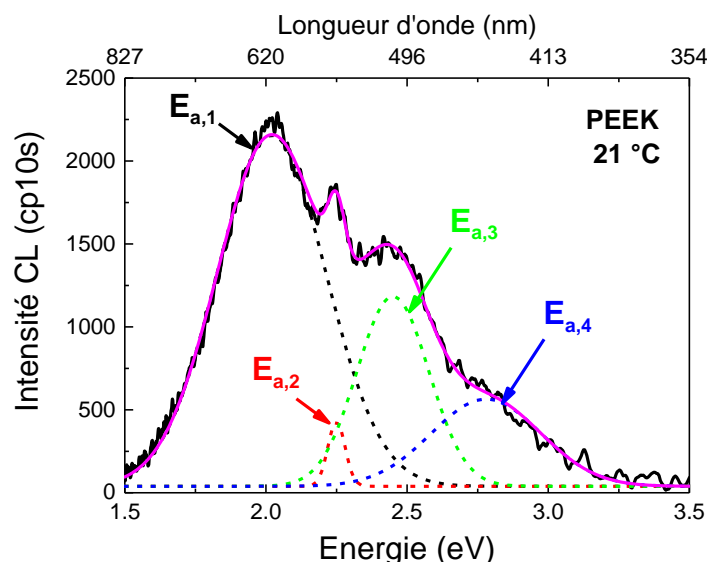


Figure II.34. Exemple d'un spectre obtenu sur le PEEK irradié (10 keV – 1  $\mu$ A) et sa déconvolution

Nous verrons dans le chapitre 4, qui présente les résultats obtenus par cathodoluminescence, que l'intensité des spectres CL varie fortement avec la dose reçue par le matériau en raison des dégradations structurales subies. Pour comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu, il est important de mettre en corrélation plusieurs techniques d'analyse. Dans notre cas, la démarche consiste donc à utiliser un autre moyen d'analyse qui couple également irradiation électronique et analyse physico-chimique. L'ONERA dispose d'un tel moyen de caractérisation in-situ dans le moyen DEESSE, que nous présenterons plus bas, et qui permet de réaliser des mesures XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) sur échantillons neufs et irradiés dans la même enceinte. Ces analyses couplées se sont concentrées principalement sur deux matériaux d'utilité pour le domaine du spatial, et également très proches en terme de structure : le PEEK et PEKK. La section suivante décrit donc la méthode utilisée pour l'analyse XPS de ces matériaux sous irradiation.

L'objectif de cette analyse des matériaux par technique de cathodoluminescence permettra, au cours de cette thèse, d'identifier les mécanismes de vieillissement et de recombinaison ainsi que la nature des radicaux générés pendant l'irradiation. Pour atteindre ces objectifs, la démarche consiste également à coupler les mesures CL avec des mesures in-situ par XPS comme nous le décrivons ci-dessous.

## II.3 Technique expérimentale existante : Spectrométrie photoélectronique X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy « XPS ») est une technique d'analyse d'extrême surface (5 à 10 nm) [182], non destructive, qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1887 [183] puis expliquée par Einstein en 1905 [184]. La



technologie actuelle de l’XPS fut développée par Siegbahn [185] dans les années 1950 et récompensé par un prix Nobel de physique en 1981.

### II.3.1 Démarche scientifique

L’XPS est une technique de caractérisation de choix pour étudier l’état de surface des matériaux. Elle permet d’identifier la structure électronique, l’environnement chimique des atomes présents au sein d’un matériau ainsi que de quantifier les éléments chimiques. Couplée à un canon à électrons de haute énergie, cette technique peut également être pertinente pour suivre l’évolution des liaisons chimiques induites par l’irradiation sous forte dose radiative. Actuellement de nombreuses études portent sur ce sujet [128], [186]–[189]. Par exemple, Dorey et al. [128] ont étudié l’impact des rayons  $\gamma$  sur la composition de surface de plusieurs films de polymères (polyéthylène, polyéthylène acétate de vinyle EVA) lorsqu’ils sont ionisés à différents niveaux de dose. Les résultats ont permis de mettre en évidence que des groupements chimiques de type acides carboxyliques et aldéhydes/cétones augmentent avec la dose reçue alors que les fonctions acétates tendent à diminuer.

Dans le cas des matériaux de la famille des poly-aryl-éther-cétone « PAEK », très peu d’études portent sur la caractérisation XPS de ces films [190]–[192]. En 1992, Jama et al. [191] ont regardé l’influence d’un traitement plasma sur la composition chimique de surface d’un film de 100  $\mu\text{m}$  de PEEK. Ainsi, ils ont pu mettre en évidence la création de nouveaux groupements de type carbonates ( $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ) et esters ( $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ) sur les spectres  $\text{C}_{1s}$  et  $\text{O}_{1s}$  du PEEK.

Il est bien connu que les processus d’irradiation conduisent à la création de radicaux, qui peuvent générer des modifications dans la structure du polymère (oxydations, scissions, réticulations). L’influence des radiations sur la structure chimique est propre à chaque matériau. La démarche scientifique de cette étude vise à identifier les modifications structurales/chimiques induites par l’irradiation électronique dans des conditions d’irradiation proches de celles utilisées en CL. La corrélation de la technique XPS avec la CL permettra de proposer des mécanismes réactionnels de vieillissement de polymères à usage spatial et de mieux comprendre les évolutions particulières observées sur les spectres CL en fonction de la dose.

### II.3.2 Principe

La mesure par XPS repose sur l’étude de la distribution en énergie cinétique des électrons éjectés d’un solide soumis à un rayonnement X d’énergie  $h\nu$  connue, comme l’illustre le schéma de principe en Figure II.35 [193].



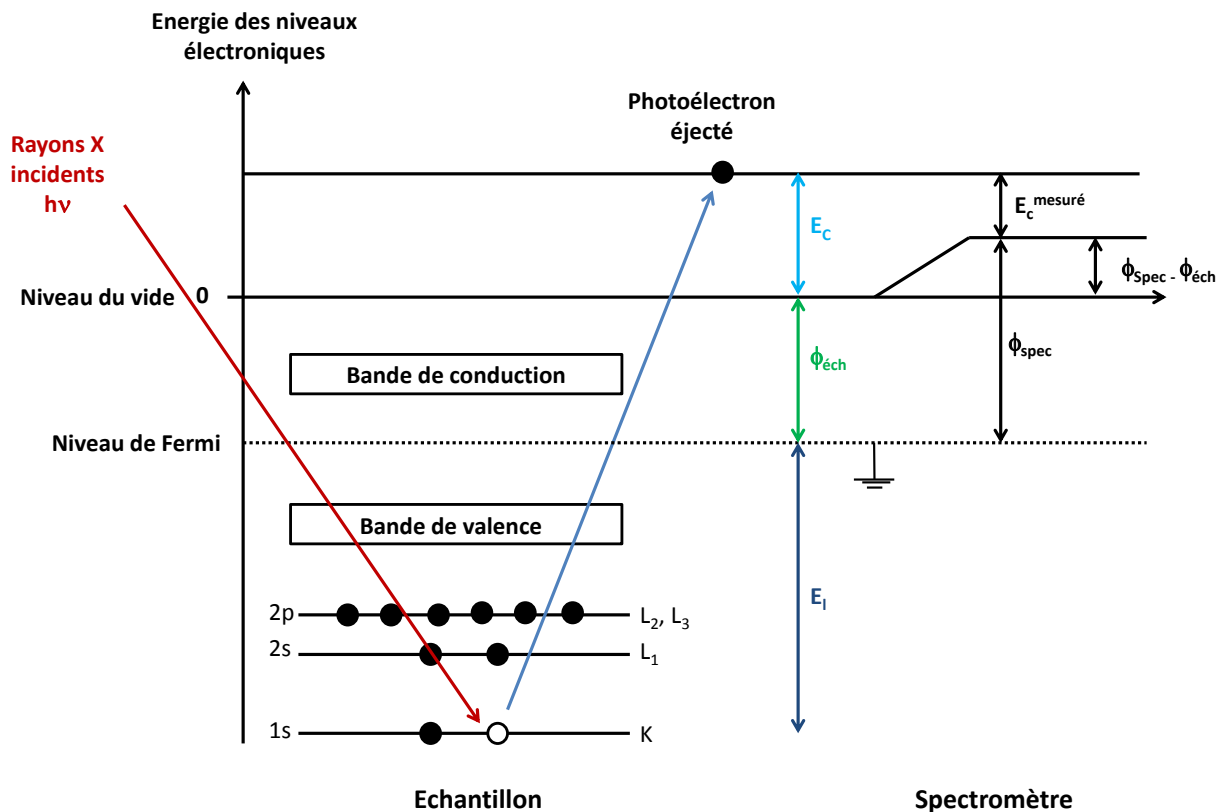


Figure II.35. Schéma de principe de la technique XPS [182], [193].

Lors d'une analyse XPS, des photons X (généralement de type Al  $K_{\alpha}$  ou Mg  $K_{\alpha}$ ) sont envoyés sur l'échantillon à caractériser. L'interaction entre les photons incidents et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques des atomes et du solide. Si l'énergie des photons incidents est suffisante, les électrons quittent la surface (par des processus d'émission) et sont ensuite collectés par un analyseur hémisphérique qui en mesure l'énergie cinétique «  $E_c$  ». Les électrons émis sont mesurés en fonction de leur énergie cinétique.

L'application de la loi de conservation d'énergie (43) permet de relier l'énergie des photons X incidents «  $h\nu$  » (où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon incident) avec :

$E_l$	[eV]	Energie de liaison du niveau de cœur considéré
$\phi_{éch}$	[eV]	Travail de sortie de l'échantillon
$E_c$	[eV]	Energie cinétique du photoélectron

$$h\nu = E_l + \phi_{éch} + E_c \quad \text{II-25}$$

En connaissant le travail de sortie du spectromètre «  $\phi_{spec}$  » qui résulte de la différence de potentiel électrique entre l'échantillon et l'analyseur, ainsi que l'énergie des photons incidents «  $h\nu$  », et en mesurant l'énergie cinétique du photoélectron émis «  $E_c^{mesuré}$  », il est possible d'accéder à l'énergie de liaison «  $E_l$  »

du niveau électronique dont le photoélectron est issu par la relation :

$$E_l = h\nu - E_C^{\text{mesuré}} - \phi_{\text{spec}} \quad \text{II-26}$$

La Figure II.36 illustre un exemple de spectre XPS global, mesuré sur un échantillon de PEEK. Ce spectre est composé de plusieurs pics d'émission de photoélectrons, caractéristiques des niveaux électroniques de cœur des éléments (Carbone « C<sub>1s</sub> » et Oxygène « O<sub>1s</sub> ») en présence dans le matériau.

Des effets de charge peuvent également avoir lieu lors des analyses XPS sur des matériaux isolants, tels qu'un polymère, un verre ou un oxyde. Lorsque les photoélectrons sont éjectés de l'échantillon, ils laissent derrière eux des lacunes électroniques (trous) non compensées : Le matériau se chargera alors positivement en extrême surface. Ce potentiel de surface induit par l'émission des photoélectrons va conduire à un ralentissement des photoélectrons émis. Ce phénomène a pour effet de déplacer les énergies cinétiques et donc les énergies de liaison vers les plus hautes énergies. Pour pallier à cette problématique, un canon à électrons de basse énergie est généralement utilisé pour compenser les charges positives en surface et maintenir un potentiel nul à la surface.

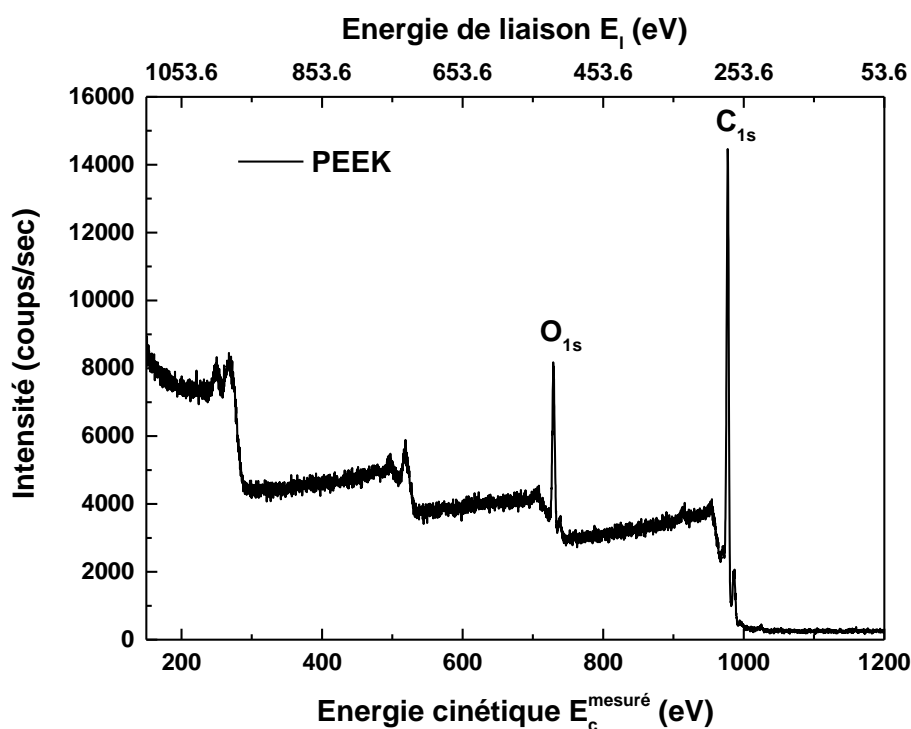


Figure II.36. Spectre XPS mesuré sur un échantillon de PEEK (poly-éther-éther-cétone)

L'intensité des pics XPS est fonction de la concentration atomique des éléments en présence dans l'échantillon, mais aussi de la section efficace de photo-ionisation qui est elle-même fonction de l'atome,

du niveau de cœur considéré ainsi que de l'énergie des photons incidents. Pour ces mesures, nous avons utilisé un moyen déjà présent à l'ONERA (Toulouse), nommé DEESSE, qui permet des mesures XPS sur échantillons irradiés sous faisceau électronique dans la même enceinte.

### II.3.3 Moyen expérimental – Dispositif expérimental

Le moyen DEESSE [194] « Dispositif d'Emission Electronique Secondaire Sous Electrons » présent au DPHY permet d'étudier principalement l'émission électronique secondaire et les effets de charge des matériaux (Figure II.37). L'enceinte dispose de : 2 canons à électrons (mode pulsé ou continu) des fabricants Kimball Physics (1 eV à 2 keV) et STAIB (1 keV à 22 keV), d'une source ionique (Ar, Xe, H) de chez TECTRA de 25 eV à 5 keV ainsi qu'une source à rayons X DAR 400 d'Oxford Instrument (Mg  $K_{\alpha}$  et Al  $K_{\alpha}$ ) [195]. C'est une enceinte sous ultravide, pouvant atteindre des niveaux de vide très poussés. Ces conditions de vide sont opérées à l'aide : d'un groupement de pompage HiCube de PFEIFFER Vacuum comprenant une pompe à membrane primaire et une pompe turbo-moléculaire permettant de descendre à une pression de  $10^{-6}$  mbar. Une autre pompe turbo-moléculaire Hipace de PFEIFFER Vacuum permet l'obtention d'un vide plus poussé de  $10^{-8}$  mbar dans une chambre de transfert et de  $10^{-9}$  mbar dans la chambre d'analyse. Un analyseur électronique hémisphérique EA125 de OMICRON permet de dévier les électrons collectés suivant leurs énergies cinétiques par l'intermédiaire d'un champ magnétique. Le porte échantillon est mobile ( $-90^{\circ}$  à  $+90^{\circ}$ ), ce qui permet d'étudier les effets liés à l'angle d'incidence (rasante/normale). Il est thermostaté ce qui permet de travailler de la température ambiante à  $350^{\circ}\text{C}$ . Le moyen DEESSE dispose également d'une sonde de potentiel ainsi que de cages de Faraday (pour la mesure du flux électronique incident). Cette enceinte est capable de réaliser des analyses de surface tels que : la spectroscopie en électrons Auger « AES » (Auger Electron Spectroscopy), la spectroscopie de pertes d'énergies électroniques « EELS » (Electron Energy Loss Spectroscopy) ainsi que la spectroscopie de photoélectrons par rayons X « XPS ».

En fonction des différents éléments présents sur l'enceinte DEESSE, nous avons pu établir un protocole de test spécifique pour la caractérisation des polymères (PEEK et PEKK).

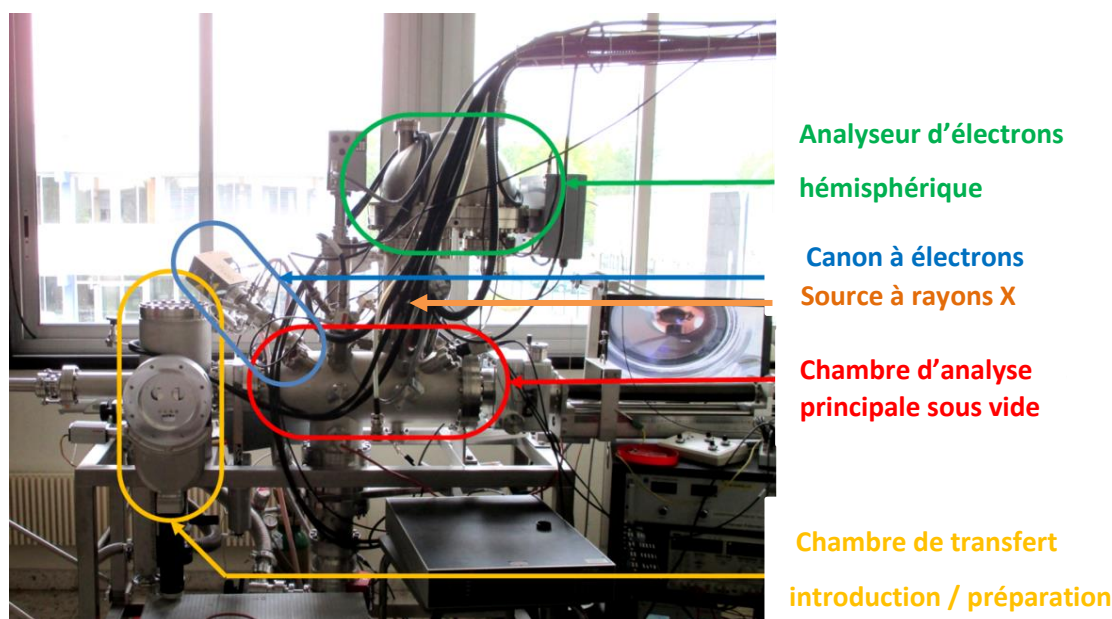


Figure II.37. Enceinte DEESSE (ONERA, Toulouse) [195]

### II.3.4 Protocole expérimental

Deux polymères de la famille des poly-aryle-éther-cétones (PEEK et PEKK) ont été caractérisés par la technique XPS pour évaluer les modifications structurales dues à l'irradiation de haute énergie (10 keV – 1  $\mu$ A). Cette étude permet principalement d'analyser, par corrélation entre les techniques XPS et de cathodoluminescence, les mécanismes de vieillissement sous forte dose électronique.

Pour mener à bien cette étude, les films de polymère ont été irradiés dans des conditions d'irradiation proches de celles utilisées en cathodoluminescence. Un canon à électrons STAIB a été utilisé pour l'irradiation des échantillons. L'énergie des électrons incidents a été fixée à 10 keV et le courant faisceau fixé à 1  $\mu$ A en mode focalisé. Sachant que le diamètre du faisceau des électrons incidents était d'environ 3 mm, le flux électronique est donc égal à 14  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup>. Concernant la source X, la cathode est en Magnésium (Mg), l'intensité du filament était de 4,37 Ampères et la tension de l'anode de 15 kV. L'angle entre la source à rayons X et l'échantillon était de 45 °C. Pour compenser les charges positives créées en surface par le processus de photoémission, nous avons utilisé le canon Kimball Physics (avec E = 10 eV – 1  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup>).

Aucune préparation préalable des échantillons n'a été réalisée sur les échantillons polymères. Ils ont été introduits dans l'enceinte via la chambre de transfert et fixés sur un support à l'aide de vis de serrage. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante.

*Tableau II-6. Conditions d'irradiation appliquées en XPS*

Matériaux caractérisés	PEEK / PEKK	
Energie d'irradiation	10	keV
Courant faisceau	1	μA
Flux électronique	14,1	μA.cm <sup>-2</sup>
Diamètre de la zone irradiée	3	mm
Fréquence des mesures	10	s
Débit de dose	5,03.10 <sup>5</sup>	Gy.s <sup>-1</sup>
Temps total d'irradiation	500	s
Dose moyenne Totale	2,52.10 <sup>8</sup>	Gy
Température	21	°C

Cependant, même si les conditions d'irradiation (énergie, flux) ont été respectées, des différences subsistent et sont inhérentes à la technique et au dispositif expérimental :

- Il est impossible en XPS d'analyser un matériau polymère métallisé comme en cathodoluminescence car l'épaisseur minimale de la couche de dépôt (pour que la surface soit conductrice) est supérieure (15 nm) à la profondeur de la zone sondée en XPS (5 à 10 nm) : ceci a été observé expérimentalement sur un échantillon vierge et métallisé où les pics d'argent étaient majoritaires. Il est donc impossible d'imposer un potentiel nul à la surface du matériau en XPS : le matériau se chargera inévitablement avec le canon STAIB de 10 keV en volume. L'énergie des électrons incidents aura tendance à diminuer au cours de l'irradiation et le faisceau électronique peut potentiellement être défléchi lors de l'irradiation. Les spectres seront donc re-calibrer à chaque traitement par rapport au pic C<sub>1s</sub> du carbone.
- Contrairement aux mesures CL, l'irradiation en XPS n'est pas continue en fonction du temps. Un temps relativement élevé (15 min) est nécessaire entre deux irradiations pour l'acquisition des spectres XPS. Le temps d'irradiation a été défini par rapport au temps d'intégration des spectres CL, autrement dit 10 secondes.
- La technique XPS, dans cette configuration, ne nous permet que de visualiser les modifications chimiques d'extrême surface, alors que la dose injectée dans le matériau, imposé par le canon 10 keV, s'étend jusqu'à environ 2 μm sur du PEEK.
- Le canon à électrons STAIB est incliné à 45 ° lors de l'analyse XPS alors qu'il est à incidence normale en CL conduisant à une légère variation du débit de dose moyen (5,03.10<sup>5</sup> Gy.s<sup>-1</sup> en incidence normal et 4,93.10<sup>5</sup> Gy.s<sup>-1</sup> à 45 °). On peut ainsi considéré que l'effet de l'angle d'incidence du canon à électron sera négligeable.

La démarche scientifique de cette étude consiste à comparer quantitativement les évolutions des courbes obtenues en CL et en XPS en fonction de la dose injectée dans les matériaux. Cette étude comparative permettra de comprendre l'origine des contributions observées en CL, sur l'évolution et la création de liaisons chimiques avec la dose. Des mécanismes réactionnels de dégradation sous irradiation électronique seront proposés.

### II.3.5 Traitement des données

Les données acquises par la technique XPS sont traitées mathématiquement à l'aide du logiciel CasaXPS [196]. Par des algorithmes des moindres carrés reposant sur une ligne de base non linéaire (de type Shirley), ce logiciel permet de réaliser un traitement du spectre par décomposition des pics par une combinaison de Gaussienne (70 %) / Lorentzienne (30 %) pour traduire les composantes associées aux différents environnements atomiques. Le calcul de la contribution respective de chaque aire de pic conduira à la connaissance de la proportion relative de chaque liaison chimique pour un atome donné. L'erreur relative est estimée à  $\pm 10\%$ . Pour chaque pic caractéristique, le nombre de photoélectrons est compté et la composition chimique de surface de l'échantillon est déduite de l'aire normalisée. Plusieurs positions de pic de photoémission pourront ainsi correspondre à un même élément, chacun correspondant à un environnement chimique spécifique. La décomposition des spectres du PEEK et PEKK a été réalisée en s'appuyant sur les différentes liaisons existantes de l'unité monomère. Compte tenu des effets de charge qui conduisent à un décalage du spectre en énergie, une calibration a été réalisée sur chaque spectre par rapport au pic de référence « C<sub>1s</sub> » du carbone présent à 284,6 eV.

La Figure II.38 illustre la déconvolution des spectres des niveaux de cœur du carbone « C<sub>1s</sub> » et de l'oxygène « O<sub>1s</sub> » sur un film de PEEK de type Aptiv® 1000 (Vitrex) de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le spectre C<sub>1s</sub> met en évidence trois pics bien distincts, tous trois caractéristiques de l'élément carbone présent dans le PEEK, mais associées à trois environnements différents : C<sub>aromatique</sub> / C–O / C=O. Deux contributions sont visibles sur le spectre O<sub>1s</sub> attribuées aux groupements O–C / O=C. De cette manière, il est possible de déterminer et de quantifier les différents environnements chimiques des atomes via des mesures XPS (Tableau II-7). Tous les éléments, exceptés l'hydrogène et l'hélium, peuvent être détectés.

Tableau II-7. Composition chimique de la surface du PEEK non irradié établie par simulation de spectres XPS

Elément / Transitions	Energie du pic [eV]	Largeur à mi-hauteur [eV]	Aire du Pic [eV.Cts/s]	Concentration [% <sub>at</sub> ]	Attribution du pic	n°
C <sub>1s</sub>	284,5	1,82	15259	76,24	C <sub>aromatique</sub>	1
C <sub>1s</sub>	285,77	1,84	3495	17,47	C–O	2
C <sub>1s</sub>	286,79	1,62	1259	6,29	C=O	3
O <sub>1s</sub>	531,08	1,82	2755	29,51	O=C	4
O <sub>1s</sub>	533,18	2,04	6583	70,49	O–C	5

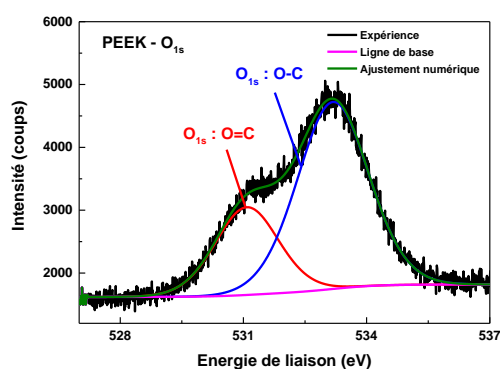
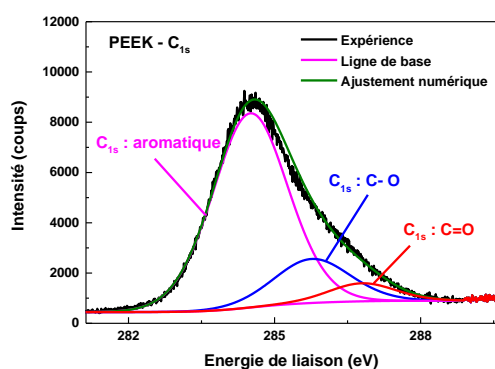
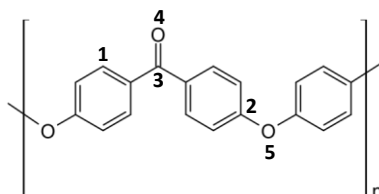


Figure II.38. Spectre XPS du carbone « C<sub>1s</sub> » et de l'oxygène « O<sub>1s</sub> » du PEEK non irradié

## II.4 Conclusion

La complémentarité de ces techniques expérimentales in-situ (CTS, CL et XPS) permettra d'analyser les transitions énergétiques se produisant au sein de la bande interdite de polymères spatiaux sur une large gamme énergétique (quelques dixièmes d'eV à 6 eV). Ces bancs de caractérisation seront dans un premier temps validés sur un matériau témoin connu de la littérature : le polyéthylène. Les résultats seront présentés dans les deux chapitres suivant. L'analyse des polymères via ces techniques expérimentales conduira à l'extraction de paramètres physiques (énergies d'activation, distributions et densités énergétiques de pièges, effets de vieillissement par la création de radicaux et la modification de la distribution des niveaux énergétiques de pièges) qui seront implémentés dans les modèles physiques pour une meilleure description du comportement en charge/décharge des matériaux polymères sous environnement spatial.





# Chapitre III

---

## *Caractérisation expérimentale du transport de charges par des mesures de courant*

LORS d'études et de thèses précédentes, il a été observé expérimentalement que les polymères en environnement spatial présentent des comportements particuliers lorsqu'ils sont soumis à des radiations représentatives de l'orbite géostationnaire (Figure I.14) [37], [49], [113], [144]. Ce comportement en charge dépend fortement, non seulement de la structure chimique du matériau, mais également de nombreux paramètres comme la cristallinité, la conformation de la chaîne moléculaire, la nature des défauts présents dans le matériau. Comme mentionné dans les chapitres précédents, ces défauts jouent le rôle de pièges pour les charges implantées ou générées par irradiation et influencent donc grandement sur la capacité du matériau à évacuer ou stocker les charges. Des défauts peuvent d'autre part être générés directement par l'irradiation elle-même, ce qui modifie progressivement les propriétés électriques du matériau : nous parlons de vieillissement électrique du matériau. La conductivité du matériau va donc dépendre fortement de la distribution énergétique des pièges dans le matériau. Cette distribution des niveaux de pièges peut être prise en compte dans les modèles, comme décrit dans le chapitre I et II de ce manuscrit. Il est cependant nécessaire, pour cela, de mettre en évidence, de manière expérimentale, ces niveaux de pièges présents au sein de la bande interdite. Dans une approche similaire à celle de la TGA (Thermogravimetric Analysis), l'approche consiste à dépeupler thermiquement ces pièges (initialement peuplés lors de l'irradiation) et à mesurer les cinétiques de courant thermostimulé pour en extraire les caractéristiques de dépiégeage et les distributions énergétiques de pièges.

Pour démontrer la forte dépendance du comportement en charge des polymères spatiaux avec la température, dépendance directement liée à la capacité des charges à se dépiéger des défauts présents dans le matériau, des mesures de potentiel et de courant de conduction sur différents matériaux, en condition isotherme et à différents niveaux de température, seront présentés dans la première partie. Cette première phase permettra de montrer l'intérêt de développer des méthodes thermostimulées pour la

caractérisation des niveaux de piège dans le matériau.

Nous présenterons ensuite, dans une deuxième section, la technique et méthode de mesure de courant de conduction thermostimulé développée au cours de cette thèse. Cette technique a tout d'abord été validée sur un matériau de référence très étudié dans la littérature : le polyéthylène basse densité « LDPE » [197], [198]. Une campagne de caractérisation, basée sur un protocole expérimental approfondi, a ensuite été réalisée sur différents polymères à usage spatial : FEP, PTFE, ETFE, Kapton® HN et PEEK. L'extraction des paramètres physiques en lien avec les niveaux énergétiques de pièges sera réalisée par deux méthodes d'analyse bien connues de la littérature : « Initial Rise » et « Curve Fitting » (présentées dans le chapitre II). Les paramètres ainsi extraits seront ensuite implémentés dans un nouveau modèle RC optimisé pour les mesures de courant en isotherme et thermostimulé pour une meilleure description et prédiction du comportement en charge des polymères en environnement spatial.

Dans une dernière étape, une étude de cas sur le Téflon® FEP sera présentée afin de mettre en évidence les effets de vieillissement électrique du matériau sous irradiation. Nous démontrons donc, dans ce chapitre, que la technique CTS peut être un moyen efficace pour sonder énergétiquement les pièges peu profonds / profonds des matériaux polymères, extraire des paramètres utiles aux outils de prédiction et mettre en évidence les effets de vieillissement.

### **III.1 Mesure de potentiel en isotherme**

Comme discuté dans le chapitre I, la conductivité induite sous irradiation « RIC » est pilotée par différents processus et paramètres physiques qui dépendent fortement de la température : la génération de paires électron-trou par ionisation, le piégeage et le dépiégeage, la recombinaison ainsi que la mobilité des porteurs de charge. En effet, dans des études expérimentales récentes [37], [49], [113], [144] réalisées via des mesures de potentiel, il a donc été démontré que la RIC a tendance à croître avec l'augmentation de la température sur différents polymères à usage spatial (Kapton® HN, FEP, PTFE, ETFE). La Figure III.1 représente justement l'évolution du potentiel de surface d'un film de Kapton® HN de 127  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié sous un spectre électronique géostationnaire à deux températures : 20 et -150 °C [5]. Les valeurs du potentiel de surface ont tendance à augmenter en absolu avec l'abaissement de la température (passant de -1 900 V à -8 000 V). De plus, la cinétique de potentiel en phase d'irradiation diffère d'une température à une autre. A  $T = -150$  °C, le potentiel de charge en phase d'irradiation est quasi-stationnaire alors qu'il diminue progressivement en absolu à température ambiante en fonction du temps d'irradiation. L'application d'une rampe en température de 2,4 °C/min durant la phase de relaxation de l'échantillon préalablement irradié à -150 °C (phase de relaxation thermostimulée) conduit à une diminution progressive du potentiel de surface jusqu'à atteindre  $V_s = 0$  V. Ces évolutions sont directement liées à la dépendance de la RIC avec la température : l'apport énergétique thermique fournit au matériau a permis d'évacuer les charges piégées par des processus de dépiégeage activés thermiquement, ce qui conduit à une augmentation

de la densité de charges libres et donc de la RIC [3], [4].

Ces résultats ont permis de démontrer que les valeurs et la cinétique de RIC évoluent significativement en fonction de la température. L'abaissement de la température de l'échantillon conduit donc à une diminution des mécanismes de dépiégeage (car faible apport thermique) et de la mobilité moléculaire (et donc sur la mobilité des charges).

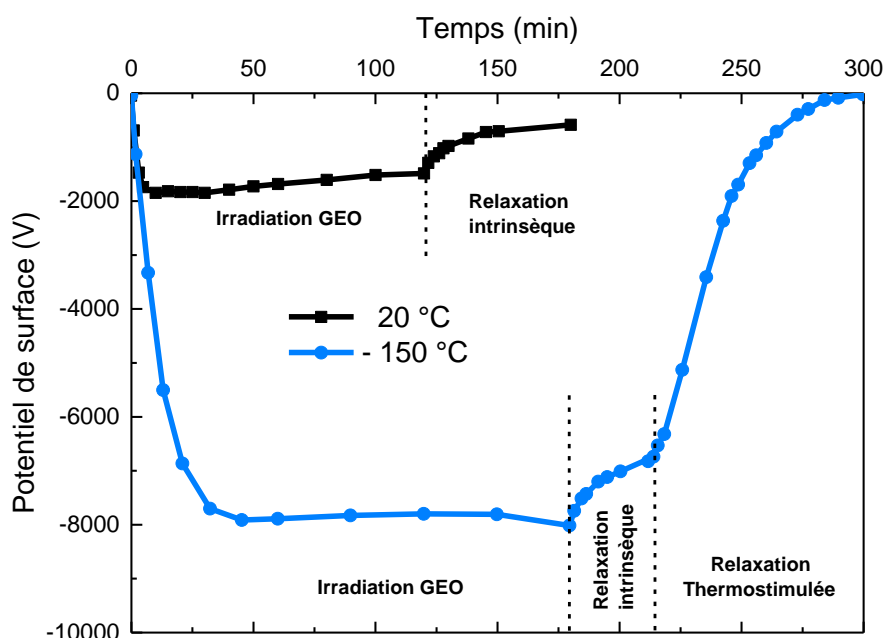


Figure III.1. Evolution du potentiel de surface d'un film de Kapton® HN de 127 µm en fonction du temps d'irradiation à différentes températures : 20 °C et -150 °C [199]

On comprend ainsi que la température est un facteur déterminant pour la compréhension des mécanismes physiques à l'origine de la RIC. Cependant, l'extraction de paramètres physiques reste compliquée par la méthode de mesure de potentiel thermostimulée, dans la mesure où le champ électrique et la température varient simultanément en phase d'irradiation. Pour surmonter cette problématique, un nouveau dispositif de mesure de courant (décrit au chapitre II) capable de travailler en condition isotherme ou à température variable, a été conçu au cours de ces travaux de doctorat. Ce banc d'essai permet de mettre en évidence les processus physiques qui régulent la conductivité induite sous irradiation en condition isotherme (présenté dans la section suivante) et d'évaluer les différentes distributions énergétiques de pièges et ces paramètres physiques associés sur différents polymères à usage spatial : fluoropolymères et poly-aromatiques (section III.3.2)

### III.2 Mesure de courant en isotherme

Cette méthode de caractérisation de mesure de courant, permet d'évaluer la conductivité induite sous irradiation de matériaux à différentes températures, en imposant un champ électrique uniforme en surface (par l'application d'une polarisation). L'originalité de ce dispositif repose sur la source d'excitation utilisée, un accélérateur de Van de Graaff, capable de générer des électrons de haute énergie (400 keV). Ce flux d'électrons mono-énergétique permet d'ioniser tout le volume du matériau et de s'affranchir des phénomènes de charge.

Dans cette étude, nous allons nous intéresser principalement à l'évolution de la conductivité sous irradiation à différentes températures (-150 °C ; 20 °C ; 65 °C ou 100 °C) sur trois polymères à usage spatial : Kapton® HN, Téflon® PTFE et FEP. Le Tableau III-1 synthétise les conditions expérimentales adoptées pour cette campagne de test. Les résultats expérimentaux sont illustrés en Figure III.2. Compte tenu des fortes variations de conductivité et des temps d'irradiation plus conséquents sur le Kapton® HN, nous avons privilégié une échelle logarithmique pour sa représentation. Le Tableau III-2 ci-dessous référence les différentes conductivités mesurées à l'amorçage de l'irradiation ( $\sigma_0$ ) et en fin d'irradiation ainsi que la valeur de conductivité maximale atteinte pour les 3 polymères testés.

*Tableau III-1. Conditions expérimentales des mesures de courant en isotherme*

Matériaux	Epaisseur [ $\mu\text{m}$ ]	Polarisation [V]	Champ électrique [kV/mm]	Energie [keV]	Flux [pA.cm <sup>-2</sup> ]	Débit de dose [mGy.s <sup>-1</sup> ]	Température [°C]
<b>Kapton® HN</b>	25	1 000	40	400	10	25,6	100
	25		40		10		20
	50		20		8		-150
<b>PTFE</b>	100	200	2	400	10	22	65
							20
							-150
<b>FEP</b>	100	200	2	400	10	22	65
							22
							-150

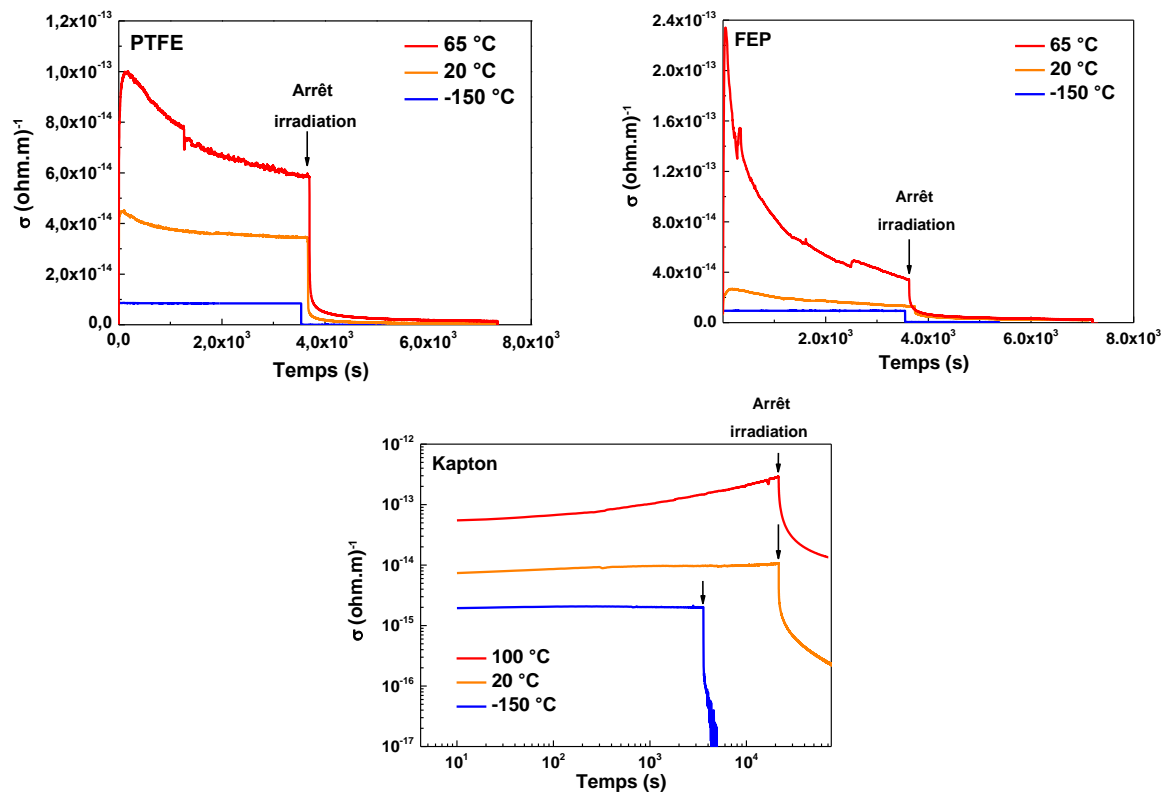


Figure III.2. Evolution de la conductivité de différents polymères (PTFE, FEP et Kapton® HN) irradiés dans des conditions expérimentales référencées dans le Tableau 2, en fonction du temps et à différentes températures (-150 °C ; 20 °C et 65 °C ou 100 °C).

Tableau III-2. Conductivités mesurées sur les 3 polymères (FEP, PTFE et Kapton® HN)

FEP	$\sigma_0$	$1,45.10^{-14}$	$[\Omega.m]^{-1}$
	$\sigma_{\max}$	$2,64.10^{-14}$	$[\Omega.m]^{-1}$
	$\sigma_{\text{final}}$	$1,27.10^{-14}$	$[\Omega.m]^{-1}$
PTFE	$\sigma_0$	$3,00.10^{-14}$	$[\Omega.m]^{-1}$
	$\sigma_{\max}$	$4,47.10^{-14}$	$[\Omega.m]^{-1}$
	$\sigma_{\text{final}}$	$3,43.10^{-14}$	$[\Omega.m]^{-1}$
Kapton® HN	$\sigma_0$	$7,38.10^{-15}$	$[\Omega.m]^{-1}$
	$\sigma_{\max}$	$1,10.10^{-14}$	$[\Omega.m]^{-1}$
	$\sigma_{\text{final}}$	$1,10.10^{-14}$	$[\Omega.m]^{-1}$

Comme nous le constatons en Figure III.2, la température influe de manière notable sur les valeurs et cinétiques de conductivité. En effet, pour les trois matériaux caractérisés, il a été observé expérimentalement une augmentation de la RIC avec l'accroissement de la température. Les cinétiques de RIC en fonction de la dose reçue varient considérablement également, avec un état quasi-stationnaire à basse température et une évolution plus marquée avec la dose reçue à haute température pour les trois polymères. Dans le cas du Kapton, la RIC augmente considérablement au cours de l'irradiation et avec l'augmentation de la température. Dans le cas des matériaux fluorés, la RIC maximale mesurée augmente d'un facteur 2 environ pour le PTFE entre 20 °C et 65 °C (au bout de 140 s), alors qu'elle augmente d'un facteur 9 pour le FEP au bout de 60 s (devenant plus conducteur que le PTFE). Ceci peut s'expliquer grâce à la CTS, comme nous le verrons plus tard, par une différence sur la distribution des pièges. Le PTFE présentant des pièges moins profonds, il a tendance à être plus conducteur à température ambiante (car dépiégeage plus facile). En montant en température, nous favorisons le dépiégeage des charges pour le FEP (depuis des pièges plus denses et plus profonds qui ne sont pas présents dans le cas du PTFE) ce qui augmente la conductivité du FEP de manière plus importante que celle du PTFE (on rajoute un réservoir de charge pour le FEP). La Figure III.3 représente de manière schématique les mécanismes à l'origine des évolutions particulières de conductivité avec la température (concernant le PTFE et FEP).

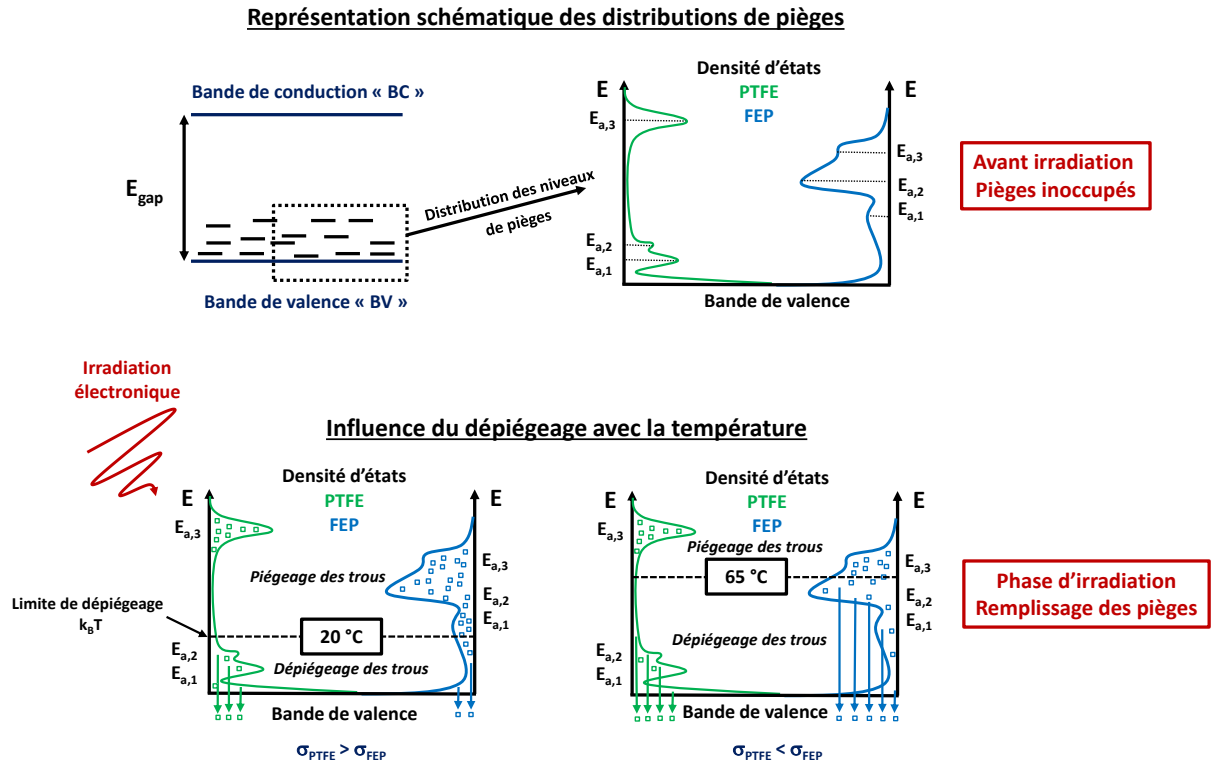


Figure III.3. Représentation schématique de l'influence de la température (20 °C et 65 °C) sur les conductivités induites sous irradiation du Téflon® FEP et PTFE. Les carrés symbolisent les trous générés par ionisation. On supposera dans ce schéma une conduction de type unipolaire : les trous participent principalement au courant de conduction [3], [37], [115]. A 20 °C  $\sigma_{PTFE} > \sigma_{FEP}$  ; A 65 °C  $\sigma_{PTFE} < \sigma_{FEP}$ .

Cependant, après le pic de conductivité observé, la décroissance de la RIC est plus accentuée à température ambiante pour le FEP (contrairement au PTFE). Cette décroissance de RIC en phase d'irradiation étant directement liée au processus de recombinaison [37], [67], on peut penser donc que la cinétique de recombinaison entre charges de signes opposés est plus importante dans le cas du FEP (Figure III.4).



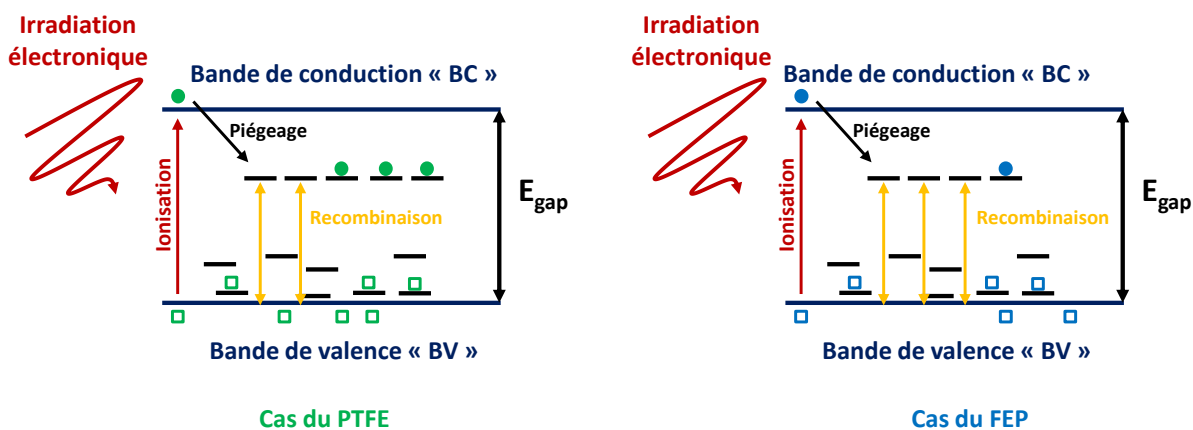


Figure III.4. Représentation schématique des phénomènes de recombinaison dans le cas du PTFE et du FEP irradiés à 20 °C. Pour faciliter la compréhension, on considère dans ce schéma des niveaux énergétiques de pièges discrets.

A l'arrêt de l'irradiation (phase de relaxation), la conductivité chute abruptement pour les 3 polymères. Cette phase correspond en réalité à la conductivité rémanente du polymère : appelée DRIC (pour Delayed Radiation Induced Conductivity en anglais). Les porteurs de charge générés par ionisation sont rapidement piégés, ce qui conduit à une baisse brutale de la conductivité (diminution de la densité de charges libres). Cette chute abrupte est suivie d'une décroissance progressive (toujours à température ambiante) qui témoigne d'une compétition entre les mécanismes de dépiégeage et de recombinaison.

La Figure III.5 compare les cinétiques de DRIC normalisées (par rapport au maximum en début de relaxation) du PTFE (noir) et du FEP (rouge) à 20 °C. La cinétique de décroissance du PTFE semble être plus marquée que le FEP ce qui peut s'expliquer, comme on le verra dans l'analyse des courbes CTS, par un dépiégeage plus important des charges pour le PTFE : le réservoir de charge se vide alors plus rapidement dans le cas du PTFE conduisant à une décroissance plus rapide (par effet de recombinaison) de la conductivité (comme le montre la représentation schématique de la Figure III.6).

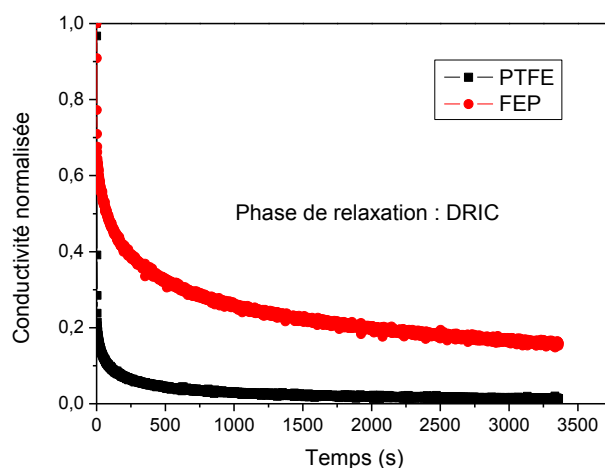


Figure III.5. Comparaison des cinétiques de conductivité normalisée en phase de relaxation (DRIC) sur le PTFE et FEP à température ambiante.

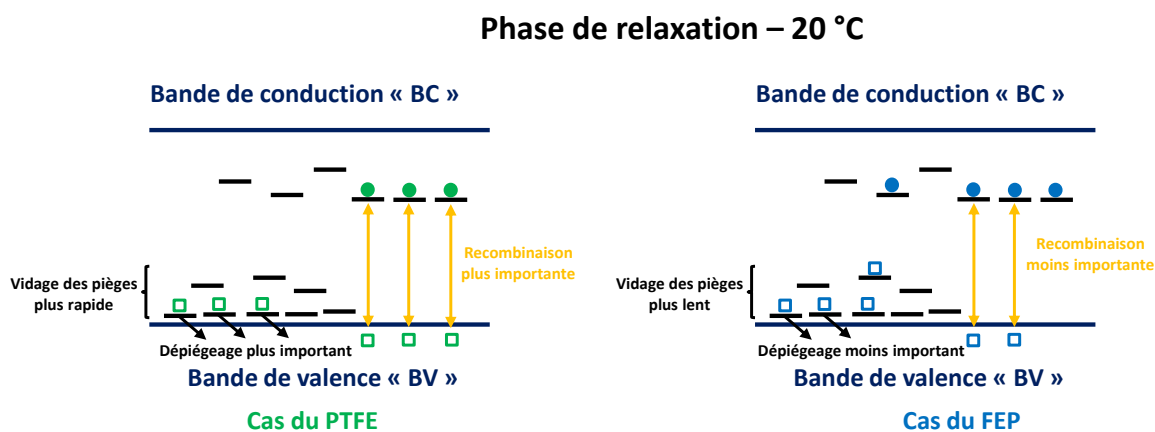


Figure III.6. Représentation schématique des mécanismes physiques en phase de relaxation à température ambiante pour le PTFE (vert) et le FEP (bleu).

La décroissance de la DRIC est instantanée à basse température ( $T = -150\text{ °C}$  – courbe bleu) alors qu'elle tend à être de moins en moins abrupte à mesure que la température augmente, comme l'illustre la Figure III.7 sur le PTFE. Ceci s'explique par le fait que, à  $20\text{ °C}$  et  $65\text{ °C}$ , les bandes de conduction sont alimentées par le réservoir de charges piégées (car le dépiégeage est favorisé) alors qu'à basse température, l'arrêt de l'irradiation s'accompagne d'une chute brutale de la densité de charges libres qui n'est pas compensée par un possible dépiégeage comme l'illustre la Figure III.8.

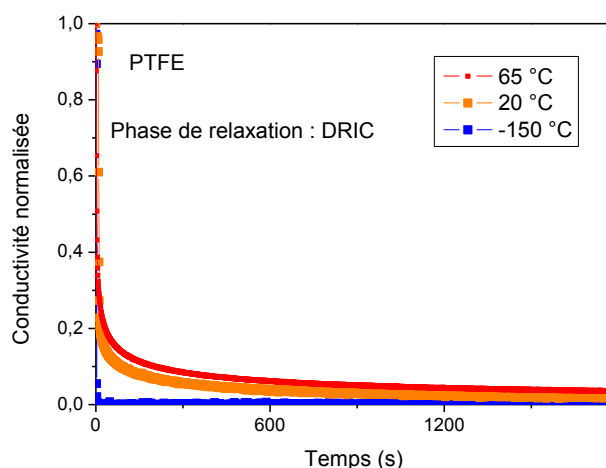


Figure III.7. Décroissance temporelle de la conductivité normalisée du PTFE à différentes températures (-150 °C ; 20 °C et 65 °C)

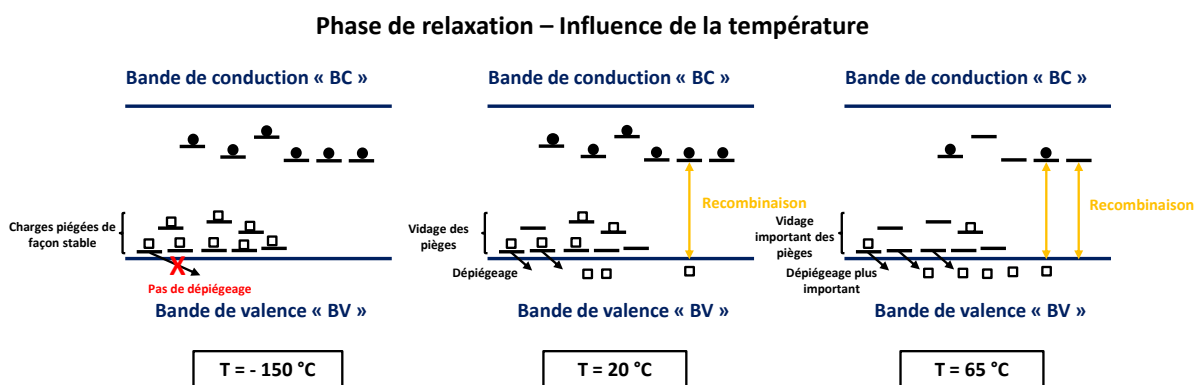


Figure III.8. Représentation schématique de l'influence de la température (-150 °C ; 20 °C et 65 °C) en phase de relaxation.

Ces variations de RIC/DRIC au cours du temps et de la température sont dues aux différents processus qui gouvernent ou limitent la conductivité : l'ionisation (seulement pour la phase d'irradiation), le piégeage, le dépiégeage, la recombinaison et la mobilité des porteurs de charge. Effectivement, si on s'intéresse par exemple au terme de génération (noté  $g$ ) de paires électron-trou (suite à l'ionisation), il est connu que l'augmentation de la température conduit à un accroissement de la génération de paires électron-trou au sein du matériau par la relation [67], [200] :

$$g(x, t, T, E) = \varphi_0 \cdot \exp\left(\frac{r_c}{r_0} \frac{\exp\left(-\frac{eFr_0}{k_B T}\right) - 1}{\frac{eFr_0}{k_B T}}\right) \cdot j_0 \cdot \frac{\text{Dose}(x, W)}{3eE_g} \quad III-1$$

Avec,

$$\varphi(T, E) = \varphi_0 \exp\left(\frac{r_c}{r_0} \frac{\exp\left(-\frac{eFr_0}{k_B T}\right) - 1}{\frac{eFr_0}{k_B T}}\right) \quad III-2$$

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad III-3$$

Où  $r_c$  et  $r_0$  sont des distances caractéristiques,  $r_c$  le rayon d'Onsager [61] [m] et  $r_0$  le rayon de thermalisation [m] (distance de séparation entre un électron et un trou initialement).  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide [F/m],  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du matériau [sans unité],  $T$  la température [K],  $k_B$  la constante de Boltzmann [J.K<sup>-1</sup>],  $F$  le champ électrique [V/m],  $\varphi(T, E)$  la probabilité qu'un électron échappe à la recombinaison géminée<sup>22</sup> [sans unité],  $\varphi_0$  le rendement de production de paires électron-trou [sans unité],  $E_g$  l'énergie de gap [J],  $j_0$  la densité de courant incident [A.m<sup>-2</sup>], et  $e$  est la charge électronique [C].

Ainsi, cette augmentation de paires électron-trou va conduire à une augmentation de charges libres, et donc une élévation de la conductivité du matériau.

D'autre part, l'augmentation de la cinétique de dépiégeage avec la température est liée à la dépendance, pour un niveau énergétique de piège donné «  $E_a$  », du temps de dépiégeage avec la température suivant la loi d'Arrhenius conventionnelle de type :

$$\tau_{nt} = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad III-4$$

On comprend ainsi, que les niveaux énergétiques de pièges vont influencer considérablement les comportements électriques des polymères, de par leurs distributions, leurs profondeurs énergétiques et leurs densités. Il est donc primordial d'extraire ces paramètres physiques (propres à chaque matériau) de manière à les implémenter dans des modèles de transport de charge afin d'avoir une meilleure compréhension du comportement particulier des polymères en environnement spatial.

---

<sup>22</sup> Recombinaison instantanée entre charges de signes opposés

### III.3 Mesure de courant thermostimulé

Cette technique a été développée également pour mettre en évidence les distributions et niveaux énergétiques de pièges peu profonds / profonds présents dans les matériaux. Nous présenterons dans un premier temps la phase de validation du banc d'essai qui a été réalisée sur un matériau référencé dans la littérature : le polyéthylène basse densité « LDPE ». Dans un second temps, nous présenterons les résultats obtenus en courant thermostimulé « CTS » sur différentes familles de polymères (poly-aromatiques et fluoropolymères). L'objectif général de cette étude vise à extraire par différentes méthodes d'analyse (initial rise et curve fitting) présentées au chapitre II, des paramètres physiques (énergies d'activation, facteurs de fréquence, quantités de charges libérées, distributions de pièges) de manière à les implémenter dans un nouveau modèle RC développé au cours de cette thèse et présenté dans la partie suivante (III.4).

#### III.3.1 Validation du banc d'essai sur du polyéthylène basse densité « LDPE »

La validation du banc d'essai a été réalisée sur du polyéthylène basse densité « LDPE », qui est un matériau référencé dans la littérature [16], [197], [201]. L'objectif de cette section est d'obtenir des informations sur les niveaux de pièges du LDPE à l'aide de la technique CTS. La comparaison des courbes CTS et des paramètres physiques extraits des mesures avec les données issues de la littérature permettront de valider le banc de test.

##### III.3.1.1 Conditions expérimentales

Les présents essais ont été réalisés sur des films de LDPE (5 x 5 cm<sup>2</sup>) de 100 µm d'épaisseur. Les couches de métallisation en argent (voir chapitre II) ont été déposées par pulvérisation cathodique et ont une épaisseur de 15 nm. Le film est préalablement polarisé sous un champ électrique de 2.10<sup>6</sup> V/m à température ambiante. Une fois que le courant de polarisation s'est annulé, le matériau est refroidi à basse température (T = -150 °C). Une fois la température stabilisée, l'échantillon est ensuite irradié (ou non, dans le cas où nous souhaitons mesurer uniquement le courant de conduction intrinsèque) par des électrons de haute énergie (400 keV, 8 pA.cm<sup>-2</sup>) pendant environ une heure. La phase d'irradiation est suivie d'une période de relaxation à -150 °C pendant 30 min de manière à ce que les charges libres générées par l'irradiation soient intégralement piégées. Une rampe de chauffage ( $\beta = 1$  °C/min) est ensuite appliquée jusqu'à une température avoisinant 110 °C. Cette vitesse de chauffe a été choisie de manière à limiter les forts gradients thermiques entre les deux faces du matériau et à maintenir une rampe linéaire dans le temps.

### III.3.1.2 Phase d'irradiation / relaxation

La Figure III.9 illustre le courant de fuite mesuré sur l'échantillon de LDPE (lors des phases d'irradiation et de relaxation) et la moyenne du flux électronique incident ( $\sim 8 \text{ pA.cm}^{-2}$ ) mesurée par les quatre cages de Faraday présents en périphérie de l'échantillon. Le débit de dose a été estimé à l'aide du logiciel Casino V3.3 [202] à  $21,4 \text{ mGy.s}^{-1}$ . La densité de courant mesurée sur le LDPE à basse température au cours de l'irradiation est assez faible  $\sim 1,25 \text{ pA.cm}^{-2}$ . A l'arrêt de l'irradiation, la densité de courant s'annule, soulignant l'absence de mécanisme de dépiégeage après irradiation.

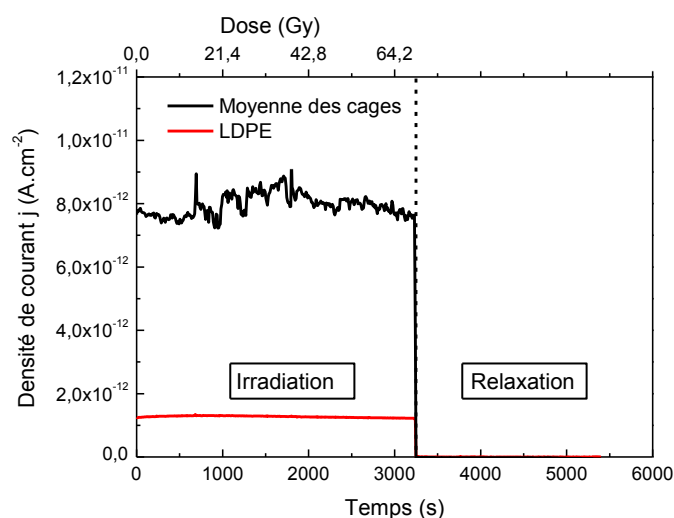


Figure III.9. Evolution du courant arrière mesuré (rouge) sur du LDPE  $100 \mu\text{m}$  irradié à  $400 \text{ keV}$ ,  $8 \text{ pA.cm}^{-2}$ , pendant 54 minutes sous un champ électrique de  $2.10^6 \text{ V/m}$  à basse température ( $T = -150^\circ\text{C}$ ) ainsi que la moyenne des cages de Faraday (en noir) représentant la densité de courant des électrons incidents.

### III.3.1.3 Relaxation de courant thermostimulée « CTS »

Cette seconde étape correspond à la montée progressive en température de l'échantillon après arrêt de l'irradiation. La Figure III.10 ci-dessous représente les courbes CTS d'un échantillon de LDPE ayant ou non subi au préalable une irradiation à basse température. La courbe CTS (I) – rouge) du LDPE irradié présente 3 pics bien définis en fonction de la température à respectivement  $\sim 5^\circ\text{C}$ ,  $\sim 57^\circ\text{C}$  et  $\sim 67^\circ\text{C}$ . L'échantillon qui n'a pas été irradié (courbe CTS (II) - noir) ne présente aucun pic bien défini, hormis un léger épaulement à haute température  $T = 100^\circ\text{C}$ . A haute température ( $T > 100^\circ\text{C}$ ), les courbes CTS tendent vers des densités de courant élevées dues à la conductivité intrinsèque du matériau activée par le champ électrique externe appliqué sur la face avant.

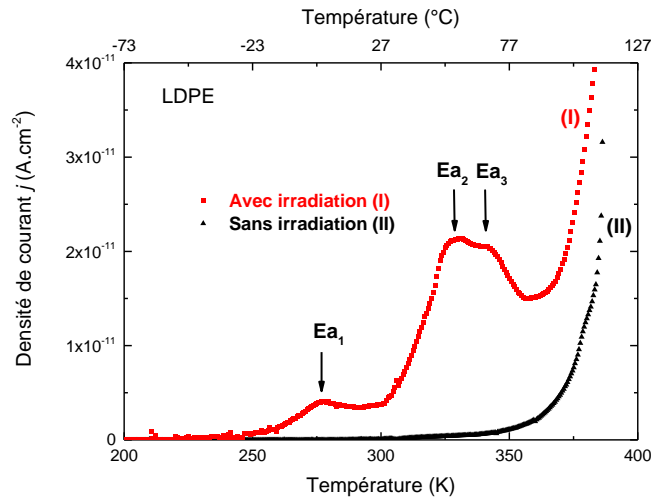


Figure III.10. Courbes CTS du LDPE (100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) (I) avec irradiation électronique (400 keV, 8  $\text{pA.cm}^{-2}$  pendant  $\sim 1\text{h}$  à  $-150^\circ\text{C}$ ) et (II) sans irradiation préalable, sous un champ électrique de  $2.10^6\text{ V/m}$ .

La présence de trois pics de courant souligne la présence de trois niveaux énergétiques de pièges au sein de la bande interdite. Ces pics sont dus à la libération de porteurs de charge activée thermiquement. Ces courbes CTS sont très similaires à celles observées par Mizutani et al [197] illustrées en Figure III.11 et Lapke et al. [198]. Le léger décalage en température et l'absence des contributions  $C_1$  et  $C_2$  dans notre cas pourrait provenir des conditions opératoires qui diffèrent (voir Tableau III-3). L'absence de pic de courant (dans notre cas) sur les courbes CTS lors du second cycle sur le LDPE non irradié démontre clairement que ce sont les porteurs de charge générés par l'irradiation qui en sont responsables (ce qui coïncide avec les résultats de Mizutani [16]). L'épaulement à  $T = 373\text{ K}$  sur le matériau non-irradié pourrait être en lien avec la désorption de molécule d'eau. Une analyse plus approfondie sera présentée dans la section discussion.

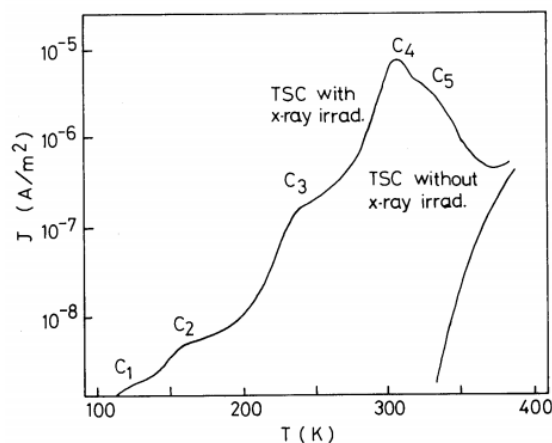


Figure III.11. Courbes CTS obtenues sur du LDPE irradié (ou non) par des rayons X (35 kV, 20 mA, pendant 20 min) sous un champ électrique de  $9.10^6\text{ V/m}$  : Mizutani et al. [16]

Tableau III-3. Comparaison des conditions expérimentales CTS entre notre étude et Mizutani et al. [16]

	Rampe	Source ionisante	Champ électrique	Température d'irradiation
	[°C/min]	-	[V/m]	[K]
Notre étude	1	Electrons	$2.10^6$	123
Mizutani et al. [16]	6	Rayons X	$9.10^6^*$	90
* champ électrique appliqué après irradiation à basse température				

L'extraction des paramètres physiques des courbes CTS a été réalisée au moyen de deux méthodes bien répertoriées dans la littérature (décrites au chapitre II) : « Initial Rise » et « Curve Fitting » [203]–[205].

### Initial Rise

Cette méthode permet d'extraire de manière simple et rapide, en première approche, les énergies d'activation des pièges peu profonds par le calcul de la pente (sur la partie ascendante du courant). Ainsi, nous avons pu déterminer les énergies d'activation des pics  $E_{a,1}$  et  $E_{a,2}$  des pics 1 et 2 qui sont respectivement de  $\sim 0,45$  eV et  $\sim 0,65$  eV. Le chevauchement du pic  $E_{a,3}$  avec le pic  $E_{a,2}$  ne permet pas sa détermination via cette méthode. Les tracés des courbes  $\ln(j)$  en fonction de  $1/T$  sont illustrés en Figure III.12.

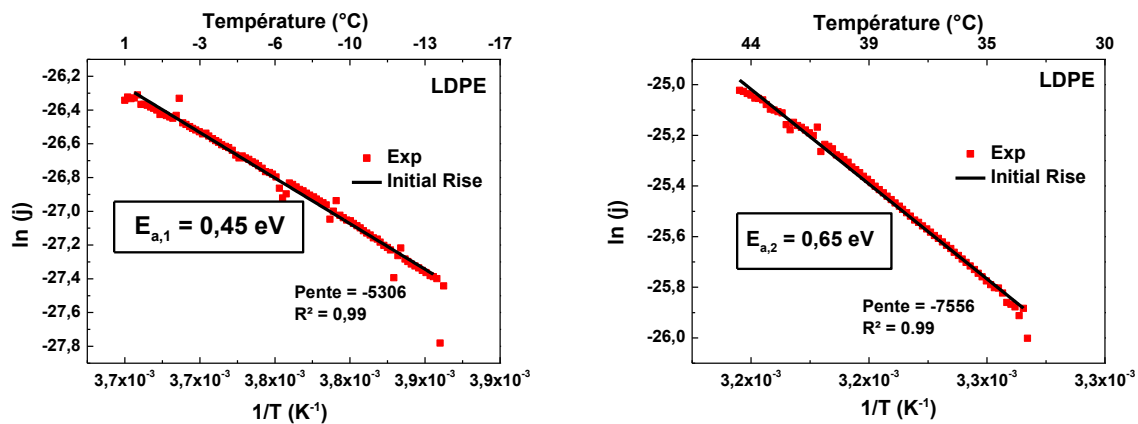


Figure III.12. Courbes  $\ln(j) = f(1/T)$  avec les paramètres d'ajustement pour l'extraction des énergies d'activation  $E_{a,1}$ ; (b)  $E_{a,2}$ . ( $j$  : courant de conduction mesuré,  $T$  : température)

### Curve Fitting

Cette deuxième méthode complémentaire basée sur le modèle d'Haering et al [205] (décrit au chapitre II – équation 16) a été utilisée pour extraire davantage de paramètres physiques (énergies d'activation, densités de pièges par exemple). On supposera dans ce modèle que le repiégeage est négligeable. Le facteur de fréquence d'échappement sera supposé indépendant de la température (mais propre à chaque piège). Le



facteur pré-exponentiel ( $\tau.n_0.e.\mu.F$ ) de l'équation (II-16), sera considéré comme identique (égal à  $1.10^{-11}$ ) à tous les pièges dans une première approche. On supposera trois niveaux énergétiques de pièges présents dans le gap du matériau. Ces niveaux énergétiques de pièges sont supposés suivre une distribution de type Gaussienne conformément à la cinétique des courbes CTS avec une largeur à mi-hauteur  $\sigma_0$  estimée à 0,05 eV [206]. La quantité de charge libérée «  $Q_{CTS}$  » a été estimée en calculant l'air sous la courbe CTS en fonction du temps et la densité des pièges «  $N_t$  » par la relation de Manfredotti [207] :

$$N_t = \frac{Q_{CTS}}{A.L.e} \quad \text{III-5}$$

Avec,  $Q_{CTS}$  la quantité de charges libérées pendant la phase thermotimulée [A.s],  $e$  la charge électronique [C], et  $A$  et  $L$  sont la surface [m<sup>2</sup>] et l'épaisseur [m] du matériau irradié respectivement.

La figure ci-dessous compare les résultats issus du modèle d'Haering avec la courbe expérimentale CTS du LDPE. Le modèle reproduit de manière plutôt satisfaisante les résultats expérimentaux. Les différentes caractéristiques des niveaux énergétiques de piège au sein du LDPE via les deux méthodes d'analyse sont répertoriées dans le Tableau III-4. Il est intéressant de noter que les valeurs des énergies d'activation de ces deux méthodes d'analyse sont très similaires.

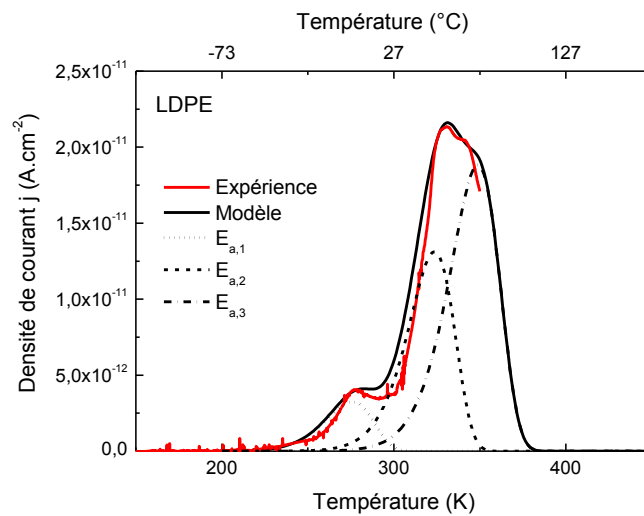


Figure III.13. Comparaison des courbes CTS sur du LDPE ; rouge : expérimentale / noir : modèle « Curve Fitting »

*Tableau III-4. Paramètres de piégeage du LDPE*

Pics	Température		Energie d'activation Initial Rise [eV]	Ea Curve Fitting [eV]	Densité de pièges $N_t$ [m <sup>-3</sup> ]	$Q_{CTS}$ [C]	$\nu$ [s <sup>-1</sup> ]
	[°C]	[K]					
1	5	278	0,45	0,45	$4,36.10^{18}$	$3,48.10^{-8}$	$1,55.10^5$
2	57	330	0,65	0,65	$1,71.10^{19}$	$1,36.10^{-7}$	$1,71.10^7$
3	67	340	-	0,70	$2,64.10^{19}$	$2,11.10^{-7}$	$1,57.10^7$

### **Discussion**

Le polyéthylène est un polymère où les unités répétitives (groupements méthylènes) sur la chaîne principale sont liées de manière covalente. L'arrangement des chaînes macromoléculaires s'établit par différentes forces (Van der Waals, Debye, hydrogène...) créant ainsi un solide semi-cristallin, c'est-à-dire, un ensemble de régions amorphes, cristallines ainsi que des phases amorphes rigides intermédiaires. Des niveaux énergétiques de piège peuvent être présents entre la région amorphe et cristalline. L'interface entre ces deux zones est également connue pour représenter des barrières au transport de charge [208], [209] et des sites de piégeage [197], [201] pouvant jouer un rôle important en termes de conduction électrique. Les sites de piégeage dans le polyéthylène sont associés à des groupements carbonyles produits par oxydation, des insaturations ou à des défauts physiques tels que des cavités formées par un arrangement local des chaînes macromoléculaires [197] et vont dépendre de la région dans laquelle ils sont situés.

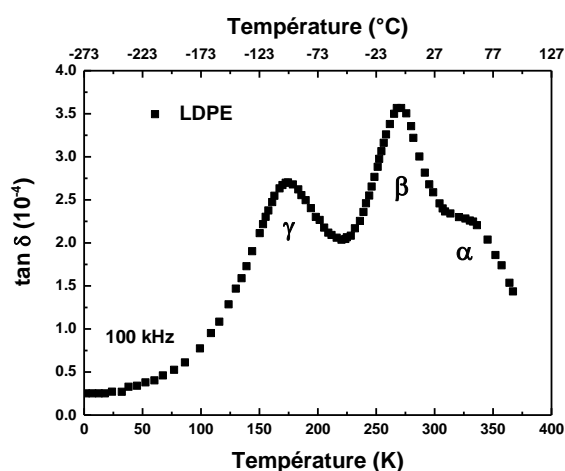
De plus, les matériaux polymères sont composés de multiples molécules de taille variée (CH<sub>3</sub> ; C=O ; cycle aromatique ; terminaison de chaîne etc). Ces molécules possèdent des moments dipolaires qui peuvent être à l'origine de phénomène de relaxation diélectrique [210]. Ces mécanismes peuvent être mis en évidence par plusieurs techniques expérimentales dont la spectroscopie diélectrique ou mécanique [211], [212]. Nous verrons par la suite que la libération des porteurs de charge peut être renforcée par les mouvements moléculaires [213].

Dans le polyéthylène, trois processus de relaxation sont généralement observés :  $\gamma$ ,  $\beta$ , et  $\alpha$  par ordre de température croissante (Figure III.14) [214], [215].

- La relaxation  $\gamma$  se situant à  $T_\gamma = -120$  °C, qui caractérise des mouvements locaux de la chaîne (de type vilebrequin) dans la phase amorphe. La température de la contribution va être intimement liée

à la cristallinité du matériau, à la masse molaire ainsi qu'au nombre et disposition des ramifications dans une macromolécule.

- La relaxation  $\beta$  se situe aux alentours de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  et serait attribuée à des mouvements coopératifs de segments de chaînes dans la phase amorphe (transition vitreuse) [216]–[218].
- La relaxation  $\alpha$  est située généralement entre  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et correspond à des mécanismes intra-lamellaires dus à des mouvements impliquant toute la longueur des chaînes cristallines (glissement des chaînes par cisaillement). Cette transition dans la phase cristalline est dépendante du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles.



*Figure III.14. Tangente des pertes diélectriques en fonction de la température sur un échantillon de LDPE vierge – fréquence de 100 kHz [215].*

On comprend ainsi, que la libération des porteurs de charge peut être renforcée par les mouvements moléculaires ( $\beta$  pour  $E_{a,1}$  et  $\alpha$  pour  $E_{a,2}$  et/ou  $E_{a,3}$ ) [197]. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la cinétique des courbes CTS obtenues sur polyéthylène expérimentalement dans l'enceinte SIRENE est en bon accord avec la littérature [16], [197], [198], [219]. En 1982, Lapke et al. [198] ont observé des différences notables sur les courbes CTS suivant le taux de cristallinité du polyéthylène. Le passage d'un taux de cristallinité de 42 % à 55 % a conduit à une augmentation du courant d'une décade sur les pics  $E_{a,2}$  et  $E_{a,3}$  aux alentours de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Il a ainsi été supposé que les pics  $E_{a,2}$  et  $E_{a,3}$  sont dus aux dépiégeages des charges aux interfaces des zones amorphes et cristallines étant donné que ces dernières peuvent jouer le rôle de barrière pour des mouvements moléculaires de type intra-lamellaires. Comme décrit par Mizutani et al. [197] le pic  $E_{a,1}$  semblerait être en relation avec la phase amorphe dont le dépiégeage serait renforcé par la relaxation  $\beta$ .

Concernant les paramètres extraits, aucune différence notable n'a été observée sur les énergies d'activation

extraites via les deux méthodes d'analyse. Cependant, l'analyse des publications [220]–[223] concernant les paramètres extraits (facteurs de fréquence, énergies d'activation...) montrent clairement des disparités (entre 0,72 eV et 1,4 eV pour les énergies d'activation du pic  $E_{a,3}$  par exemple) qui peuvent être attribuées aux méthodes d'extraction, aux techniques expérimentales utilisées ainsi qu'au matériau testé (taux de cristallinité).

Ainsi, nous avons pu montrer dans cette section que le banc expérimental et le protocole de test reproduit de manière satisfaisante les courbes CTS référencées dans la littérature. Les disparités dans l'extraction des paramètres physiques suivant les auteurs, les techniques expérimentales utilisées ainsi que les méthodes d'analyse montrent clairement la complexité de l'étude. De plus, la nature exacte des différents niveaux de piège reste encore en débat. Les processus de relaxation diélectrique générés par les molécules dipolaires de la structure chimique peuvent dans certains cas renforcer la libération des porteurs de charge.

Les similarités entre les courbes expérimentales observées dans SIRENE et dans la littérature, la technicité apportée au dispositif de manière à s'affranchir de la charge, d'avoir une rampe en température linéaire (sur un intervalle conséquent), font que ce dispositif expérimental peut être considéré comme validé.

Après avoir montré une analyse détaillée et critique des résultats obtenus sur le LDPE, ainsi que la validation du banc d'essai, nous analyserons dans la section suivante les courbes CTS sur différents polymères à usage spatial, sujets principaux de cette étude.

### **III.3.2 Caractérisation par CTS des niveaux énergétiques de piège au sein de polymères à usage spatial.**

Bien que les niveaux énergétiques de pièges présents dans les polymères de type polyoléfine sont plutôt bien étudiés depuis ces dernières décennies, ils le sont un peu moins sur d'autres types de polymères, tel que ceux de la présente étude. Pourtant, il est nécessaire de les mettre en évidence expérimentalement pour comprendre les mécanismes qui régulent la conductivité induite sous irradiation.

La démarche scientifique de cette section repose sur le même schéma que précédemment, c'est-à-dire, la caractérisation et l'extraction des paramètres de dépiégeage de différents polymères de structure chimique proche : fluorés (PTFE, ETFE et FEP) et aromatiques (Kapton et PEEK). Les protocoles expérimentaux sont synthétisés dans le Tableau III-5. Ces paramètres physiques seront ensuite implémentés (partie suivante) dans un nouveau modèle RC de transport de charges.

*Tableau III-5. Tableau des conditions expérimentales pour les mesures CTS*

Matériaux	Epaisseur [μm]	Polarisation [V]	Champ électrique [V/m]	Energie incidente [keV]	Flux incident [pA.cm <sup>-2</sup> ]	Temps d'irradiation [h]	T <sub>irrad</sub> [°C]
Kapton®	50	-500	1.10 <sup>7</sup>	400	8	1	-150
PEEK	100	-200	2.10 <sup>6</sup>	400	8	1	-150
PTFE	100	-200	2.10 <sup>6</sup>	400	10	1	-150
ETFE	125	-200	1,6.10 <sup>6</sup>	400	10	1	-150
FEP	100	-200	2.10 <sup>6</sup>	400	10	1	-150

La Figure III.15 présente les différentes courbes CTS obtenues en fonction de la température sur les 5 polymères testés. D'un premier abord, nous pouvons constater que les spectres CTS sont très différents d'un matériau à l'autre. Certains polymères (PEEK et Kapton® HN) présentent une augmentation progressive et continue du courant de conduction avec l'augmentation de la température, alors que les fluoropolymères ont tendance à révéler des pics de courant plus ou moins bien définis. Cette observation laisse à penser que les distributions énergétiques de pièges au sein de cette gamme de polymères sont différentes. La présence de pics de courant observée sur les fluoropolymères pourrait témoigner de l'existence de pièges localisés au sein de la bande interdite qui suivraient une distribution de type Gaussienne proche des bandes de conduction (ou de valence). Dans le cas du Kapton® HN et du PEEK, l'augmentation progressive de la densité de courant avec la température pourrait être associée à une distribution exponentielle de niveaux énergétiques de pièges [11]. Ces différences de distributions [17] sont connues et étudiées depuis de nombreuses années dans les solides désordonnés tels que les polymères compte tenu par exemple de la conformation aléatoire et non définie de la chaîne principale (torsion entre les chaînes moléculaires) [224].

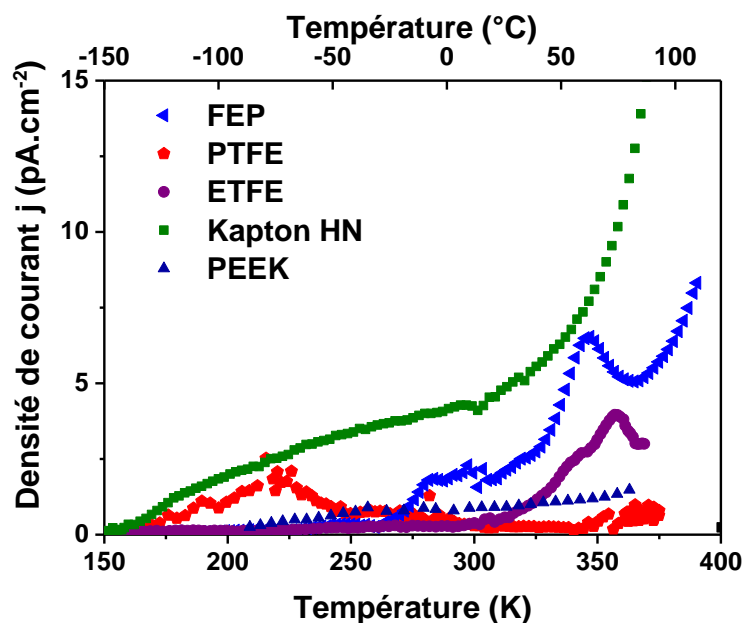


Figure III.15. Comparaison des courbes CTS de différents polymères : FEP, PTFE, ETFE, Kapton® HN et PEEK.

L'analyse des courbes CTS sera divisée en deux parties : la première qui sera consacrée aux fluoropolymères (PTFE, FEP et ETFE) et la seconde partie, aux polymères comportant des groupements aromatiques comme le PEEK et le polyimide Kapton® HN.

### III.3.2.1 Caractérisation des fluoropolymères (FEP, PTFE et ETFE)

Nous présenterons dans cette section, les résultats obtenus en CTS sur trois polymères fluorés à usage spatial, le PTFE, FEP et ETFE. Ces trois polymères diffèrent de par leur structure chimique avec la présence d'un groupement latéral  $\text{CF}_3$  pour le copolymère FEP et la présence d'un groupement éthylène  $\text{CH}_2\text{--CH}_2$  dans l'ETFE. Les conditions expérimentales dans cette étude sont assez similaires, hormis la valeur du champ électrique appliquée à l'ETFE légèrement inférieure ( $1,6 \cdot 10^6$  V/m) aux deux autres polymères ( $2 \cdot 10^6$  V/m). Ces derniers ont été irradiés par des électrons de haute énergie (400 keV,  $10 \text{ pA.cm}^{-2}$ ) pendant une heure à basse température ( $-150^\circ\text{C}$ ) : les cinétiques de RIC/DRIC en phase d'irradiation et de relaxation à  $-150^\circ\text{C}$  sont présentées en Figure III.16.

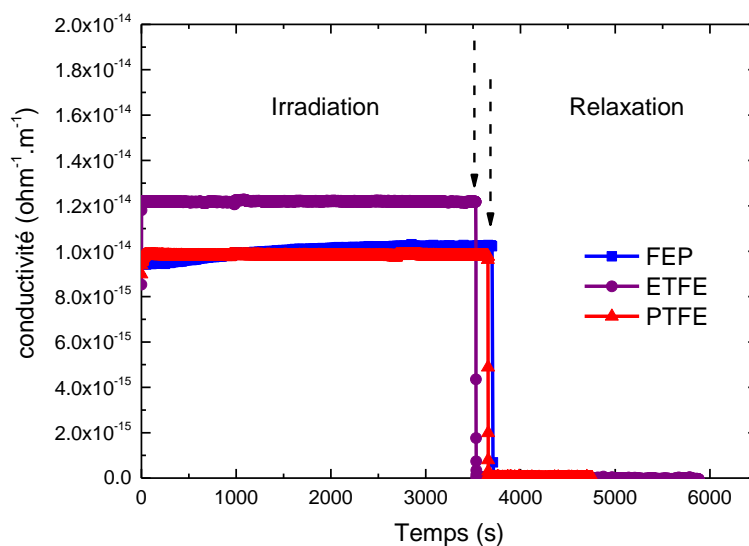


Figure III.16. Evolution de la RIC/DRIC des 3 fluoropolymères irradiés (400 keV, 10 pA.cm<sup>-2</sup> ; 1h) à basse température (-150 °C).

Les cinétiques de RIC sont quasi-stationnaires pour les 3 polymères, avec une légère augmentation de la conductivité du FEP qui est simplement due à une instabilité de la température lors de l'irradiation. L'ETFE présente également une conductivité légèrement supérieure de celles mesurées sur le FEP et PTFE. En phase de relaxation (à l'arrêt de l'irradiation), la conductivité chute brutalement vers des valeurs nulles, ce qui témoigne de l'absence de conduction électrique (donc pas de mécanisme de dépiégeage). Ces résultats permettent de démontrer que les charges générées lors de l'irradiation sont instantanément piégées au sein du matériau à l'arrêt de l'irradiation.

La Figure III.17 illustre les résultats obtenus en CTS sur les trois fluoropolymères. Comme le montre cette dernière, les spectres CTS sont très différents d'un matériau à un autre. En effet, de fortes disparités sont observées sur : la densité de courant, la position en température, le nombre ainsi que la forme des pics de courant, ce qui démontrent clairement que les distributions énergétiques de pièges diffèrent incontestablement (énergie d'activation, distribution et quantité de charges libérées). En effet, le PTFE par exemple présente un large pic de courant à basse température (où la libération des porteurs commence aux alentours de -100 °C) ce qui suggère la présence de niveaux de pièges très peu profonds contrairement aux deux autres polymères où les pièges commencent à se vider principalement à partir de 0 °C.

Comme précédemment, nous détaillons dans la suite de ce manuscrit, l'opération d'extraction des paramètres de dépiégeage de ces trois polymères en utilisant les deux méthodes d'analyse explicitées antérieurement (Figure III.18 : initial Rise / Figure III.19 : Curve Fitting – Tableau III-6).

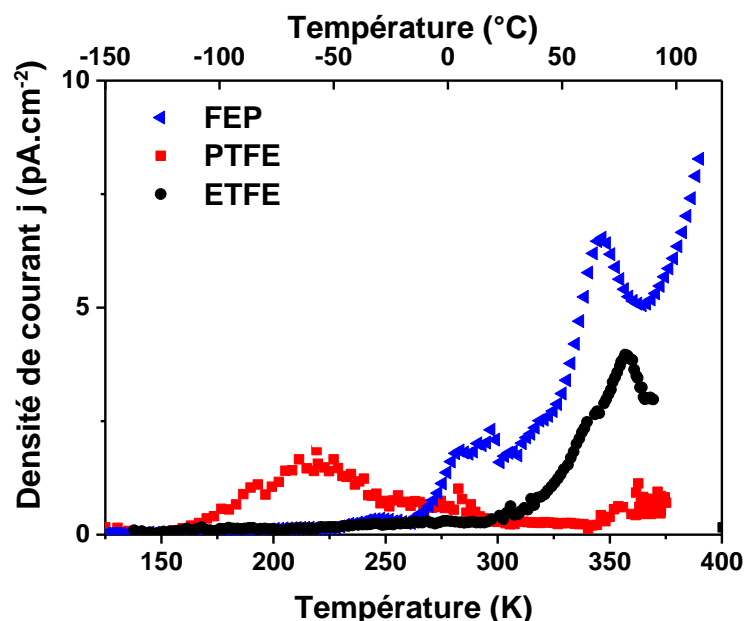


Figure III.17. Comparaison des courbes CTS des fluoropolymères (FEP, PTFE et ETFE)

Trois énergies d'activation ont été définies pour le PTFE à respectivement  $\sim 0,06$  eV,  $\sim 0,11$  eV et  $\sim 0,8$  eV. Le FEP a montré quant à lui quatre contributions à  $\sim 0,15$  eV ;  $\sim 0,23$  eV ;  $\sim 0,64$  eV et  $\sim 0,8$  eV et alors que l'ETFE présente trois composantes à  $\sim 0,1$  eV ;  $\sim 0,58$  eV et  $\sim 0,78$  eV. Ces énergies ont été extraites par la méthode « Curve Fitting » avec une extraction préliminaire par la méthode « initial rise ». La détermination des énergies d'activation par la méthode initial rise peut être compliquée dans le cas où les niveaux énergétiques de pièges sont proches. En effet, nous pouvons voir l'incohérence de l'énergie d'activation  $E_{a,4}$  du FEP entre les deux méthodes [voir Tableau III-6]. Les autres paramètres (densité de pièges  $N_t$ , quantité de charges libérées  $Q_{CTS}$ , et facteur de fréquence  $\nu$ ) ont été extraits par la méthode d'Haering qui demeure la plus complète (Tableau III-6). Ces valeurs sont proches de celles observées dans la littérature [16]. De plus, il est intéressant de noter que le facteur de fréquence varie considérablement en fonction du piège associé et de la température à laquelle les charges se libèrent [225].



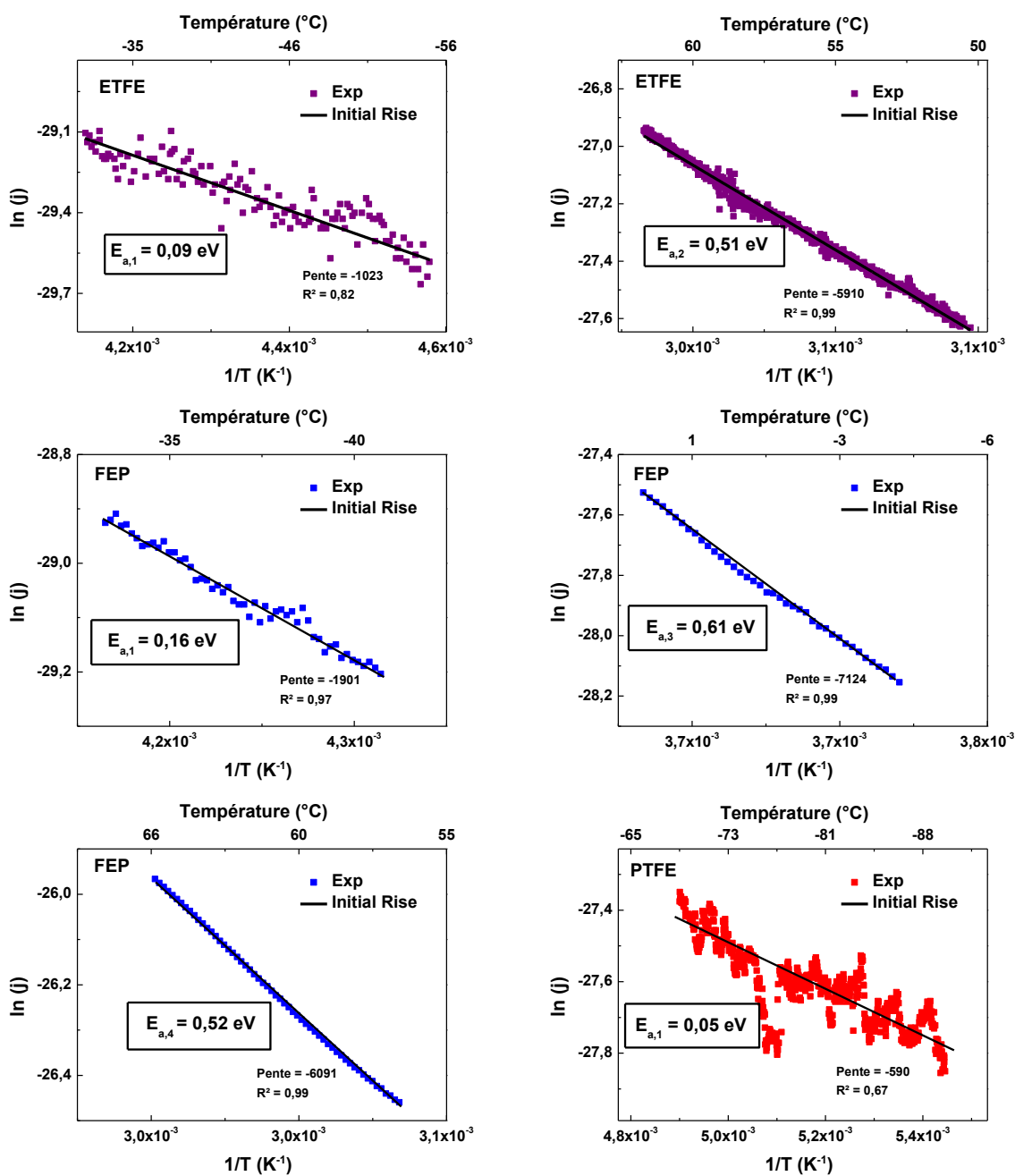


Figure III.18. Extraction des énergies d'activation par la méthode de montée en température « Initial Rise » sur les 3 fluoropolymères :  $E_{a,1}$  et  $E_{a,2}$  pour ETFE (violet) ;  $E_{a,1}$ ,  $E_{a,3}$  et  $E_{a,4}$  pour FEP (bleu) et  $E_{a,1}$  pour PTFE (rouge).

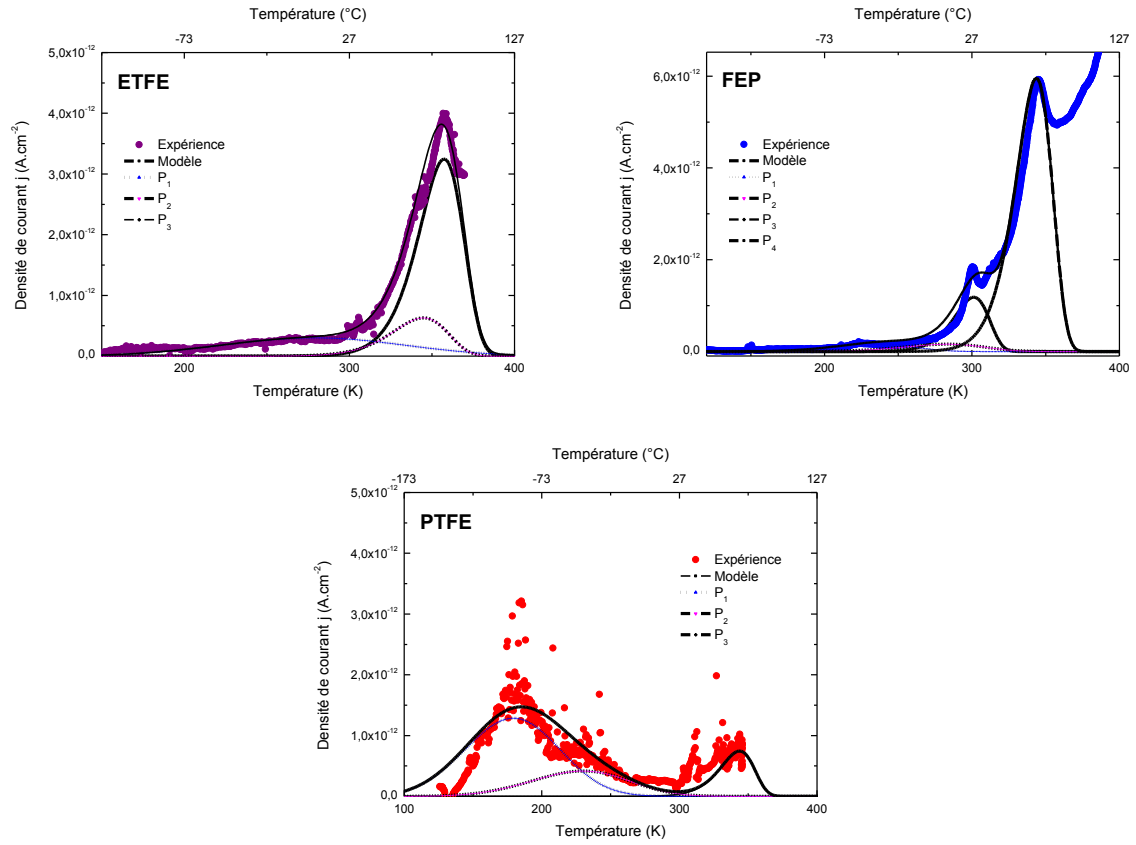


Figure III.19. Ajustements numériques des courbes CTS du ETFE (violet), FEP (bleu) et PTFE (rouge) par le modèle d'Haering et al. [205].

Tableau III-6. Paramètres de piégeage des fluoropolymères extraits via les méthodes initial rise et curve fitting.

### PTFE

Pics	Température		Energie d'activation Ea		Densité de pièges $N_t$	$Q_{CTS}$	$\nu$
	[°C]	[K]	Initial Rise	Curve Fitting			
			[eV]	[eV]	[m <sup>-3</sup> ]	[C]	[s <sup>-1</sup> ]
1	-94	179	0,05	0,067	$4,05.10^{18}$	$3,24.10^{-8}$	$3,72.10^{-2}$
2	-43	230	-	0,11	$1,38.10^{18}$	$1,11.10^{-8}$	$1,18.10^{-1}$
3	71	344	-	0,8	$9,06.10^{17}$	$7,25.10^{-9}$	$6,75.10^8$

### FEP

Pics	Température		Energie d'activation Ea		Densité de pièges $N_t$	$Q_{CTS}$	$\nu$
	[°C]	[K]	Initial Rise	Curve Fitting			
			[eV]	[eV]	[m <sup>-3</sup> ]	[C]	[s <sup>-1</sup> ]
1	-38	235	0,16	0,15	$4,09.10^{17}$	$3,27.10^{-9}$	1,45
2	12	285	-	0,23	$4,11.10^{17}$	$3,29.10^{-9}$	8,34
3	28	301	0,63	0,64	$1,37.10^{18}$	$1,10.10^{-8}$	$7,52.10^7$
4	71	344	0,51	0,8	$7,24.10^{18}$	$5,80.10^{-8}$	$6,95.10^8$

### ETFE

Pics	Température		Energie d'activation Ea		Densité de pièges $N_t$	$Q_{CTS}$	$\nu$
	[°C]	[K]	Initial Rise	Curve Fitting			
			[eV]	[eV]	[m <sup>-3</sup> ]	[C]	[s <sup>-1</sup> ]
1	-40	233	0,09	0,1	$1,53.10^{18}$	$1,22.10^{-8}$	$1,84.10^{-2}$
2	72	345	0,51	0,585	$1,03.10^{18}$	$8,26.10^{-9}$	$3,50.10^5$
3	84	357	-	0,785	$4,33.10^{18}$	$3,47.10^{-8}$	$1,51.10^8$

Ces résultats mettent en lumière des similitudes concernant les énergies d'activation entre les fluoropolymères ( $E_a \sim 0,1$  eV et  $\sim 0,8$  eV). Cette observation laisse à penser que les sites de piégeage pourraient être de même nature dans les trois fluoropolymères testés. Les variations de densités de courant mesurées démontrent cependant de fortes différences entre polymères en ce qui concerne la densité de pièges et la quantité de charges libérées. Pour le PTFE par exemple, le spectre CTS est dominé par deux larges pics positionnés à basse température qui correspondent à des profondeurs énergétiques de  $\sim 0,06$  eV et  $\sim 0,1$  eV. Pour le FEP et l'ETFE, les pics qui prédominent sont situés à plus haute température et correspondent à des profondeurs énergétiques de  $\sim 0,6$  eV et  $\sim 0,8$  eV. Les densités énergétiques de pièges, en dépit d'énergie d'activation assez proches, sont donc très différentes d'un matériau à l'autre. Dans la mesure où ce sont les pièges présentant la plus forte densité qui vont gouverner de manière la plus notable le transport de charges (la probabilité de piégeage étant directement reliée à la densité des pièges correspondant), nous aurons alors, comme montré dans le chapitre II de ce manuscrit (Figure II.1), des comportements en charge très différents d'un matériau à l'autre.

De ce fait, lorsque le PTFE est irradié sous un spectre GEO à température ambiante, les charges piégées au sein des pièges  $E_{a,1}$  et  $E_{a,2}$  peuvent être facilement dépiégées à cette température (par l'apport thermique environnant) et donc contribuer au courant de conduction. Cette supposition pourrait expliquer le caractère peu chargeant du PTFE dans ces conditions. Ces pièges à basse température dans le PTFE pourraient avoir un lien avec les mécanismes de relaxation  $\gamma$  associée à des déformations internes dans la région amorphe ( $T_\gamma = -100$  °C [226]). Au contraire, dans le cas de l'ETFE et du FEP, les pièges prépondérants sont ceux de haute énergie depuis lesquels la majorité des charges ne pourront pas ou difficilement s'échapper. Il en résulte alors une capacité supérieure à stocker les charges pour ces deux matériaux et donc des niveaux de potentiel, en conditions représentatives, bien plus élevés que dans le cas du PTFE.

L'écart principal entre ETFE et FEP repose sur la présence de pièges, pour le FEP situés à des énergies de  $\sim 0,23$  et  $\sim 0,64$  eV. En corrélant les résultats issus du CTS et les évolutions de potentiel de ces deux fluoropolymères (Figure II.1), il est possible de comprendre dans une première approche leurs comportements sous environnement GEO. On comprend ainsi que les charges qui sont potentiellement piégées dans ces 2 niveaux énergétiques intermédiaires dans le cas du FEP peuvent être dépiégées thermiquement en phase d'irradiation/relaxation sous environnement GEO, contrairement au cas de l'ETFE où la majorité des charges sont piégées dans le niveau à  $0,8$  eV. C'est la raison pour laquelle l'ETFE se charge à des niveaux de potentiel plus élevés en absolu.

Par ailleurs, ces résultats permettent également de mieux comprendre les comportements observés en mesure de courant (en isotherme) du PTFE et du FEP. En effet, nous avons montré précédemment que la

conductivité induite sous irradiation du FEP augmentait considérablement de la température ambiante à 65 °C (facteur 9 environ). Cette forte augmentation est certainement due à l'augmentation de porteurs de charge libres à la suite du dépiégeage activé thermiquement du piège présent à  $\sim 0,8$  eV. Dans le cas du PTFE, l'augmentation de conductivité de 21 °C à 65 °C est moins prononcée (par rapport à celle du FEP) car il manque, dans le cas du PTFE, un réservoir de charge à 0,8 eV (qui est activé à haute température) (voir schéma en Figure III.3).

Les mesures obtenus par CTS nous permettent donc de caractériser les niveaux de pièges présents au sein de matériaux irradiés, d'extraire de manière fine les paramètres liés aux différents niveaux de pièges, afin de les injecter dans les modèles de prédiction, et ainsi de mieux comprendre les différences de comportement en charge des polymères en condition représentative.

Pour compléter cette étude CTS sur les polymères à usage spatial, nous présenterons dans la section suivante les résultats obtenus sur le PEEK et le Kapton® HN.

### ***III.3.2.2 Caractérisation du polyimide Kapton® HN et du PEEK***

Dans cette étude, les deux polymères ont été irradiés à basse température ( $T = -150$  °C) par des électrons de haute énergie ( $400$  keV,  $10$  pA.cm<sup>-2</sup>) et sous un champ de  $1.10^7$  V/m et de  $2.10^6$  V/m pour le Kapton® HN et le PEEK respectivement. Les courbes de RIC/DRIC à  $-150$  °C sont présentées en Figure III.20. Les cinétiques de RIC des deux polymères tendent également vers un état stationnaire avec une légère augmentation en début d'irradiation pour le PEEK. Contrairement au PEEK et aux matériaux fluorés, le Kapton ne présente pas une chute totale du courant de conduction à l'arrêt de l'irradiation, ce qui suppose la présence de processus de dépiégeage (ce qui coïncide avec les mesures de potentiel à basse température présentées en Figure III.1).

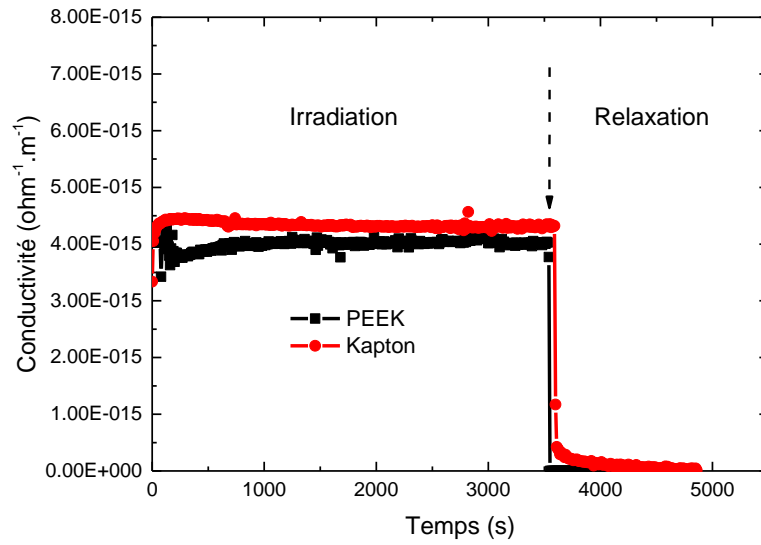


Figure III.20. Evolution de la RIC/DRIC du Kapton® HN (rouge) et du PEEK (noir) irradiés sous faisceau électronique (400 keV, 10 pA.cm<sup>-2</sup> ; 1h) à basse température (-150 °C).

Comme nous l'avons montré en Figure III.15, le Kapton® HN et le PEEK présentent des comportements spécifiques, dans la mesure où les courants de fuite tendent à croître progressivement avec la température. Cette allure a été attribuée à la présence d'une distribution exponentielle de pièges au sein de ces matériaux. Cette hypothèse est également soutenue par de nombreux auteurs qui étudient la RIC depuis quelques décennies sur ce type de polymères [29][11]. Le dépiégeage des charges sur ces deux polymères commence à des températures relativement faibles (~ -150 °C et ~ -100 °C pour le Kapton® HN et PEEK respectivement) ce qui témoigne de l'existence de niveaux énergétiques de pièges peu profonds. Il a été constaté que ces seuils de température cités plus haut correspondent en réalité au démarrage de la linéarité de la rampe de chauffage. Cette observation laisse à penser que le dépiégeage pourrait également se produire à plus basse température, ce qui renforcerait l'hypothèse d'une distribution exponentielle de pièges et de la présence de nombreux pièges peu profonds en dessous des bandes de conduction.

En intégrant une distribution exponentielle dans le modèle d'Haering, nous avons pu ajuster les courbes expérimentales du Kapton® HN et PEEK, comme le montre la Figure III.21.

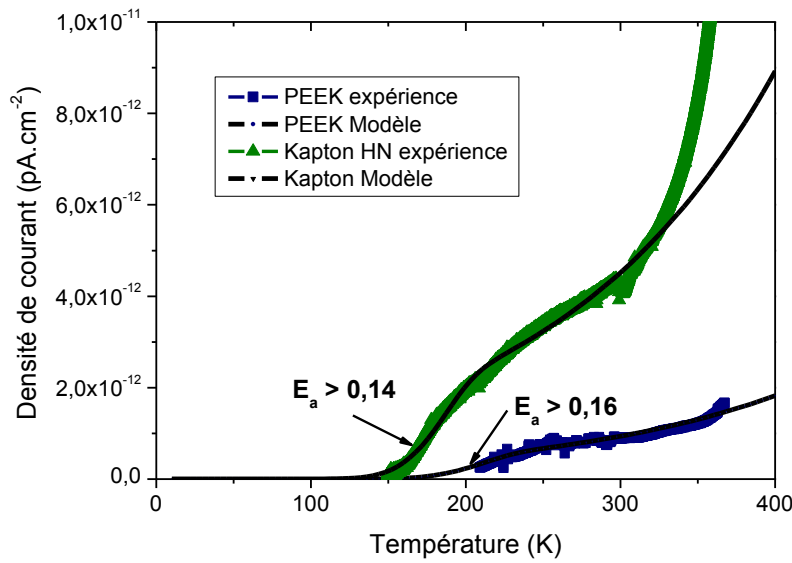


Figure III.21. Comparaison des courbes CTS du Kapton® HN et du PEEK avec le modèle d'Haering en considérant une distribution exponentielle de pièges.

La difficulté dans l'ajustement de ces courbes réside dans le fait que les essais n'ont pas été réalisés à 0 K (où, dans ce cas-là, nous sommes sûrs que toutes les charges générées par ionisation sont piégées avant la relaxation stimulée). Les essais ont en effet été effectués à -150 °C (123 K) ce qui signifie que les pièges peu profonds (dans la distribution exponentielle) sont vides (car ce niveau de température est suffisant pour dépiéger les charges pouvant occuper ces faibles niveaux (Figure III.22)). Cela signifie que, dans l'équation (II-16) représentant le courant théorique de conduction issu du dépiégeage des charges depuis les différents niveaux, l'intégrale doit se faire à partir d'une énergie minimale correspondant à la limite en énergie entre niveaux occupés et niveaux vides au démarrage de la thermo-stimulation. Cette limite en énergie est de l'ordre de 0,14 – 0,16 eV pour le Kapton® HN et le PEEK.

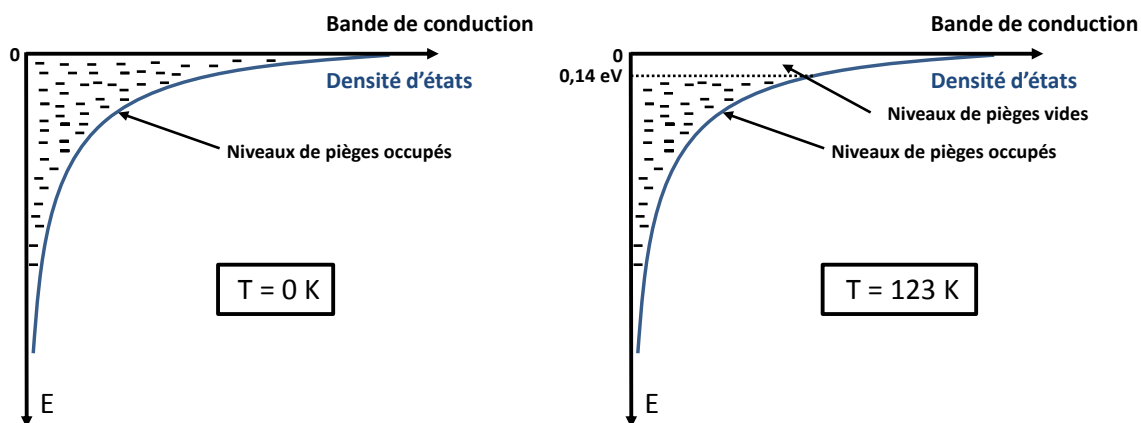


Figure III.22. Représentation schématisée des densités de charges piégées dans le Kapton® HN et PEEK à 0 K et 123 K en considérant une distribution énergétique de pièges de type exponentielle.

Ainsi, ces nombreux paramètres physiques extraits sur ces différents polymères vont pouvoir être implémentés dans un nouveau modèle RC développé au cours de ce travail de doctorat et qui permettra de décrire de façon plus réaliste le transport de charge dans les polymères et prédire les niveaux de charge en environnement spatial.

### III.4 Optimisation du modèle RC – Simulation CTS

Le modèle physique RC (présenté au chapitre I) développé au cours d'études et de thèses précédentes est basé sur un système d'équations différentielles permettant de décrire les différentes densités de charges libres et piégées qui sont fonction des processus physiques suivants : la génération de paires e/h par ionisation (en phase d'irradiation), le piégeage, le dépiégeage et la recombinaison. Ce modèle RC a été développé initialement pour décrire les évolutions de potentiel de surface d'un matériau donné en fonction du temps.

Au cours de mes travaux de doctorat, une phase d'optimisation de ce modèle a été entreprise de manière à ce qu'il permette de :

- Décrire les évolutions en mesure de courant (isotherme et thermostimulé)
- Prendre en compte un plus grand nombre de niveaux énergétiques de pièges (mono-énergétiques) en particulier pour les trous ( $E_{a,1}$  /  $E_{a,2}$  et  $E_{a,3}$ )
- Intégrer la dépendance en température du terme de dépiégeage suivant une loi d'Arrhenius (cf. équation III-4).

Dans ce modèle, on considérera que la conduction électrique est de type unipolaire (principalement gouvernée par les trous [37], [98]). De ce fait, les niveaux énergétiques de pièges mis en évidence en CTS



seront associés aux trous. Un seul niveau de pièges à électrons sera considéré dans cette étude. Les équations du modèle RC sont mentionnées ci-dessous (représentation schématique des mécanismes mis en jeu en Figure III.23) :

$$\frac{dn}{dt} = g - \alpha_1 n(p_{t1} + p_{t2} + p_{t3}) - \frac{n}{\tau_n} + \frac{n_t}{\tau_{nt}} \quad \text{III-6}$$

$$\frac{dp}{dt} = g - \alpha_2 p n_t - \frac{p}{\tau_{p1}} - \frac{p}{\tau_{p2}} - \frac{p}{\tau_{p3}} + \frac{p_{t1}}{\tau_{pt1} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,1}}{k_B T}\right)} + \frac{p_{t2}}{\tau_{pt2} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,2}}{k_B T}\right)} + \frac{p_{t3}}{\tau_{pt3} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,3}}{k_B T}\right)} \quad \text{III-7}$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{n}{\tau_n} - \frac{n_t}{\tau_{nt}} - \alpha_2 p n_t \quad \text{III-8}$$

$$\frac{dp_{t1}}{dt} = \frac{p}{\tau_{p1}} - \frac{p_{t1}}{\tau_{pt1} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,1}}{k_B T}\right)} - \alpha_1 n p_{t1} \quad \text{III-9}$$

$$\frac{dp_{t2}}{dt} = \frac{p}{\tau_{p2}} - \frac{p_{t2}}{\tau_{pt2} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,2}}{k_B T}\right)} - \alpha_1 n p_{t2} \quad \text{III-10}$$

$$\frac{dp_{t3}}{dt} = \frac{p}{\tau_{p3}} - \frac{p_{t3}}{\tau_{pt3} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,3}}{k_B T}\right)} - \alpha_1 n p_{t3} \quad \text{III-11}$$

Où,  $g$  est le terme de génération de paires électron-trou [ $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $n$  et  $p$  sont les densités des électrons et trous libres [ $\text{m}^{-3}$ ],  $n_t$  et  $p_t$  les densités des électrons et trous piégés [ $\text{m}^{-3}$ ],  $\tau_n$  et  $\tau_p$  les temps de piégeage des charges libres [s],  $\tau_{nt}$  et  $\tau_{pt}$  les temps caractéristiques de dépiégeage des charges piégées [s],  $E_a$  les énergies d'activation des pièges [J] et  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les coefficients de recombinaison entre une charge libre et une charge piégée (de signe opposé) [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ].

Les équations (III-6 et III-7) permettent d'évaluer les densités des électrons et des trous libres respectivement en fonction du temps. L'équation III-8 présente l'évolution de la densité des électrons piégés avec le temps. Les 3 dernières équations (III-9 à III-11) décrivent les densités de trous piégés sur chacun des pièges.

Il est ainsi possible de revenir à la densité de courant de conduction «  $J$  » par la relation :

$$J = \sigma F = e(\mu_n n + \mu_p p) F \quad \text{III-12}$$

Avec  $\sigma$  la conductivité induite sous irradiation [ $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$ ],  $F$  le champ électrique appliqué [V/m],  $e$  la charge électronique [C],  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités des électrons et des trous respectivement et  $n$  et  $p$  correspondent aux densités d'électrons et de trous libres issues des équations (6-7).

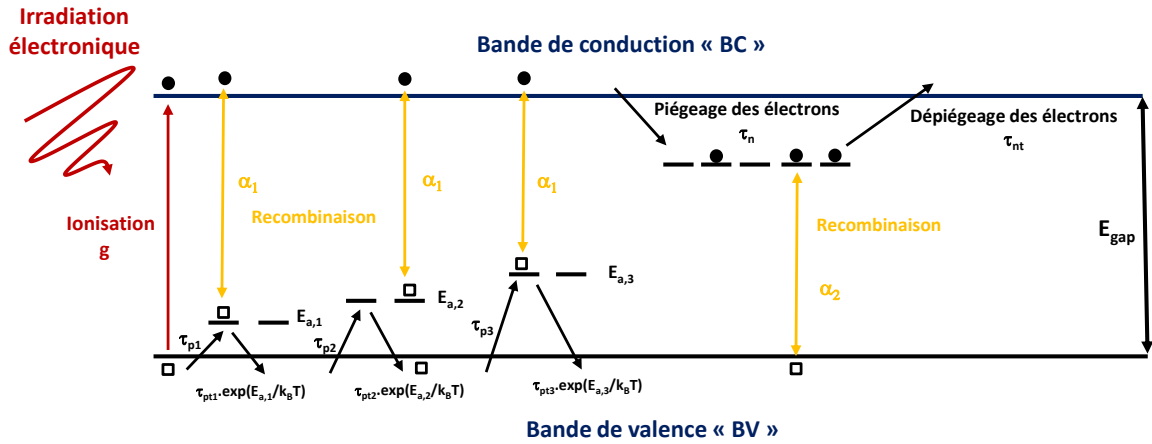


Figure III.23. Représentation schématique des mécanismes qui gouvernent / limitent la conductivité pris en compte dans le modèle RC optimisé lors de cette thèse.

De cette manière, nous avons pu reproduire de façon satisfaisante, les courbes CTS du LDPE et du FEP de la phase d'irradiation jusqu'à la fin de l'expérience CTS comme le montre la Figure III.24. Comme ce modèle intègre 3 niveaux de pièges (pour limiter le nombre de paramètres inconnus dans une première approche), nous avons fusionné les deux premières énergies d'activation du FEP ( $E_{a,1} = 0,15$  eV et  $E_{a,2} = 0,23$  eV) à une seule énergie d'activation moyenne  $E_a = 0,20$  eV, compte tenu de leurs proximités en température et du facteur de fréquence qui sont assez similaires. Les paramètres issus de la modélisation et des paramètres expérimentaux obtenus en CTS sont comparés dans le Tableau III-7. Ce dernier permet de montrer que les valeurs extraites en CTS et plus particulièrement les énergies d'activation et les facteurs de fréquence sont réalistes.

Pour une meilleure compréhension du transport de charges en CTS, nous avons également tracé les évolutions des densités de porteurs de charge (électrons et trous) libres et piégés en fonction du temps sur les Figure III.25 et Figure III.26 pour le LDPE et FEP respectivement.

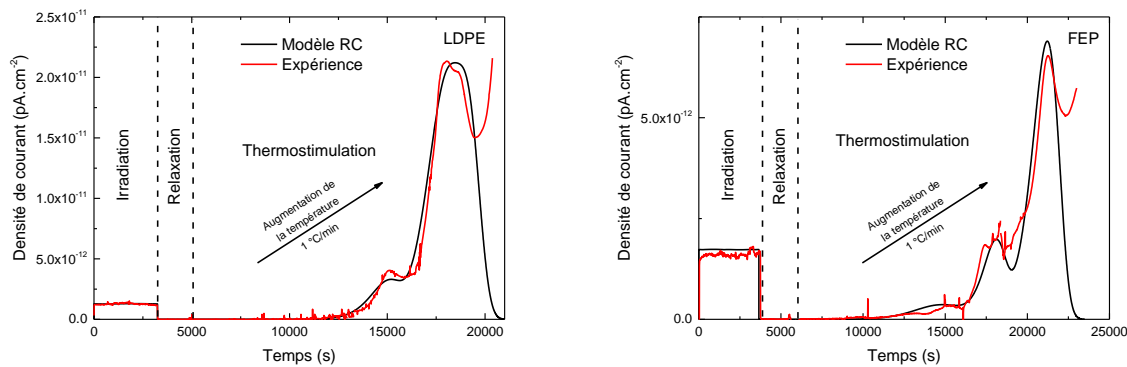


Figure III.24. Comparaison des courbes CTS du LDPE et du FEP obtenues expérimentales et via le modèle RC optimisé à trois niveaux de pièges.

Tableau III-7. Comparaison des paramètres (facteur de fréquence  $\nu$  et énergie d'activation  $E_a$ ) issus de l'étude CTS et du modèle RC.

				Curve Fitting	Modèle RC
<b>FEP</b>	<b><math>\nu</math></b>	<b><math>[s^{-1}]</math></b>	Pic 1	1,45 - 8,34	10
			Pic 2	$7,5.10^7$	$5.10^8$
			Pic 3	$6,9.10^8$	$5.10^8$
	<b><math>E_a</math></b>	<b><math>[eV]</math></b>	Pic 1	0,15 - 0,23	0,2
			Pic 2	0,64	0,68
			Pic 3	0,8	0,78
<b>LDPE</b>	<b><math>\nu</math></b>	<b><math>[s^{-1}]</math></b>	Pic 1	$1,55.10^5$	$1.10^6$
			Pic 2	$1,7.10^7$	$2,5.10^8$
			Pic 3	$1,57.10^7$	$1,1.10^8$
	<b><math>E_a</math></b>	<b><math>[eV]</math></b>	Pic 1	0,45	0,45
			Pic 2	0,65	0,64
			Pic 3	0,7	0,7

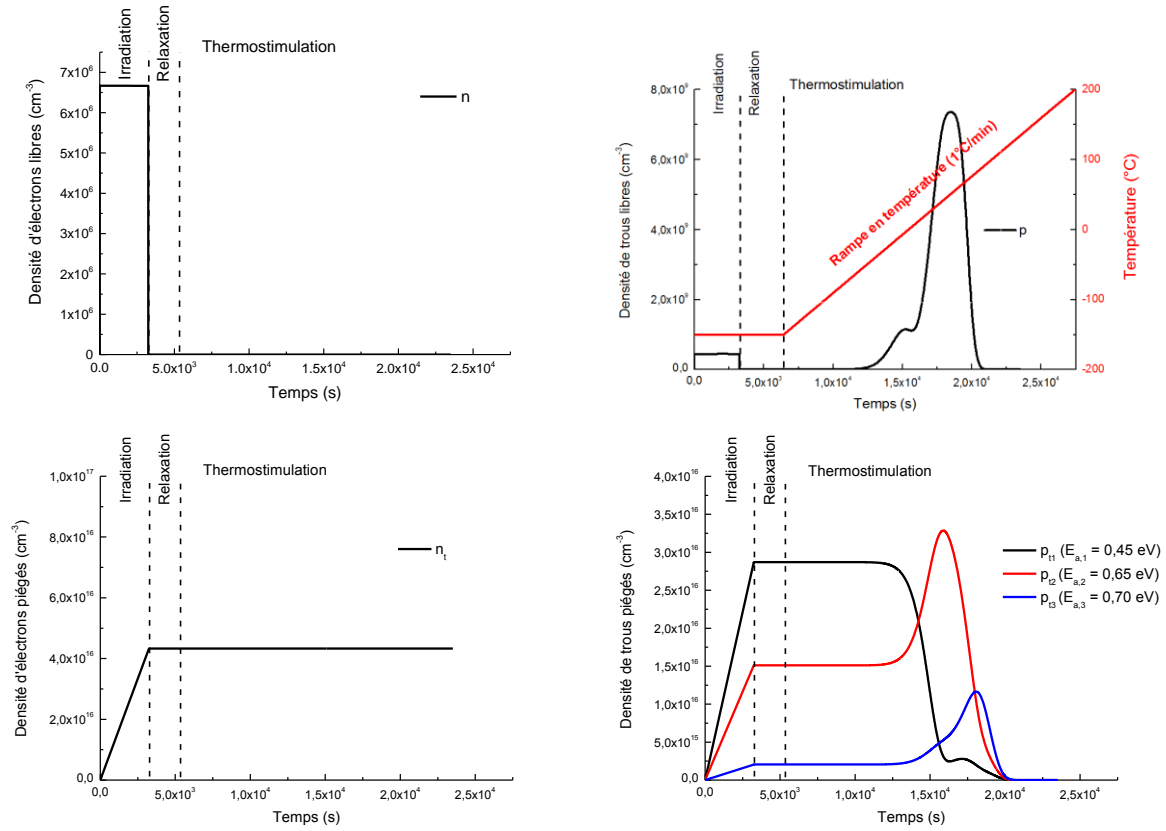


Figure III.25. Evolutions des densités de charges libres et piégées en CTS dans le cas du LDPE.

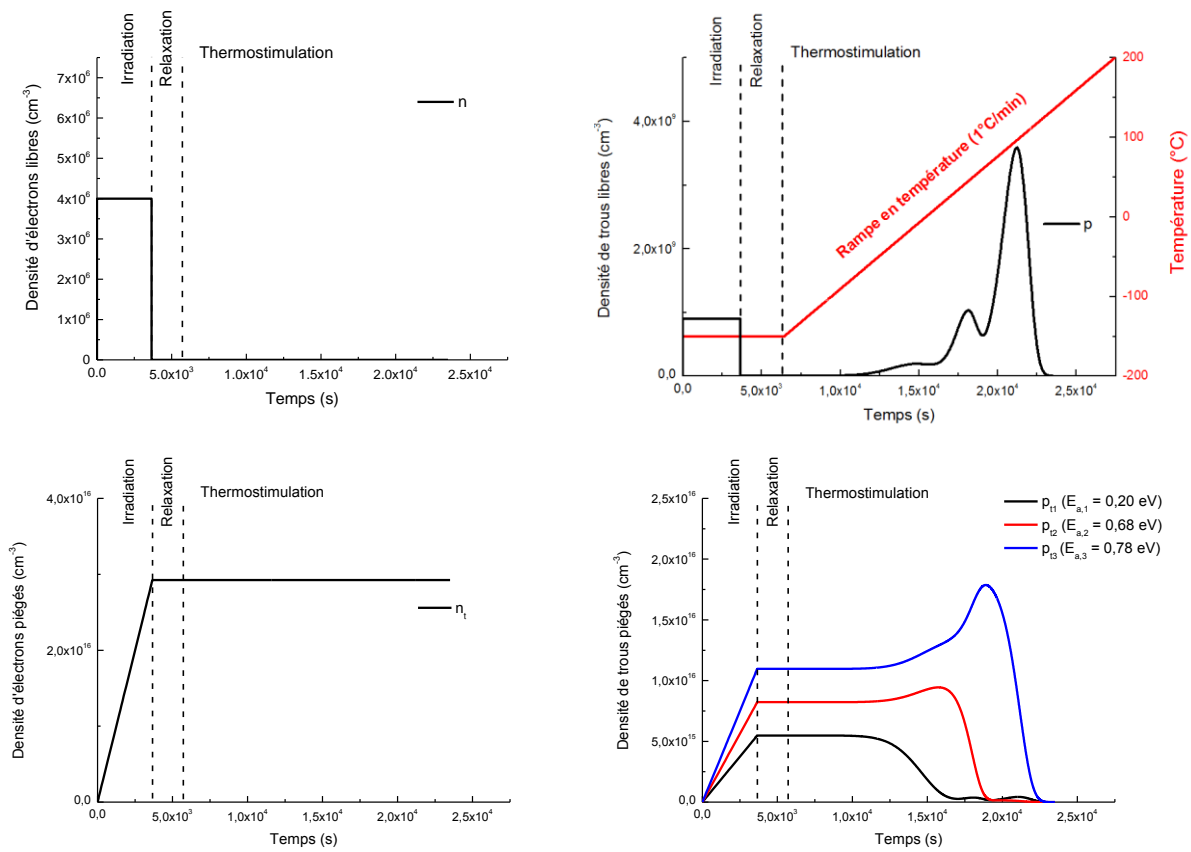


Figure III.26. Evolutions des densités de charges libres et piégées en CTS dans le cas du FEP

Les densités des électrons piégés tendent à augmenter linéairement lors de l'irradiation puis se stabilisent en phase de relaxation. Les densités des trous piégés augmentent également linéairement au cours de l'irradiation mais présentent des comportements particuliers en phase de relaxation. En effet, on peut s'apercevoir que la densité de trous piégés sur le premier piège «  $E_{a,1}$  » (celui dont l'énergie d'activation est la plus basse) est stable en début de phase de relaxation puis décroît à un temps caractéristique. Cette décroissance démontre clairement le vidage du niveau énergétique du piège par l'apport thermique. Lors de la décroissance de cette densité, la concentration de trous piégés dans les autres pièges augmente de manière non négligeable. Ce phénomène traduit simplement l'influence du repiégeage des charges sur des niveaux plus profonds. Les légères divergences observées sur les facteurs de fréquence (Tableau III-7) entre le modèle d'Haering et le modèle RC pourraient être justement dues à la prise en compte des mécanismes de repiégeage dans le modèle RC (qui est négligé dans le modèle d'Haering). Ainsi, à mesure que la température augmente (et donc le temps), les pièges se vident progressivement conduisant au bout d'un certain temps ( $t \sim 22\ 000s$ ) à l'annulation du courant soulignant la disparition totale de trous.

Dans cette partie, nous avons ainsi pu montrer l'optimisation du modèle RC par la prise en compte de niveaux de pièges supplémentaires et la dépendance en température des mécanismes de dépiégeage suivant une loi d'Arrhenius en y intégrant les énergies d'activation et facteurs de fréquence extraits via les méthodes d'analyse initial rise et curve fitting. La bonne corrélation des courbes CTS obtenues expérimentalement et via le modèle RC permettent de supposer que les paramètres de piégeage/dépiégeage semblent être cohérent. Les paramètres physiques pourront donc être utilisés ultérieurement pour décrire les évolutions du courant de conduction en fonction du temps des matériaux à usage spatial.

### **III.5 Influence du vieillissement par CTS sur le Téflon® FEP**

L'effet du vieillissement sur l'interaction électron-matière et le transport de charges dans certains polymères est un sujet très étudié depuis de nombreuses années. En effet, l'irradiation prolongée sous forte dose radiative conduit à la création de radicaux (par scission de la chaîne principale ou liaison chimique), qui suivant leur réactivité peuvent entraîner des réticulations, insaturations, dégazages. En effet, Roggero et al. [81] ont pu mettre en évidence expérimentalement, via la technique RMN du solide, une prédominance des processus de réticulation sur des colles silicones sous irradiation. Les propriétés électriques sont fortement influencées par l'évolution de la structure chimique du polymère. En effet, il a été observé une augmentation de la résistivité avec la dose ionisante reçue par le matériau. Dans une étude récente, les propriétés électriques du Kapton® HN et du Téflon® ont été étudiées par des mesures de potentiel à différents niveaux de dose (0 Gy,  $10^5$  Gy et  $10^6$  Gy) [54]. Il a été observé une diminution de la pente  $\Delta$  (sur la courbe  $\ln(RIC) = f(\ln(dD/dt))$ ) qui représente l'image de la distribution des pièges dans un diagramme de bande avec la dose reçue. Il a été supposé par ces résultats que le rayonnement ionisant modifie de manière

non négligeable la structure des matériaux, et particulièrement la structure de bande et les distributions des niveaux énergétiques de pièges. Cependant, ces techniques expérimentales ne permettent pas de déterminer et de quantifier de manière précise ces distributions énergétiques de pièges et leurs évolutions avec la dose. Pour ce faire, une étude expérimentale de CTS a été réalisée sur du Téflon® FEP 100  $\mu\text{m}$  de manière à évaluer l'influence de la dose déposée sur les niveaux énergétiques de pièges mis en évidence précédemment. En effet, cette technique peut permettre de suivre l'évolution des distributions des densités de pièges au cours du vieillissement [19], [227].

Les résultats issus de cet essai sont présentés en Figure III.27. Cette dernière compare les évolutions CTS de deux films de FEP neuf et vieilli irradiés préalablement à basse température ( $T = -150^\circ\text{C}$ ) sous un flux électronique mono-énergétique de  $400\text{ keV} / 8\text{ pA.cm}^{-2}$  et un champ électrique externe de  $2.10^6\text{ V/m}$ . Le vieillissement a été réalisé à l'aide d'un faisceau mono-énergétique  $350\text{ keV} / 2\text{ nA.cm}^{-2}$  pendant 5 heures à température ambiante sous polarisation variable. Le profil de dose a été évalué par le logiciel Casino V3.3 [202] (voir Figure III.28). La dose moyenne est plus ou moins uniforme en volume ( $\pm 0,5.10^5\text{ Gy}$ ) et sa valeur a été estimée à  $1,64.10^5\text{ Gy}$ .

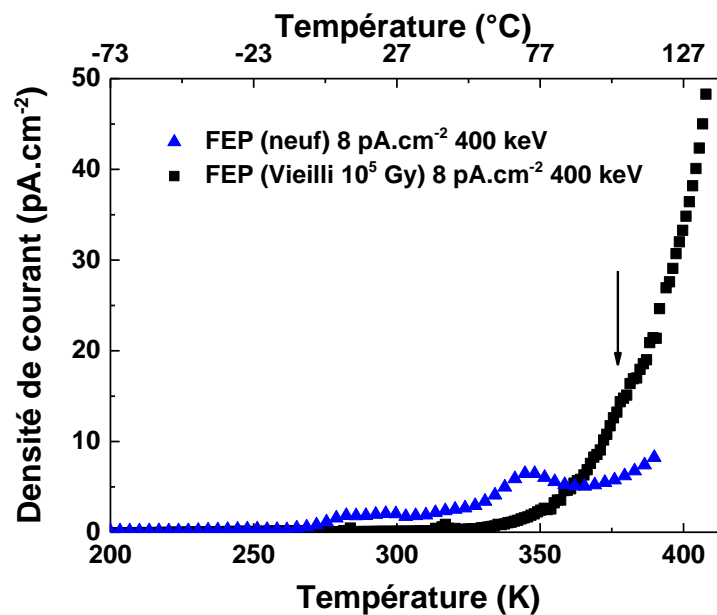


Figure III.27. Comparaison des courbes CTS du FEP neuf et vieilli ( $D = 10^5\text{ Gy}$ ) et préalablement irradié sous électrons mono-énergétique  $400\text{ keV} - 8\text{ pA.cm}^{-2}$  et sous un champ électrique de  $2.10^6\text{ V/m}$

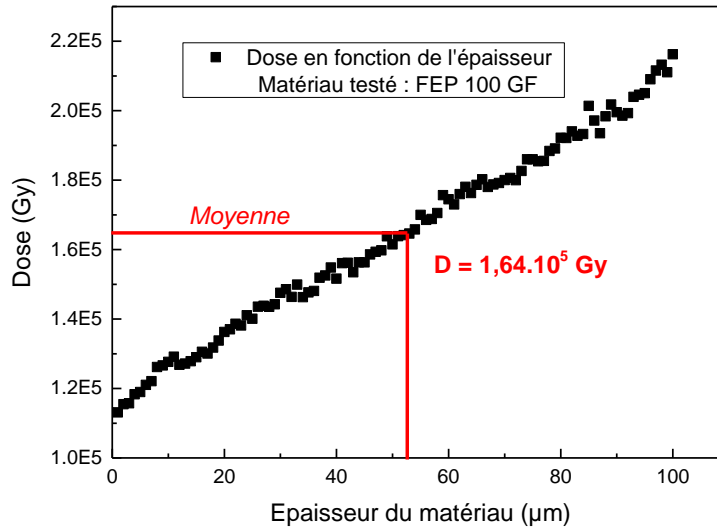


Figure III.28. Profil de dose dans l'épaisseur du FEP 100  $\mu\text{m}$  irradié pendant 5h à température ambiante, 350 keV – 2 nA.cm<sup>-2</sup> sous polarisation variable.

Le vieillissement préalable du FEP sous une dose de  $\sim 10^5$  Gy a modifié considérablement la cinétique de la courbe CTS. En effet, les niveaux énergétiques de pièges présents à -38 °C, 12 °C, 28 °C et 71 °C ont littéralement disparu. De plus, la cinétique de la courbe CTS du FEP vieilli montre un léger épaulement à une température plus élevée ( $\sim 112$  °C) lié à la création d'un piège plus profond. L'irradiation a vraisemblablement généré des pièges plus profonds qui participent grandement au piégeage des charges. L'énergie d'activation du piège a été déterminée pour être égale à  $\sim 0,90$  eV par la méthode Curve Fitting, comme le montre la Figure III.29.

Les paramètres physiques de dépiégeage ont été calculés via les deux méthodes d'extraction. La méthode curve Fitting a également permis de déterminer la quantité de charges libérées  $Q_{\text{CTS}}$  ( $2,12 \cdot 10^{-7}$  C), la densité des pièges  $N_t$  ( $2,65 \cdot 10^{19}$  m<sup>-3</sup>) et le facteur de fréquence  $\nu$  ( $1,71 \cdot 10^9$  s<sup>-1</sup>).



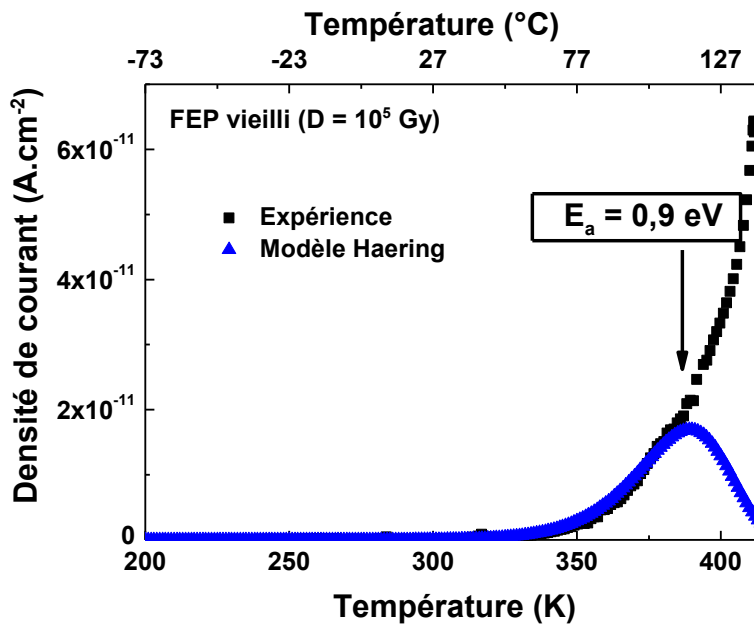


Figure III.29. Extraction de l'énergie d'activation du piège sur un film de Téflon® FEP vieilli sous irradiation électronique ( $D = 1,64.10^5$  Gy) par la méthode de curve fitting.

D'après ces analyses sur FEP neuf et vieilli, nous pouvons constater que le vieillissement conduit à la création de pièges plus profonds (donc une énergie d'activation plus élevée). La densité des pièges créés est vraisemblablement très élevée (compte tenu des intensités mesurées) ce qui favorise le piégeage des charges vers ces nouveaux niveaux de pièges (plutôt que vers les pièges initialement présents et moins profonds) : c'est la raison pour laquelle les pics de courant dus à ces premiers pièges diminuent (car moins de charges dans ces pièges) au profit des pièges plus profonds (très peuplés). Une représentation schématique est présentée en Figure III.30 pour illustrer ces propos.

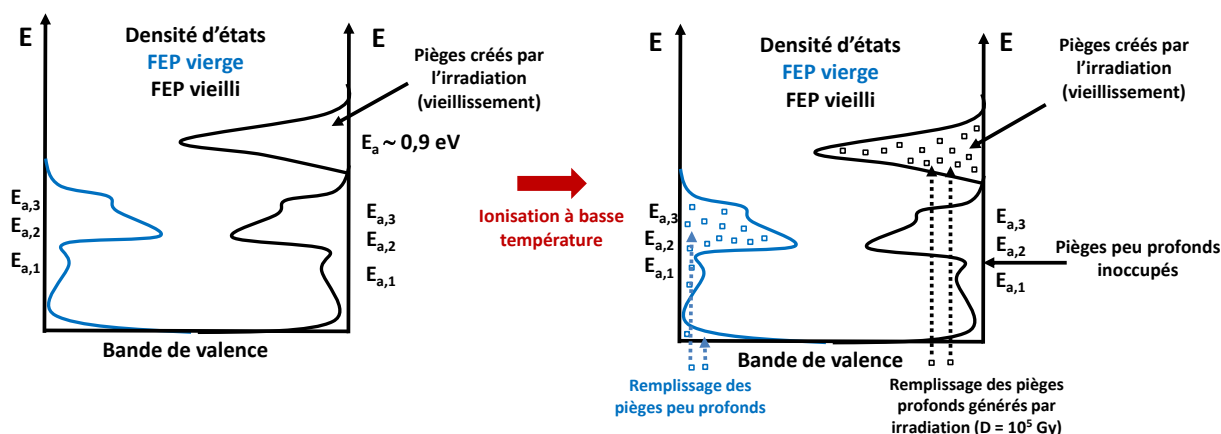


Figure III.30. Représentation schématisée de la densité d'états sur un matériau FEP neuf et vieilli. Le vieillissement a conduit à la création de pièges profonds. Mécanismes expliquant l'influence du vieillissement sous irradiation du FEP sur les courbes CTS.

Comme nous l'avons supposé à l'ONERA au cours d'une étude précédente [38] (au cours de laquelle nous avons mis en évidence de fortes variations du paramètre  $\Delta^{23}$ , image de la distribution de pièges), les mesures CTS permettent de confirmer le fait que le vieillissement sous irradiation conduit à une évolution de la distribution énergétique de pièges, liée vraisemblablement à des processus de réticulation [41].

L'irradiation sous forte dose radiative du Téflon® FEP conduit donc à une évolution de la structure de bande du matériau et principalement des niveaux énergétiques de pièges présents dans la bande interdite. Ces variations de propriétés physico-chimiques peuvent ainsi être à l'origine de l'augmentation de la résistivité de ce matériau avec la dose reçue. Pour conclure, ces résultats montrent la réelle sensibilité du Téflon® FEP vis-à-vis des radiations sous forte dose radiative et sa forte limitation sous environnement spatial sévère.

### III.6 Conclusion

L'étude de différents matériaux polymères par une nouvelle technique expérimentale développée à l'ONERA, nommée courant thermostimulé « CTS » a permis de sonder les niveaux énergétiques de pièges présents dans la bande interdite. La validation du banc expérimental a été réalisée par le biais d'un matériau référencé dans la littérature : le polyéthylène basse densité « LDPE ». Les similitudes entre les résultats obtenus et ceux issus de la littérature, les performances du dispositif expérimental (rampe linéaire, contact thermique, absence de charge d'espace...) et du moyen expérimental dédié SIRENE (énergie mise en jeu,

<sup>23</sup>  $RIC = k \cdot (dD/dt)^\Delta$

flux électronique, régulation thermique...) ont permis la validation du banc d'essai. Les études réalisées sur cinq polymères à usage spatial, qui sont, le FEP, PTFE, ETFE, PEEK et Kapton® HN, ont permis de dresser un bilan sur les différents niveaux énergétiques de piégeage présents dans ces matériaux et de mettre en évidence les fortes disparités d'un matériau à l'autre. Les différentes cinétiques des courbes CTS ont rendu possible la détermination des distributions énergétiques de pièges propres à chaque polymère. Les polymères fluorés, de type FEP, PTFE et ETFE présentent des distributions de pièges de type Gaussienne contrairement au polyimide Kapton® HN et PEEK qui présentent vraisemblablement des distributions exponentielles énergétiques de pièges. L'analyse des courbes CTS par deux méthodes physiques, bien connues de la littérature, a permis d'extraire des paramètres physiques des distributions de pièges, qui pourront être utilisés dans les modèles de transport de charge. Concernant les fluoropolymères, le PTFE comporte des sites de piégeage moins profonds avec une libération de porteurs de charge s'effectuant à basse température. Le FEP quant à lui présente des niveaux énergétiques intermédiaires par rapport à l'ETFE. L'implémentation des paramètres physiques, et plus particulièrement les énergies d'activation et facteurs de fréquence dans un nouveau modèle RC développé pour les mesures de courant (en thermostimulé) a permis de bien reproduire les courbes CTS du LDPE et FEP (en phase d'irradiation à basse température et en phase de relaxation thermostimulée). Ces mesures CTS et le modèle RC développé ont permis de caractériser les niveaux et la distribution de pièges pour chacun des matériaux. Cette étude permet de mieux comprendre les différences de comportement en charge observées en particulier sur les matériaux fluorés. Il est ainsi possible d'attribuer les faibles valeurs de potentiel en absolu observées sur le PTFE à la présence de niveaux de pièges peu profonds qui favorisent le peuplement des bandes de conduction (et donc permet d'obtenir des niveaux de conductivité élevés). Dans le cas de l'ETFE, au contraire, ce matériau présente essentiellement des fortes densités de pièges profonds qui stabilisent les charges et réduisent fortement sa conductivité. Le FEP présente une situation intermédiaire avec des pièges denses et relativement peu profonds qui favorisent plus ou moins l'écoulement des charges (un grand nombre de charges restent cependant piégées dans le niveau le plus profond), ce qui pourrait justifier les valeurs de potentiel plus faibles en absolu sous environnement GEO dans le cas du FEP.

Une étude en mesure de potentiel de surface de ces 3 fluoropolymères à plus haute température permettrait de valider les propos. On s'attend, de par ces essais, à des valeurs de potentiel de surface du FEP et de l'ETFE moins importants, compte tenu du dépiégeage des charges depuis des niveaux énergétiques de pièges plus ou moins profonds activant la conductivité induite sous irradiation. Si on se place à l'échelle du satellite, les forts gradients de charge imposés par l'environnement spatial peuvent ainsi être observés entre les zones dans l'obscurité où l'on rencontre de très basses températures (donc des très faibles conductivités électriques et des niveaux de potentiel élevés) et les zones éclairées, sujettes à des températures bien plus élevées et donc à des niveaux de charge bien plus faibles.

L'influence du vieillissement sur le FEP a également été abordée et étudiée par la technique CTS. Les conditions de vieillissement ont été réalisées de telles sortes que la dose soit homogène dans le volume et égale à  $\sim 10^5$  Gy. Des évolutions notables ont été observées sur les courbes CTS témoignant de la création de nouveaux pièges plus profonds.

En perspective, il serait intéressant de réaliser une étude CTS à différents niveaux de dose de manière à suivre l'évolution des niveaux énergétiques avec la dose reçue. Concernant la partie modélisation, compte tenu des résultats obtenus en CTS, une optimisation du modèle RC devra être entreprise de manière à tenir compte des différentes distributions énergétiques de pièges présents dans les matériaux (en particulier les distributions exponentielles [pour Kapton et PEEK] et Gaussiennes [fluoropolymères] de pièges).

Cependant, bien que cette technique soit performante pour évaluer les niveaux énergétiques de pièges, l'apport thermique ne nous permet pas de sonder le matériau à des profondeurs énergétiques plus importantes ( $E_a > 1$  eV). Pour ce faire, une technique expérimentale de cathodoluminescence a été développée au sein de l'enceinte MARCEL de l'ONERA. Cette technique permet par excitation électronique de la structure du polymère, de mettre en évidence des transferts énergétiques radiatifs, des processus de recombinaison radicalaires ainsi que des mécanismes de vieillissement. Cette étude est présentée dans le chapitre IV.



# Chapitre IV

---

## *Cathodoluminescence des polymères à usage spatial*

L'analyse par cathodoluminescence (CL) est une technique de caractérisation permettant de mettre en évidence des transferts énergétiques se produisant au sein des matériaux sous irradiation électronique ainsi que des processus de recombinaisons radicalaires. Avant de développer nos résultats obtenus en CL, on se focalisera sur une étude comparative de spectres (en particulier sur le polyéthylène) qui permettra de valider le banc d'essai développé au cours de ce travail de doctorat. Par la suite, nous caractériserons par cathodoluminescence un large panel de polymères à usage spatial (la première fois pour certains en CL) appartenant aux familles des fluoropolymères (FEP, PTFE et ETFE) et poly-aromatiques (PEEK, PEKK, PEK et PEI). La démarche scientifique repose sur une étude paramétrique (structure chimique, dose et température) de manière à comprendre les processus qui sont à l'origine de cette émission lumineuse. On s'appuiera également sur une autre technique expérimentale, la spectroscopie de photoélectrons par rayons X, pour mettre en évidence les modifications de la structure chimique avec la dose reçue. En corrélant les évolutions des différentes contributions CL avec les variations de la structure chimique en fonction du temps d'irradiation, nous pourrions expliquer certaines contributions CL et proposer des mécanismes de vieillissement sous irradiation électronique. Pour finir cette étude, nous détaillerons les évolutions apportées au cours de cette thèse au modèle RC de transport de charges : l'objectif était de prendre en compte la création de radicaux (générés par des mécanismes de radiolyse) et ses effets dans le transport de charges sous irradiation électronique.

### IV.1 Validation du banc d'essai

La validation du banc d'essai de cathodoluminescence a été réalisée sur du polyéthylène basse densité « LDPE », qui est un matériau bien référencé dans la littérature vis-à-vis de cette technique de caractérisation, l'objectif étant de comparer un spectre CL obtenu au moyen de notre banc de test et un spectre issu de la littérature. Pour ce faire, nous comparons en Figure IV.1 les spectres de cathodoluminescence normalisés du polyéthylène réticulé « XLPE » provenant de [22] (en rouge) avec le

polyéthylène basse densité « LDPE » (en bleu) provenant de nos mesures (si les pics de CL sont directement liés à la structure chimique du matériau, nous devrions, a priori, observer les mêmes composantes spectrales).

Ces résultats montrent effectivement des similarités spectrales de par la présence de pics d'émission identiques. Quatre composantes élémentaires sont identifiables sur les deux spectres aux énergies suivantes :  $\sim 2,1$  eV,  $\sim 2,5$  eV,  $\sim 3,0$  eV et  $\sim 3,75$  eV mais à des intensités relatives qui diffèrent (plus faible pour la 3<sup>ème</sup> contribution à  $\sim 3$  eV dans le cas du LDPE). Le spectre obtenu via notre banc expérimental de cathodoluminescence est légèrement bruité et provient simplement du temps d'intégration (courte période).

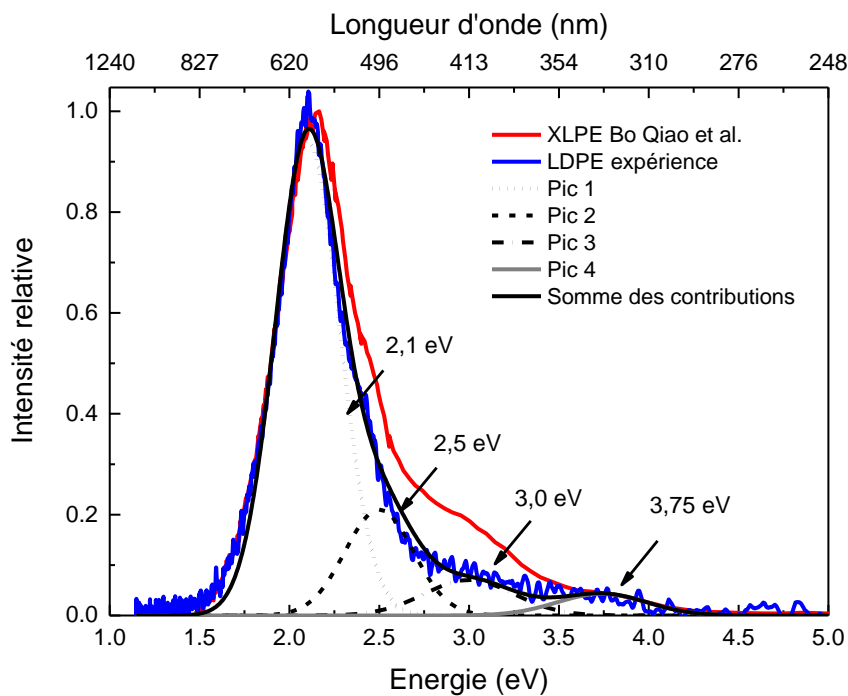


Figure IV.1. Comparaison des spectres CL du XLPE (5 keV ; 0,5  $\mu$ A ; temps intégration : 10s) provenant de [22] et du LDPE obtenu au moyen de notre banc d'essai (10 keV ; 1  $\mu$ A ; temps d'intégration : 1s).

Pour identifier l'origine des contributions du polyéthylène réticulé XLPE, ces auteurs [179], [228], [229] ont fait une étude comparative entre les spectres issus de la cathodoluminescence et ceux obtenus à l'aide de différentes sources d'excitation (photons, champ électrique principalement). En photoluminescence « PL », l'excitation se fait par photons et est réalisée à partir d'une lampe au xénon couplée à un monochromateur afin de sélectionner les longueurs d'onde d'excitation. Les mesures à température ambiante permettent de mettre en évidence principalement les processus de fluorescence alors que les mesures à basse température vont permettre de souligner les processus de phosphorescence [230]. En effet, la présence de l'oxygène moléculaire à l'état dissous au sein du réseau, peut, inhiber la phosphorescence à température ambiante [167], [172]. C'est pourquoi, il est nécessaire d'effectuer des mesures aux basses

températures de manière à diminuer la mobilité (et en particulier en dessous de la température de transition vitreuse du matériau :  $T_g^{\text{LDPE}} \sim -80\text{ °C}$  [231] et  $T_g^{\text{XLPE}} \sim 100\text{ °C}$  [232], [233]) et la réactivité de l'oxygène [167], [172].

De cette manière, la première contribution à  $\sim 3,75\text{ eV}$  a été attribuée, via la méthode de photoluminescence à température ambiante [3], à des phénomènes de fluorescence provenant de groupements carbonyles insaturés de type  $-(C=O)-$  ou de groupements énonés  $-(C=C-C(=O))-$  (où la double liaison  $C=C$  est conjuguée avec la fonction cétone  $C=O$ ) [234]–[236].

Le 3<sup>ème</sup> pic à  $\sim 2,5\text{ eV}$  a également été mis en évidence par photoluminescence [237] [238] basse température et par électroluminescence [239]. Ces études ont permis de démontrer que ce pic est dû à un processus de transfert de charge entre deux espèces et plus particulièrement à un mécanisme de phosphorescence entre deux chromophores de natures différentes. Ces chromophores, dans le cas du polyéthylène, ont été attribués à des groupements de type diénone  $-(C=C-C(=O)-C=C)-$  (où la fonction cétone  $C=O$  est conjuguée deux fois avec des doubles liaisons de type  $C=C$ ) [236]. La désexcitation du système se produit par transfert de charges entre le chromophore énone ou carbonyle et le chromophore lié aux diénones, puis retour à l'équilibre d'un groupement du second chromophore excité sous forme d'un état triplet ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). La Figure IV.2 représente de manière schématique les mécanismes mis en jeu pour ces deux pics d'émission à  $\sim 3,75\text{ eV}$  et  $\sim 2,5\text{ eV}$ .

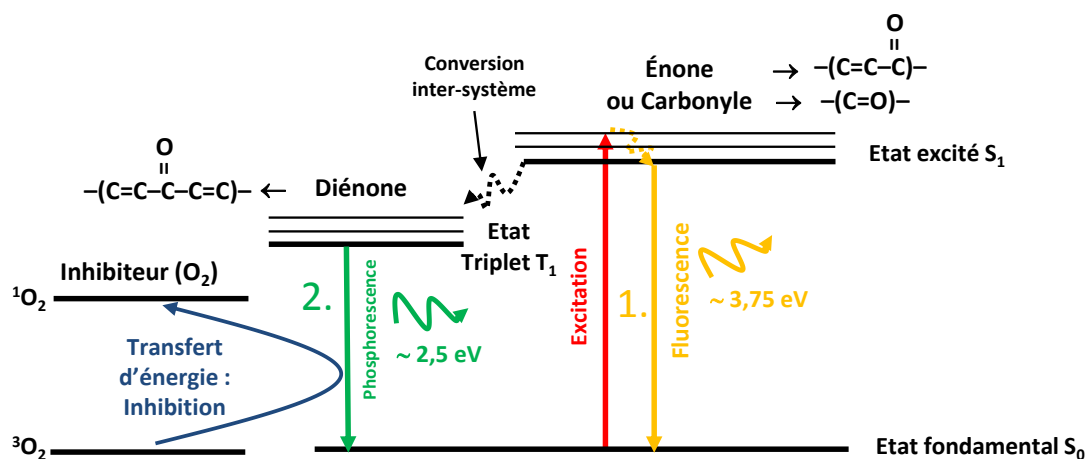


Figure IV.2. Représentation schématique des mécanismes à l'origine des deux pics d'émission :

1. Fluorescence (en orange) correspondant à la désexcitation radiative de l'état excité vers l'état fondamental ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) du chromophore énone ou carbonyle :  $\sim 3,75\text{ eV}$ .

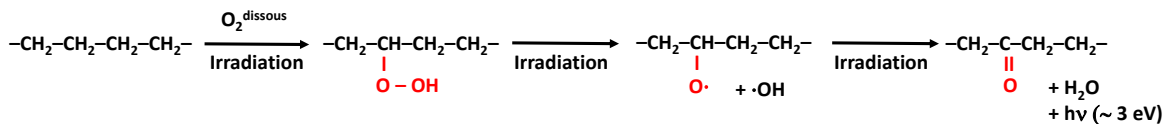
La conversion inter-système permet de passer par transfert de charges de l'état singulet  $S_1$  du chromophore énone ou carbonyle à l'état triplet  $T_1$  du chromophore diénone.

2. Phosphorescence (en vert) correspondant à la désexcitation de l'état triplet du chromophore diénone vers l'état fondamental ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) :  $\sim 2,5\text{ eV}$ . Cette transition peut être inhibée à température ambiante par



*les molécules d'oxygène présentes à l'état dissous dans la zone amorphe du polyéthylène [230] par transfert d'énergie : excitation des molécules d'oxygène présent à l'état fondamentale triplet  $^3O_2$  vers l'état excité  $^1O_2$ .*

Le pic à  $\sim 3$  eV a été attribué à un processus de chimiluminescence (émission de luminescence par réaction chimique) par oxydation thermique impliquant la formation de fonctions carbonyles (C=O) [179]. Ce processus pourrait être décrit de la manière suivante en se basant sur [240] :



*Figure IV.3. Mécanismes réactionnels [240] conduisant à la chimiluminescence ( $\sim 3$  eV) : création de groupements carbonyles lors de l'irradiation en présence d'oxygène dissous au sein du réseau.*

Ce schéma réactionnel suppose que l'irradiation électronique conduit à la création de radicaux (R-C·(H)-R' et ·H) par la scission de la liaison C-H. Un groupement hydroperoxyde (R-OOH) est ensuite formé par la présence d'oxygène à l'état dissous dans le polymère (principalement dans la zone amorphe). Ce groupement peut ensuite se décomposer par la scission de la liaison faible O-O (138 kJ/mol) donnant un macro-radical alcoxy (R-O·) et un radical hydroxyle (·OH). Le radical hydroxyle peut par la suite attaquer la liaison C-H conduisant à la formation de nouveaux groupements chimiques de type carbonyle (R-C(=O)-R') dans la chaîne macromoléculaire. Cette réaction de formation du groupement carbonyle conduit à l'émission de photons à  $\sim 3$  eV. Il est également intéressant de noter que cette contribution CL à  $\sim 3$  eV attribuée par ces auteurs à des processus de chimiluminescence est légèrement plus faible dans le cas du LDPE, ce qui suggère que les processus impliqués sont fortement dépendant de la densité du matériau et du degré de ramification [241].

La quatrième transition énergétique ( $\sim 2,1$  eV) reste encore mal comprise et a été attribuée provisoirement à une signature de la dégradation des matériaux, par la formation de sous-produits sous une forme excitée de molécules provenant du PE [112].

Le tableau ci-dessous résume les différentes contributions spectrales du polyéthylène.

*Tableau IV-1. Récapitulatif des différentes contributions spectrales du polyéthylène.*

Energies des pics (eV)	Natures	Groupelements mis en jeu	Réactions
~ 2,1	Génération de sous-produits de dégradation	-	-
~ 2,5	Recombinaison de charges - Phosphorescence	Diénone	$T_1 \rightarrow S_0$
~ 3	Chimiluminescence	Carbonyle	Formation >C=O
~ 3,75	Fluorescence d'un chromophore	Enone - Carbonyle	$S_1 \rightarrow S_0$

La bonne reproductibilité d'un matériau référencé dans la littérature, le polyéthylène, a donc permis de valider notre banc d'essai. Il est maintenant possible d'étudier par cathodoluminescence de nombreux polymères à usage spatial de manière à mettre en évidence les transferts énergétiques se produisant au sein de matériaux à usage spatial et les mécanismes de recombinaison radicalaires. La démarche scientifique qui a été adoptée vise à comparer des matériaux de structure chimique proche, d'analyser les évolutions temporelles sous irradiation et les effets de température pour identifier les centres responsables de l'émission de luminescence et de proposer des mécanismes à l'origine des processus radiatifs. Les principaux résultats obtenus à l'aide de cette méthode de caractérisation sont présentés ci-dessous.

## IV.2 Résultats et discussion

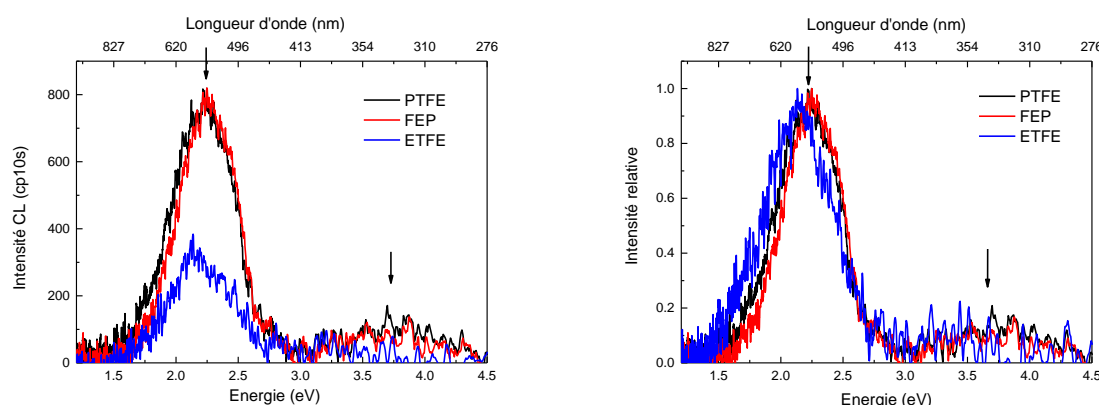
Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus en cathodoluminescence sur différentes familles de polymères à usage spatial, tels que : les fluoropolymères et les polymères aromatiques. Ces différents types de matériaux diffèrent en particulier, dans leur structure, par la présence d'atomes à fort électronégativité (comme le Fluor) ou de groupements aromatiques ; or, ces deux caractéristiques influent de manière notable sur le transport de charge et les propriétés luminescentes du matériau. L'étude, au sein de ces deux familles, de plusieurs matériaux va nous permettre de mieux comprendre les mécanismes physiques à l'origine de cette luminescence.

### IV.2.1 Fluoropolymères

Trois polymères fluorés ont été sélectionnés pour cette étude : le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le copolymère fluoroéthylène-propylène (FEP) et l'éthylène-tétrafluoroéthylène (ETFE). Une étude paramétrique a été réalisée (structure chimique, température et temps d'irradiation) de manière à comprendre l'origine des différentes contributions spectrales, en regardant en particulier l'influence de différents groupements chimiques des polymères étudiés sur les spectres CL.

### IV.2.1.1 Comparaison du PTFE, FEP et ETFE

La Figure IV.4 compare les spectres CL obtenus à température ambiante ( $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sur les 3 fluoropolymères sous irradiation électronique ( $10\text{ keV} - 1\text{ }\mu\text{A}$ ) et la Figure IV.5 présente les spectres déconvolués pour chacun des matériaux. Par souci de clarté, les spectres présentés en Figure IV.4 (à droite) ont été normalisés en fonction de l'intensité maximale du pic à  $\sim 2,2\text{ eV}$  pour chaque matériau. Les spectres CL de ces 3 matériaux sont très similaires, ce qui suggère que l'origine des processus de cathodoluminescence est directement liée à la structure chimique de ces polymères. D'un point de vue général, deux larges pics d'émission sont observés dans l'intervalle de longueur d'onde analysé ( $1,2\text{ eV}$  à  $6\text{ eV}$ ) présents à environ  $\sim 2,2\text{ eV}$  et  $\sim 3,7\text{ eV}$ . Les spectres CL du PTFE et du FEP sont très proches contrairement à l'ETFE qui présente d'une part un signal très faible et l'absence de la contribution à  $\sim 3,7\text{ eV}$ . Le pic le plus intense à  $\sim 2,2\text{ eV}$  est légèrement décalé en énergie suivant le polymère testé. De plus, on peut noter que ce pic est légèrement asymétrique, ce qui tend à supposer qu'il contient deux contributions. Pour les identifier, chaque spectre a été déconvolué en sous-ensemble Gaussien à l'aide du logiciel ORIGIN Lab (Figure IV.5).



*Figure IV.4. Comparaison des spectres CL du PTFE (noir), FEP (rouge) et ETFE (bleu) irradiés à température ambiante ( $10\text{ keV} - 1\text{ }\mu\text{A}$ ) ainsi qu'une comparaison des spectres normalisés par rapport à la contribution à  $\sim 2,2\text{ eV}$ .*

Les différentes énergies, largeurs à mi-hauteur, aires sous les courbes et intensités maximales impliquées dans les processus de cathodoluminescence ont pu être déterminées pour chacun des matériaux (cf. Tableau IV-2). Les similitudes spectrales (positions des pics et largeurs à mi-hauteur) indiquent que les processus physiques impliqués en CL sont certainement assez proches entre les trois matériaux. Nous discuterons plus en détails de l'origine physique de ces différents pics en section IV.2.1.4. après l'étude paramétrique en fonction du temps et de la température.

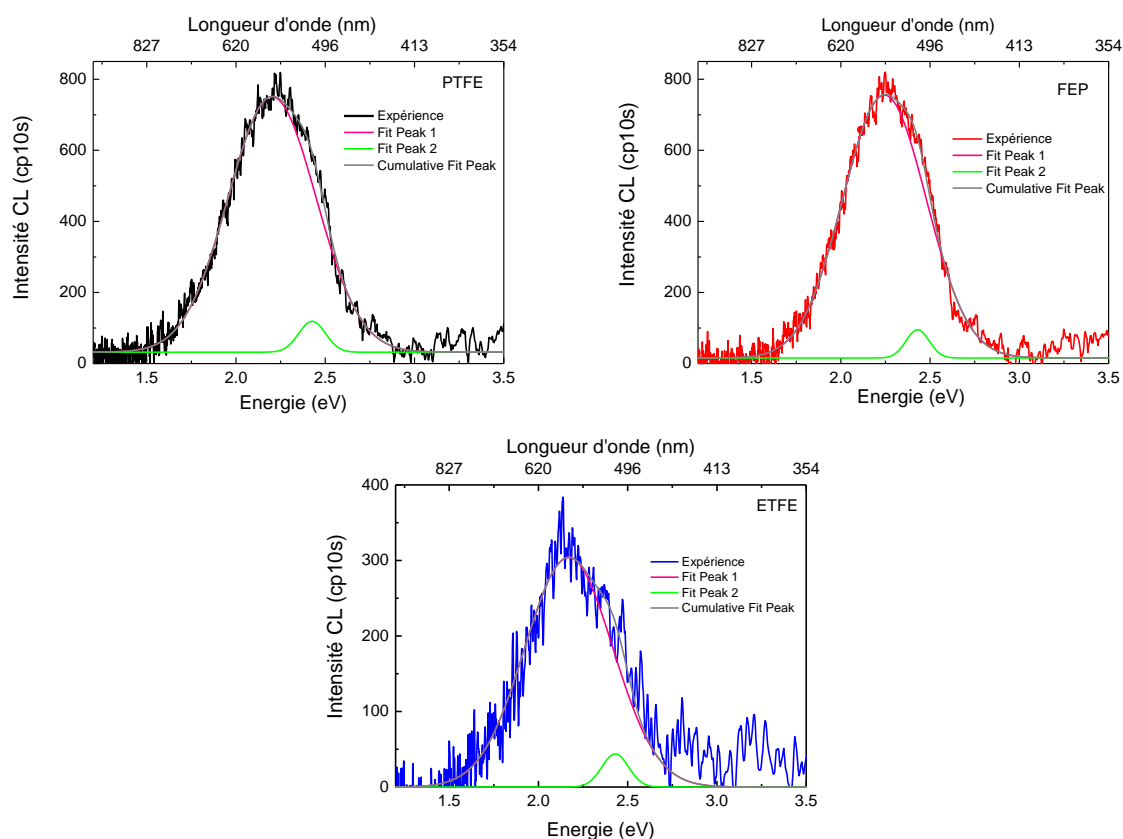


Figure IV.5. Spectres CL du PTFE, FEP et ETFE et les déconvolutions associées (deux contributions rose (~2,2 eV) et vert (~2,4 eV) et somme des composantes en gris).

Tableau IV-2. Paramètres d'ajustement des différents pics observés en CL sur le PTFE, FEP et ETFE

	N° du pic	Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Largeur à mi-hauteur (eV)	I <sub>Max</sub> (nombre de coups)
PTFE	P <sub>1</sub>	2,2	564	0,58	718
	P <sub>2</sub>	2,4	517	0,18	87
	P <sub>3</sub>	3,75	330	0,88	88
FEP	P <sub>1</sub>	2,25	551	0,55	739
	P <sub>2</sub>	2,45	506	0,15	80
	P <sub>3</sub>	3,7	335	0,88	80
ETFE	P <sub>1</sub>	2,15	577	0,58	304
	P <sub>2</sub>	2,45	506	0,17	43

### IV.2.1.2 Influence de la température

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus en cathodoluminescence sur les trois polymères à différentes températures :  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  et température ambiante ( $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Il convient de mentionner que la température des échantillons a été stabilisée avant chaque irradiation. L'évolution des spectres CL en fonction de la température est illustrée sur la Figure IV.6. De manière générale, la contribution CL à  $\sim 2,2\text{ eV}$  tend à augmenter avec l'abaissement de la température alors que la contribution à  $\sim 3,4\text{ eV}$  semble être indépendante de la température. L'intensité de la contribution à  $\sim 2,2\text{ eV}$  du PTFE croît de 36 % de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et de 62 % de  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De même, l'intensité du FEP croît de 40 % de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et de 62 % de  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour l'ETFE, ce pic croît de 26 % de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et de 47 % de  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aucun décalage significatif sur la position en énergie du pic n'a été observé avec les variations de température. Une analyse sur l'origine physique des tendances observées sera présentée dans la section IV.2.1.4.

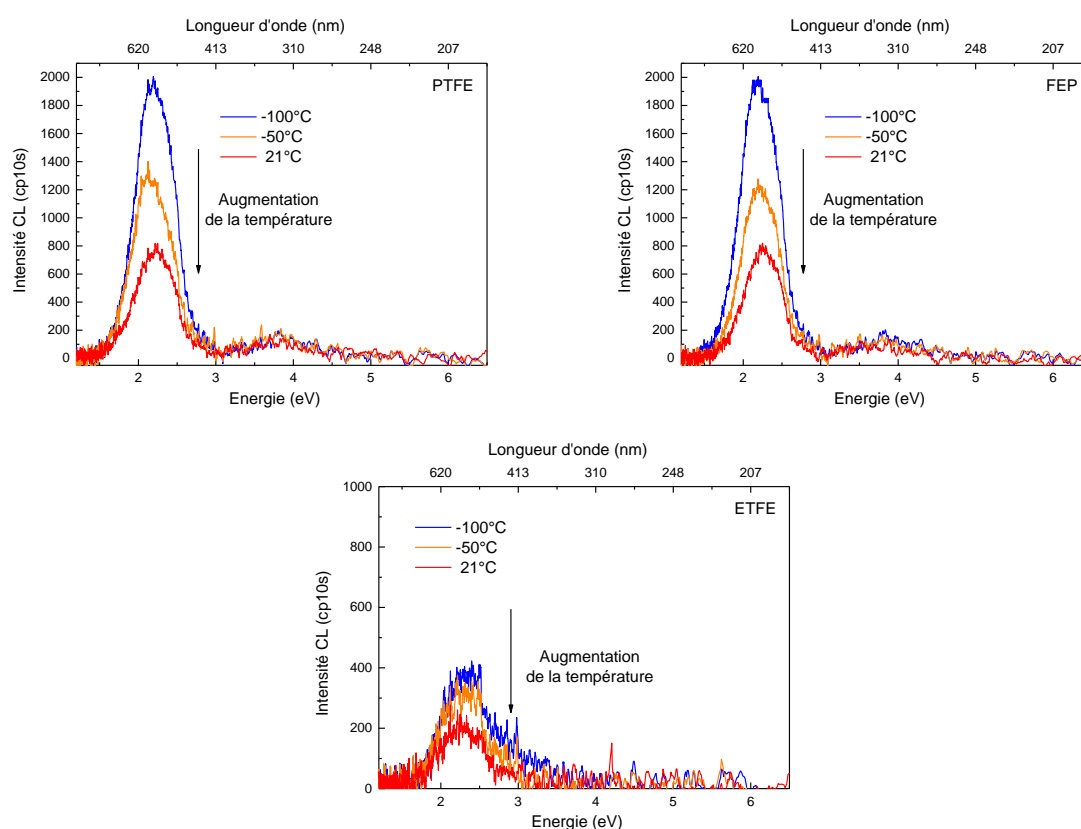


Figure IV.6. Evolutions des spectres CL du PTFE, FEP et ETFE à différentes températures ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (bleu) ;  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (orange) et  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  (rouge)).

Pour compléter cette étude, nous avons examiné l'influence du temps d'irradiation (ou de la dose) sur les évolutions des spectres à ces 3 températures.

#### ***IV.2.1.3 Influence du temps d'irradiation / dose***

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'évolution des spectres CL avec le temps d'irradiation (ou dose reçue). Le débit de dose a été estimé à  $3.10^5$  Gy/s. Cette valeur de débit de dose très élevée va conduire principalement au vieillissement accéléré des matériaux sous irradiation. Dans cette partie, on se focalisera uniquement sur les évolutions CL du PTFE et du FEP compte tenu du très faible rendement luminescent de l'ETFE. On mentionnera juste que le spectre CL de l'ETFE devient nul au bout de 30-40 s d'irradiation soit  $12.10^6$  Gy. La Figure IV.7 illustre les évolutions des spectres CL du PTFE et FEP en fonction du temps d'irradiation (de 10 s à 250 s) à température ambiante. Globalement, les spectres CL du PTFE et FEP ont tendance à diminuer au cours de l'irradiation prolongée sous faisceau électronique. Notons également que le pic 1 a tendance à se décaler avec l'irradiation, en passant de  $\sim 2,2$  eV (au bout de 10 s d'irradiation) à  $\sim 2,05$  eV à 250 s. La position énergétique du pic 2 reste quant à lui inchangée avec l'irradiation. Pour compléter cette analyse, nous avons voulu comparer les évolutions du pic 1 à ( $\sim 2,2$  eV) en fonction du temps d'irradiation et aux différentes températures ( $-100$  °C,  $-50$  °C et  $21$  °C) comme le montre la Figure IV.8. Ces décroissances temporelles de l'intensité CL ont été supposées suivre une loi de décroissance exponentielle de type :

$$I_{CL}(t) \propto A_1 \cdot \exp(-t/\tau)$$

Avec  $I_{CL}$  l'intensité CL,  $A_1$  une constante,  $t$  le temps d'irradiation et  $\tau$  le temps caractéristique de décroissance. Sur la base de cette formule, les temps caractéristiques  $\tau$  et les paramètres  $A_1$  pour le pic 1 ( $\sim 2,2$  eV) à  $-100$  °C ;  $-50$  °C et  $-21$  °C ont été calculés pour les deux matériaux et présentés dans le Tableau IV-3.

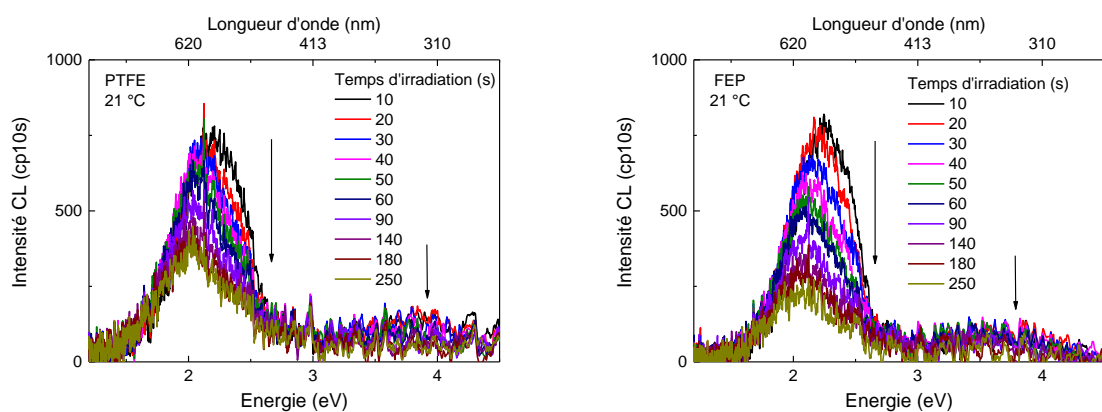


Figure IV.7. Evolutions des spectres CL du PTFE et FEP en fonction du temps d'irradiation à température ambiante (21 °C).

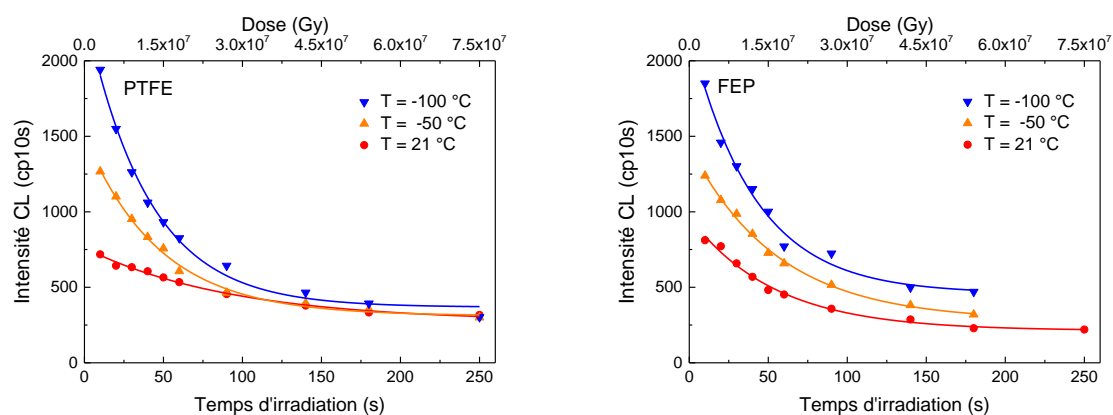


Figure IV.8. Evolutions de la contribution à ~2,2 eV en fonction du temps d'irradiation ou de la dose du PTFE et FEP à différentes températures.

Tableau IV-3. Paramètres issus de la décroissance exponentielle du PTFE et FEP à différentes températures

		22 °C	-50 °C	-100 °C
PTFE	A <sub>1</sub> [nombre de coups]	488	1191	1970
	τ [s]	93	46	40
FEP	A <sub>1</sub> [nombre de coups]	753	1156	1733
	τ [s]	53	55	40

Ces résultats intéressants montrent que la cinétique temporelle de l'intensité varie également avec la température de l'échantillon. En effet, plus la température est faible, et plus la décroissance de l'intensité est accentuée.

#### *IV.2.1.4 Discussion*

La comparaison des spectres CL des trois polymères fluorés (PTFE, FEP et ETFE) a permis de souligner que les transitions radiatives pouvaient être de même nature. Par déconvolution en sous-ensemble Gaussien, nous avons suggéré qu'il existait principalement 3 contributions à  $\sim 2,2$  eV,  $\sim 2,4$  eV et  $\sim 3,7$  eV respectivement. Les légers décalages observés sur la position des pics d'un matériau à l'autre sont vraisemblablement dus aux différences de conformation chimique. Ce décalage en énergie a déjà été observé en photoluminescence sur l'ETFE et le PTFE [242].

A partir d'une analyse bibliographique, nous avons pu connaître l'origine des contributions spectrales.

Le pic situé à  $\sim 2,4$  eV a été associé à des mécanismes de désexcitation radiative issus des groupements chromophores de type C=O [238], [243]. En effet, d'après Charlesby et al. [238], le groupement carbonyle (C=O) serait présent, dans les fluoropolymères, sous forme d'impuretés générées au moment de la fabrication du matériau. Ces groupements seraient probablement situés en fin de la chaîne macromoléculaire ou d'une chaîne latérale [238]. Les résultats obtenus en température par CL ont permis de montrer que l'intensité de ce pic augmente avec l'abaissement de la température. Il s'agirait donc de processus de phosphorescence lié a priori aux groupements carbonyles des différents matériaux. Un schéma transitionnel de cette désexcitation radiative est illustré en Figure IV.9. Cette transition est un processus en trois étapes : dans un premier temps l'irradiation électronique conduit à l'excitation d'un centre chromophore (qui sera décrit ultérieurement) par absorption d'énergie : passage de l'état fondamental vers un état excité ( $S_0 \rightarrow S_1$ ). Cette étape est suivie d'un transfert d'énergie par croisement inter-système de l'état singulet  $S_1$  vers un état métastable triplet  $T_1$  en relation avec le groupement carbonyle. La relaxation énergétique (passage de l'état triplet à l'état fondamental :  $T_1 \rightarrow S_0$ ) conduit ainsi au phénomène de phosphorescence et donc au pic d'émission observé à  $\sim 2,4$  eV. Même si cette contribution a été attribuée dans la littérature aux groupements carbonyles présents à l'état neuf sous forme d'impureté, il pourrait être tout à fait envisageable que cette espèce soit également créée lors de l'irradiation par la formation de groupement hydroperoxyde [244] dû à l'oxygène dissous dans le polymère (de la même manière que le PE).



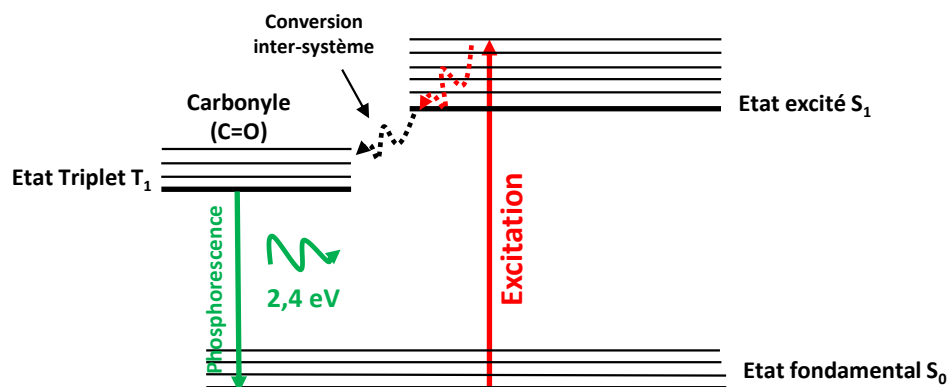
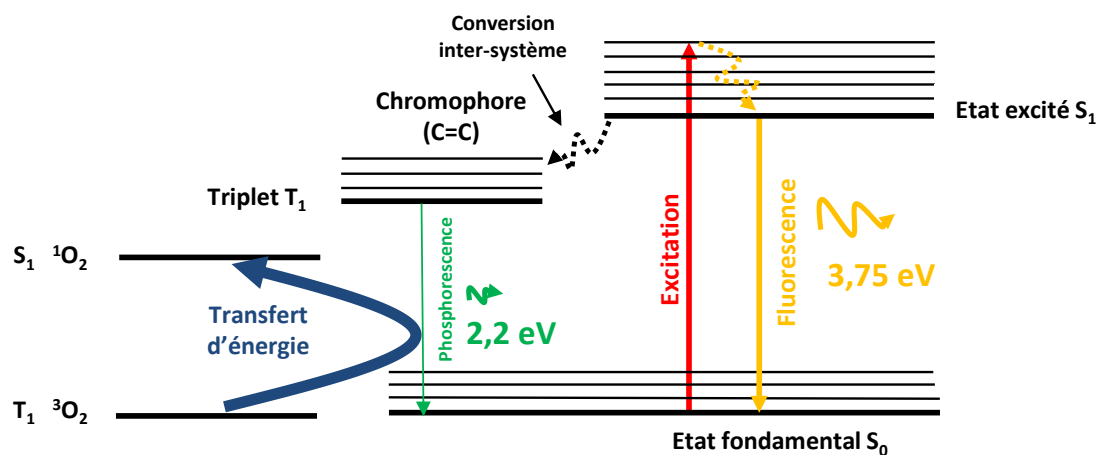


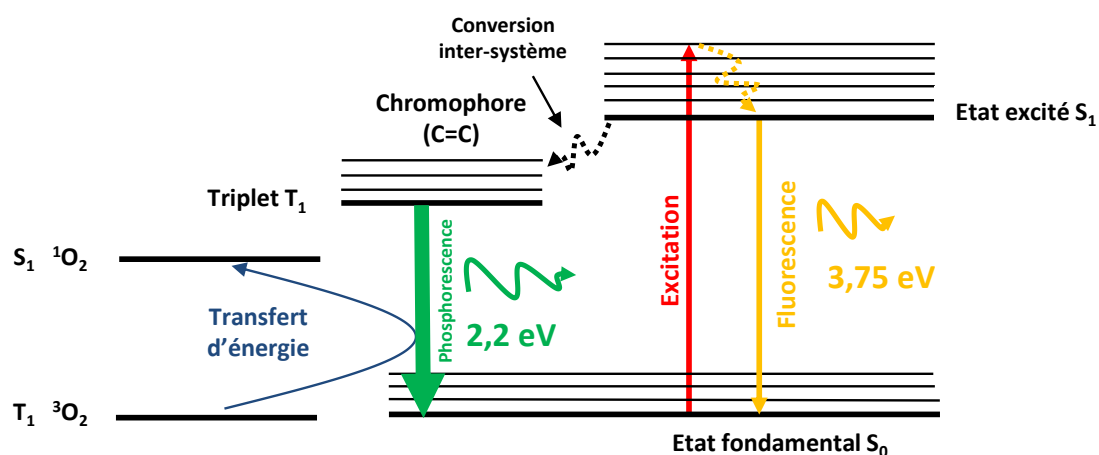
Figure IV.9. Mécanismes de phosphorescence conduisant à l'émission de photons de  $\sim 2,4$  eV.

Si l'on s'intéresse au pic CL placé à  $\sim 2,2$  eV pour les trois matériaux : ce pic ne peut également pas s'expliquer par des transitions directes  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (directement liées aux liaisons simples C–F ou C–C de type  $sp^3$  à l'origine dans le matériau). Ces transitions nécessitent des niveaux d'énergie d'excitation de l'ordre de  $\sim 5$  eV, ce qui est bien au-delà des énergies incidentes mises en jeu en photoluminescence PL. Effectivement, selon les études réalisées en PL par Scanni et al [245] et d'autres auteurs [243], [246], [247], ce pic d'émission serait en relation avec la désexcitation électronique de la transition  $\pi^* \rightarrow \pi$  (issue des liaisons insaturées isolées de type C=C créées par l'irradiation : nous décrirons les mécanismes réactionnels dans le paragraphe suivant). Cependant, aucun article ne mentionne précisément son origine : c'est-à-dire si la transition est due à des mécanismes de fluorescence ou de phosphorescence. Nous avons cependant pu démontrer, par les évolutions de spectre CL observées en fonction de la température, que ce pic à 2,2 eV, issu d'après la littérature à des groupements C=C, est dû à des processus de phosphorescence, comme nous le voyons sur la Figure IV.10.



**Température ambiante**

a.



**Basse température**

b.

Figure IV.10. Schéma représentant l'influence de l'oxygène moléculaire dissous dans le réseau du polymère : (a) à température ambiante (inhibition des processus de phosphorescence par transfert d'énergie) ; (b) à basse température où les processus de phosphorescence dominent.

En effet, l'étude paramétrique précédente a permis de mettre en évidence une croissance de l'amplitude de ce pic avec la descente en température, ce qui est, en effet, la signature d'un processus de phosphorescence impliquant des états triplets. A température ambiante (Figure IV.10 – a), l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) présent sous forme d'impuretés dans le matériau interagit avec les états triplets des chromophores, comme le montre le schéma ci-dessus. A cette température, la phosphorescence est donc inhibée par transfert énergétique avec l'oxygène. Ce transfert d'énergie conduit à l'excitation de la molécule d'oxygène par le passage de l'état fondamental triplet ( $^3\text{O}_2$ ) vers son état excité singulet ( $^1\text{O}_2$ ). Lorsque la température décroît (Figure IV.10 – b), la mobilité et la réactivité de l'oxygène diminue [172], ce qui réduit l'excitation de cette

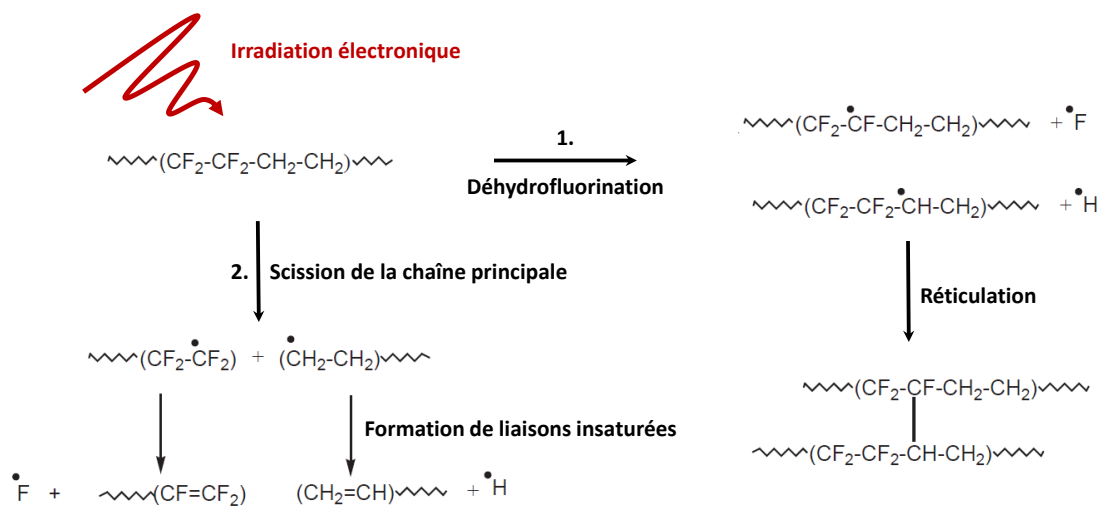
espèce et augmente la probabilité de transition radiative, donc la phosphorescence, du chromophore C=C (créé par irradiation) depuis l'état triplet vers l'état fondamental ( $T_1 \rightarrow S_0$ ).

De nombreux auteurs [245], [246], [248]–[251] se sont intéressés aux modifications de la structure chimique de ces trois polymères fluorés (PTFE, FEP et ETFE) sous irradiation (gamma, ionique ou électronique) et ont démontré la création de ce type de groupement insaturé (C=C) sous irradiation. Pour illustrer ces propos, nous présentons en Figure IV.11, des mécanismes réactionnels potentiels pouvant conduire à la formation de ce type de liaison chimique. Les mécanismes réactionnels conduisant à la création de liaisons C=C dans les trois fluoropolymères sont assez similaires [80], [244], [248] compte tenu de leurs structures chimiques proches. Pour cette raison nous détaillerons exclusivement les mécanismes de dégradation induits par l'irradiation dans l'ETFE.

L'irradiation électronique de la chaîne macromoléculaire du polymère peut conduire à deux processus prépondérants [248] : 1. La scission des liaisons latérales de type C–F et C–H dans le cadre de l'ETFE : on parle de processus de déhydrofluorination. Dans le cas du PTFE, il s'agira principalement du clivage de la liaison C–F, alors que pour le copolymère FEP, ce sera les liaisons C–F ou C–CF<sub>3</sub> ; 2. La scission homolytique d'une liaison C–C présente sur la chaîne principale. Ces deux cas vont, de manière générale, conduire à des processus qui diffèrent. En effet, comme le montre la Figure IV.11, le processus (1) correspondant aux phénomènes de déhydrofluorination avec la perte d'atomes de Fluor (F) et d'hydrogène (H) peut entraîner par recombinaison radicalaire, des mécanismes de réticulation. Dans le second cas (2), l'irradiation conduit à des scissions de liaisons C–C appartenant à la chaîne principale, formant des espèces radicalaires de type R–CF<sub>2</sub>–(C·)F<sub>2</sub> ou R–CH<sub>2</sub>–(C·)H<sub>2</sub> et des radicaux libre d'hydrogène ou de fluor très réactifs. L'attaque de ces derniers sur la chaîne du polymère va entraîner la perte d'un atome d'hydrogène ou de fluor et la formation de groupements insaturés de type R–CF=CF<sub>2</sub> ou R–CH=CH<sub>2</sub> [248]. Ainsi, la création de cette double liaison pourrait être à l'origine des processus de phosphorescence impliquée dans l'émission à ~ 2,2 eV. D'autres mécanismes peuvent bien entendu conduire à la création d'insaturation au sein de la chaîne macromoléculaire.

Suivant les conditions d'irradiation et la structure chimique, les polymères auront donc soit : (1) tendance à réticuler ou (2) subir préférentiellement des scissions de liaison (donnant lieu à la création d'insaturation). C'est ce qu'ont démontré Rosenberg et al. [75] en étudiant l'influence du rapport atomique F/H sur ces mécanismes en compétition dans plusieurs polymères fluorés. Il a été constaté que le nombre de nœud de réticulation par unité de dose diminue avec l'augmentation du ratio F/H : selon eux, l'ETFE a tendance à réticuler plus facilement que le FEP. L'hypothèse qui a été suggérée est que la présence d'atomes d'hydrogène facilite la formation de radicaux conduisant à des ponts de réticulation. Si on suppose donc que les processus de réticulation dans l'ETFE prédominent par rapport au FEP, cela pourrait expliquer le faible rendement de luminescence observé à ~ 2,2 eV pour l'ETFE (car moins de groupements insaturés de

type C=C).

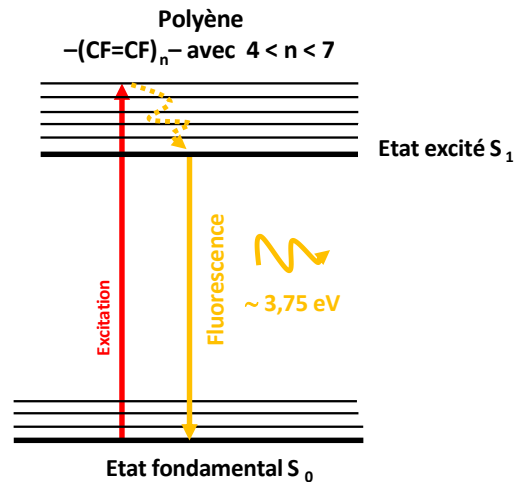


*Figure IV.11. Représentation schématisée des mécanismes réactionnels se produisant sous irradiation électronique dans l'ETFE [252].*

L'origine du pic localisé à  $\sim 3,75$  eV reste relativement incertaine, mais pourrait être en relation avec d'autres chromophores de type polyène générés par l'irradiation [247], comme le suggère Khatipov et al [246]. En effet, des mesures RPE ont également démontré que le radical de type polyényle  $-\dot{C}H-(CH=CH)_n-$  pouvait être généré après une dose équivalente à 50 kGy [249] (ce qui correspond aux niveaux de dose injectés dans les matériaux lors des essais réalisés en cathodoluminescence). Ce type de groupement de type polyène provient principalement de la création préalable de groupements diènes conjugués [249]. La stabilité de ce pic avec la température et l'énergie mise en jeu, montrent cependant qu'il s'agirait d'un processus de fluorescence, comme le montre la Figure IV.12. En effet, lors de l'irradiation, ce chromophore serait excité de l'état fondamental  $S_0$  vers un état excité  $S_1$ . La désexcitation directe de  $S_1 \rightarrow S_0$  conduit aux phénomènes de fluorescence.

Différentes tendances observées expérimentalement nous permettent de mieux comprendre les procédés mis en jeu. Un point intéressant concerne les fortes différences d'intensité observées entre l'ETFE et les deux autres matériaux (PTFE et FEP) sur ce pic. En effet, comme nous l'avons vu en Figure IV.4 et Figure IV.6, ce pic n'apparaît pas sur l'ETFE contrairement au PTFE et FEP. Ceci peut s'expliquer par le rôle important, pour la luminescence, joué par les structures polyènes de type  $-(CF=CF)_n-$  (avec  $n$  compris entre 4 et 7), ces structures étant générées par l'irradiation. Dans le cas du PTFE et du FEP, compte tenu de leur structure constituée essentiellement de groupement C-F, la concentration en polyènes de ce type ( $-(CF=CF)_n-$  avec  $n$  compris entre 4 et 7) est élevée [253] ce qui favorise les processus de

cathodoluminescence. Dans le cas de l'ETFE en revanche, nous privilégions au contraire la formation de polyène  $-(CF=CF)_n-$  de petite longueur avec des valeurs de  $n$  inférieures à 3 (limitation à cause des phénomènes de réticulation). Or, d'après Hudson et al. [254], ce type de structure ne présente pas de propriétés lumineuses, ce qui explique pourquoi l'intensité du pic CL à  $\sim 3,75$  eV est négligeable dans le cas de l'ETFE.



*Figure IV.12. Mécanismes conduisant à l'émission de photons à  $\sim 3,75$  eV par fluorescence.*

Ces essais permettent de montrer que les spectres de luminescence des matériaux polyfluorés sont principalement gouvernés par les polyènes à grande structure générés par l'irradiation et par les processus d'interaction avec l'oxygène dissous dans le matériau (1. qui favorise en partie la création de groupement carbonyle luminescent, 2. qui interagit avec les états triplets, en particulier à température ambiante, pour inhiber la phosphorescence du matériau).

Le dernier point d'analyse concerne les évolutions de spectre avec la dose reçue : nous avons pu constater, pour les trois matériaux, une diminution graduelle de l'intensité des pics CL avec la dose croissante. Cette observation peut paraître en contradiction avec l'origine physique proposée pour ces trois pics, qui seraient issus principalement des effets d'irradiation et donc de la dose. Cependant, l'irradiation conduit également à des effets importants de réticulation entre chaînes [248], [252]. Ce mécanisme tend à réduire la mobilité moléculaire au sein du matériau et donc également les processus d'interaction (par exemple entre chromophores) ainsi que la formation de groupements insaturés. Nous avons montré précédemment que la luminescence des matériaux polyfluorés était principalement due à de la phosphorescence induite par l'interaction entre différents chromophores. Le processus de réticulation tend donc à réduire le transfert énergétique entre chromophores et donc l'intensité lumineuse émise sous irradiation. Un second processus peut également participer à cette décroissance : les centres colorés créés par l'irradiation peuvent jouer le rôle de filtres optiques qui absorbent alors l'intensité lumineuse émise, comme le stipule Khatipov [246].

Les mécanismes responsables des différences de décroissance temporelle des spectres en fonction de la température demeurent cependant encore incertains.

Ainsi, les différents résultats obtenus en CL nous permettent de suggérer le schéma général ci-dessous.

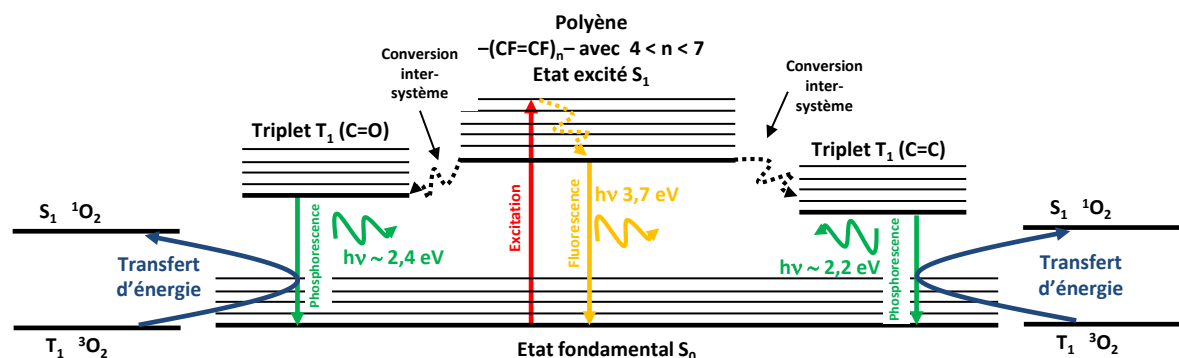


Figure IV.13. Processus de luminescence dans les polymères fluorés.

Dans cette figure, on suppose donc la présence d'un état excité appartenant aux chromophores de type polyène  $-(CF=CF)_n-$  avec  $n$  compris entre 4 et 7) et de deux états triplets correspondant aux chromophores carbonyles ( $C=O$ ) et doubles liaisons isolées ( $C=C$ ). Ainsi, lorsque l'échantillon est irradié par des électrons de haute énergie, l'absorption de l'énergie conduit à l'excitation des électrons de l'état fondamental ( $S_0$ ) vers un état excité ( $S_1$ ) ou des états excités supérieurs. Des processus de relaxation peuvent avoir lieu au sein de ces états (rotationnel et vibrationnel) conduisant à l'émission de phonons. Le retour de l'électron présent à l'état  $S_1$  vers l'état fondamental  $S_0$  pourrait générer l'émission de photons ( $\sim 3,75 \text{ eV}$ ) par fluorescence caractéristique des groupements polyènes formés lors de l'irradiation. Cependant, les électrons excités peuvent par conversion inter-système passer sur les états triplets : soit générés par les groupements carbonyles ( $C=O$ ) ou soit par la création de groupements insaturés isolés ( $C=C$ ) lors de l'irradiation sous fort flux radiatif. La relaxation de ces états triplets vers l'état fondamental génère les processus de phosphorescence conduisant à l'émission de photons d'énergies :  $\sim 2,4 \text{ eV}$  ou  $2,2 \text{ eV}$  respectivement.

Tableau IV-4. Récapitulatif des différentes contributions spectrales des fluoropolymères.

Energies des pics (eV)	Natures	Groupements	Réactions
$\sim 2,2$	Phosphorescence	$C=C$	$T_1 \rightarrow S_0$
$\sim 2,4$	Phosphorescence	$C=O$	$T_1 \rightarrow S_0$
$\sim 3,75$	Fluorescence	$-(CF=CF)_n-$ $4 < n < 7$	$S_1 \rightarrow S_0$

#### ***IV.2.1.5 Conclusion***

Les analyses par cathodoluminescence réalisées sur les différents polymères fluorés ont mis en évidence le rôle prépondérant joué par les processus chimiques sur la luminescence de ces matériaux (voir tableau ci-dessus). L'irradiation conduit en effet, à la formation de nombreux groupements insaturés, comme par exemple, la formation de structures polyènes de type  $-(CF=CF)_n-$  (avec  $n$  compris entre 4 et 7 [246], [247], [253]) qui vont favoriser la fluorescence. Les processus de phosphorescence s'expliquent par des modifications de structure induites par l'irradiation (création de liaisons insaturées isolées de type  $\pi$  :  $-(C=C)-$ ). Cependant, de nombreux mécanismes peuvent conduire à une inhibition de cette luminescence : la réactivité des chromophores avec l'oxygène dissous dans la matrice du polymère, les effets de réticulation qui limitent la mobilité moléculaire, les transferts radiatifs inter-chromophores, la formation (dans le cas de l'ETFE) de polyènes de type  $-(CF=CF)_n-$  avec  $n < 3$  [246], [254] qui produit des transitions non radiatives. Pour compléter notre étude CL, une autre famille de polymères va être étudiée : les poly-aromatiques. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

## IV.2.2 Poly-aromatiques (PEEK, PEKK, PEK)

Ce type de polymères peut être divisé en deux familles bien distinctes : les polyaryléthercétone comprenant le polyétheréthercétone (PEEK), le polyéthercétonecétone (PEKK), le polyéthercétone (PEK) ainsi que la famille des polyimides de type polyétherimide (PEI). Nous nous intéresserons dans un premier temps à la première famille de polymère sus-cité de manière à mettre en évidence l'influence des groupements aromatiques, éthers et cétones sur les spectres CL.

### *IV.2.2.1 Analyse de la cathodoluminescence des polyaryléthercétone (PEEK, PEKK et PEK)*

La Figure IV.14 compare les spectres CL des trois polymères (PEEK, PEK, PEKK) appartenant à la famille des polyaryléthercétone lorsqu'ils sont soumis à un flux électronique (10 keV – 1  $\mu$ A). L'intérêt de cette étude repose sur la comparaison des polymères de structure chimique proche, comme précédemment pour les fluoropolymères, de manière à comprendre l'origine des contributions spectrales. Ces matériaux diffèrent principalement par le nombre de groupements éthers et cétones présents au sein de leurs unités monomères dont les ratios (éther/cétone) sont : 2/1 pour le PEEK ; 1/1 pour le PEK et 1/2 pour le PEKK. A noter que la fonction éther engendrera généralement une flexibilité de la chaîne principale alors que le groupement cétone conduira plutôt à sa rigidité.

Comme le montre la Figure IV.14, ces 3 polymères présentent quatre contributions bien discernables dont les énergies d'activation sont les suivantes :  $\sim 2,08$  eV ;  $\sim 2,25$  eV ;  $\sim 2,45$  eV et  $\sim 2,78$  eV. Cette observation permet de supposer que les origines physiques ou chimiques de ces processus de cathodoluminescence sont directement liées à la structure chimique des polymères. De plus, le PEEK est le polymère qui présente une intensité globale la plus élevée (en début d'irradiation) par rapport aux deux autres polymères. En normalisant les spectres par rapport au pic 1 à  $\sim 2,08$  eV (Figure IV.14 à droite), on s'aperçoit que les contributions 3 et 4 diffèrent d'un matériau à un autre. Un tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des courbes par déconvolution des spectres en sous-ensemble Gaussien (Figure IV.15) est présenté en Tableau IV-5.



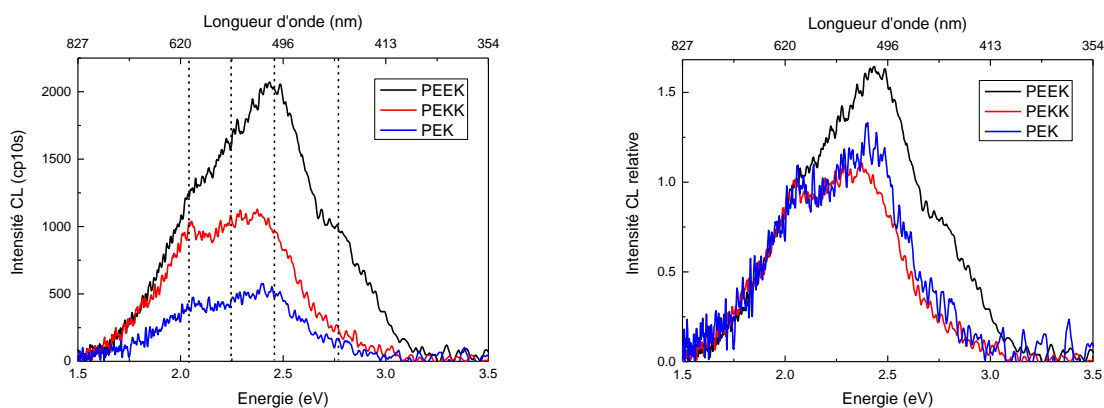


Figure IV.14. à gauche : Comparaison des spectres CL du PEEK (noir), du PEKK (rouge) et du PEK (bleu) ; à droite : Comparaison des spectres CL en relatif par rapport au pic 1 à ~2,08 eV.

Tableau IV-5. Tableau répertoriant les paramètres extraits issus de la déconvolution des spectres des 3 polymères (PEEK, PEKK, PEK)

		PEEK	PEKK	PEK
<b>Energie d'activation Ea (eV)</b>	Pic 1	2,08	2,04	2,08
	Pic 2	2,25	2,25	2,25
	Pic 3	2,45	2,4	2,4
	Pic 4	2,78	2,7	2,78
<b>Largeur à mi-hauteur (eV)</b>	Pic 1	0,44	0,43	0,43
	Pic 2	0,09	0,09	0,09
	Pic 3	0,29	0,29	0,29
	Pic 4	0,44	0,42	0,44
<b>Aire</b>	Pic 1	696	420	182
	Pic 2	31	4	6
	Pic 3	540	263	136
	Pic 4	508	80	40
<b>I<sub>CL</sub> (coups)</b>	Pic 1	1471	906	392
	Pic 2	317	39	65
	Pic 3	1723	841	435
	Pic 4	1068	177	84

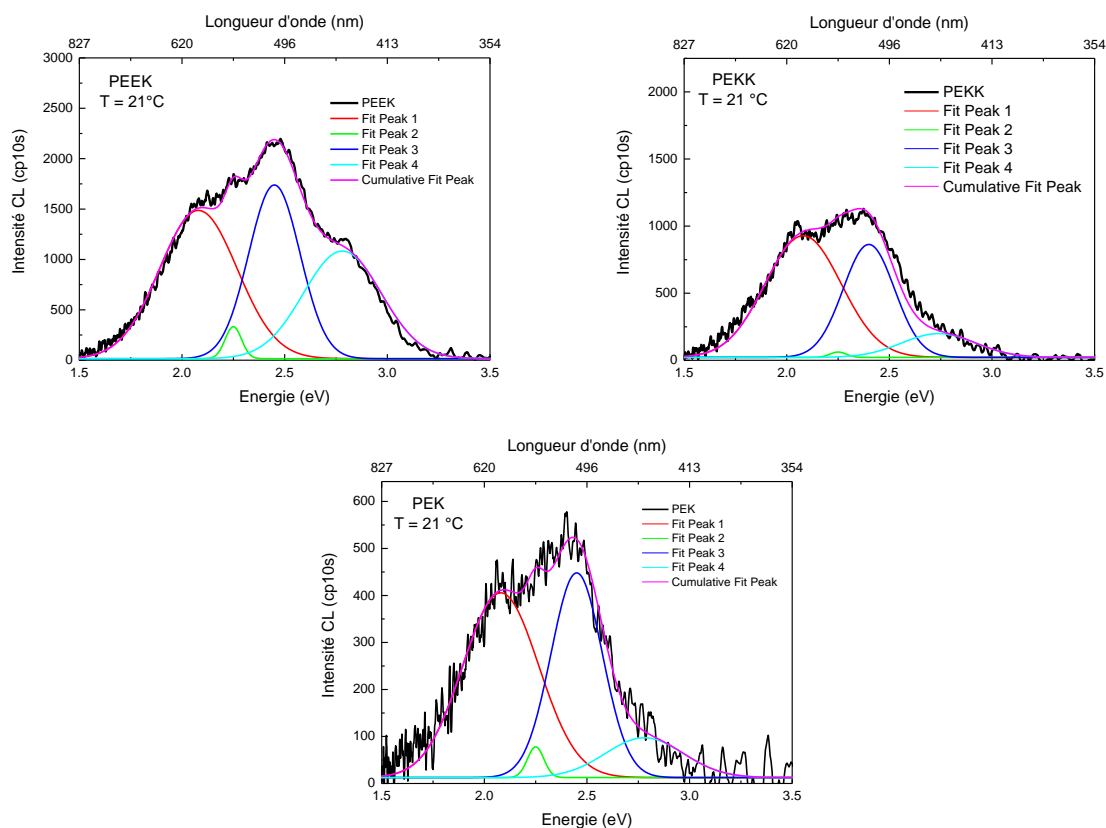


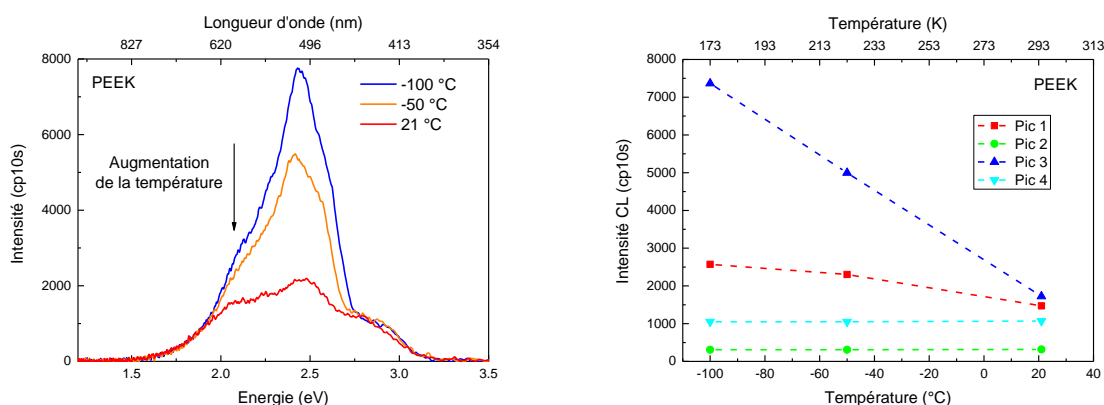
Figure IV.15. Déconvolutions des spectres CL du PEEK, PEKK et PEK en sous-ensemble Gaussien.

Ainsi, les énergies, largeurs des distributions, aires sous les courbes et intensités maximales des différents pics de cathodoluminescence ont pu être déterminées pour les 3 polymères appartenant à la famille des polyaryléthercétones. Les intensités «  $I_{CL}$  » des pics varient sensiblement suivant les polymères. Les positions énergétiques et les largeurs à mi-hauteur « FWHM » des différentes contributions sont assez similaires d'un matériau à un autre. Ces similitudes spectrales indiquent que les mécanismes physiques impliqués en CL sont assez proches entre les trois matériaux comme nous le présenterons dans la partie discussion (IV.2.2.4).

#### IV.2.2.2 Influence de la température

Ici, comme précédemment, l'intérêt est de comprendre l'origine des différentes contributions spectrales. En effet, certains mécanismes physiques prédominent à basse température, tel que la phosphorescence. En effet, les mécanismes de phosphorescence à température ambiante peuvent être inhibés par les molécules d'oxygène et leurs interactions avec les chromophores produits ou présents dans le matériau. Des essais à différentes températures (-100 °C, -50 °C et 21 °C) ont été réalisés sur les trois polymères. Cependant, les résultats obtenus sur le PEK et le PEKK se sont avérés moins concluants dans la mesure où les spectres présentaient un ratio signal/bruit très faible ce qui rend la déconvolution compliquée et donc l'extraction

des paramètres difficiles. De ce fait, nous présenterons dans cette partie exclusivement les résultats obtenus en température sur le PEEK comme le montre la Figure IV.16. Des différences notables sont observables et plus particulièrement sur l'intensité CL mesurée. En effet, le pic 3 (à  $\sim 2,45$  eV) augmente fortement avec l'abaissement de la température, en passant de  $I_{CL}(21\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1723$  coups à  $I_{CL}(-100\text{ }^{\circ}\text{C}) = 7365$  coups (soit environ 427 % d'augmentation avec l'abaissement de la température). A droite de cette figure est représentée l'évolution des quatre composantes élémentaires en fonction de la température. Les contributions 1 ( $\sim 2,08$  eV) et 3 ( $\sim 2,45$ ) semblent être dépendantes de la température contrairement aux contributions 2 ( $\sim 2,25$  eV) et 4 ( $\sim 2,78$ ). La Figure IV.17 présente les différentes déconvolutions des spectres du PEEK aux trois températures. Les données extraites ont été répertoriées dans le Tableau IV-6.



*Figure IV.16. (à gauche) évolution des spectres CL en fonction de la température (21 °C, -50 °C ; -100 °C) sur un film de PEEK irradié sous faisceau électronique (10 keV – 1  $\mu$ A) ; (à droite) Evolution de l'intensité CL des quatre contributions (Pic 1 : 2,08 eV ; Pic 2 : 2,25 eV ; Pic 3 : 2,45 eV ; Pic 4 : 2,78 eV) en fonction de la température.*

Tableau IV-6. Paramètres extraits issus de la déconvolution des spectres du PEEK à différentes températures (21 °C, -50 °C et -100 °C)

		T = 21 °C	T = -50 °C	T = -100 °C
<b>Energie d'activation Ea (eV)</b>	Pic 1	2,08	2,11	2,12
	Pic 2	2,25	2,24	2,25
	Pic 3	2,45	2,45	2,45
	Pic 4	2,78	2,78	2,78
<b>Largeur à mi-hauteur (eV)</b>	Pic 1	0,44	0,37	0,36
	Pic 2	0,09	0,09	0,09
	Pic 3	0,29	0,3	0,3
	Pic 4	0,44	0,44	0,44
<b>Aire</b>	Pic 1	696	923	1000
	Pic 2	31	31	31
	Pic 3	540	1628	2400
	Pic 4	508	500	500
<b>I<sub>CL</sub> (coup)</b>	Pic 1	1471	2302	2573
	Pic 2	317	309	309
	Pic 3	1723	4997	7365
	Pic 4	1068	1049	1049

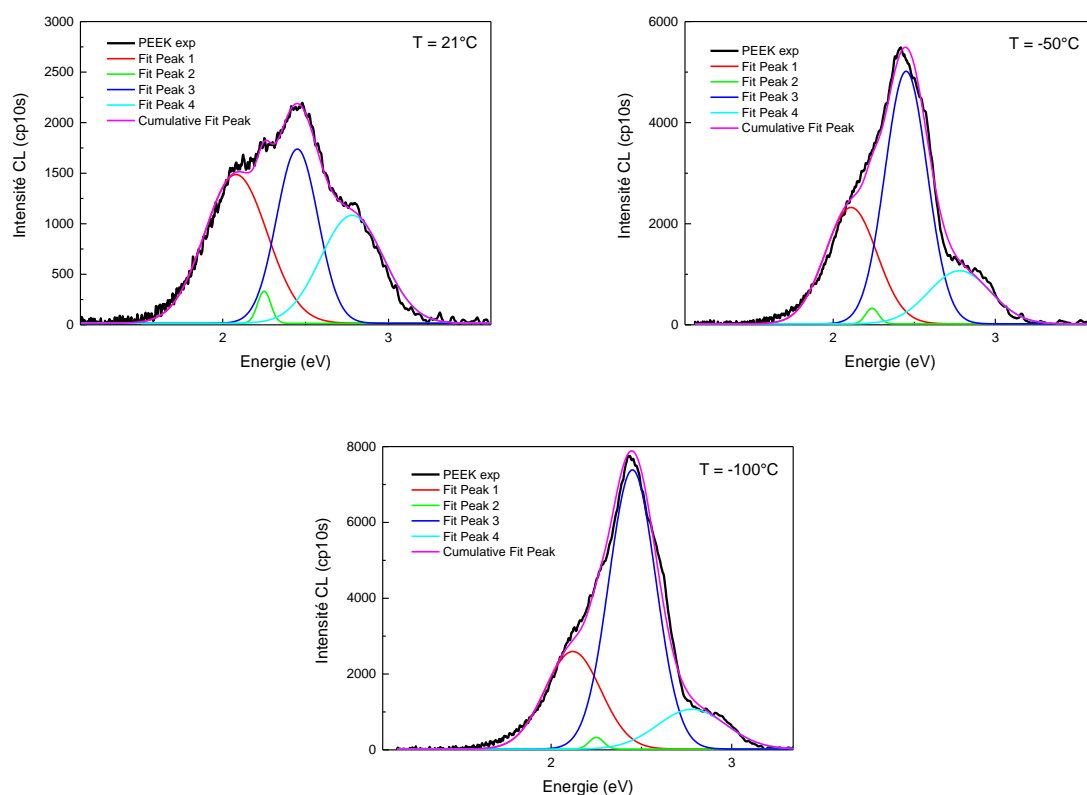


Figure IV.17. Déconvolution des spectres CL du PEEK à différentes températures.

Pour compléter notre analyse, nous avons également étudié l'influence du temps d'irradiation ou de la dose sur les trois polymères.

#### ***IV.2.2.3 Influence du temps d'irradiation / de la dose***

L'évolution des spectres CL en fonction du temps (ou de la dose) d'irradiation a également été analysée sur ces trois matériaux. Dans ces conditions d'irradiation (10 keV – 1  $\mu$ A) pour lesquelles le diamètre du faisceau d'irradiation était d'environ 2,5 mm, le débit de dose moyen a été estimé à l'aide du logiciel CASINO comme étant égal à  $5.10^5$  Gy/s. Ainsi, les spectres CL sont mesurés pour des doses équivalentes entre  $5.10^6$  Gy (équivalent à 10 s d'irradiation) et  $\sim 10^8$  Gy ( $t_{\text{irrad}} = 200$  s). Des comportements différents sont observés suivant les polymères. En effet, de manière générale (hormis le pic 1 en début d'irradiation), le spectre CL du PEEK décroît en fonction du temps, le spectre CL du PEKK reste assez stable sous irradiation (légère augmentation suivie d'une décroissance) et le spectre du PEK tend à augmenter jusqu'à une intensité seuil ( $\sim 2500$  coups) puis diminue (Figure IV.18). Ces évolutions particulières soulignent des mécanismes de dégradation sous fort flux électronique qui varient suivant les polymères. Comme les spectres CL sont en lien direct avec la structure chimique et la structure de bande du matériau et que les niveaux de dose mis en jeu sont élevés, il est prudent d'affirmer que cette forte diminution d'intensité CL du PEEK témoigne d'une dégradation sévère dans ces conditions d'irradiation. Le déclin observé sur le PEEK pourrait être en lien avec les deux groupements éthers au sein de l'unité monomère qui sont connus pour être vulnérable vis-à-vis des radiations (scission de liaison par radiolyse) [255]. La Figure IV.19 illustre les évolutions des différentes composantes en fonction du temps d'irradiation sur les 3 polymères. Les variations temporelles des différentes contributions sont très différentes d'un polymère à un autre. Pour les trois matériaux, nous constatons que les intensités des pics 1 et 2 augmentent avec la dose en début d'irradiation puis subissent une diminution à partir d'une certaine dose qui dépend du matériau. Les intensités maximales sont en effet observées pour ces deux pics à  $10^7$  Gy pour le PEEK,  $2.10^7$  Gy pour le PEKK et  $5.10^7$  Gy pour le PEK.

Le pic 3 présente un comportement spécifique dans la mesure où il diminue avec la dose pour le PEEK et PEKK alors qu'il montre une augmentation pour le PEK (jusqu'à  $2.10^7$  Gy). Le même comportement est observé pour le pic 4, avec une décroissance de l'intensité avec la dose reçue. Ces comportements particuliers démontrent clairement la complexité des phénomènes de cathodoluminescence mis en jeu lors de l'irradiation.

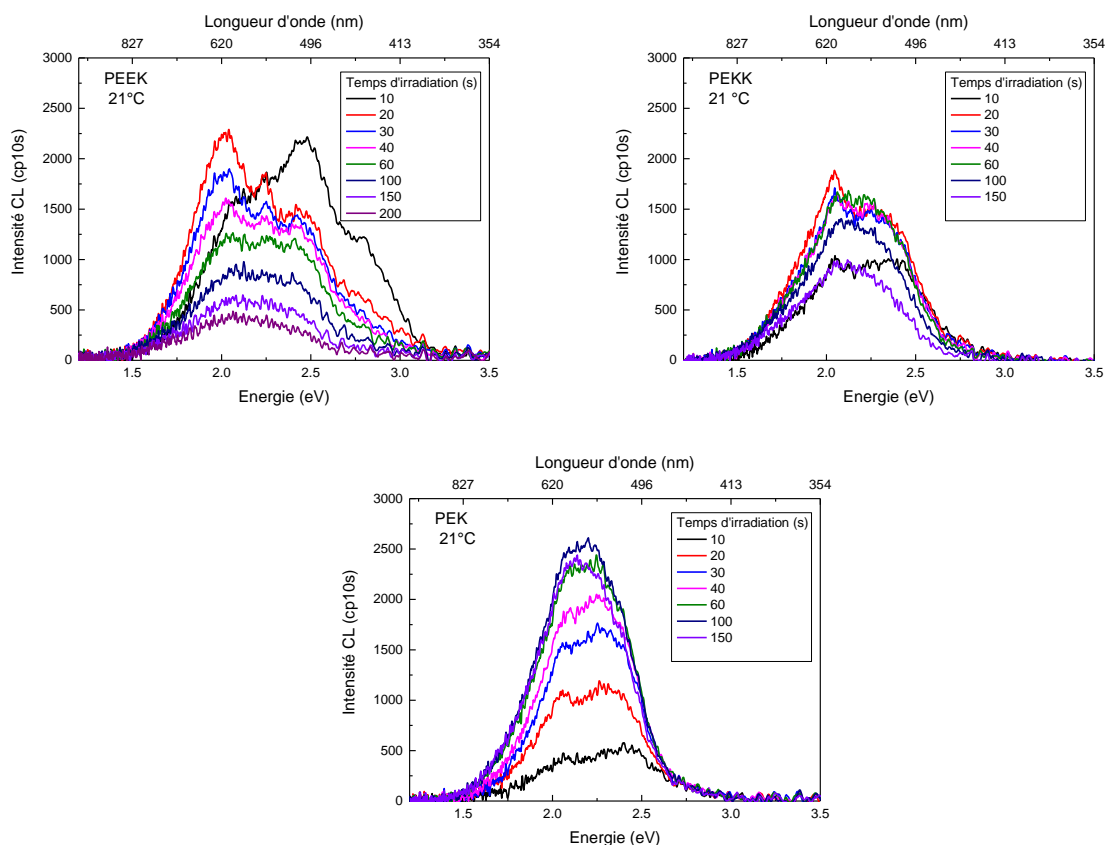
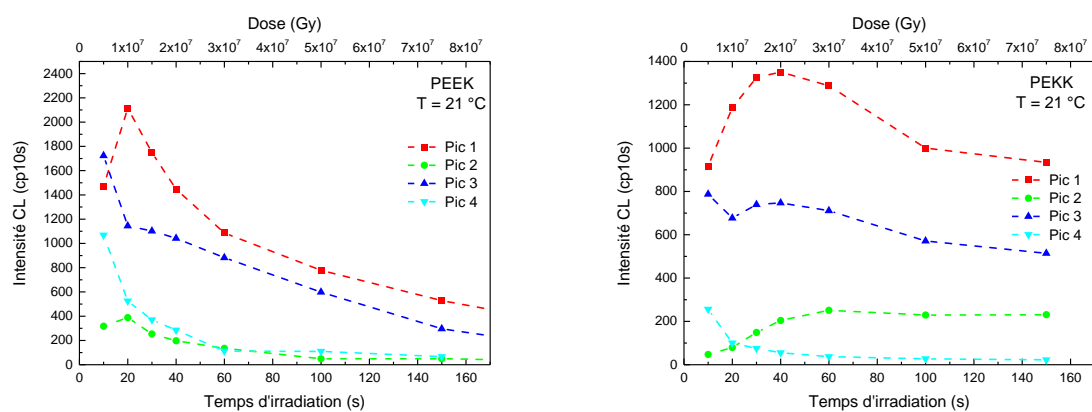


Figure IV.18. Evolutions des spectres CL du PEEK, PEKK et PEK en fonction du temps d'irradiation. Pour convertir en dose moyenne, il faut multiplier le temps d'irradiation par le débit de dose  $5.10^5$  Gy/s.



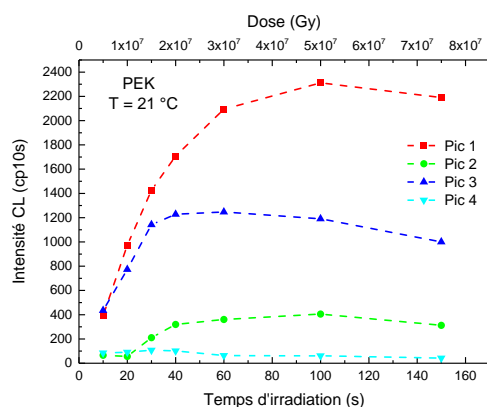
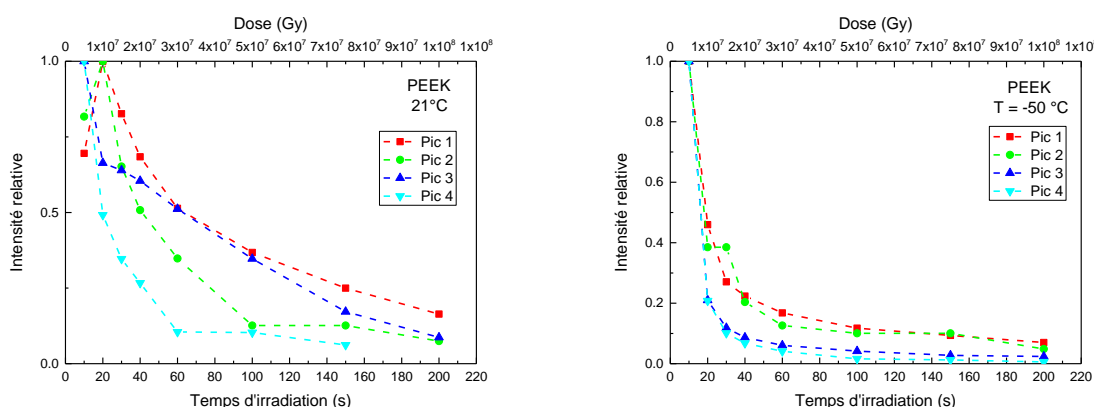
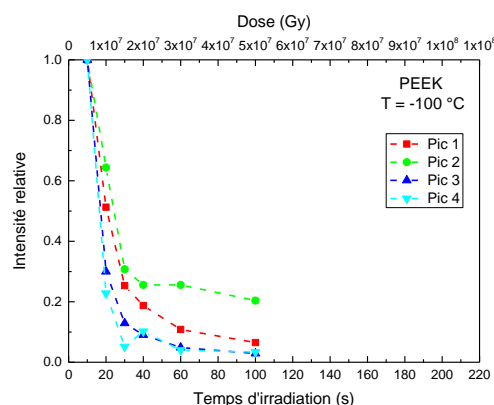


Figure IV.19. Evolutions des différentes composantes spectrales du PEEK, PEKK et PEK en fonction du temps d'irradiation.

Les évolutions temporelles des différentes contributions CL du PEEK en fonction du temps d'irradiation et à différentes températures (-100 °C, -50 °C et 21 °C) sont présentées en Figure IV.20. De manière générale, tous les pics ont tendance à diminuer avec le temps d'irradiation (hormis le pic P<sub>1</sub> sur le PEEK en début d'irradiation à 21 °C). Les cinétiques temporelles de décroissance des contributions CL évoluent considérablement de la température ambiante (21 °C) à -50°C, alors que les cinétiques des pics CL entre -50 °C et -100 °C en fonction du temps d'irradiation sont assez proches.

Les différentes tendances observées et présentées ci-dessus sont analysées dans la section suivante afin d'en déduire des mécanismes physiques responsables de la luminescence de ces trois matériaux.





*Figure IV.20. Evolutions des différentes contributions du PEEK en fonction du temps d'irradiation à différentes températures.*

#### **IV.2.2.4 Discussion**

Dans cette partie, nous avons étudié les processus de luminescence au travers une étude paramétrique (structure chimique, température et dose) de trois polymères appartenant à la famille des polyaryléthercétones : PEEK, PEKK et PEK. Il a été suggéré la présence de 4 contributions spectrales dans ces polymères respectivement placées en énergie à  $\sim 2,08$  eV ;  $\sim 2,25$  eV ;  $\sim 2,45$  eV et  $\sim 2,78$  eV. La similarité des pics pour les trois matériaux démontre que les mécanismes physiques mis en jeu sont identiques.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux deux pics à  $\sim 2,5$  eV et  $\sim 2,8$  eV, a priori les plus faciles à interpréter car également observés par d'autres auteurs [22] lors d'essais de photoluminescence PL sur le PEEK (essais où l'énergie fournie n'est pas suffisante pour rompre les liaisons). Ces deux pics, comme observés sur les trois matériaux en CL et PL, sont donc directement liés à la structure chimique (et non à des espèces créées par l'irradiation). La nature physique de ces deux pics n'a jusque-là pas été identifiée par les auteurs cités ci-dessus. Cependant, l'observation des évolutions de ces deux pics en température et en dose nous apporte des informations intéressantes. Pour les mesures en CL (réalisées dans le cadre de ce travail) ou en PL (par Qiao et al), l'intensité du pic à  $\sim 2,5$  eV augmente quand la température diminue. Il s'agirait donc d'un processus de phosphorescence lié a priori aux groupements aromatiques des différents matériaux : en effet ce pic est le plus intense pour les trois matériaux et les groupements aromatiques sont connus pour être responsables d'une forte luminescence. Cette hypothèse se confirme au regard du spectre CL obtenu sur le PEI (voir Figure IV.21) qui présente une forte intensité, en particulier sur le pic à  $\sim 2,5$  eV. Le PEI présente également 4 contributions spectrales à des énergies similaires (comme nous pouvons le voir dans le Tableau IV-7) à la famille des polyaryléthercétones ce qui suggère que les processus responsable de la luminescence sont identiques.



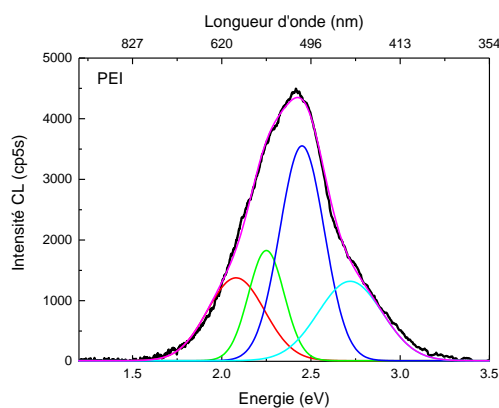


Figure IV.21. Spectre CL du PEI et sa déconvolution associée (condition irradiation : 10 keV – 3,5  $\mu$ A – temps d'intégration : 5s)

Tableau IV-7. Paramètres extraits issus de de la déconvolution du PEI en sous-ensembles Gaussiens à 21 °C.

		Energie (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Aire	I <sub>cl</sub> (coup)
PEI Polyétherimide	Pic 1	2,08	0,37	547	1366
	Pic 2	2,25	0,23	455	1817
	Pic 3	2,45	0,29	1109	3541
	Pic 4	2,72	0,42	590	1309

Ce pic 3, par ailleurs, est relativement stable en fonction de la dose pour les 3 matériaux de la famille PAEK, ce qui peut s'expliquer par la bonne résistance aux radiations de ces groupements aromatiques (effet de résonance et délocalisation électronique). Les différences d'intensité sur ce pic d'un matériau à l'autre pourraient être liées à la rigidité de la chaîne dans chacun des matériaux. Ainsi, le PEEK présente une concentration de groupements éthers plus importante (par rapport aux PEK et PEKK). Or ces groupements favorisent les mouvements moléculaires et permettent donc d'augmenter la probabilité de transfert énergétique entre chromophores.

Pour appuyer notre discours, nous avons réalisé au sein du laboratoire une série de cycles thermiques (21°C  $\leftrightarrow$  120 °C) sous atmosphère oxydante sur un échantillon de PEEK. Ce recuit a conduit à la désorption des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) au sein du matériau et à la thermo-oxydation (réaction chimique de l'oxygène avec le polymère). La Figure IV.22 compare les spectres CL du PEEK à l'état neuf et traité thermiquement sous

air. Les 3 contributions à  $\sim 2$  eV,  $\sim 2,25$  eV et  $\sim 2,8$  eV restent inchangées après le traitement thermique sous air contrairement au troisième pic à  $\sim 2,5$  eV qui a diminué avec le recuit thermique. Cette observation coïncide avec notre interprétation précédente qui attribue ce pic à un processus de phosphorescence. En effet, le traitement thermique sous air a dû conduire à une augmentation de la densité de molécules d'oxygène au sein de la matrice affectant ainsi le rendement lumineux de cette contribution (par transfert d'énergie avec l'oxygène moléculaire présent à l'état dissous). Nous avons en effet démontré, dans la section relative aux matériaux fluorés, que l'oxygène dissous pouvait inhiber les processus de phosphorescence d'un chromophore par excitation des molécules d'oxygène ( $T_1 \rightarrow S_1$ ).

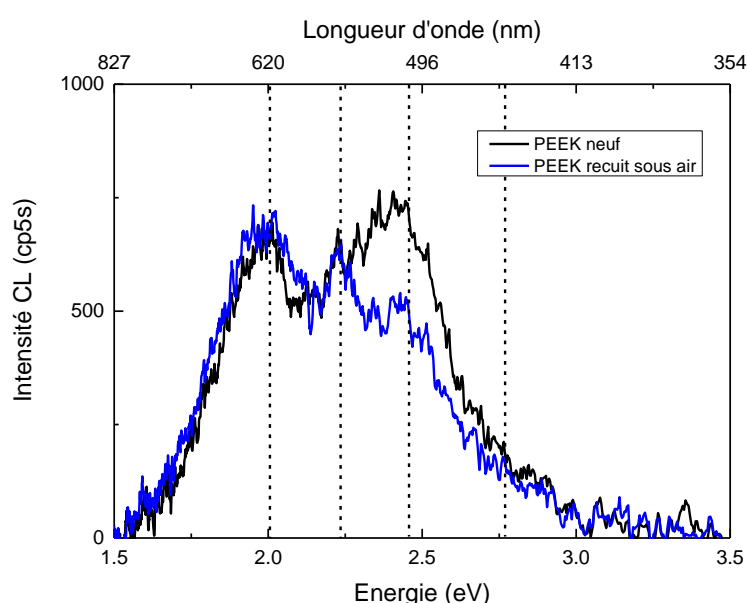


Figure IV.22 : CL du PEEK neuf et recuit sous atmosphère oxydante

Le pic situé à  $\sim 2,8$  eV s'observe également en PL mais les essais en température ne montrent pas de réelles évolutions de ce pic avec la température. Ce pic serait donc lié à un processus de fluorescence en relation avec les groupements éthers en raison de la forte décroissance temporelle sur le PEEK (qui présente une concentration de groupement éther plus importante) par rapport aux PEKK et PEK. Cette décroissance serait en effet due à la rupture de ce groupement sous irradiation que nous allons démontrer par des mesures XPS présentées plus bas.

L'analyse des pics 1 et 2 situés à  $\sim 2$  eV et  $\sim 2,25$  eV est plus délicate car ces deux pics ne sont pas observés lors des mesures par PL. Il s'agit de pics d'émission directement générés par l'irradiation

électronique donc liés à une modification de structure du matériau induite par l'irradiation. Deux processus sont envisageables : 1. la création de radicaux sous irradiation induit des phénomènes de recombinaison inter-radicalaires ou avec des charges libres, responsables de la luminescence (chimiluminescence ou luminescence par transfert de charge), 2, la création de nouveaux groupements (suite aux recombinaisons radicalaires) chimiques responsables de nouveaux pics de luminescence. L'identification de l'origine physique de ces deux pics reste délicate. Il est cependant intéressant de constater que le pic 2 situé à  $\sim 2,25$  eV est également présent sur le PEI: il semble donc être lié aux fonctions de type cétone, éther ou aromatique. Nous constatons également, sur PEEK, PEKK et PEK, une augmentation progressive de l'intensité de ce pic avec la dose suivie d'une diminution qui apparaît à partir d'un seuil en dose dépendant du matériau. Il semblerait donc que ce pic 2 soit lié à l'augmentation, au sein du matériau, de la concentration du groupement cétone par scission des liaisons éther, comme nous le montrerons par mesure XPS dans la section suivante. La diminution à partir d'un certain seuil de dose pourrait être liée aux effets de réticulation inter-chaines qui peuvent modifier la structure énergétique du groupement et réduire la luminescence. Il est intéressant de constater que l'intensité de ce pic ne varie pas avec la température : le pic à  $\sim 2,25$  eV pourrait donc être dû à un processus de fluorescence de ce groupement cétone.

Le pic 1 situé à  $\sim 2$  eV est également induit par l'irradiation électronique. Nous constatons qu'il est plus intense dans le cas du PEEK et du PEI. Ce pic, pour la plupart des matériaux, augmente en intensité jusqu'à une dose seuil (comme dans le cas du pic 2). Nous observons que son intensité augmente quand la température diminue ce qui suggère un processus de phosphorescence mettant en jeu deux types de chromophores au sein du matériau. On peut donc supposer que ce pic à  $\sim 2$  eV soit lié à la formation d'un nouveau groupement chimique (ester comme nous le verrons par la suite). Il s'agit bien-sûr, de premières hypothèses, qui devront être confirmées par des études complémentaires.

#### ***IV.2.2.5 Conclusion sur les mesures et interprétations des spectres de cathodoluminescence***

L'analyse des polymères par cathodoluminescence apporte des informations intéressantes sur les processus radiatifs et le vieillissement chimique de ces matériaux sous irradiation. Au cours de cette étude, nous avons, dans un premier temps, validé notre dispositif au moyen du LDPE pour lequel nous disposons d'une quantité importante d'informations dans la littérature. Deux familles de matériaux ont ensuite été caractérisées : les fluoropolymères et les poly-aromatiques (PAEK et PEI).

En couplant les résultats issus de la littérature et en réalisant une étude paramétrique (structure chimique, température et dose), nous avons pu améliorer notre connaissance sur certains mécanismes de transfert énergétique sous irradiation. Ces résultats obtenus en cathodoluminescence sur ces polymères sont nouveaux et permettent de souligner simultanément de nombreux processus radiatifs. Pour compléter cette

étude de caractérisation et éclaircir notre compréhension des mécanismes qui régissent les comportements particuliers en fonction de la dose, nous avons réalisé en parallèle une étude par spectroscopie de photoélectrons par rayons X. L'intérêt principal de cette étude est de pouvoir suivre l'évolution des liaisons chimiques de ces deux matériaux PEEK et PEKK en fonction de la dose reçue. Cela permettra ainsi, d'évaluer les modifications de la structure chimique des deux polymères pour ensuite corréler ces résultats aux évolutions CL (comme nous l'avons présenté dans la section précédente).

### **IV.3 Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons par rayons X**

La technique de spectroscopie de photoélectrons par rayons X permet de caractériser l'état d'extrême surface ( $\sim 10$  nm) des matériaux. Plus précisément, elle permet d'identifier la structure électronique, l'environnement chimique des atomes présents au sein d'un matériau ainsi que de quantifier les éléments chimiques. Son principe consiste à mesurer l'énergie des électrons émis par effet photoélectrique (voir chapitre II) en ionisant les atomes du solide avec un rayonnement X. Couplée à un canon à électrons de haute énergie, cette technique peut s'avérer pertinente pour suivre l'évolution des liaisons chimiques d'un matériau donné en fonction de la dose reçue induite par l'irradiation électronique. La démarche scientifique de cette étude vise à identifier ces modifications structurales/chimiques dans des conditions d'irradiation proches de celles utilisées en cathodoluminescence. La corrélation de la technique de spectroscopie de photoélectrons par rayons X avec la cathodoluminescence permettra de proposer des mécanismes réactionnels de vieillissement de polymères à usage spatial et de comprendre les évolutions particulières observées sur les spectres CL en fonction de la dose et d'identifier l'origine physique des différents pics observés sur les spectres CL.

Cette étude de caractérisation sera centrée autour de deux polymères appartenant à la famille des polyaryléthercétones, tel que le polyétherétéhercétone « PEEK » et le polyéthercétonecétone « PEKK » dont certaines composantes spectrales obtenues en CL demeurent mal comprises. Pour cela, nous avons utilisé le moyen expérimental DEESSE présent à l'ONERA, qui permet de faire des mesures XPS sur des échantillons neufs et irradiés au sein de la même enceinte. Des conditions expérimentales spécifiques ont été établies pour cette étude et décrites ci-dessous.

#### **IV.3.1 Conditions expérimentales**

Pour cette étude expérimentale nous avons utilisé une source de rayons X en magnésium ( $K_{\alpha}$ ) (15 kV et 20 mA d'émission de courant) présente au sein de l'enceinte DEESSE (décrite au chapitre II). Un canon Kimball Physics ( $10 \text{ eV} - 1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) a permis de compenser la charge positive générée par l'émission des photoélectrons en surface. Un second canon à électrons (STAIB) a été employé quant à lui pour irradier les

échantillons dans des conditions expérimentales similaires aux essais de cathodoluminescence (10 keV – 1  $\mu$ A). La pression de la chambre lors des analyses était d'environ  $10^{-9}$  mbar. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante. Contrairement à la cathodoluminescence, les échantillons n'ont pas été métallisés compte tenu de la faible profondeur d'analyse en XPS ( $\sim 10$  nm). Pour chaque acquisition de spectre XPS, l'irradiation électronique (10 keV – 1  $\mu$ A) a été coupée compte tenu du temps de mesure relativement long (quelques minutes). Les spectres obtenus ont ensuite été traités via le logiciel Casa XPS [196]. La calibration du spectre a été réalisée à partir du pic  $C_{1s}$  du carbone présent à  $\sim 285$  eV pour compenser l'effet de la charge dû au canon électronique 10 keV.

### IV.3.2 Résultats et discussion

La Figure IV.23 présente les spectres globaux obtenus en XPS sur le PEEK (en rouge) et le PEKK (en noir) à l'état neuf sur un intervalle d'énergie de liaison compris entre  $\sim 1100$  eV et  $\sim 100$  eV. Deux pics intenses sont facilement discernables et correspondent aux niveaux de cœur  $C_{1s}$  du carbone à  $\sim 285$  eV et  $O_{1s}$  de l'oxygène à  $\sim 532$  eV. Ces niveaux de cœur correspondent aux éléments chimiques présents dans la structure des polymères étudiés. On notera simplement que le PEKK présente quelques traces de contamination (contrairement au PEEK) caractéristiques des éléments chimiques de type Na, Cl et Si pouvant provenir d'une contamination humaine ou des processus de fabrication / mise en forme.

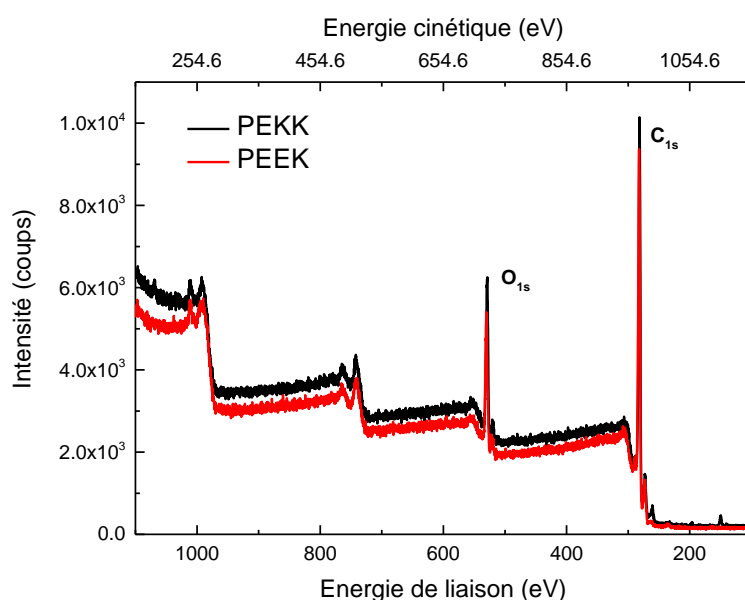
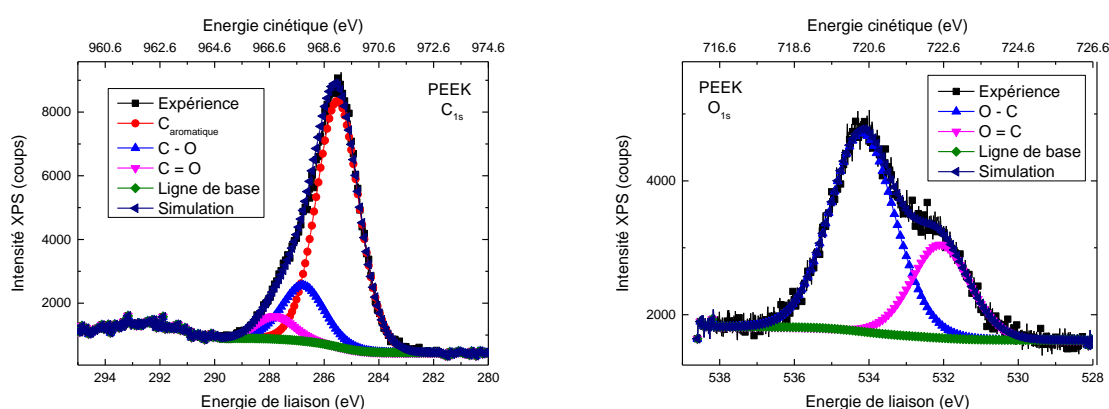


Figure IV.23. Comparaison des spectres globaux XPS du PEEK et du PEKK

La Figure IV.24 illustre, de manière plus précise, les spectres des niveaux de cœur  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  du PEEK et du PEKK avant irradiation électronique. Le spectre  $C_{1s}$  présente un pic de haute intensité (en rouge) qui caractérise les atomes de carbone non liés aux atomes d'oxygène et identifiés comme étant les carbones aromatiques «  $C_{aromatique}$  ». L'épaule apparaissant à des énergies de liaison plus importantes est dû aux atomes de carbone polarisés positivement par un atome d'oxygène voisin :  $\underline{C}-O$  ( $\sim 285,7$  eV) /  $\underline{C}=O$  ( $\sim 286,8$  eV). Nous avons donc trois types de carbone dans le matériau : le C présent dans le groupement aromatique, le C lié à l'oxygène (C-O) dans la fonction éther et le C lié doublement à l'oxygène (C=O) dans la fonction cétone. Les proportions relatives des trois types d'atomes de carbone sont 14 : 4 : 1 pour le PEEK et 16 : 2 : 2 pour le PEKK. Or nous constatons expérimentalement que la proportion de l'aire des pics est en cohérence avec les proportions relatives atomiques indiquées ci-dessus (voir également Tableau IV-8). Le pic de faible intensité à l'énergie de  $\sim 292$  eV correspond aux pics satellites (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) des groupements aromatiques. Concernant les spectres  $O_{1s}$ , ils sont composés de deux composantes correspondants respectivement (voir Tableau II-7) aux groupements cétones ( $\underline{O}=C$ ) à  $\sim 532$  eV et éthers ( $\underline{O}-C$ ) à  $\sim 534$  eV. Les proportions relatives des deux types d'atomes d'oxygène (O-C et O=C) sont 1 : 2 pour le PEEK et 2 : 1 pour le PEKK. Nous constatons encore que la proportion de l'aire des pics est en cohérence avec les proportions relatives atomiques indiquées ci-dessus (voir également Tableau IV-8).

Les valeurs des énergies de liaison, aires relatives et largeurs à mi-hauteur « FWHM » des différents éléments carbone et oxygène du PEEK et du PEKK sont référencées en Tableau IV-8. Notons que ces résultats sont en bon accord avec la littérature [191], [192], [256].



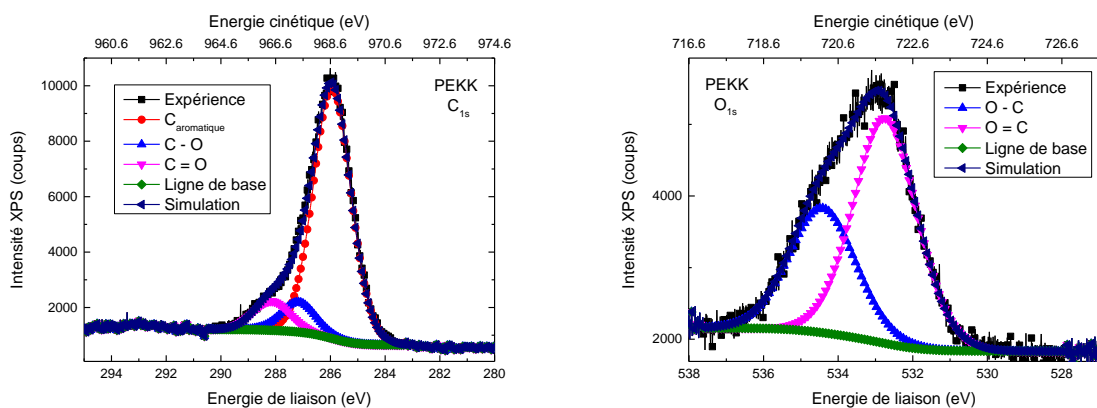


Figure IV.24. Spectres  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  du PEEK et du PEKK

Tableau IV-8. Paramètres des spectres XPS du PEEK et du PEKK vierges: Energies de liaison / Aires relatives par rapport à l'aire totale / proportion atomique théorique/ Largeur à mi-hauteur « FWHM »

				$C_{\text{aromatique}}$	$C-O$	$C=O$	$\pi-\pi^*$	$O-C$	$O=C$
PEEK	Energie de liaison	[eV]	Exp	284,4	285,7	286,8	292	534,1	532
	Aire relative	[%]	Exp	73,1	20,6	6,3	-	33,48	66,52
	Proportion atomique	[%]	Théorique	73,7	21	5,3	-	33,3	66,7
	Largeur à mi-hauteur	[eV]	Exp	1,8	2	1,4	-	1,8	1,8
PEKK	Energie de liaison	[eV]	Exp	284,9	286,1	287,15	292	534,4	532,7
	Aire relative	[%]	Exp	81	9	9,3	-	36,6	63,3
	Proportion atomique	[%]	Théorique	80	10	10	-	33,3	66,7
	Largeur à mi-hauteur	[eV]	Exp	1,6	1,5	1,6	-	2	2,1

L'originalité de cette étude repose sur la caractérisation des spectres XPS de ces deux polymères à différents niveaux de dose ( $0 \text{ Gy} \rightarrow 6.10^7 \text{ Gy}$ ) générés par irradiation électronique in-situ (10 keV). Il sera ainsi possible de mettre en évidence des modifications potentielles de la structure chimique des deux polymères et donc de souligner l'effet du vieillissement sous irradiation électronique. Ces évolutions seront par la suite comparées aux mesures CL de manière à améliorer nos connaissances sur l'origine des composantes spectrales.

Les évolutions des spectres XPS des niveaux de cœur du carbone  $C_{1s}$  et de l'oxygène  $O_{1s}$  obtenus sur le

PEEK et le PEKK à différents temps d'irradiation sont présentées en Figure IV.25. De manière générale, les spectres XPS des niveaux de cœur  $C_{1s}$  du carbone évoluent considérablement au cours de l'irradiation. En effet, nous pouvons voir une diminution notable du pic principal à  $\sim 284,4$  eV ainsi qu'un élargissement du spectre vers les énergies de liaison plus élevées. Ces variations de spectre témoignent d'une modification de la structure chimique de ces deux polymères sous irradiation.

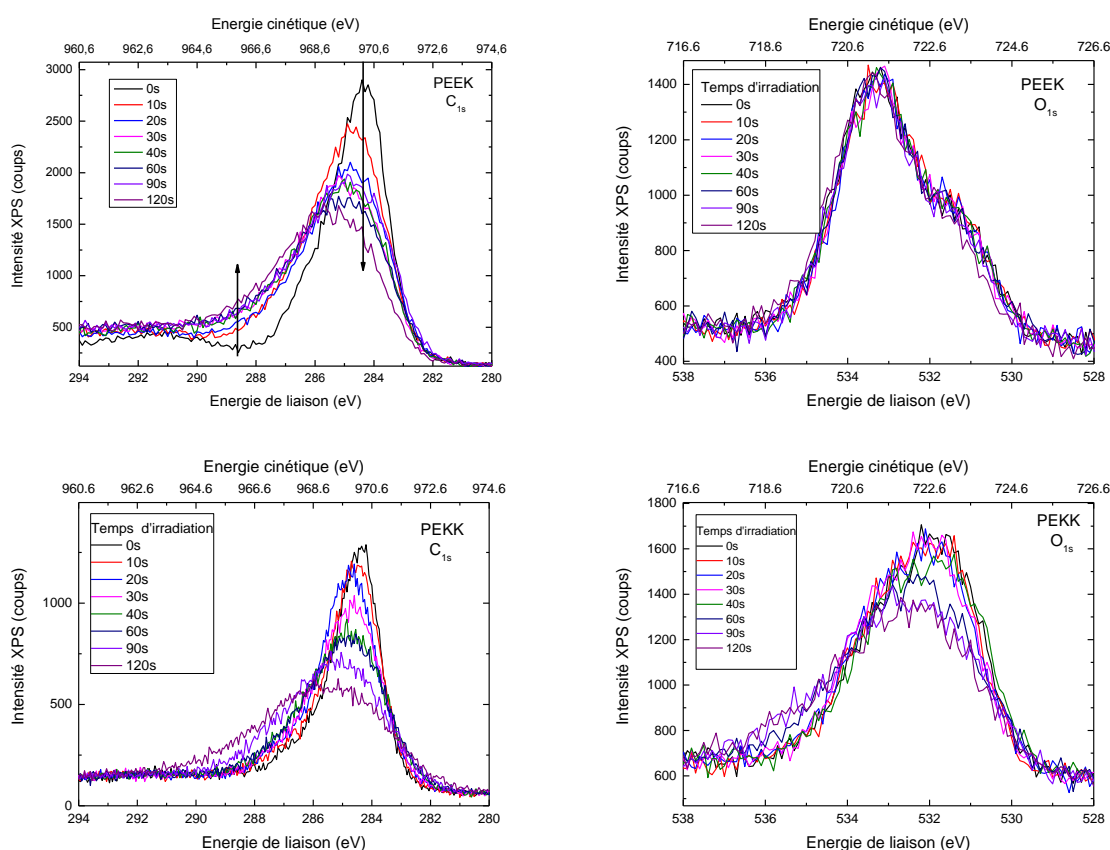


Figure IV.25. Evolution des spectres XPS des niveaux de cœur  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  du carbone et de l'oxygène en fonction du temps d'irradiation.

Par déconvolution en sous-ensemble Gaussien (70 %) et Lorentzien (30 %), qui est la méthode d'analyse la plus fréquemment utilisée dans le domaine, nous avons pu de nouveau identifier les différentes liaisons mises en jeu (avec en particulier, comme on le verra plus bas, l'apparition d'une nouvelle liaison avec le vieillissement) et suivre l'évolution temporelle, au cours de l'irradiation électronique, de l'intensité de ces différentes liaisons dans les deux polymères de l'étude, comme le montre la Figure IV.26.



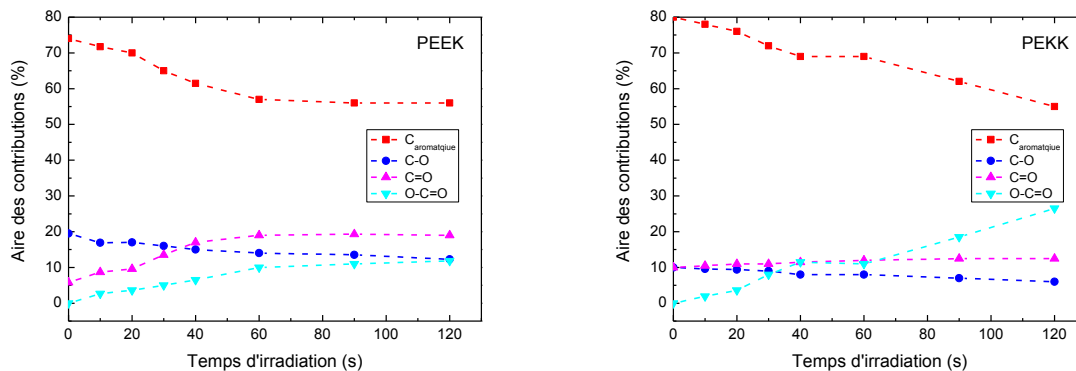


Figure IV.26. Evolution temporelle des différentes liaisons sur les deux matériaux de l'étude.

Il a été relevé que deux liaisons du PEEK et PEKK ont tendance à décroître avec la dose : le carbone aromatique «  $C_{\text{aromatique}}$  » ( $\sim 284,4$  eV) et le carbone lié au groupement éther «  $C-O$  » à  $\sim 285,7$  eV. La liaison cétone «  $C=O$  » à  $\sim 286,8$  eV a tendance à augmenter légèrement dans les deux matériaux (un peu plus prononcée pour le PEEK). De plus, il semblerait qu'un nouveau groupement chimique soit créé par l'irradiation compte tenu de l'augmentation de l'intensité XPS vers les énergies de liaison avoisinant  $\sim 289$  eV. Si on suit les travaux réalisés par Jama et al. [191], ce nouveau groupement chimique pourrait être attribué à des groupements de type ester «  $O-C=O$  » dont l'énergie de liaison du carbone  $C_{1s}$  est centrée à  $\sim 289,1$  eV. La Figure IV.27 montre ainsi la déconvolution du spectre  $C_{1s}$  du PEEK (à  $t=120s$ ) suggérant les 4 contributions explicitées précédemment.

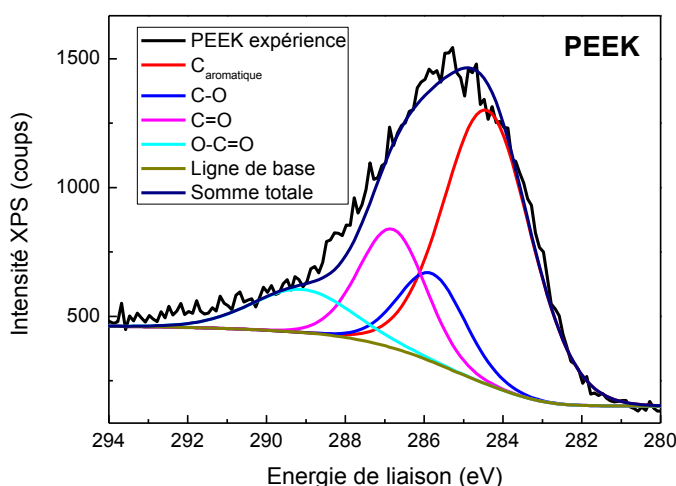


Figure IV.27. Déconvolution du spectre  $C_{1s}$  du PEEK par une combinaison de Gaussienne (70 %) / Lorentzienne (30 %) en 4 quatre composantes associées à différents environnements (spectre à  $t=120$  s).

Un des mécanismes réactionnels pouvant conduire à la création de ce groupement chimique est présenté en Figure IV.28. Ce mécanisme peut être décrit comme suit (on définira « Ar » comme étant l'abréviation d'un cycle aromatique) :

Lors de l'irradiation, des scissions de liaison simple (en rouge) de type O–Ar et (O=)C–Ar peuvent avoir lieu générant des radicaux de type Ar–O· et (O=)C·. La recombinaison radicalaire de ces deux radicaux génère ce qu'on appelle un groupement de type ester R–O–C(=O)–R'.

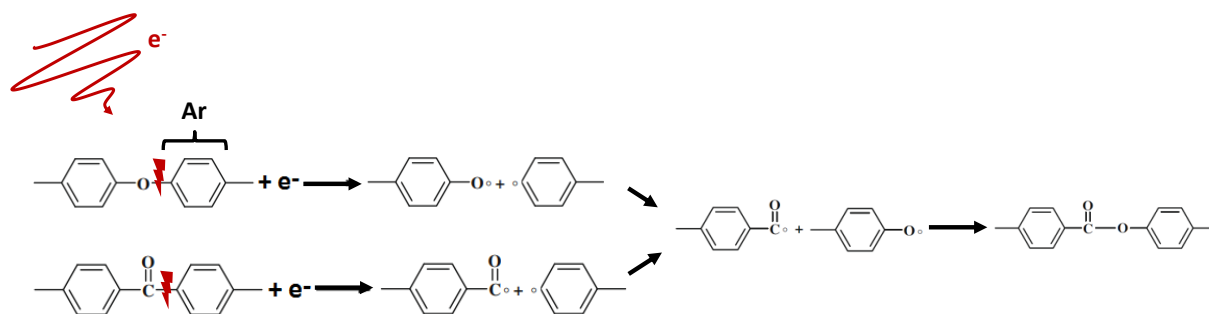


Figure IV.28. Création de radicaux sous irradiation conduisant à la formation de nouveaux groupements chimiques de type ester [191], [257].

Ce nouveau groupement ester formait par des mécanismes de recombinaison radicalaire pourrait générer l'émission de photons et être à l'origine du pic  $P_1$  en CL.

Il convient de noter, que les spectres  $O_{1s}$  du PEEK n'évoluent pas avec l'irradiation ce qui laisse supposer que les proportions des atomes d'oxygène liés à un carbone (O–C) ou doublement liés (O=C) sont identiques. Ceci est en accord avec les résultats précédents puisque la création du groupement ester ne modifie pas les proportions relatives en oxygène. De plus, la stabilité du pic  $O_{1s}$  du PEEK permet de supposer également qu'il n'y a pas de réaction chimique supplémentaire avec les molécules d'oxygène présent à l'état dissous dans le matériau (affirmation valable uniquement dans la zone analysée). Par ailleurs, un comportement différent est observé sur le spectre  $O_{1s}$  du PEKK. En effet, celui-ci s'élargit vers les hautes énergies de liaison avec l'irradiation électronique (au bout de 60 s) qui pourrait être dû à la création d'un autre groupement chimique lié à l'oxygène dont l'environnement chimique diffère (dont l'origine reste actuellement inconnue).

Pourtant bien connu pour être stable sous irradiation, les cycles aromatiques «  $C_{\text{aromatique}}$  » évoluent fortement avec l'exposition électronique de haute énergie, comme nous pouvons le voir en Figure IV.26. Il semblerait que l'irradiation sous fort flux radiatif (dans notre cas) entraîne l'ouverture des cycles aromatiques comme ce fût déjà observée sur du PEEK par l'intermédiaire d'un traitement plasma [258].

Après avoir décrit les évolutions temporelles des spectres XPS avec le temps d'irradiation pour les deux polymères PEEK et PEKK, essayons de corrélérer ces résultats avec ceux obtenus en CL. Pour une meilleure

compréhension et comparaison, les évolutions temporelles des pics CL et composantes XPS seront présentées une seconde fois en Figure IV.29.

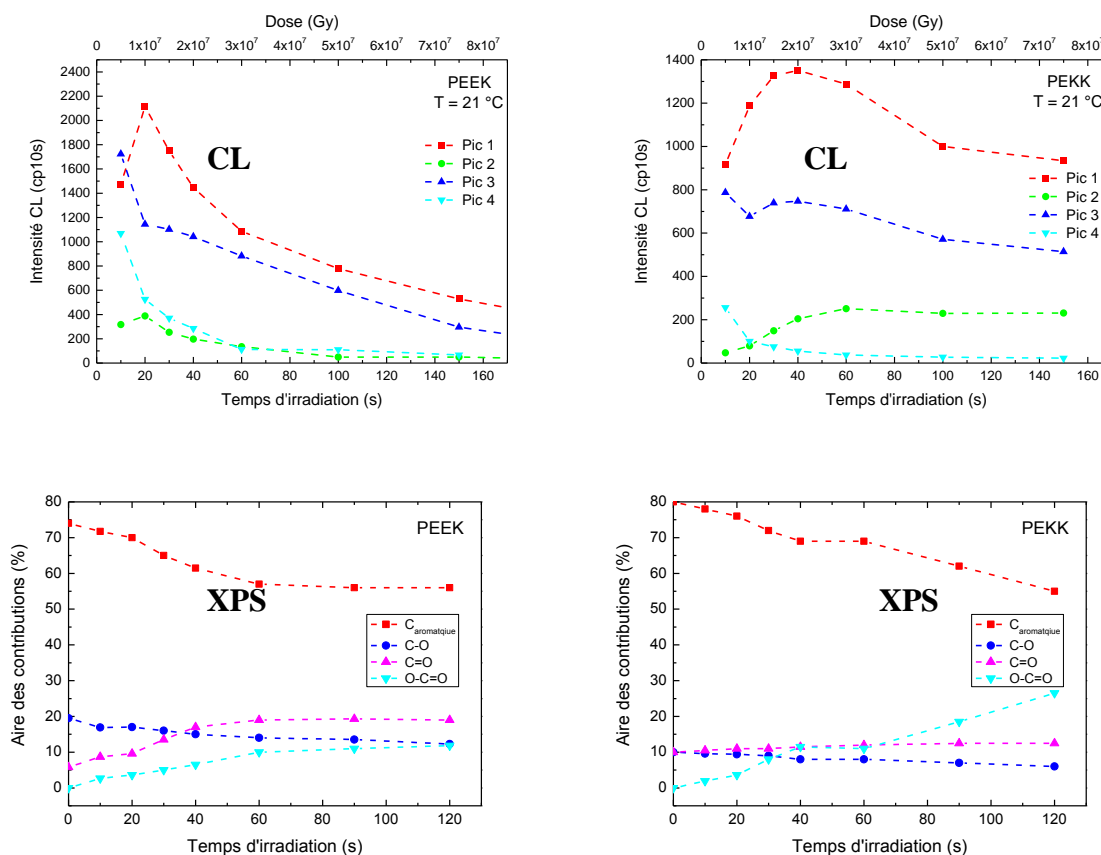


Figure IV.29. Comparaison des évolutions temporelles du PEEK (en haut à gauche) et du PEKK (en haut à droite) en CL ; Evolutions des spectres XPS du  $C_{1s}$  du PEEK (en bas à gauche) et du PEKK (en bas à droite).

En effet, la comparaison des spectres CL et XPS permet d'éclaircir certains points :

- Nous avons attribué dans la partie précédente, en CL, le pic 3 à des processus de phosphorescence induits par les groupements aromatiques (voir Tableau IV-9 récapitulatif). Or, il est intéressant de noter que ce groupement chimique tend à diminuer avec le temps d'irradiation que ce soit en CL ou XPS. Cette diminution d'intensité lumineuse serait probablement due à la dégradation des cycles aromatiques avec la dose (ouverture des cycles) suivant des mécanismes réactionnels spécifiques et complexes.
- Ce point est également valable pour le pic 4 attribué en CL à des mécanismes de fluorescence en lien avec les groupements éthers. En effet, les mesures XPS permettent de démontrer que ces groupements tendent à décroître avec la dose.

- Les pics 1 à ~ 2,08 eV et 2 à ~ 2,25 eV en CL ont été difficiles à interpréter précédemment dans la mesure où très peu de ressource bibliographique n'existe à l'heure actuelle sur l'origine de ces pics. C'est pourquoi une étude XPS innovante a été réalisée. En comparant les spectres XPS on s'aperçoit que deux contributions tendent à augmenter avec la dose : le groupement cétone et le nouveau groupement ester formé. Ces deux contributions pourraient avoir un lien étroit avec les deux composantes (pic 1 et 2) observées en CL. Malgré que les cinétiques ne concordent pas exactement (ce qui se justifie par des conditions d'irradiation qui diffèrent (irradiation continue [CL] ou séquencée [XPS] / présence [CL] ou non [XPS] de métallisation / zone analysée...), le pic 1 [CL] pourrait être en lien avec les processus de phosphorescence (compte tenu des tendances du pic 1 CL en fonction de la température, comme décrit plus haut) lié au nouveau groupement ester. On aurait pu aussi penser à des processus de chimiluminescence liés à la formation de ce groupement ester : cependant, cette hypothèse n'est pas envisageable car, dans ce cas, l'intensité CL du pic 1 devrait augmenter avec la température, ce qui n'est pas le cas. Le pic 2 [CL] à ~ 2,25 eV serait associé à la désexcitation radiative des groupements cétones (fluorescence). Cette interprétation est appuyée par le fort rendement luminescent de ce pic dans le PEI (qui dispose de ce groupement également et en plus grande quantité dans son unité monomère).

Pour synthétiser l'analyse, les différentes contributions avec leurs origines associées sont représentées dans le Tableau IV-9.

*Tableau IV-9. Identification des contributions CL du PEEK et PEKK*

	Energies des pics (eV)	Natures	Réactions / Groupements
Pic 1	~ 2,08	Phosphorescence	Désexcitation radiative $T_1 \rightarrow S_0$ Groupement ester
Pic 2	~ 2,25	Fluorescence	Désexcitation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ Groupement cétone
Pic 3	~ 2,5	Phosphorescence	Désexcitation radiative $T_1 \rightarrow S_0$ Groupement aromatique
Pic 4	~ 2,8	Fluorescence	Désexcitation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ Groupement éther

### IV.3.3 Conclusion

Cette étude XPS a permis de mettre en évidence des modifications de la structure chimique sur deux polymères hautes performances, tels que le PEEK et le PEKK sous irradiation. Il a été supposé que

l'irradiation électronique sous fort flux radiatif conduit à des ouvertures de cycles aromatiques, et des scissions de liaisons éthers. De plus, il a été suggéré que des liaisons cétones pouvaient être formées ainsi que de nouveaux groupements chimiques de type ester. Il s'agit bien évidemment de premières hypothèses sur l'origine complexe de la luminescence des polymères aromatiques qui devront être confirmées par des études complémentaires, autant du point de vue expérimental (IRTF : spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier / Analyse UV-Vis / XPS en température) que par modélisation à l'aide de la théorie fonctionnelle des densités par exemple [171].

Comme nous avons pu le mentionner dans cette partie, l'irradiation de haute énergie conduit à la création de radicaux principalement par scission de liaison (mécanismes de radiolyse). Ces radicaux créés par irradiation constituent des pièges pour les porteurs de charges compte tenu de leur électron non apparié [11]. De ce fait, un nouveau modèle a été développé au cours de ce travail de doctorat, pour prendre en compte l'influence des radicaux sur le transport de charge des matériaux en introduisant les mécanismes de piégeage par les radicaux créés progressivement par l'irradiation. Ce modèle et les résultats associés sont présentés dans la section suivante.

#### IV.4 Modèle physique développé : prise en compte de l'effet des radicaux

La prise en compte des radicaux a ainsi été implémentée dans le modèle RC (décrit dans le chapitre I) de transport de charge en introduisant la création de pièges radio-induits (radicaux). Ce modèle se base sur le modèle « RFV » (pour Rose-Fowler-Vaisberg) développé par Tyutnev et al [11]. Ce modèle suppose que seuls les électrons sont piégés sur des espèces radicalaires formées (compte tenu de la présence d'électrons non-appariés dans les radicaux). Ainsi, le système d'équations du modèle RC modifié peut être décrit comme (représentation schématique des mécanismes présents en Figure IV.30) :

$$\frac{dn}{dt} = g - \frac{n}{\tau_n} - \alpha_1 np_t + \frac{n_t}{\tau_{nt}} - k_t n[R] \quad IV-1$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{n}{\tau_n} - \alpha_2 pn_t - \frac{n_t}{\tau_{nt}} \quad IV-2$$

$$\frac{dp}{dt} = g - \frac{p}{\tau_p} - \alpha_2 pn_t + \frac{p_t}{\tau_{pt}} \quad IV-3$$

$$\frac{dp_t}{dt} = \frac{p}{\tau_p} - \alpha_1 np_t - \frac{p_t}{\tau_{pt}} \quad IV-4$$

$$\frac{d[R]}{dt} = g_R - \alpha_R [R]^2 - k_t n[R] \quad IV-5$$

Où,  $g$  est le terme de génération de paires électron-trou,  $n$  et  $p$  sont les densités des électrons et trous libres,  $n_i$  et  $p_i$  les densités des électrons et trous piégés,  $\tau_n$  et  $\tau_p$  les temps caractéristiques de piégeage des charges libres,  $\tau_{nt}$  et  $\tau_{pt}$  les temps caractéristiques de dépiégeage des charges piégées,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les coefficients de recombinaison entre une charge libre et une charge piégée (de signe opposé),  $g_R$  correspond au terme de génération de radicaux créés par irradiation,  $k_t$  un coefficient de piégeage des électrons par les radicaux,  $\alpha_R$  un coefficient de recombinaison radicalaire et  $[R]$  qui correspond à la densité des radicaux.

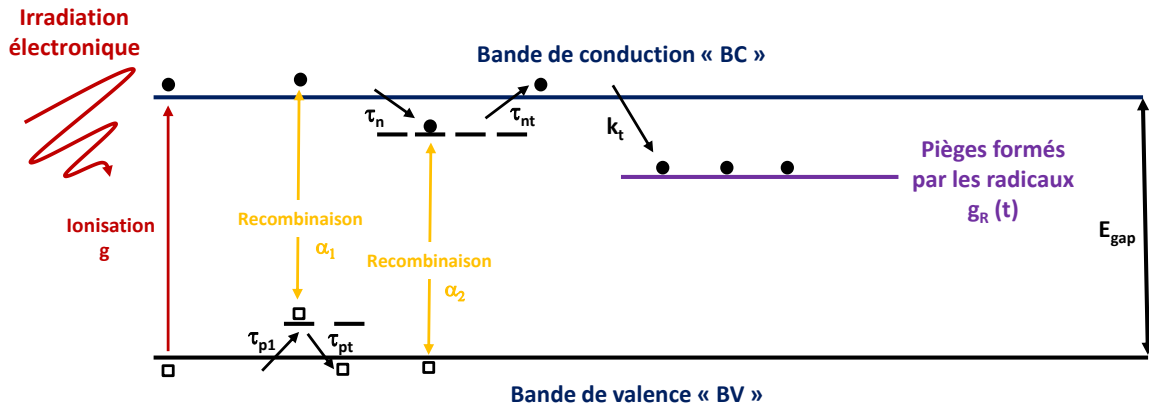


Figure IV.30. Représentation schématique du modèle RC à un niveau de pièges et la prise en compte des pièges radio-induits.

Ainsi, l'équation (IV-1) permet de prendre en compte le piégeage des électrons libres par les radicaux par le terme :-  $k_t.n.[R]$ . La densité de radicaux libres en fonction du temps peut être décrite par l'équation (IV-5) qui est fonction d'un terme de génération de radicaux, un terme de recombinaison radicalaire ( $\alpha_R[R]^2$ ) et un terme lié au piégeage des électrons libres par les radicaux.

De par ce système d'équations différentielles, il est possible de décrire l'évolution du potentiel de surface d'un matériau donné en fonction du temps d'irradiation par la relation (cf. chapitre I) :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{L \cdot j_0 (1 - \eta - \beta) - e \sigma V}{\epsilon} \quad IV-6$$

Où  $L$  est l'épaisseur du matériau [m],  $j_0$  la densité de courant des électrons incidents chargeant [ $A.m^{-2}$ ],  $\eta$  le coefficient d'émission secondaire,  $\beta$  le coefficient de fuite surfacique,  $e$  est la charge élémentaire des électrons [C],  $\sigma$  la conductivité électrique [ $\Omega^{-1}.m^{-1}$ ],  $V$  le potentiel de surface [V] et  $\epsilon$  la permittivité du matériau [ $F.m^{-1}$ ].

Pour minimiser le nombre de paramètres impliqués dans le modèle, nous négligerons dans les simulations l'influence de la fuite surfacique et de l'émission secondaire sur les valeurs de potentiel. A partir de ces suppositions, nous avons pu simuler le comportement en mesure de potentiel du Kapton® HN, en ajustant les paramètres issus du modèle RC comme le montre la Figure IV.31. Cette dernière compare la courbe expérimentale obtenue sur du Kapton® HN irradié sous spectre GEO avec le modèle RC développé suivant deux cas : avec ou sans la prise en compte des radicaux. Ces simulations intéressantes montrent clairement une évolution du potentiel de surface avec la prise en compte des radicaux. En effet, le potentiel tend vers des valeurs en absolu plus élevées avec la présence de radicaux. Cette augmentation de potentiel en absolu est due aux électrons piégés par les pièges radio-induits formés par l'irradiation. En effet, ce piégeage par les radicaux conduit à une diminution significative de la densité d'électrons libres (comme on le voit par comparaison entre la Figure IV.32.a et la Figure IV.33.a où la densité d'électrons libres diminue de deux décades avec la présence de radicaux), ce qui engendre une baisse de la conductivité induite sous irradiation.

De plus, il est intéressant de constater que la cinétique de décroissance de potentiel en phase d'irradiation (après le maximum en potentiel) est plus marquée avec la prise en compte des radicaux. Pour comprendre l'origine de cette évolution, nous avons calculé les densités de charges libres et piégées ainsi que la densité de radicaux en fonction du temps (les résultats sont présentés en Figure IV.32 et Figure IV.33). Cette décroissance de potentiel en phase d'irradiation est due à l'accumulation de charges libres (électrons et trous) en fonction du temps. Comme expliqué précédemment, la présence de radicaux réduit de manière importante la densité d'électrons libres. Par voie de conséquence, la densité d'électrons piégés sur les défauts du matériau (et non sur les radicaux) est plus faible avec la présence de radicaux (comparaison Figure IV.32.b et Figure IV.33.b). Cette densité plus faible d'électrons piégés conduit alors à une diminution notable du taux de recombinaison entre électrons piégés et trous libres ce qui provoque une augmentation plus marquée de la densité de trous libres en fonction du temps, dans le cas où nous prenons en compte la présence de radicaux (comparaison Figure IV.32.c et Figure IV.33.c). La densité de radicaux étant très élevée par rapport à la densité de charges libres créée par ionisation, il est normal de constater une faible évolution temporelle de cette densité de radicaux (Figure IV.33.e).

En phase de relaxation, la DRIC ne s'évanouit pas instantanément et perdure après l'arrêt de l'irradiation. Cependant, cette décroissance est plus prononcée pour le modèle (et quel que soit le cas) que les résultats expérimentaux. Cette disparité pourrait provenir des effets de champ interne non pris en compte dans le modèle. Un autre point est également intéressant à souligner et concerne l'évolution de la densité de radicaux en phase de relaxation. En effet, cette dernière ne s'annule pas instantanément à l'arrêt de l'irradiation mais tend à décroître progressivement avec le temps. Cette cinétique montre ainsi que les radicaux générés par l'irradiation perdurent dans le temps et que ces radicaux peuvent contribuer de

manière notable aux évolutions de densité de charges libres en phase d'irradiation et donc à l'évolution temporelle de la DRIC.

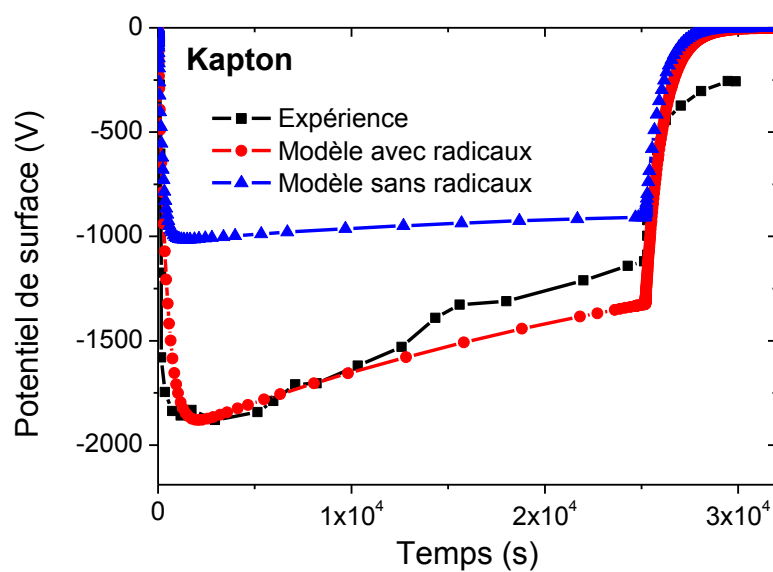


Figure IV.31. Evolution du potentiel de surface du Kapton® HN irradié sous spectre GEO (noir) et simulations numériques du modèle RC avec (rouge) la prise en compte des radicaux ou non (bleu).



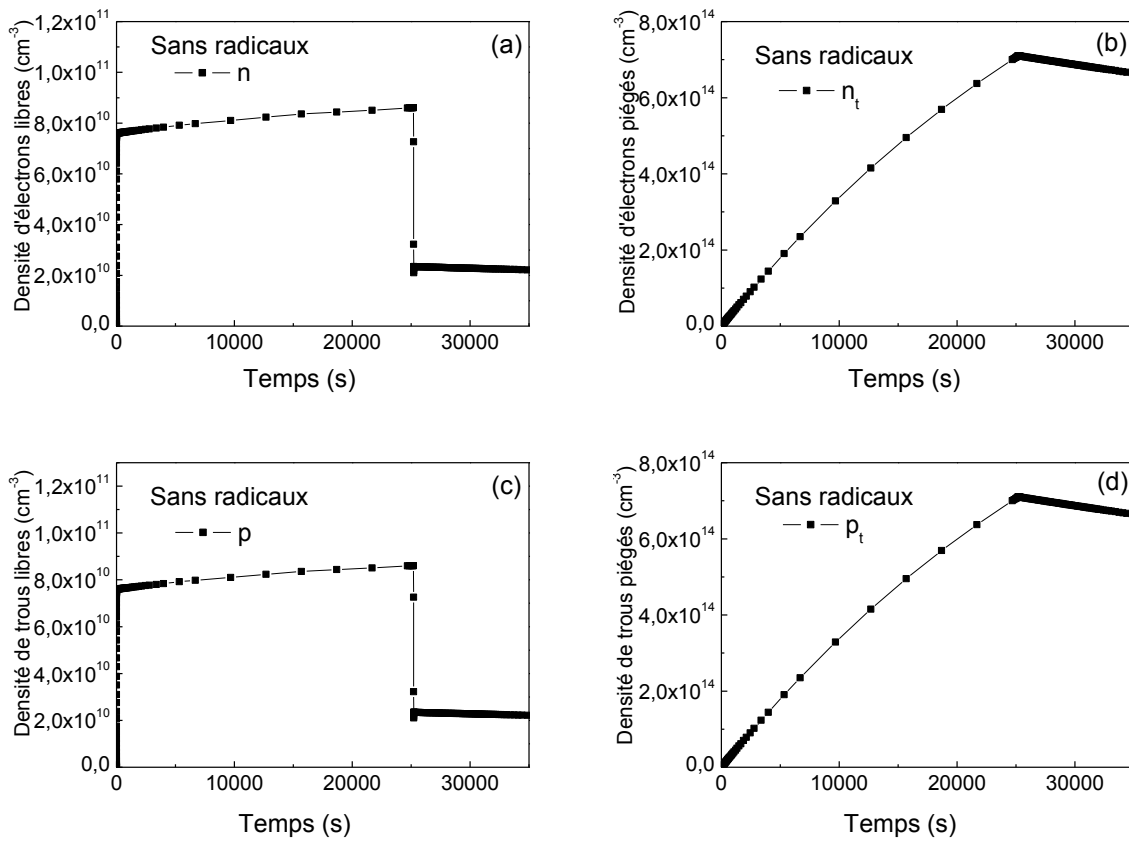


Figure IV.32. Evolutions des densités de charges libres ( $n$  pour les électrons et  $p$  pour les trous), de charges piégées ( $n_t$  pour les électrons et  $p_t$  les trous) en fonction du temps pour le modèle simple (sans la prise en compte des radicaux) sur du Kapton® HN.

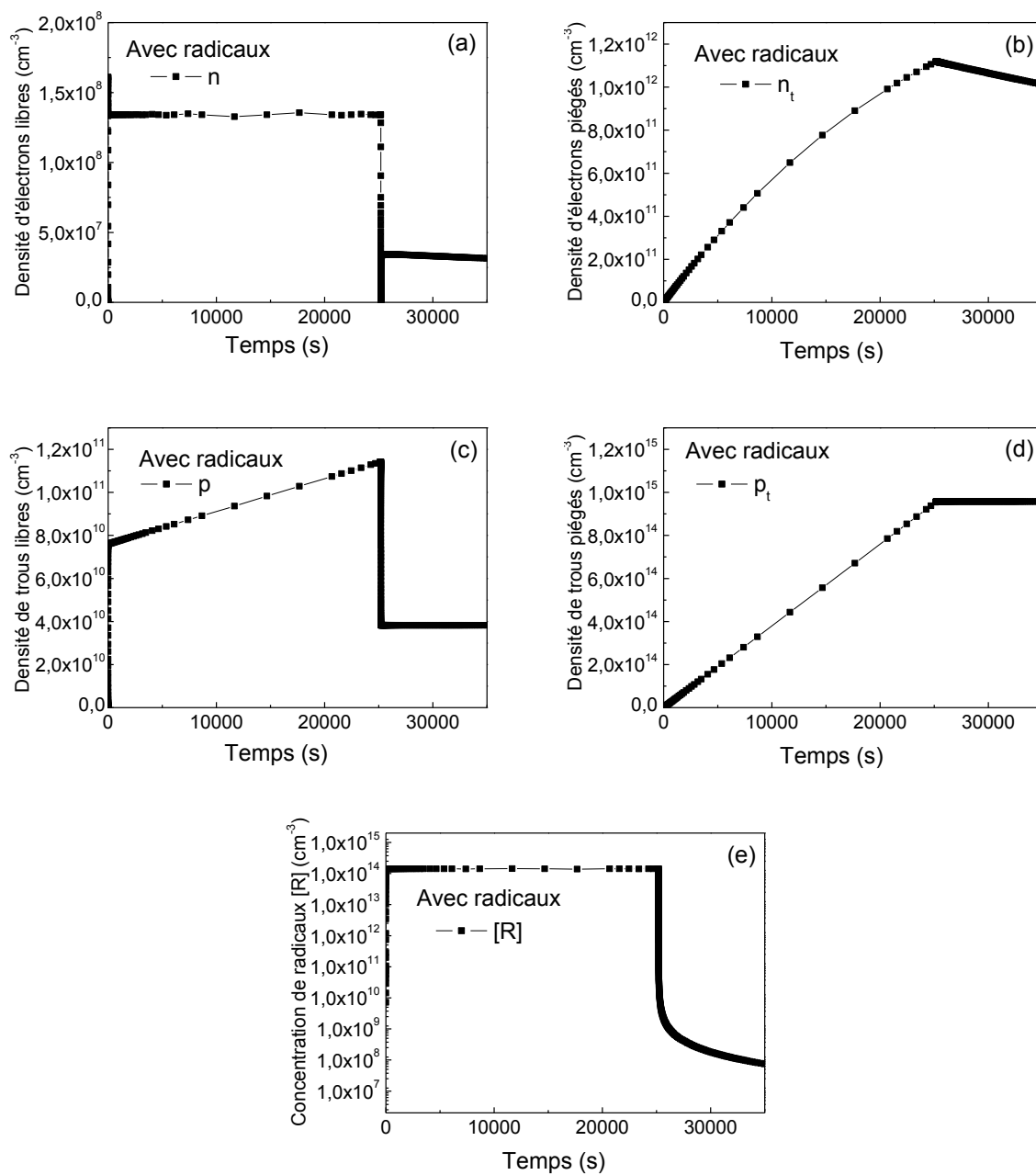


Figure IV.33. Evolutions des densités de charges libres ( $n$  pour les électrons et  $p$  pour les trous), de charges piégées ( $n_t$  pour les électrons et  $p_t$  les trous) et  $[R]$  l'évolution de la concentration de radicaux (en échelle semi-logarithmique) en fonction du temps pour le modèle avec prise en compte des radicaux sur du Kapton® HN.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence dans cette partie l'influence des radicaux formés lors de l'irradiation sur les processus de transport de charges. Ces espèces ont été considérées comme étant des pièges radio-induits potentiels pour les porteurs de charge négatifs (les électrons principalement) compte tenu de leurs électrons non appariés. La présence de ces pièges pour les charges négatives influe de manière notable sur l'évolution des densités d'électrons et également de trous libres et piégés, et par voie de conséquence, sur les évolutions temporelles de la RIC et DRIC. Nous avons ainsi pu démontrer au travers de ce modèle RC que les radicaux peuvent modifier le comportement en charge des polymères.

## IV.5 Conclusion

Ce chapitre était consacré principalement à l'étude expérimentale par cathodoluminescence de plusieurs polymères à usage spatial. La cohérence entre nos résultats obtenus en CL et ceux issus de la littérature sur le polyéthylène a permis de valider le banc d'essai. La comparaison de polymères de structures chimiques proches a permis également de mettre en évidence des mécanismes de transfert énergétique communs. De plus, la caractérisation de ces polymères via la technique de cathodoluminescence est tout à fait nouvelle, et semble pertinente pour étudier tous les processus radiatifs sur une large gamme énergétique. En effet, au moyen d'une étude paramétrique définie, il a été possible d'étudier la dépendance des transitions radiatives en fonction de la température et du temps d'irradiation (ou dose). Pour conforter nos résultats, une étude en parallèle a été réalisée et basée sur l'émission de photoélectrons par rayons X. Ces résultats intéressants ont pu démontrer trois composantes spectrales principales pour les matériaux fluorés, attribuées à des mécanismes de fluorescence  $S_1 \rightarrow S_0$  induit par des groupements polyènes générés par irradiation, ainsi qu'à des mécanismes de phosphorescence ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) avec la création de groupements insaturés isolés ( $C=C$ ) et carbonyles ( $C=O$ ) présents à l'état neuf et/ou générés par irradiation. La forte dépendance des spectres en température a été associée aux mécanismes de transfert d'énergie avec les états électroniques des molécules d'oxygène présents à l'état dissous au sein du réseau. Dans une autre partie, nous nous sommes intéressés aux processus radiatifs des polymères aromatiques (PEEK, PEKK, PEK et PEI). Cette étude paramétrique a permis de suggérer, dans un premier temps, des mécanismes potentiels de la luminescence. Dans un second temps, une étude par spectroscopie de photoélectrons par rayons X a été entreprise. Cette dernière a permis de mettre en lumière des modifications de la structure chimique sous irradiation électronique. La corrélation des évolutions temporelles obtenues en CL avec XPS a permis de proposer des premières hypothèses (phosphorescence, fluorescence, recombinaison radicalaire) sur l'origine de la luminescence dans les matériaux polymères aromatiques.

Dans une partie suivante, nous avons présenté un nouveau modèle RC développé au cours de ce travail de doctorat. La particularité de celui-ci repose sur la prise en compte des radicaux dans le transport de charges. En effet, ces derniers sont connus pour jouer le rôle de pièges (et plus particulièrement pour les charges négatives telles que les électrons). Une analyse succincte a été présentée sur du Kapton® HN démontrant l'influence des radicaux sur les mesures de potentiel de surface.



# Conclusion générale

---

L'objectif de ce travail de doctorat était de comprendre les phénomènes d'interaction électrons-matière et de transport de charges dans les matériaux spatiaux. Pour mettre en évidence ces processus, deux nouvelles techniques de caractérisation ont été développées à l'ONERA : L'analyse par cathodoluminescence et la technique de mesure de courant thermostimulé. Ces techniques complémentaires ont ainsi permis de mettre en évidence les transferts énergétiques se produisant au sein des matériaux sous stimulation thermique ou radiative et de caractériser les mécanismes de vieillissement sous irradiation électronique. L'intérêt de développer de telles techniques expérimentales était de pouvoir extraire les paramètres physiques importants pour les modèles prédictifs de la charge des polymères en environnement spatial. Ces modèles de prédiction ont pour vocation d'évaluer les risques de déclenchement des décharges électrostatiques et d'arcs électriques qui peuvent potentiellement compromettre l'efficacité du satellite lors de sa mission en vol.

Dans le cadre de cette thèse, différentes familles de polymères (polyoléfines, fluoropolymères et polyaromatiques) ont été étudiées. Ces matériaux, couramment utilisés à bord des satellites, présentent des comportements en charge particuliers, qui s'expliquent par la conductivité induite sous irradiation et ses variations en fonction des différents paramètres que sont : la température, le champ électrique, la dose radiative reçue. Cette conductivité induite sous irradiation (RIC pour Radiation Induced Conductivity en anglais) va dépendre des mécanismes physiques gouvernant l'interaction électrons-matière et le transport de charges au sein de chaque matériau. Cette physique a été étudiée au travers du modèle RC développé au cours d'études et de thèses antérieures. Ce modèle s'appuie sur la théorie des bandes, qui suppose la présence d'une bande de valence, d'une bande de conduction et d'une certaine quantité de défauts physico-chimiques pouvant jouer le rôle de pièges ou de centres de recombinaison. Ce sont ces derniers qui vont réguler la physique du transport de charges et qui vont déterminer principalement les propriétés électriques des matériaux. Ainsi, la conductivité électrique des matériaux dépendra essentiellement des mécanismes suivants : la génération de charges libres (lors de l'irradiation) à la suite de processus d'ionisation, le piégeage et le dépiégeage des charges, la recombinaison entre porteurs de charge de signe opposé ainsi que la mobilité des porteurs de charges. Cependant, dans le modèle RC actuel, certains paramètres physiques ne sont pas pris en compte, comme les transferts énergétiques et les effets de vieillissement.

En effet, concernant les mécanismes de dépiégeage, ils sont décrits au travers d'un temps caractéristique de dépiégeage fixe qui reflète de manière approximative ces processus physiques. De plus, les niveaux énergétiques de pièges présents au sein des matériaux sont décrits par des pièges mono-énergétiques. Or, dans le cas des solides désordonnés comme les polymères, les niveaux de pièges suivent généralement des distributions énergétiques de pièges de type Gaussienne ou exponentiel. De plus, la profondeur énergétique des pièges (qui correspond à l'énergie d'activation du piège) n'est pas prise en compte. De ce fait, pour mettre en évidence tous ces points de manière à les implémenter dans les modèles de transport de charges, une nouvelle technique expérimentale de mesure de courant a été développée au cours de ce travail de thèse. Cette dernière permet de caractériser la conductivité induite sous irradiation à champ électrique constant (contrairement aux mesures de potentiel) et également en température (isotherme ou thermostimulé). En phase de relaxation thermostimulée, cette méthode est pertinente pour caractériser les processus de dépiégeage activés thermiquement correspondant à l'émission des porteurs de charge (initialement produits par effet d'ionisation puis piégés à basse température) dans les bandes de transport par apport thermique : bande de conduction pour électrons ou bande de valence pour les trous. L'utilisation de cette méthode d'analyse permet alors d'extraire différents paramètres physiques de piégeage / dépiégeage, tels que : les énergies d'activation, facteurs de fréquence, distributions énergétiques des pièges, ainsi que les quantités de charges libérées, qui pourront être utilisés dans les nouveaux modèles de transport de charges prenant en compte ces effets thermiques.

Le développement du banc d'essai pour la mesure de courant thermo-stimulé (CTS) a été réalisé en suivant un cahier des charges très spécifique (tenue sous vide, conditions d'irradiation, adaptabilité du dispositif dans une enceinte d'irradiation, mise sous polarisation, effet de charge, linéarité de la température). Ce dispositif de mesure de courant a ensuite été validé sur un matériau référencé dans la littérature : le polyéthylène. Une étude réalisée sur cinq polymères à usage spatial (PTFE, FEP, ETFE, Kapton® HN et PEEK) a permis de caractériser les différents niveaux énergétiques de pièges présents dans ces matériaux et de mettre en évidence de fortes disparités d'un matériau à un autre. En effet, les spectres CTS démontrent des distributions énergétiques de pièges très différents d'un polymère à l'autre. Il a été proposé que l'augmentation progressive de la densité de courant en fonction du temps sur les polymères aromatiques (Kapton® HN et PEEK) est vraisemblablement en relation avec une distribution énergétique de pièges de type exponentielle. Dans le cas des fluoropolymères, les courbes CTS mesurées ont présenté des pics de courant localisés, soulignant la présence de niveaux énergétiques de pièges discrets qui suivraient probablement une distribution de type Gaussienne. De fortes disparités ont été observées sur les pics des courbes CTS des matériaux fluorés. En effet, il a été démontré que le PTFE comporte des sites de piégeage moins profonds avec une libération de porteurs de charge s'effectuant à basse température. Le copolymère Téflon® FEP présente quant à lui, des niveaux énergétiques de pièges intermédiaires entre le PTFE et ETFE. Ces résultats intéressants ont permis de comprendre les évolutions particulières de la conductivité

des fluoropolymères en isotherme (-100 °C, 20 °C et 65 °C) ainsi que les évolutions de potentiel de surface en environnement géostationnaire. La présence de niveaux énergétiques de pièges peu profonds dans le cas du PTFE favoriserait le peuplement des bandes de conduction (ce qui augmenterait la conductivité). Dans l'ETFE, les fortes densités des niveaux énergétiques de pièges profonds ont tendance à stabiliser les charges et réduire ainsi la conductivité. Le FEP présente une situation intermédiaire avec des pièges denses et relativement profonds qui favoriserait plus ou moins l'écoulement des charges. En parallèle, une étude en isotherme à 65 °C a démontré que la conductivité du FEP est supérieure de celle du PTFE. Cette forte augmentation de conductivité du FEP a été attribuée aux dépiégeages des charges depuis des pièges plus denses et plus profonds qui ne sont pas présents dans le PTFE, ce qui tend à augmenter considérablement la conductivité. Les cinétiques de RIC en phase d'irradiation ont également souligné des mécanismes de recombinaison plus importants dans le FEP en comparaison au PTFE. Ces différents mécanismes, mis en évidence expérimentalement par mesure CTS, mesures isothermes et mesures de potentiel, permettent de mieux comprendre et simuler le comportement en charge de ces matériaux polymères en environnement spatial.

Dans un second temps, nous avons donc optimisé le modèle RC de manière à l'adapter pour les mesures de courant. Des niveaux supplémentaires de pièges ont été rajoutés ainsi que la dépendance en température sur le terme de dépiégeage suivant une loi d'Arrhenius. En considérant une conduction unipolaire, dont la conduction électrique est principalement gouvernée par les trous, nous avons pu reproduire les courbes CTS du LDPE et du FEP de la phase d'irradiation jusqu'à la fin de l'expérience CTS. Les paramètres issus du modèle RC et ceux extraits des courbes expérimentales CTS se sont avérés être assez proches ce qui permet de suggérer que ces valeurs sont réalistes.

Pour clôturer les essais CTS, nous avons entrepris une dernière étude de caractérisation sur des films de Téflon® FEP pour évaluer l'influence du vieillissement sous irradiation électronique sur les distributions énergétiques de pièges. Ces résultats ont permis de mettre en évidence la création de sites énergétiques de pièges plus profonds et plus denses avec le vieillissement (pour une dose équivalente à  $\sim 10^5$  Gy) qui gouvernent de manière notable le comportement en charge du matériau vieilli.

Pour optimiser notre compréhension des effets de vieillissement électrique sur les matériaux de type polymères, une seconde technique expérimentale a été développée au cours de ce travail de doctorat : il s'agit de la méthode de cathodoluminescence CL. Cette technique permet de mettre en évidence des transferts énergétiques (radiatifs) et des mécanismes de vieillissement sous irradiation électronique. Dans un premier temps, ce banc expérimental a été validé par un polymère connu de la littérature appartenant à la famille des polyoléfines : le polyéthylène. L'étude CL a été réalisée comme précédemment sur différentes familles de polymères, tels que les poly-aromatiques (PEKK, PEKK, PEK et PEI) ainsi que les



fluoropolymères de type (FEP, PTFE et ETFE). La démarche scientifique a reposé sur une étude paramétrique (structure chimique, dose et température), de manière à comprendre les processus à l'origine de l'émission lumineuse.

Pour les matériaux fluorés, nous avons proposé trois contributions spectrales correspondant principalement à des groupements insaturés de type diène, carbonyle ou polyène. L'influence de la température de l'échantillon lors de l'irradiation a permis de dissocier les mécanismes physiques en relation avec la fluorescence et la phosphorescence. L'évolution des composantes en fonction du temps d'irradiation a permis de souligner les mécanismes de dégradation inhérente à la méthode de caractérisation compte tenu des forts flux radiatifs mis en jeu. En couplant nos résultats issus de la CL avec ceux de la littérature nous avons pu dresser des schémas réactionnels de vieillissement. Il semblerait par exemple que le faible rendement de luminescence observé sur l'ETFE soit dû d'une part à des processus de réticulation qui prédominent par rapport aux deux autres polymères fluorés (PTFE et FEP) et l'absence de structure polyène conjuguée à longue distance.

Les propriétés luminescentes des polyaromatiques (PEEK, PEKK, PEK et PEI) ont également été étudiées dans ce manuscrit. Les résultats issus de l'étude paramétrique ont permis de suggérer que les 4 pics à l'origine de luminescence sont principalement dus à la structure chimique compte tenu des similarités spectrales (sur la position énergétique des transitions principalement). En comparant les intensités CL, les évolutions temporelles et en température, nous avons pu associer deux contributions à des processus de fluorescence et de phosphorescence générés par les groupements aromatiques et éthers. Pour compléter cette étude et essayer de connaître l'origine des deux autres contributions, une étude par spectroscopie de photoélectrons par rayons X a été effectuée. Cette technique est pertinente pour évaluer la structure chimique des matériaux. Couplée avec un canon à électrons 10 keV dans l'enceinte d'irradiation DEESSE à l'ONERA, cette analyse permet de suivre en temps réel les évolutions des liaisons chimiques avec la dose reçue. De cette manière, nous avons mis en évidence une diminution des liaisons aromatiques et des liaisons éthers avec le vieillissement. L'hypothèse qui a été suggérée est que l'irradiation électronique conduit à l'ouverture des cycles aromatiques et des liaisons éthers. Cependant, l'évolution des composantes en fonction du temps d'irradiation a permis de montrer deux contributions qui tendent à augmenter : la fonction cétone (légèrement) et un nouveau groupement chimique créés par l'irradiation attribué aux groupements esters. Ainsi ces résultats XPS ont permis de supposer que les deux contributions CL non identifiées précédemment seraient dues à la phosphorescence du groupement ester, issu de la recombinaison radicalaire entre un radical cétone et éther. La seconde composante a été attribuée aux groupements cétones pouvant conduire à l'émission de luminescence par désexcitation électronique dû à son groupement insaturé (fluorescence). Il s'agit bien évidemment de premières hypothèses sur la nature des centres responsables de la luminescence qui devront être confirmées par des études complémentaires (cf.

perspectives).

Pour finir, nous avons présenté succinctement un nouveau modèle RC qui prend en charge l'influence des espèces radicalaires dans le transport de charges. De cette manière, il a été considéré que les radicaux formés par des mécanismes de radiolyse au cours de l'irradiation génèrent des pièges radio-induits pouvant stabiliser les charges négatives tels que les électrons. Une étude de cas a été présentée sur le Kapton® HN avec ou non la prise en compte des radicaux.

Toutefois, les principales avancées de cette étude ne suffiraient certainement pas à répondre à elles seules à la vaste problématique de la compréhension du comportement en charge des polymères sous irradiation. Des améliorations / perspectives, tant au niveau expérimental que modélisation sont à prévoir :

En effet, il serait intéressant de réaliser d'autres mesures CTS sur ces matériaux en utilisant un protocole expérimental différent, qui est la méthode de chauffage partiel (décrite en chapitre II.) Cette méthode consiste à réaliser des cycles en température de manière à vider progressivement les différents niveaux de pièges. Bien qu'elle nécessite un temps opératoire assez long, cette méthode permettra de discerner les différents niveaux de pièges et de confirmer l'exactitude des paramètres physiques extraits. Dans un autre temps, des essais pourraient être réalisés à différents champs électriques de manière à évaluer l'influence de ce facteur sur les mécanismes de dépiégeage des charges en CTS. De plus, l'étude du vieillissement sur le Téflon® FEP a montré une forte évolution des spectres CTS entre le matériau neuf et vieilli à  $\sim 10^5$  Gy. La réalisation d'une étude CTS à différents niveaux de dose permettrait de suivre les évolutions des distributions énergétiques au cours du vieillissement (et plus particulièrement sur le remplissage des pièges) sur différents matériaux polymères à usage spatial. Cette étude permettrait d'optimiser nos modèles de transport de charge afin de prendre en compte l'évolution des densités de piège en fonction du temps.

Concernant la cathodoluminescence, plusieurs perspectives peuvent également être mentionnées. Les niveaux de dose générés par l'irradiation dans ces études ont été très élevés. Il serait intéressant de mesurer l'évolution des spectres à plus faible flux électronique de manière à suivre de manière plus fine l'évolution de la création des groupements chimiques avec la dose. De plus, comme nous l'avons montré au chapitre II, la CL peut permettre la mise en évidence des mécanismes de guérison après une longue période de relaxation. En parallèle, il serait également intéressant d'utiliser le nouveau moyen XPS NEO de SIGMA acquis récemment à l'ONERA, équipé d'un détecteur MCP 128 canaux (Micro-Chanel Plate) permettant l'acquisition des spectres de meilleure résolution en des temps d'acquisition significativement plus courts (facteur d'environ 1000) permettant d'éviter des temps de relaxation élevés entre deux irradiations. Des essais en température en XPS pourraient également être proposés pour suivre les évolutions des mécanismes de vieillissement (recombinaison radicalaire, scission de liaison...).

Enfin, il serait également très intéressant d'un point de vue scientifique, de compléter ces études par des tests préliminaires (DSC, DRX, IRTF, Raman, SDD...) pour corrélérer les évolutions observées en CTS et CL avec la structure des matériaux étudiés (taux de cristallinité, masse molaire, morphologie...) à l'état neuf et vieilli.

D'un point de vue de la modélisation, il sera intéressant d'optimiser le modèle RC afin de prendre en compte les distributions énergétiques de pièges (de type Gaussienne ou exponentielle). On essaiera également, par couplage avec des essais dédiés, de prendre en compte, dans ces modèles, l'influence de la température et du champ électrique sur la mobilité des charges et sur les effets de recombinaison entre charges. Il serait également intéressant d'implémenter et d'optimiser dans ce modèle les effets de vieillissement liés aux modifications des distributions énergétiques de pièges et à la création de radicaux (optimisation des paramètres d'entrée). Cette approche nous permettra d'être plus représentatif au regard des évolutions de conductivité en phase d'irradiation et de relaxation.

Pour conclure ce manuscrit de thèse, ce travail a permis, tant du point de vu expérimental que modélisation, une meilleure compréhension sur les processus de transfert énergétique et de vieillissement pouvant expliquer physiquement, dans une première approche, les évolutions particulières en charge des matériaux à l'état neuf et vieilli.

# Références

---

- [1] J. Catani et D. Payan, « Electrostatic behaviour of materials in a charging space environment », in *Proceedings of IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, vol. 2, p. 917-927, 2004.
- [2] R. Hanna *et al.*, « Radiation induced conductivity in space dielectric materials », *Journal of Applied Physics*, vol. 115, n° 3, p. 033713, janv. 2014.
- [3] T. Paulmier, B. Dirassen, D. Payan, et M. Arnaout, « Analysis of Charge Transport and Ionization Effect in Space-Used Polymers Under High-Energy Electron Irradiation », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 45, n° 8, p. 1933-1937, 2017.
- [4] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Arnaout, D. Payan, et N. Balcon, « Radiation-Induced Conductivity of Space Used Polymers Under High Energy Electron Irradiation », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 43, n° 9, p. 2907-2914, sept. 2015.
- [5] A. Tyutnev, V. Saenko, A. Zhadov, et E. Pozhidaev, « Radiation-Induced Conductivity in Kapton-Like Polymers Featuring Conductivity Rising With an Accumulating Dose », *IEEE Transactions on Plasma Science*, p. 1-7, 2019.
- [6] A. Rose, « Recombination processes in insulators and semiconductors », *Physical Review*, vol. 97, n° 2, p. 322, 1955.
- [7] J. F. Fowler, « Radiation-induced conductivity in the solid state, and some applications », *Physics in medicine and biology*, vol. 3, n° 4, p. 395, 1959.
- [8] A. P. Tyutnev, V. S. Saenko, I. A. Smirnov, et E. D. Pozhidaev, « Radiation-induced conductivity in polymers during long-term irradiation », *High Energy Chemistry*, vol. 40, n° 5, p. 319-330, sept. 2006.
- [9] B. Gross, R. M. Faria, et G. F. L. Ferreira, « Radiation-induced conductivity in Teflon irradiated by x rays », *Journal of Applied Physics*, vol. 52, n° 2, p. 571-577, févr. 1981.
- [10] M. Ieda, « Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials », *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. EI-19, n° 3, p. 162-178, juin 1984.
- [11] A. P. Tyutnev, D. N. Sadovnichii, et S. G. Boev, « Chemical aspects of the radiation-induced conductivity in polymers », *Acta Polymerica*, p. 6, 1996.
- [12] S. A. Khatipov, « Radiation-Induced Electron Transport Processes in Polymeric Dielectrics (A Review) », *High Energy Chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 291-3072, juill. 2001.
- [13] T. Paulmier, B. Dirassen, et R. Rey, « Electrostatic behaviour of space used materials in regard of internal charging met on spacecrafts », *Journal of Electrostatics*, vol. 92, p. 66-74, avr. 2018.
- [14] A. Roggero *et al.*, « Inorganic fillers influence on the radiation-induced ageing of a space-used silicone elastomer », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 128, p. 126-133, juin 2016.
- [15] B. Gross, G. M. Sessler, et J. E. West, « TSC studies of carrier trapping in electron- and  $\gamma$ -irradiated Teflon », *Journal of Applied Physics*, vol. 47, n° 3, p. 968-975, mars 1976.
- [16] T. Mizutani, Y. Suzuoki, M. Hanai, et M. Ieda, « Determination of Trapping Parameters from TSC in Polyethylene », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 21, n° Part 1, No. 11, p. 1639-1641, nov. 1982.
- [17] H. T. Nicolai, M. M. Mandoc, et P. W. M. Blom, « Electron traps in semiconducting polymers: Exponential versus Gaussian trap distribution », *Physical Review B*, vol. 83, n° 19, mai 2011.
- [18] R. Chen et Y. Kirsh, *Analysis of thermally stimulated processes*, 1st ed. Oxford ; New York: Pergamon Press, 1981.
- [19] S. S. Bamji, A. T. Bulinski, et Y. Chen, « Thermally stimulated current technique to evaluate polymer degradation due to water treeing », *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 28, n° 2, p. 299-302, avr. 1993.
- [20] A. Shimada, M. Sugimoto, H. Kudoh, K. Tamura, et T. Seguchi, « Degradation distribution in insulation materials of cables by accelerated thermal and radiation ageing », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, n° 6, p. 2107-2116, déc. 2013.

- [21] A. Pakzad, D. J. Stowe, S. Nagy, J. R. Mantei, et J.-B. Green, « Cathodoluminescence of Polymeric Materials », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 20, n° S3, p. 1996-1997, août 2014.
- [22] B. Qiao, « Une approche du vieillissement électrique des isolants polymères par mesure d'électroluminescence et de cathodoluminescence », Thèse de doctorat, Toulouse, Université de Toulouse, 2015.
- [23] G. Teyssedre, C. Laurent, P. Jonnard, et C. Bonnelle, « Comparison between photo-, cathodo-, and electro-luminescence spectra of polyethylene naphthalate films and relationship with electrical aging », *Proceedings of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, p. 543-546, 2000.
- [24] T. Ghidini, « Materials for space exploration and settlement », *Nature Materials*, vol. 17, n° 10, p. 846-850, oct. 2018.
- [25] P. Lantos, *The sun, the solar wind and their effects on the earth's environment*, Cépaduès Éditions. 2002.
- [26] T. K. Gaisser, R. Engel, et E. Resconi, *Cosmic Rays and Particle Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.
- [27] R. Blandford et D. Eichler, « Particle acceleration at astrophysical shocks: A theory of cosmic ray origin », *Physics Reports*, vol. 154, n° 1, p. 1-75, oct. 1987.
- [28] « Magnetosphere ». [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Magnetosphere>.
- [29] L. J. Cahill, « Inflation of the inner magnetosphere during a magnetic storm », *Journal of Geophysical Research*, vol. 71, n° 19, p. 4505-4519, oct. 1966.
- [30] L. D. Kavanagh, A. W. Schardt, et E. C. Roelof, « Solar wind and solar energetic particles: Properties and interactions », *Reviews of Geophysics*, vol. 8, n° 2, p. 389, 1970.
- [31] J. Bartels, N. H. Heck, et H. F. Johnston, « The three-hour-range index measuring geomagnetic activity », *J. Geophys. Res.*, vol. 44, n° 4, p. 411, 1939.
- [32] M. Capderou et S. Lyle, *Satellites: Orbits and missions*. Paris: Springer France, 2005.
- [33] Ashish, « How Low Can You Orbit Without Falling Back To Earth? », 2016. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.scienceabc.com/nature/universe>.
- [34] CNES, *Environnement spatial : prévention des risques liés aux phénomènes de charge*. Cépaduès, 1996.
- [35] Andris Vaivads, « Magnetic reconnection present and future of in situ observations », Upsala, Workshop presentation, Magnetic reconnection and plasma turbulence-2007.
- [36] H. B. Garrett, « The charging of spacecraft surfaces », *Reviews of Geophysics*, vol. 19, n° 4, p. 577, 1981.
- [37] R. Hanna, « Transport de charges et mécanismes de relaxation dans les matériaux diélectriques à usage spatial », Thèse de doctorat, Toulouse, Université de Toulouse, ISAE, 2012.
- [38] David B. Snyder, Dale C. Ferguson, Boris V. Vayner, et Jeol T. Galofaro, « New Spacecraft Charging Solar Array Failure Mechanism », *6TH Spacecraft Charging Technology Conference, AFRL-VS-TR-20001578*, p. 297-301, 2000.
- [39] « The NESC 2016 Technical Update », *NASA Engineering & Safety Center*, 2016.
- [40] R.D. Leach et M. B. Alexander, « Failures and Anomalies attributed to spacecraft charging », *NASA Reference Publication 1375*, août-1995.
- [41] I. Katz *et al.*, « A three dimensional dynamic study of electrostatic charging in materials », *NASA-CR-135256*, p. 342, 1977.
- [42] V. A. Davis, M. J. Mandell, B. M. Gardner, I. G. Mikellides, L. F. Neergaard, et D. L. Cooke, « Validation of NASCAP-2k spacecraft-environment interactions calculations », *8th Spacecraft Charging Technology Conference*, p. 19, 2004.
- [43] Sorensen J., « An Engineering Specification of the Internal Charging », *ESA-SP- 392*, 1996.
- [44] J. Roussel *et al.*, « SPIS Open-Source Code: Methods, Capabilities, Achievements, and Prospects », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 36, n° 5, p. 2360-2368, oct. 2008.
- [45] J.B. Reagan, R.W. Nightingale, E.E. Gaines, R.E. Meyerott, et W.L. Imhof, « Role of energetic particles in charging/discharging of spacecraft dielectrics », *Nasa conference Publication 2182*, 1980.
- [46] J.F Fenell, H.C Koons, M.S Leung, et P.F Mizera, « A review of SCATHA Satellites results:

- Charging and Discharging », Space Division Air Force Systems Command, SD-TR-85-27, 1985.
- [47] R. C. Olsen et C. W. Norwood, « Spacecraft-generated ions », *J. Geophys. Res.*, vol. 96, n° A9, p. 15951-15962, sept. 1991.
  - [48] J. L. Roeder, C. L. Lemon, M. L. Looper, J. F. Fennell, et T. P. O'Brien, « SCATHA Surface Potential Measurements of Surface and Internal Charging », Los Angeles, Spacecraft Charging Technology Conference-2016.
  - [49] R. Hanna *et al.*, « Radiation Induced Conductivity in Teflon FEP Irradiated With Multienergetic Electron Beam », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 41, n° 12, p. 3520-3525, déc. 2013.
  - [50] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Arnaout, D. Payan, et N. Balcon, « Radiation-Induced Conductivity of Space Used Polymers Under High Energy Electron Irradiation », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 43, n° 9, p. 2907-2914, sept. 2015.
  - [51] A. P. Tyutnev, V. S. Saenko, I. A. Smirnov, et E. D. Pozhidaev, « Radiation-induced conductivity in polymers during long-term irradiation », *High Energy Chemistry*, vol. 40, n° 5, p. 319-330, sept. 2006.
  - [52] J. F. Fowler, « X-ray induced conductivity in insulating materials », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 236, n° 1207, p. 464-480, sept. 1956.
  - [53] G. M. Sessler, *Electrets*, Second enlarged edition. 1987.
  - [54] T. Paulmier *et al.*, « Aging Effect and Induced Electric Phenomena on Dielectric Materials Irradiated With High Energy Electrons », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 41, n° 12, p. 3422-3428, déc. 2013.
  - [55] R. Pacaud, T. Paulmier, et P. Sarrailh, « Electric field dependence on the conductivity of Kapton-HN: Integration into a 1D physical model used for the description of charge transport in dielectric materials under space environment », *Journal of Applied Physics*, vol. 122, n° 24, p. 245106, 2017.
  - [56] A. P. Tyutnev, R. Sh. Ikhsanov, V. S. Saenko, et E. D. Pozhidaev, « Theoretical analysis of the Rose-Fowler-Vaisberg model », *Polymer Science Series A*, vol. 48, n° 11, p. 1196-1201, nov. 2006.
  - [57] R. Pethig, « Holes in the energy-band theory? », *Students' Quarterly Journal*, vol. 36, n° 143, p. 133-136, mars 1966.
  - [58] A.-J. ATTIAS, « Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques », Techniques de l'Ingénieur-2002. .
  - [59] Y. Ohki, N. Fuse, et T. Arai, « Band gap energies and localized states in several insulating polymers estimated by optical measurements », in *2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2010, p. 1-4.
  - [60] A. Palov, H. Fujii, et S. Hiro, « Monte Carlo Simulation of 1 eV–35 keV Electron Scattering in Teflon », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 11R, p. 6170, nov. 1998.
  - [61] L. Onsager, « Initial Recombination of Ions », *Phys. Rev.*, vol. 54, n° 8, p. 554-557, oct. 1938.
  - [62] J. Boch, F. Saigne, L. Dusseau, et R. D. Schrimpf, « Temperature effect on geminate recombination », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 4, p. 042108, juill. 2006.
  - [63] P. W. Anderson, « Absence of Diffusion in Certain Random Lattices », *Phys. Rev.*, vol. 109, n° 5, p. 1492-1505, mars 1958.
  - [64] A. R. Blythe et D. Bloor, *Electrical properties of polymers*, 2nd ed., New ed., fully rev. and expanded. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2005.
  - [65] R. Hanna *et al.*, « Characterization of charge carrier lateral conduction in irradiated dielectric materials », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, n° 44, p. 445402, nov. 2011.
  - [66] T. Paulmier, A. Sicard-Piet, D. Lazaro, M. Arnaout, et D. Payan, « Analysis of Charging Kinetics on Space Dielectrics Under Representative Worst Case Geostationary Conditions », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 43, n° 9, p. 2849-2855, sept. 2015.
  - [67] R. Pacaud, « Étude et modélisation numérique de l'effet des radiations spatiales sur l'évolution des propriétés physiques et électriques des matériaux embarqués », Thèse de doctorat, Toulouse, Université de Toulouse, ISAE, 2018.
  - [68] R. Pacaud, T. Paulmier, et P. Sarrailh, « 1-D Physical Model of Charge Distribution and Transport in Dielectric Materials Under Space Radiations », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 45, n° 8, p. 1947-1954, août 2017.



- [69] A. Tyutnev, V. Saenko, et E. Pozhidaev, « Frequency Factor of the Semiempirical Model for the Radiation-Induced Conductivity in Spacecraft Polymers », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 46, n° 3, p. 645-650, mars 2018.
- [70] M. Ieda, G. Sawa, et S. Kato, « A Consideration of Poole-Frenkel Effect on Electric Conduction in Insulators », *Journal of Applied Physics*, vol. 42, n° 10, p. 3737-3740, sept. 1971.
- [71] L. Levy, T. Paulmier, B. Dirassen, C. Inguibert, et M. Van Eesbeek, « Aging and Prompt Effects on Space Material Properties », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 36, n° 5, p. 2228-2237, oct. 2008.
- [72] T. Paulmier, B. Dirassen, D. Payan, et M. V. Eesbeek, « Material Charging in Space Environment: Experimental Test Simulation and Induced Conductive Mechanisms », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, n° 3, p. 682-688, juin 2009.
- [73] J. G. Drobny, « Introduction », in *Ionizing Radiation and Polymers*, Elsevier, 2013, p. 1-10.
- [74] R. F. Egerton, « Control of radiation damage in the TEM », *Ultramicroscopy*, vol. 127, p. 100-108, avr. 2013.
- [75] Y. Rosenberg, A. Siegmann, M. Narkis, et S. Shkolnik, « Low dose  $\gamma$ -irradiation of some fluoropolymers: Effect of polymer chemical structure », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 45, n° 5, p. 783-795, juin 1992.
- [76] K. Makuuchi et S. Cheng, *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [77] B. deB. Darwent, *Bond dissociation energies in simple molecules*. U.S. National Bureau of Standards, 1970.
- [78] W. M. Haynes et D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2014.
- [79] B. J. Lyons, « Radiation crosslinking of fluoropolymers—a review », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 45, n° 2, p. 159-174, févr. 1995.
- [80] J. G. Drobny, *Ionizing Radiation and Polymers: Principles, Technology, and Applications*, William Andrew; 1 edition. 2012.
- [81] A. Roggero, « Analyse du vieillissement d'un adhésif silicone en environnement spatial: influence sur le comportement électrique », Thèse de doctorat, Toulouse, Université de Toulouse, 2015.
- [82] A. Chapiro, *Radiation chemistry of polymeric systems*. Interscience Publishers, 1962.
- [83] M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, vol. II. Saint Louis: Elsevier Science, 1973.
- [84] K. Dawes, L. C. Glover, et D. A. Vroom, « The Effects of Electron Beam and  $\gamma$ -Irradiation on Polymeric Materials », in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. E. Mark, Éd. New York, NY: Springer New York, 2007, p. 867-887.
- [85] A. Charlesby et S. H. Pinner, « Analysis of the solubility behaviour of irradiated polyethylene and other polymers », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 249, n° 1258, p. 367-386, janv. 1959.
- [86] H. Mitsui et Y. Shimizu, « Effects of electron beam preirradiation on the  $\gamma$  radiolysis of polyethylene », *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 18, n° 3, p. 1115-1122, mars 1980.
- [87] Z. Chang et J. A. Laverne, « Hydrogen production in gamma-ray and helium-ion radiolysis of polyethylene, polypropylene, poly(methyl-methacrylate), and polystyrene », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 38, n° 9, p. 1656-1661, mai 2000.
- [88] A. A. Miller, E. J. Lawton, et J. S. Balwit, « The Radiation Chemistry of Hydrocarbon Polymers: I. Polyethylene, Polymethylene and Octacosane. », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 60, n° 5, p. 599-604, mai 1956.
- [89] M. Dole et C. D. Keeling, « Long range migration of chemical activity in the solid state », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, n° 23, p. 6082-6083, déc. 1953.
- [90] H. Dorschner, U. Lappan, et K. Lunkwitz, « Electron beam facility in polymer research: radiation induced functionalization of polytetrafluoroethylene », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 139, n° 1-4, p. 495-501, avr. 1998.
- [91] K. Lunkwitz, H.-J. Brink, D. Handte, et A. Ferse, « The radiation degradation of

- polytetrafluoroethylene resulting in low-molecular and functionalized perfluorinated compounds », *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 33, n° 6, p. 523-532, janv. 1989.
- [92] U. Lappan, U. GeiBler, et K. Lunkwitz, « Electron beam irradiation of polytetrafluoroethylene in vacuum at elevated temperature: An infrared spectroscopic study », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, n° 6, p. 1571-1576, nov. 1999.
- [93] C. P. Ennis et R. I. Kaiser, « Mechanistical studies on the electron-induced degradation of polymers: polyethylene, polytetrafluoroethylene, and polystyrene », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 45, p. 14884, 2010.
- [94] A. Oshima, T. Seguchi, et Y. Tabata, « ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE) », *Radiation physics and chemistry*, vol. 50, n° 6, p. 601-606, 1997.
- [95] Z. X. Zhen, « Long lived fluoropolymeric radicals in irradiated fluoropolymer powders at room temperature », *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 35, n° 1-3, p. 194-198, janv. 1990.
- [96] M. J. Larsen, Y. Ma, H. Qian, H. Toftlund, P. B. Lund, et E. M. Skou, « Stability of radicals in electron-irradiated fluoropolymer film for the preparation of graft copolymer fuel cell electrolyte membranes », *Solid State Ionics*, vol. 181, n° 3-4, p. 201-205, févr. 2010.
- [97] V. S. Saenko, V. I. Feldman, A. P. Tyutnev, R. Sh. Ikhsanov, M. O. Nereto, et I. A. Baranova, « The role of stable free radicals in the radiation-induced conductivity of low-density polyethylene », *High Energy Chem*, vol. 45, n° 1, p. 48-51, janv. 2011.
- [98] A. P. Tyutnev, R. Sh. Ikhsanov, V. S. Saenko, et E. D. Pozhidaev, « Effect of dose on radiation-induced conductivity in polymers », *High Energy Chemistry*, vol. 41, n° 6, p. 438-443, nov. 2007.
- [99] A. Roggero *et al.*, « Electrical behaviour of a silicone elastomer under simulated space environment », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, n° 13, p. 135302, avr. 2015.
- [100] M. Arnaout, T. Paulmier, B. Dirassen, et D. Payan, « Non-contact in-situ pulsed electro acoustic method for the analysis of charge transport in irradiated space-used polymers », *Journal of Electrostatics*, vol. 77, p. 123-129, oct. 2015.
- [101] J. A. Giacometti et O. N. Oliveira, « Corona charging of polymers », *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 27, n° 5, p. 924-943, oct. 1992.
- [102] Lord Kelvin, « Contact electricity of metals », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 46, n° 278, p. 82-120, juill. 1898.
- [103] D. M. A. Noras, « Charge Detection Methods for Dielectrics – Overview », *Trek Application Note* 3005, 2003.
- [104] D. K. Davies, « The examination of the electrical properties of insulators by surface charge measurement », *Journal of Scientific Instruments*, vol. 44, n° 7, p. 521-524, juill. 1967.
- [105] M. Arnaout, T. Paulmier, B. Dirassen, et D. Payan, « Study of radiation induced conductivity and photoconduction phenomenon for materials used in space environment », *Journal of Electrostatics*, vol. 84, p. 48-53, déc. 2016.
- [106] Ying Li, M. Yasuda, et T. Takada, « Pulsed electroacoustic method for measurement of charge accumulation in solid dielectrics », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 1, n° 2, p. 188-195, avr. 1994.
- [107] J. G. Simmons, G. W. Taylor, et M. C. Tam, « Thermally Stimulated Currents in Semiconductors and Insulators Having Arbitrary Trap Distributions », *Physical Review B*, vol. 7, n° 8, p. 3714-3719, avr. 1973.
- [108] A. E. Blake, A. Charlesby, et K. J. Randle, « Simultaneous thermoluminescence and thermally stimulated current in polyethylene », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 7, n° 5, p. 759-770, mars 1974.
- [109] J. G. Simmons et M. C. Tam, « Theory of Isothermal Currents and the Direct Determination of Trap Parameters in Semiconductors and Insulators Containing Arbitrary Trap Distributions », *Phys. Rev. B*, vol. 7, n° 8, p. 3706-3713, avr. 1973.
- [110] W.-W. Shen, H.-B. Mu, G.-J. Zhang, J.-B. Deng, et D.-M. Tu, « Identification of electron and hole trap based on isothermal surface potential decay model », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, n° 8,



févr. 2013.

- [111] P. K. Watson, « The transport and trapping of electrons in polymers », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 2, n° 5, p. 915-924, oct. 1995.
- [112] B. Qiao, G. Teyssedre, et C. Laurent, « Electroluminescence and cathodoluminescence from polyethylene and polypropylene films: Spectra reconstruction from elementary components and underlying mechanisms », *Journal of Applied Physics*, vol. 119, n° 2, p. 024103, janv. 2016.
- [113] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Arnaout, D. Payan, et N. Balcon, « Radiation Induced Conductivity Of Space Used Polymers Under High Energy Electron Irradiation », in *Proceedings of Spacecraft Charging Technology Conference 2014 (13th SCTC)*, PASADENA, United States, 2014.
- [114] T. Paulmier, B. Dirassen, et R. Rey, « Radiation Experiments and New Materials », présenté à Spacestorm Cambridge, 2017.
- [115] A. Tyutnev, V. Saenko, E. Pozhidaev, et R. Ikhsanov, « Experimental and Theoretical Studies of Radiation-Induced Conductivity in Spacecraft Polymers », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 43, n° 9, p. 2915-2924, sept. 2015.
- [116] M. Ieda et Y. Suzuoki, « Space charge and solid insulating materials: In pursuit of space charge control by molecular design », *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 13, n° 6, p. 10-17, nov. 1997.
- [117] G. Mazzanti, G. C. Montanari, et L. A. Dissado, « Electrical aging and life models: the role of space charge », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, n° 5, p. 876-890, oct. 2005.
- [118] R. Nath et M. M. Perlman, « Effect of crystallinity on charge storage in polypropylene and polyethylene », in *Proceedings of 6th International Symposium on Electrets, (ISE 6)*, Oxford, UK, p. 47-51, 1988.
- [119] E. G. Emberly et G. Kirczenow, « Current-driven conformational changes, charging, and negative differential resistance in molecular wires », *Physical Review B*, vol. 64, n° 12, sept. 2001.
- [120] H. Sirringhaus *et al.*, « Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers », *Nature*, vol. 401, n° 6754, p. 685-688, oct. 1999.
- [121] G. M. Sessler, « Charge dynamics in irradiated polymers », *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 27, n° 5, p. 961-973, oct. 1992.
- [122] G. E. Zaikov, G. V. Kozlov, et R. G. Makitra, Éd., *Theoretical and practical guide to organic physical chemistry*. New York: Nova Science Publishers, 2006.
- [123] E. Laurent, « Les matériaux en environnement spatial Effet du vide et des radiations », présenté à CNES, 2017.
- [124] M. M. Perlman, *Electrets, Charge Storage, and Transport in Dielectrics*. Dielectrics and Insulation Division, Electrochemical Society, 1973.
- [125] B. Fayolle, L. Audouin, et J. Verdu, « Radiation induced embrittlement of PTFE », *Polymer*, vol. 44, n° 9, p. 2773-2780, avr. 2003.
- [126] A. Peacock, *Handbook of Polyethylene : Structures: Properties, and Applications*. CRC Press, 2000.
- [127] M. M. Perlman et S. Unger, « TSC study of traps in electron-irradiated Teflon and polyethylene », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 5, n° 11, p. 2115-2123, nov. 1972.
- [128] S. Dorey, F. Gaston, S. Marque, B. Bortolotti, et N. Dupuy, « XPS analysis of PE and EVA samples irradiated at different  $\gamma$ -doses », *Applied Surface Science*, vol. 427, p. 966-972, janv. 2018.
- [129] L. W. McKeen, « Fluoropolymers », in *Film Properties of Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2012, p. 255-313.
- [130] A. M. S. Galante, O. L. Galante, et L. L. Campos, « Study on application of PTFE, FEP and PFA fluoropolymers on radiation dosimetry », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 619, n° 1-3, p. 177-180, juill. 2010.
- [131] « DuPont France ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.dupontdenemours.fr/>.
- [132] E. Sacher, « The effect of paracrystal formation on the surface tension of annealed polyimide », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, n° 8, p. 2137-2139, août 1978.
- [133] P. Alexander et A. Charlesby, « Radiation protection in copolymers of isobutylene and styrene »,

- Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 230, n° 1180, p. 136-145, juin 1955.
- [134] V. S. Ivanov, *Radiation Chemistry of Polymers*, 1. engl. ed. Utrecht: VSP, 1992.
  - [135] « Fournisseur de Matériaux pour la Recherche et le Développement - Goodfellow ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.goodfellow.com/fr/>.
  - [136] G. Wypych, *Handbook of Polymers*. Elsevier, 2016.
  - [137] P. Bräunlich, Éd., *Thermally stimulated relaxation in solids*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1979.
  - [138] G. M. Sessler et J. E. West, « Trap-modulated mobility of electrons and holes in Teflon FEP », *Journal of Applied Physics*, vol. 47, n° 8, p. 3480-3484, août 1976.
  - [139] Y. Tu, J. Chen, D. Liu, Y. Zhou, et W. Wang, « Study on TSC characteristics of aged insulation cardboard in oil-immersed transformer », in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2013, p. 194-197.
  - [140] L. Boukezzi, S. Rondot, O. Jbara, et A. Boubakeur, « Study of thermal aging effects on the conduction and trapping of charges in XLPE cable insulations under electron beam irradiation », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 149, p. 110-117, août 2018.
  - [141] W. W. Li, Q. Shi, et C. Wu, « Effect of Electrical Aging on the Trap Parameter of HVAC XLPE Cable Insulation », *Applied Mechanics and Materials*, 2014.
  - [142] M. Ieda, Y. Suzuoki, et T. Mizutani, « Carrier traps in polymeric insulating materials », in *Proceedings of IEEE International Conference on Electrical Insulation*, Boston, MA, USA, 1980, p. 158-161.
  - [143] P. Yu *et al.*, « Study of traps in P3HT:PCBM based organic solar cells using fractional thermally stimulated current (FTSC) technique », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n° 17, p. 2537-2540, sept. 2012.
  - [144] P. Molinie *et al.*, « Polyimide and FEP charging behavior under multienergetic electron-beam irradiation », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 19, n° 4, p. 1215-1220, août 2012.
  - [145] R. R. Haering et E. N. Adams, « Theory and Application of Thermally Stimulated Currents in Photoconductors », *Physical Review*, vol. 117, n° 2, p. 451-454, janv. 1960.
  - [146] T. Cowell et J. Woods, « The evaluation of thermally stimulated current curves », *British Journal of Applied Physics*, vol. 18, n° 8, p. 1045-1051, août 1967.
  - [147] G. A. Dussel et R. H. Bube, « Theory of Thermally Stimulated Conductivity in a Previously Photoexcited Crystal », *Phys. Rev.*, vol. 155, n° 3, p. 764-779, mars 1967.
  - [148] J. Plans, M. Zieliński, et M. Kryszewski, « Theory of the thermally-stimulated-current transport peak. Application to a dispersive transport case », *Physical Review B*, vol. 23, n° 12, p. 6557-6569, juin 1981.
  - [149] Z. Xu, L. Zhang, et G. Chen, « Decay of electric charge on corona charged polyethylene », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, n° 22, p. 7085-7089, nov. 2007.
  - [150] G. Chen et Z. Xu, « Charge trapping and detrapping in polymeric materials », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, n° 12, p. 123707, déc. 2009.
  - [151] A. Rose, « Space-Charge-Limited Currents in Solids », *Physical Review*, vol. 97, n° 6, p. 1538-1544, mars 1955.
  - [152] P. Mark et W. Helfrich, « Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 33, n° 1, p. 205-215, janv. 1962.
  - [153] E. A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals: Their Electronic States*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980.
  - [154] W. Hwang et K. C. Kao, « Studies of the theory of single and double injections in solids with a Gaussian trap distribution », *Solid-State Electronics*, vol. 19, n° 12, p. 1045-1047, déc. 1976.
  - [155] M. Pranaitis, V. Janonis, A. Sakavičius, et V. Kažukauskas, « Determination of the charge trap energy distribution in conjugated polymer MDMO-PPV », *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, n° 8, p. 085021, août 2011.
  - [156] S. Li, M.-Y. W. Tso, et N. W. L. Wong, « Parameters of OSL traps determined with various linear heating rates », *Radiation Measurements*, vol. 27, n° 1, p. 43-47, févr. 1997.

- [157] G. F. J. Garlick et A. F. Gibson, « The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors », *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 60, p. 574-590, 1948.
- [158] W. Hoogenstraaten, « Electron Traps in Zinc-sulphide Phosphors », Amsterdam, 1958.
- [159] K. Goksen et N. M. Gasanly, « Determination of trapping parameters in n-Ga<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>S by thermally stimulated current measurements », *Philosophical Magazine*, vol. 89, n° 5, p. 435-447, févr. 2009.
- [160] T. A. T. Cowell et J. Woods, « The evaluation of thermally stimulated current curves », *British Journal of Applied Physics*, vol. 18, n° 8, p. 1045-1051, août 1967.
- [161] A. Evans, J. R. Dennison, G. Wilson, et J. Dekany, « Low-Temperature Cathodoluminescence in Disordered SiO<sub>2</sub> », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, n° 1, p. 272-277, janv. 2014.
- [162] J. Barbarand et M. Pagel, « Cathodoluminescence study of apatite crystals », *American Mineralogist*, vol. 86, n° 4, p. 473-484, 2001.
- [163] B. G. Yacobi et D. B. Holt, *Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids*. New York: Plenum Press, 1990.
- [164] P. Horák et P. Schauer, « Cathodoluminescence as a method for the study of degradation of polysilanes », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 252, n° 2, p. 303-307, nov. 2006.
- [165] A. Pakzad, D. J. Stowe, S. Nagy, J. R. Mantei, et J.-B. Green, « Cathodoluminescence of Polymeric Materials », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 20, n° S3, p. 1996-1997, août 2014.
- [166] R. S. Becker, *Theory and interpretation of fluorescence and phosphorescence*. New York, NY: Wiley, 1969.
- [167] Guillaume Tardieu, « Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques », Thèse de doctorat, Toulouse, Université de Toulouse, 2003.
- [168] J. H. Burroughes *et al.*, « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, vol. 347, n° 6293, p. 539-541, oct. 1990.
- [169] Jacques-E. Moser, « Photochimie I ». Cours Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne / Master in Molecular & Biological Chemistry, 2007-2006.
- [170] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*. Paris: Springer Paris, 2011.
- [171] L. Chen, H. D. Tran, C. Wang, et R. Ramprasad, « Unraveling the luminescence signatures of chemical defects in polyethylene », *The Journal of chemical physics*, vol. 143, n° 12, p. 124907, 2015.
- [172] B. Valeur et M. N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles and applications*, Second edition. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [173] J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique A l'usage des chimistes*. Erscheinungsort nicht ermittelbar: EDP Sciences, 2014.
- [174] M. Moisan, D. Kéroack, et L. Stafford, *Physique atomique et spectroscopie optique*. EDP Sciences, 2017.
- [175] D. A. Skoog, F. J. Holler, et T. A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*. De Boeck Supérieur, 2003.
- [176] B. Sieber, « Cathodoluminescence - Principes physiques et systèmes de détection », *Technique de l'ingénieur*, p. 20, 2012.
- [177] P. Horák et P. Schauer, « Cathodoluminescence as a method for the study of degradation of polysilanes », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 252, n° 2, p. 303-307, nov. 2006.
- [178] L. Zlatkevich, Éd., *Luminescence techniques in solid-state polymer research*. New York: M. Dekker, 1989.
- [179] P. Tiemblo, J. Manuel Gómez-Elvira, G. Teyssedre, F. Massines, et C. Laurent, « Chemiluminescence spectral evolution along the thermal oxidation of isotactic polypropylene », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, n° 1, p. 113-121, juill. 1999.
- [180] G. Demol, T. Paulmier, et D. Payan, « Cathodoluminescence of aluminum ceramic compounds », *Journal of Applied Physics*, vol. 125, n° 2, p. 025110, janv. 2019.
- [181] C. M. MacRae, N. C. Wilson, et A. Torpy, « Hyperspectral cathodoluminescence », *Mineralogy and*

- Petrology*, vol. 107, n° 3, p. 429-440, juin 2013.
- [182] D. Briggs et M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Wiley, 1990.
  - [183] H. Hertz, « Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung », *Ann. Phys. Chem.*, vol. 267, n° 8, p. 983-1000, 1887.
  - [184] A. Einstein, « Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt », *Ann. Phys.*, vol. 322, n° 6, p. 132-148, 1905.
  - [185] K. Siegbahn, *ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist & Wiksells, 1967.
  - [186] A. G. Al Lafi, « Application of 2D correlation methods to the analysis of XPS spectra of ion irradiated poly (ether ether ketone) », *Journal of Polymer Research*, vol. 25, n° 4, avr. 2018.
  - [187] C. E. Moffitt, Q. S. Yu, C. M. Reddy, D. M. Wieliczka, et H. K. Yasuda, « XPS Analysis of the Aging of Thin, Adhesion Promoting, Fluorocarbon Treatments of DC Plasma Polymers », *Plasmas and Polymers*, p. 17, 2002.
  - [188] J. Kettle, Z. Ding, M. Horie, et G. C. Smith, « XPS analysis of the chemical degradation of PTB7 polymers for organic photovoltaics », *Organic Electronics*, vol. 39, p. 222-228, déc. 2016.
  - [189] R. Nathawat, A. Kumar, N. K. Acharya, et Y. K. Vijay, « XPS and AFM surface study of PMMA irradiated by electron beam », *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, n° 17, p. 2600-2604, juin 2009.
  - [190] S. Bahadur, D. Gong, et J. W. Anderegg, « The investigation of the action of fillers by XPS studies of the transfer films of PEEK and its composites containing CuS and CuF », *Wear*, vol. 160, n° 1, p. 131-138, janv. 1993.
  - [191] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, et J. Grimblot, « Treatment of poly(ether ether ketone) (PEEK) surfaces by remote plasma discharge. XPS investigation of the ageing of plasma-treated PEEK », *Surface and Interface Analysis*, vol. 18, n° 11, p. 751-756, nov. 1992.
  - [192] P. Louette, F. Bodino, et J.-J. Pireaux, « Poly(ether ether ketone) (PEEK) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra », *Surface Science Spectra*, vol. 12, n° 1, p. 149-153, déc. 2005.
  - [193] J.-C. Joud, M.-G. Barthés-Labrousse, et M. Pons, *Physico-chimie des surfaces et acido-basicité*, ISTE editions. 2015.
  - [194] T. Gineste, M. Belhaj, G. Teyssedre, N. Balcon, et J. Puech, « A novel experimental setup for the measurement electron backscattering yield », *Measurement Science and Technology*, vol. 25, n° 8, p. 085601, août 2014.
  - [195] J. R. Dennison *et al.*, « Absolute electron emission calibration: round robin tests of Au and graphite », in *Proceedings of Spacecraft Charging Technology Conference*, Noordwijk, Netherlands, 2016.
  - [196] « Copyright © 2005 Casa Software Ltd ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.casaxps.com/>.
  - [197] T. Mizutani, Y. Suzuoki, et M. Ieda, « Thermally stimulated currents in polyethylene and ethylene-vinyl-acetate copolymers », *Journal of Applied Physics*, vol. 48, n° 6, p. 2408-2413, juin 1977.
  - [198] G. Lapke, W. F. Schmidt, et J. G. Rabe, « Thermally stimulated currents in polyethylene irradiated by  $\gamma$  rays at low temperature », *Journal of Applied Physics*, vol. 53, n° 8, p. 5763-5770, août 1982.
  - [199] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Arnaout, et D. Payan, « Analysis of charge transport and ionisation effect in space used polymers under high energy electron irradiation », *Presentation : Spacecraft Charging Technology Conference SCTC at Noordwijk*, 2016.
  - [200] A. Tyutnev, V. Saenko, et E. Pozhidaev, « Frequency Factor of the Semiempirical Model for the Radiation-Induced Conductivity in Spacecraft Polymers », *14th Spacecraft Charging Technology Conference, ESA/ESTEC*, vol. 46, n° 3, p. 645-650, 2016.
  - [201] T. Hashimoto, M. Shiraki, et T. Sakai, « Current reversal in the thermally stimulated current spectra of polyethylene », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 13, n° 12, p. 2401-2410, déc. 1975.
  - [202] P. Hovington, D. Drouin, et R. Gauvin, « CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interaction —part I: Description of the program », *Scanning*, vol. 19, n° 1, p. 1-14.
  - [203] M. Karmakar, « On the Initial Rise Method for Kinetic Analysis in Thermally Stimulated



- Luminescence », *Indian Journal of Science and Technology*, vol. 5, n° 11, p. 4, 2012.
- [204] L. I. Grossweiner, « A Note on the Analysis of First-Order Glow Curves », *Journal of Applied Physics*, vol. 24, n° 10, p. 1306-1307, oct. 1953.
- [205] R. R. Haering et E. N. Adams, « Theory and Application of Thermally Stimulated Currents in Photoconductors », *Physical Review*, vol. 117, n° 2, p. 451-454, janv. 1960.
- [206] V. Kažukauskas, M. Pranaitis, et V. Janonis, « Charge Carrier Transport in Non-Homogeneous MDMO-PPV Polymer », *Acta Physica Polonica A*, vol. 119, n° 2, p. 128-130, févr. 2011.
- [207] C. Manfredotti, R. Murri, A. Quirini, et L. Vasanelli, « Photoelectronic properties of n-GaSe », *Physica Status Solidi (a)*, vol. 38, n° 2, p. 685-693, déc. 1976.
- [208] D. K. Davies, « Carrier transport in polythene », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 5, n° 1, p. 162-168, janv. 1972.
- [209] A. van Roggen, « Electronic Conduction of Polymer Single Crystals », *Physical Review Letters*, vol. 9, n° 9, p. 368-370, nov. 1962.
- [210] Williams G, *Electric phenomena in polymer science*. Berlin: Springer, 1979.
- [211] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, et J. L. G. Ribelles, « Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 30, n° 11, p. 1551-1560, juin 1997.
- [212] F. Kremer et A. Schönhal, Éd., *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer. Berlin, Heidelberg, 2003.
- [213] D. K. Das-Gupta, « Polyethylene: structure, morphology, molecular motion and dielectric behavior », *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 10, n° 3, p. 5-15, mai 1994.
- [214] L. Douminge, « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », Thèse de doctorat, La Rochelle, Université de La Rochelle, LEMMA - Laboratoire d'Etude des Matériaux en Milieux Agressifs, 2010.
- [215] D. Milicevic, M. Micic, et E. Suljovrujic, « Radiation-induced modification of dielectric relaxation spectra of polyolefins: polyethylenes vs. polypropylene », *Polym. Bull.*, vol. 71, n° 9, p. 2317-2334, sept. 2014.
- [216] A. Pegoretti, M. Ashkar, C. Migliaresi, et G. Marom, « Relaxation processes in polyethylene @bre-reinforced polyethylene composites », *Composites Science and Technology*, p. 9, 2000.
- [217] R. O. Sirotkin et N. W. Brooks, « The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution », *Polymer*, vol. 42, n° 24, p. 9801-9808, nov. 2001.
- [218] Q. Fu, Y. Men, et G. Strobl, « Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology », *Polymer*, vol. 44, n° 6, p. 1927-1933, mars 2003.
- [219] A. E. Blake, A. Charlesby, et K. J. Randle, « Simultaneous thermoluminescence and thermally stimulated current in polyethylene », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 7, n° 5, p. 759-770, mars 1974.
- [220] G. Sawa, M. Kawade, et M. Ieda, « Field-assisted trapping in polyethylene », *Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 12, p. 5397-5398, déc. 1973.
- [221] Lijuan He, Dawei Li, Haiping Xie, Xuan Wang, et Qingquan Lei, « Research on the trap energy levels in dielectric by non-isothermal PSD », présenté à IEEE 10th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, p. 1-4, 2012.
- [222] A. T. Hoang, L. Pallon, D. Liu, Y. V. Serdyuk, S. M. Gubanski, et U. W. Gedde, « Charge Transport in LDPE Nanocomposites Part I—Experimental Approach », *Polymers (Basel)*, vol. 8, n° 3, mars 2016.
- [223] K. Ishimoto, T. Tanaka, Y. Ohki, Y. Sekiguchi, et Y. Murata, « Thermally stimulated current in low-density polyethylene/MgO nanocomposite. On the mechanism of its superior dielectric properties », *Electrical Engineering in Japan*, vol. 176, n° 3, p. 1-7, août 2011.
- [224] D. Venkateshvaran *et al.*, « Approaching disorder-free transport in high-mobility conjugated polymers », *Nature*, vol. 515, n° 7527, p. 384-388, nov. 2014.
- [225] R. K. Gartia, S. D. Singh, T. Subodh, T. S. C. Singh, et P. S. Mazumdar, « Determination of the

- activation energy of a thermally stimulated luminescence peak for the case of a temperature-dependent frequency factor », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 25, n° 3, p. 530-534, mars 1992.
- [226] T. F. Babuska, A. A. Pitenis, M. R. Jones, B. L. Nation, W. G. Sawyer, et N. Argibay, « Temperature-Dependent Friction and Wear Behavior of PTFE and MoS<sub>2</sub> », *Tribology Letters*, vol. 63, n° 2, août 2016.
  - [227] C. Renaud et T.-P. Nguyen, « Study of trap states in polyspirobifluorene based devices: Influence of aging by electrical stress », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, n° 5, p. 053707, sept. 2009.
  - [228] G. Tardieu, G. Teyssedre, et C. Laurent, « Role of additives as recombination centres in polyethylene materials as probed by luminescence techniques », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, n° 1, p. 40-47, janv. 2002.
  - [229] G. Teyssedre et C. Laurent, « Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, n° 5, p. 857-875, oct. 2005.
  - [230] G. Teyssède, « Temperature dependence of the photoluminescence in poly(ethylene terephthalate) films », *Polymer*, vol. 42, n° 19, p. 8207-8216, sept. 2001.
  - [231] J. R. Dennison et J. Brunson, « Temperature and Electric Field Dependence of Conduction in Low-Density Polyethylene », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 36, n° 5, p. 2246-2252, oct. 2008.
  - [232] J. A. Diego, J. Belana, J. Òrrit, J. Sellarès, M. Mudarra, et J. C. Cañadas, « TSDC study of XLPE recrystallization effects in the melting range of temperatures », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, n° 9, p. 1932-1938, mai 2006.
  - [233] S. Mo, J. Zhang, D. Liang, et H. Chen, « Study on Pyrolysis Characteristics of Cross-linked Polyethylene Material Cable », *Procedia Engineering*, vol. 52, p. 588-592, 2013.
  - [234] N. S. Allen, J. Homer, et J. F. McKellar, « Origin and role of the luminescent species in the photo-oxidation of commercial polypropylene », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 21, n° 8, p. 2261-2267, août 1977.
  - [235] P. P. L. Jacques et R. C. Poller, « Fluorescence of polyolefins—2. Use of model compounds to identify fluorescent species in thermally degraded polymers », *European Polymer Journal*, vol. 29, n° 1, p. 83-89, janv. 1993.
  - [236] G. Teyssedre *et al.*, « Deep trapping centers in crosslinked polyethylene investigated by molecular modeling and luminescence techniques », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 8, n° 5, p. 744-752, oct. 2001.
  - [237] G. Teyssedre, G. Tardieu, et C. LAURENT, « Characterisation of crosslinked polyethylene materials by luminescence techniques », *Journal of Materials Science*, p. 1599-1609, janv-2002.
  - [238] A. Charlesby et R. H. Partridge, « The Identification of Luminescence Centres in Polyethylene and other Polymers », *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 283, n° 1394, p. 312-328, janv. 1965.
  - [239] G. Teyssedre et C. Laurent, « Evidence of hot electron-induced chemical degradation in electroluminescence spectra of polyethylene », *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n° 4, p. 046107, févr. 2008.
  - [240] K. N. Fotopoulou et H. K. Karapanagioti, « Degradation of Various Plastics in the Environment », in *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment*, vol. 78, H. Takada et H. K. Karapanagioti, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 71-92.
  - [241] A. K. Nehate, T. R. Joshi, S. Rajput, et H. Savita, « Luminescence and thermoluminescence study of polyethylene polymer (LLDPE, LDPE, HDPE) », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 74, n° 2-3, p. 279-282, sept. 1993.
  - [242] E. Peik, « Long-lasting photoluminescence in polymers », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, n° 11, p. 3330, 2007.
  - [243] D. L. Pugmire, C. J. Wetteland, W. S. Duncan, R. E. Lakis, et D. S. Schwartz, « Cross-linking of polytetrafluoroethylene during room-temperature irradiation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, n° 9, p. 1533-1541, sept. 2009.

- [244] M. M. Nasef et K. Z. M. Dahlan, « Electron irradiation effects on partially fluorinated polymer films: Structure–property relationships », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 201, n° 4, p. 604-614, avr. 2003.
- [245] A. Scanni, A. Valentini, G. Perna, V. Capozzi, et A. Convertino, « Photoluminescence analysis on Teflon bulk and Teflon–like films grown by Ion-beam sputtering », *Journal of Luminescence*, vol. 91, n° 1-2, p. 87-90, sept. 2000.
- [246] S. A. Khatipov *et al.*, « Color and fluorescence of polytetrafluoroethylene treated by  $\gamma$ -irradiation near the melting point », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 269, n° 21, p. 2600-2604, nov. 2011.
- [247] Yu. E. Sakhno, V. G. Klimenko, D. I. Seliverstov, T. V. Sakhno, et S. A. Khatipov, « The nature of color centers in  $\gamma$ -irradiated poly(tetrafluoroethylene) », *Polymer Science Series B*, vol. 50, n° 5-6, p. 117-119, juin 2008.
- [248] J. S. Forsythe et D. J. T. Hill, « The radiation chemistry of fluoropolymers », *Progress in Polymer Science*, vol. 25, n° 1, p. 101-136, févr. 2000.
- [249] S. Esnouf et E. Balanzat, « Trapped and transient radicals observed in ethylene–propylene–diene terpolymers », *Polymer*, vol. 48, n° 26, p. 7531-7538, déc. 2007.
- [250] S. A. Khatipov, R. N. Nurmukhametov, D. I. Seliverstov, et A. M. Sergeev, « Spectrophotometric and luminescent analysis of polytetrafluoroethylene treated by  $\gamma$ -irradiation near the melting point », *Polymer Science Series A*, vol. 48, n° 2, p. 153-158, févr. 2006.
- [251] C. P. Ennis et R. I. Kaiser, « Mechanistical studies on the electron-induced degradation of polymethylmethacrylate and Kapton », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 45, p. 14902, 2010.
- [252] E.-S. Park, « Effects of Electron Beam Irradiation on Properties of ETFE Insulated Electric Wire », *Iranian Polymer Journal*, vol. 20, n° (11), p. 873-885, 2011.
- [253] R. N. Nurmukhametov, V. G. Klimenko, D. I. Seliverstov, A. M. Sergeev, et S. A. Khatipov, « Luminescence and color of radiation-modified polytetrafluoroethylene in blocks », *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 50, n° 12, p. 1226-1232, déc. 2008.
- [254] B. Hudson et B. Kohler, « Linear Polyene Electronic Structure and Spectroscopy », *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 25, n° 1, p. 437-460, oct. 1974.
- [255] L. Yang, Y. Ohki, N. Hirai, et S. Hanada, « Aging of poly(ether ether ketone) by heat and gamma rays — Its degradation mechanism and effects on mechanical, dielectric and thermal properties », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 142, p. 117-128, août 2017.
- [256] Y.-Q. Wang, F.-Q. Zhang, et P. M. A. Sherwood, « X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 25. Interfacial Interactions between PEKK Polymer and Carbon Fibers Electrochemically Oxidized in Nitric Acid and Degradation in a Saline Solution », *Chemistry of Materials*, vol. 13, n° 3, p. 832-841, mars 2001.
- [257] M. S. Jahan, B. M. Walters, T. Riahinasab, R. Gnawali, D. Adhikari, et H. Trieu, « A comparative study of radiation effects in medical-grade polymers: UHMWPE, PCU and PEEK », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 118, p. 96-101, janv. 2016.
- [258] E. Gonzalez, M. D. Barankin, P. C. Guschl, et R. F. Hicks, « Ring Opening of Aromatic Polymers by Remote Atmospheric-Pressure Plasma », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 37, n° 6, p. 823-831, juin 2009.

# ANNEXE

## Démonstration – Modèle d’Haering – Cas pour un faible repiégeage $(N_t - n_t)S_t v_{th} \ll \tau^{-1}$

Pour rappel, les équations (II.1 et II.2 p.81) du modèle d’Haering (densités de charges libres  $dn/dt$  et piégées  $dn_t/dt$ ) en fonction du temps sont :

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) + n(N_t - n_t)S_t v_{th} \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} - \frac{dn_t}{dt} \quad (2)$$

où  $N_t$  est la densité des niveaux énergétiques de pièges,  $n_t$  la densité d’électrons piégés,  $n$  la densité d’électrons libres,  $S_t$  la section efficace de piégeage de l’électron,  $v$  le facteur de fréquence et  $v_{th}$  la vitesse thermique des électrons dans la bande de conduction.

On suppose que les mécanismes de re-piégeage sont négligeables  $(N_t - n_t)S_t v_{th} \ll \tau^{-1}$ . Dans ce cas, les électrons qui ont été dépiégés dans la bande de conduction se recombinent directement avec des trous (piégés dans des centres de recombinaison).

En posant la température comme fonction linéaire du temps par la relation :

$$T = T_0 + \beta t \quad (3)$$

Nous avons :

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4)$$

$$\frac{dn_t}{n_t} = -v \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dt \quad (5)$$

$$\frac{dn_t}{n_t} = -v \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot \frac{dT}{\beta} \quad (6)$$

$$\frac{dn_t}{n_t} = -\frac{v}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dT \quad (7)$$

$$\int_{n_0}^{n_t} \frac{dn_t}{n_t} = -\frac{v}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dT \quad (8)$$



$$[\ln n_t]_{n_0}^{n_t} = -\frac{v}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dT \quad (9)$$

$$n_t = n_0 \cdot \exp \left[ -\frac{v}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dT \right] \quad (10)$$

Avec  $n_0$  la quantité d'électrons piégés dans le piège à  $t = 0$ .

On suppose ensuite que le système est placé dans une situation de quasi-équilibre car l'évolution de  $n$  est lente en raison d'une recombinaison très rapide. On peut alors écrire que :

$$\frac{dn}{dt} \simeq 0 \quad (11)$$

D'où, d'après l'équation (2):

$$0 = -\frac{n}{\tau} - \frac{dn_t}{dt} \quad (12)$$

Alors,

$$\frac{n}{\tau} = -\frac{dn_t}{dt} \quad (13)$$

Ce qui conduit à :

$$n = -\tau \frac{dn_t}{dt} = -\tau \frac{dn_t}{dT} \frac{dT}{dt} = -\tau \beta \frac{dn_t}{dT} \quad (14)$$

Donc,

$$n = -\tau \beta \frac{n_0 \cdot \exp \left[ -\frac{v}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dT \right]}{dT} \quad (15)$$

Pour finir,

$$n = \tau \cdot v \cdot n_0 \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} - \frac{v}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot dT \right] \quad (16)$$