



**HAL**  
open science

# Effets de la génération, de l'injection et du piégeage des charges électriques sur les propriétés des isolants

Christelle Guerret-Piecourt

► **To cite this version:**

Christelle Guerret-Piecourt. Effets de la génération, de l'injection et du piégeage des charges électriques sur les propriétés des isolants. Matériaux. Ecole Centrale de Lyon, 2005. tel-00128125

**HAL Id: tel-00128125**

**<https://theses.hal.science/tel-00128125>**

Submitted on 30 Jan 2007

**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.



MEMOIRE  
en vue de l'obtention de l'

## HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Christelle GUERRET  
*Chargée de Recherche au CNRS*

EFFETS DE LA GENERATION, DE L'INJECTION  
ET DU PIEGEAGE DES CHARGES ELECTRIQUES  
SUR LES PROPRIETES DES ISOLANTS

Soutenue le 7 Mars 2005 à l'Ecole Centrale de Lyon  
devant le jury composé de:

**Gilles DAMAMME** Ingénieur-HDR CEA-leRipault

**Juan MARTINEZ-VEGA** Professeur des Universités LGET-Université Paul Sabatier (Toulouse)

**Gérard MOYA** Professeur des Universités L2PM Faculté des Sciences de St Jérôme (Marseille)

**Christian JARDIN** Professeur des Universités Université Claude Bernard (Lyon)

**Daniel TREHEUX** Professeur des Universités Ecole Centrale de Lyon (Ecully)

**Hans-Joachim FITTING** Professeur Université de Rostock (Membre invité)



LTDS



# **TABLE DES MATIERES**



**I- EFFETS DE LA GENERATION, DE L'INJECTION ET DU PIEGEAGE DES CHARGES ELECTRIQUES SUR LES PROPRIETES DES ISOLANTS****I-1- Rappels sur la conduction et le piégeage des charges dans les isolants**

- a- Introduction p 13
- b- Rappel sur la théorie des bandes p 14
- c- Rappel sur la théorie du polaron p 19

**I-2- La méthode "miroir" et l'étude du courant d'influence**

- a- Principe des 2 méthodes p 22
- b- Injection de charges par l'intermédiaire d'une bille p 28
- c- Modélisation du courant d'influence p 37

**I-3- Quelques exemples d'effets des charges électriques sur les propriétés des isolants:**

- a- Claquage des alumines p 47
- b- Tribologie et triboélectrification p 53

**I-4- Perspectives: études des phénomènes de génération, conduction et piéageages dans d'autres matériaux, le dioxyde de titane, les polymères**

- a- Le dioxyde de titane p 66
- b- Les polymères p 73

### **III- LISTE EXHAUSTIVE DES PUBLICATIONS** **p 101**

**III-1- Revues avec comité de lecture** **p 103**

**III-2- Conférences invitées dans des congrès** **p 104**

**III-3- Proceedings à comité de lecture** **p 105**

**III-4- Communications à des congrès internationaux**

a- Conférences orales p 106

b- Posters p 107

c- Proceedings sans comité de lecture p 108

**III-5- Séminaires, conférences nationales et autres**

a- Conférences nationales, GDR p 108

b- Séminaires invités p 109

c- Posters p 109

### **IV- ANNEXES** **p 111**

**IV-1- Activités scientifiques antérieures**

a- Stage de fin d'études de l'Ecole Polytechnique p 113

b- Thèse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse) p 114

c- Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Ecole Centrale de Lyon p 118

**IV-2- Principales publications** **p 121**

a- The European Physical Journal: Applied Physics, vol 27 (4), 2004

b- Journal of Applied Physics, vol 94 (9), 2003

c- Journal of Applied Physics, vol 92 (12), 2002

d- Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, t.2, Série IV, 2001

e- Lubrication Science, vol 13 (3), 2001

f- Journal of Crystal Growth, vol 201-202, 1999

g- Nature, vol 372, 1994

# **INTRODUCTION**



Les travaux de recherche exposés dans ce mémoire concernent principalement l'étude des phénomènes de génération, de transport et de piégeage des charges électriques dans les isolants, ainsi que leur influence sur les propriétés (frottement, adhésion, tenue au claquage...) de ces matériaux. Ce thème est en effet celui auquel je me suis intéressée depuis mon entrée au CNRS en 1999. Le but est d'accéder à la compréhension des mécanismes d'apparition, de propagation, de stockage et de déstockage des charges dans des matériaux divers, par l'intermédiaire d'une méthode de caractérisation originale, "la méthode miroir", par son couplage avec d'autres appareillages (machine à force de surface...) et en développant les modèles ou outils de simulations appropriés.

Ces travaux sur les charges électriques dans les isolants font donc l'objet du **premier chapitre** de ce mémoire qui se divise en 4 sections. Les trois premières font un bilan partiel des études auxquelles j'ai participé lors de mon affectation au laboratoire IFoS de l'Ecole Centrale de Lyon. Elles s'appuient fortement sur le savoir-faire de ce laboratoire qui est à l'origine du développement de la "méthode miroir"<sup>1</sup>. La dernière partie est consacrée aux perspectives de ces travaux et à la réorientation de mes travaux de recherche vers les isolants spécifiques que sont les polymères. Réorientation qui s'est concrétisée par ma mutation en 2003 au Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (LPCP).

Ce premier chapitre se décompose ainsi:

- (i) Quelques notions sont tout d'abord rappelées sur la théorie des bandes dans les solides, sur l'approche polaronique de la conduction des charges dans les isolants, ainsi que sur le rôle majeur des défauts structuraux sur le piégeage-dépiégeage des charges.
- (ii) La méthode "miroir" (SEMM pour Scanning Electron Mirror Method) et son complément la méthode "du courant d'influence" (ICM pour Induced Current Method), sont ensuite exposées, ainsi que les développements qui y ont été apportés et auxquels j'ai participé, que ce soit du point de vue expérimental (injection par l'intermédiaire d'une bille métallique) ou pour la modélisation (modélisation du courant d'influence lors de l'injection).
- (iii) L'importance des effets des charges électriques sur les propriétés des matériaux est démontrée sous la forme de deux exemples. Le premier est la mise en évidence du lien entre le piégeage des charges électriques et les propriétés de claquage de certaines alumines, le second s'intéresse plus particulièrement à démontrer l'importance de la triboélectrification dans l'adhésion entre deux surfaces de même nature.

---

<sup>1</sup> sous l'impulsion de C. Le Gressus et avec le soutien du CEA.

(iv) La dernière section présente les perspectives des travaux développés précédemment, notamment l'extension des études à d'autres matériaux : un matériau semi-conducteur à grand gap, le TiO<sub>2</sub>, et des matériaux isolants plus désordonnés tels que les polymères.

Le **deuxième chapitre** présente un récapitulatif des activités scientifiques que j'ai menées ou que je poursuis parallèlement aux activités de recherche proprement dites: enseignement, encadrement d'étudiants, gestion ou participation à des actions de recherche...

Le **troisième chapitre** est consacré à la liste exhaustive des publications écrites ou orales auxquelles j'ai participé.

Le **quatrième chapitre** présente, dans une première section, les résultats obtenus lors des études auxquelles j'ai pris part avant mon entrée au CNRS. Leurs thématiques étant très diverses et relativement éloignées du sujet principal, j'ai souhaité les faire figurer en annexe pour garder une cohérence à ce mémoire. Notons cependant que ces expériences dans des domaines variés, (i) élaboration de nanotubes de carbone remplis de métaux, (ii) élaboration, caractérisation et modélisation de structures semi-conductrices III-V piézo-électriques, (iii) étude des mécanismes de lubrification des huiles moteurs, m'ont toutes apportées des connaissances et une ouverture indispensable pour mes recherches actuelles. Elles expliquent aussi certaines orientations de mes recherches actuelles ou passées et m'ont donc parues intéressantes à présenter succinctement.

Enfin, j'ai joint en annexe 2 un certain nombre de publications représentatives, auxquelles je ferai référence dans le chapitre I.

## **Chapitre I**

# **EFFETS DE LA GENERATION, DE L'INJECTION ET DU PIEGEAGE DES CHARGES ELECTRIQUES SUR LES PROPRIETES DES ISOLANTS**



## I-1- Rappels sur la conduction et le piégeage des charges dans les isolants

### a- Introduction<sup>2</sup>

Un grand nombre de propriétés (frottement, adhésion, écoulement...) des isolants (céramiques, polymères...), et tout particulièrement leurs propriétés limites telles que le claquage diélectrique, l'usure, les instabilités d'écoulement restent difficilement prévisibles et relativement inexplicables. L'amélioration de la connaissance de ces phénomènes d'endommagement est donc importante tant du point de vue fondamental qu'industriel.

Le rôle majeur des défauts dans ces matériaux a été rapidement mis en évidence et tout particulièrement leur capacité à piéger les charges électriques. Par suite, l'injection de charges dans les isolants entraîne une augmentation de l'énergie locale du réseau cristallin (tant électrostatique que mécanique par déformation du réseau) et l'apparition d'une charge d'espace. C'est la relaxation de cette énergie, douce ou brutale suivant les cas, qui peut entraîner la formation d'ondes de choc thermique et mécanique pouvant conduire au claquage diélectrique, à la rupture mécanique, à l'usure... Par ailleurs, même non déstabilisée, la présence de ces charges stockées dans le matériau influence les propriétés intrinsèques du matériau telles que l'adhésion ou le frottement du fait de l'importance et de l'action à longue distance des forces électrostatiques.

Avant de nous intéresser au piégeage des charges électriques, nous allons tout d'abord rappeler succinctement dans quelles conditions est assuré le transport de ces charges dans les cristaux (isolants ou conducteurs). Ensuite, par l'introduction de la notion de polaron, nous rappellerons le rôle supplémentaire que joue la polarisation dans la conduction des électrons pour les matériaux isolants,. Enfin nous montrerons que le piégeage de ces polarons entraîne un stockage d'énergie important.

---

<sup>2</sup> Dans tout ce chapitre, les numéros du type IV-x-y, renverrons aux publications reproduites dans l'annexe 2, les numéros du type PCLx, RCLy... renverrons à la liste exhaustive de publication du chapitre III, sinon une bibliographie est disponible en fin de document pour les références classiques du type [x].

## I-1- Rappels sur la conduction et le piégeage des charges dans les isolants

### b- Rappel sur la théorie des bandes

#### Solides cristallins covalents

La théorie de la conduction a été principalement développée pour les solides cristallins covalents et ionocovalents (voir par exemple [1]). En effet dans ces cristaux, les liaisons sont covalentes et proviennent de la mise en commun de 2 électrons entre deux atomes adjacents (figure 1-(a)). Dans le cas des solides ionocovalents, la liaison présente un caractère ionique qui se traduit par le fait que les électrons ne seront pas partagés à part égale entre deux atomes, mais auront une probabilité de présence plus forte près des atomes les plus électronégatifs.

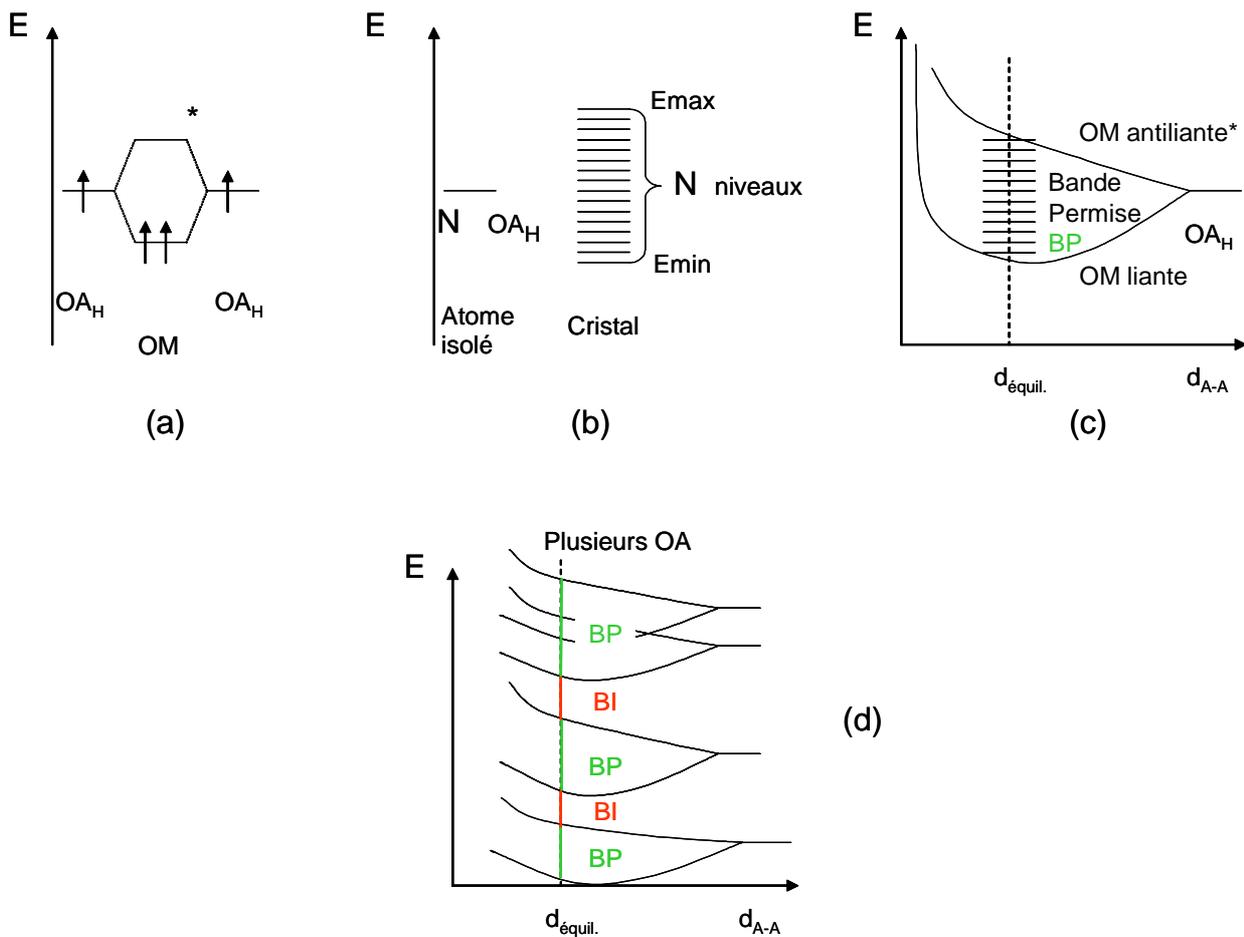
Dans le cas d'un atome lié à plusieurs atomes à la fois dans le cristal, la liaison se crée à partir des orbitales atomiques hybrides, notées  $OA_H$ . En effet cette hybridation est nécessaire pour respecter notamment les contraintes géométriques (exemple: hybridation  $sp^2$  du carbone dans le graphite, hybridation  $sp^3$  du carbone dans une molécule de type  $CH_4$ ).

La conduction dans un solide cristallin est donc assurée par les électrons des couches externes des atomes constituant ce solide grâce au recouvrement entre les orbitales atomiques hybrides. Etant donné le grand nombre d'atomes  $N$ , la périodicité du cristal et la proximité géographique entre atomes, lorsque la distance atomique est assez faible, les niveaux énergétiques isolés des orbitales hybrides s'élargissent jusqu'à former un continuum appelé bande d'énergie (figure 1(b)). Ces bandes d'énergies sont des bandes permises pour le déplacement des électrons dans un solide cristallin. La figure 1(c) montre donc l'élargissement correspondant à une bande atomique, tandis que la figure 1(d) montre ce qui se passe lorsqu'on considère toutes les bandes atomiques. (NB pour plus de simplicité on a considéré pour ce schéma un cristal constitué d'un seul type d'atomes)

Suivant les caractéristiques géométriques du cristal et le nombre d'électrons présents dans le cristal, on aura alors plusieurs cas possibles de répartition des électrons dans ces différentes bandes, et on pourra différencier les isolants des conducteurs (voire des semi-conducteurs).

En effet, la principale différence entre un isolant et un conducteur est le nombre d'électrons disponibles pour assurer la conduction [2]:

- dans un conducteur, tel que le cuivre, le nombre d'électrons de conduction est de l'ordre de  $4,5 \cdot 10^{22}$  électrons par  $cm^3$ ,
- alors que dans un isolant comme l'alumine, ce nombre vaut environ  $3,1 \cdot 10^{-2}$  électrons par  $cm^3$ .

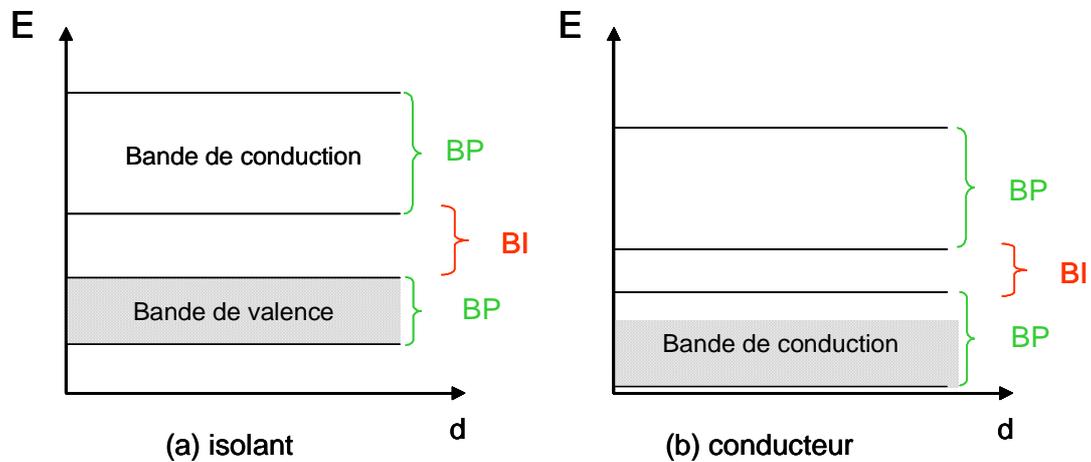


**Figure 1:** Schématisation de la théorie des bandes, (a) création d'une liaison covalente à partir de deux orbitales atomiques hybridées, (b) et (c) élargissement des bandes dans un cristal dû au grand nombre d'atomes et en fonction de la distance interatomique (d) prise en compte de la présence de plusieurs orbitales atomiques, apparition de bandes interdites BI ou permises BP pour les électrons dans le cristal.

Paradoxalement, la mobilité des électrons dans l'alumine ( $200 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) est supérieure à celle du cuivre ( $80 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Cette forte mobilité dans l'isolant est principalement due au fait que les interactions électrons-électrons dans ces matériaux sont très faibles du fait de la faible densité de porteurs libres. Ce cas particulier illustre parfaitement le fait que la conductivité très faible de l'alumine ( $10^{-18} \text{ Scm}^{-1}$ ) par comparaison avec celle du cuivre ( $5,8 \cdot 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ ), a pour cause le petit nombre de charges de conduction présentes dans l'alumine. Mais si l'on injecte des charges dans un isolant, ce matériau est donc capable d'assurer leur conduction jusqu'à ce qu'elles soient piégées.

La manière la plus simple de différencier un conducteur d'un isolant est de soumettre le matériau à un champ électrique. Si les électrons peuvent se mettre en mouvement sous l'effet de ce champ le matériau est conducteur sinon il est isolant.

On peut déterminer à partir du principe d'exclusion de Pauli le nombre d'états énergétiques disponibles dans chaque bande, puis connaissant le nombre d'électrons participant à la conduction pour chaque atome, on peut "remplir" les diverses bandes jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'électrons disponibles. On se trouve alors confronté à deux types de matériaux (cf. figure 2):



**Figure 2 :** Remplissage des bandes d'énergie à 0K, (a) cas d'un isolant, (b) cas d'un conducteur

Dans le cas (a) les électrons remplissent complètement une (ou plusieurs) bande, en laissant les autres vides, on a alors un isolant. En effet comme la dernière bande remplie (la bande de valence) est séparée de la bande supérieure par une bande d'énergie interdite, il n'y a pas de possibilité de changer la quantité de mouvement des électrons puisque tous les états accessibles sont occupés. Les électrons ne pourront donc pas se mettre en mouvement sous l'action du champ électrique. Dans le cas (b), la dernière bande d'énergie n'est que partiellement remplie, des états énergétiques sont donc accessibles dès qu'on applique le champ électrique. Les électrons peuvent accepter une énergie cinétique supplémentaire et se mettre en mouvement, on a donc un conducteur.

Enfin on constate que les matériaux à grande bande interdite sont isolants par manque de porteurs de charge dans la bande de conduction.

Notons que les semi-conducteurs sont des isolants dont la bande interdite est suffisamment faible (inférieure à 1eV) pour que l'agitation thermique permette à un certain nombre d'électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. Ces électrons auront alors des états énergétiques accessibles mais comme ils sont en petit nombre on parle de semi-conducteur.

### Solides désordonnés; exemple des polymères:

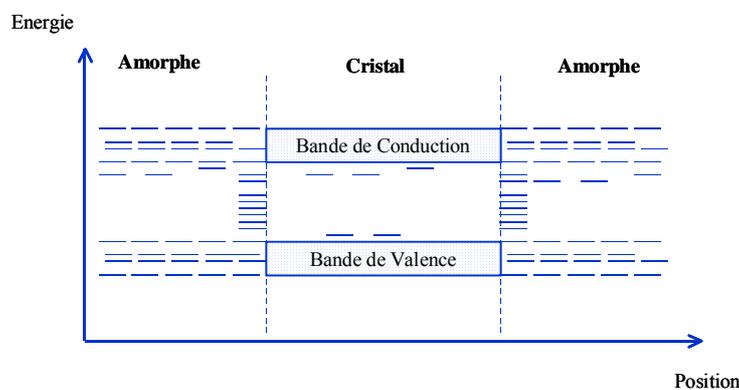
La théorie des bandes s'applique aux solides cristallins mais le phénomène d'élargissement des niveaux en bandes n'est plus observable, lorsqu'on considère des solides totalement ou partiellement désordonnés. Les matériaux qui ont fait l'objet des études présentées dans la suite sont

principalement des solides cristallins ionocovalents, (alumines, TiO<sub>2</sub>...) lorsqu'ils possèdent des défauts, ceux-ci restent en nombre suffisamment faible pour que le solide soit considéré comme ordonné, la théorie des bandes s'appliquera alors, la présence des défauts se traduisant simplement par l'apparition de niveaux localisés dans la bande interdite.

Ainsi Blaise a démontré que pour une alumine monocristalline, à très bas taux de désordre (recuit à très haute température), la conduction a lieu sur les états étendus de la bande de conduction [3].

En revanche, dans le cas de solides totalement désordonnés, tous les niveaux énergétiques restent localisés ou partiellement étendus, il n'y a plus apparition de bande d'énergie. Certains solides, comme les polymères (qui font partie des nouveaux matériaux auxquels nous nous intéressons) sont partiellement cristallins. La figure 3 présente le diagramme de bande typique d'un polymère semi-cristallin désordonné dans le cas d'une région cristallisée entourée de parties amorphes [4].

Dans la zone cristallisée apparaissent, de façon classique, les deux bandes de conduction et de valence ainsi que des niveaux situés dans la bande interdite correspondant à la présence de défauts. Ce type de niveau apparaît aussi dans les zones amorphes. Des états interfaciaux ont aussi été représentés aux frontières entre zone amorphe et zone cristalline.



**Figure 3:** Diagramme de bandes d'un polymère avec des zones amorphes et cristallines.

Par ailleurs, la présence de désordre plus prononcé dans les amorphes (désordre topologique et chimique) est aussi responsable de l'apparition d'états localisés dans les queues de bande (états d'Anderson [3]). Ils sont responsables notamment d'une localisation faible des électrons et participent aux phénomènes de conduction lorsque des électrons sont injectés dans le matériau. Etant donné la forme de ce diagramme de bande et les valeurs élevées de la bande interdite, il n'y a pas de conduction électronique significative (conductivité dans une gamme de  $10^{-15}$  à  $10^{-20}$  Scm<sup>-1</sup>) dans les polymères exceptés dans ceux que l'on nomme habituellement "polymères conjugués" et

qui possèdent un système d'électrons  $\pi$  conjugués. Même dans ces polymères dits "conducteurs" la conductivité ne devient significative que lorsqu'ils sont dopés.

Pour les solides très désordonnés, bien qu'il n'y ait pas à proprement parlé de bandes énergétiques disponibles, la densité de "défauts" est telle que la probabilité de sauts successifs d'un électron d'un site à l'autre augmente. La mobilité dans les états localisés devient importante et domine la conduction.

## I-1- Rappels sur la conduction et le piégeage des charges dans les isolants

### c- Rappel sur la théorie du polaron

#### Polaron: conduction et piégeage des électrons dans un milieu polarisable

Les solides qui nous intéressent étant ionocovalents, ils présentent la particularité de se polariser sous l'action d'un champ électrique, il faut donc en tenir compte pour comprendre leurs propriétés de conduction. Lorsqu'une charge est immobile dans de tels matériaux, la polarisation est déterminée par la constante diélectrique statique ( $\epsilon_r=10$  pour l'alumine,  $\epsilon_r = 2-4$  pour les polymères,  $\epsilon_r=86-170$  pour  $\text{TiO}_2$ , à température ambiante). Lorsque la charge est en mouvement il devient nécessaire d'appliquer la théorie du polaron.

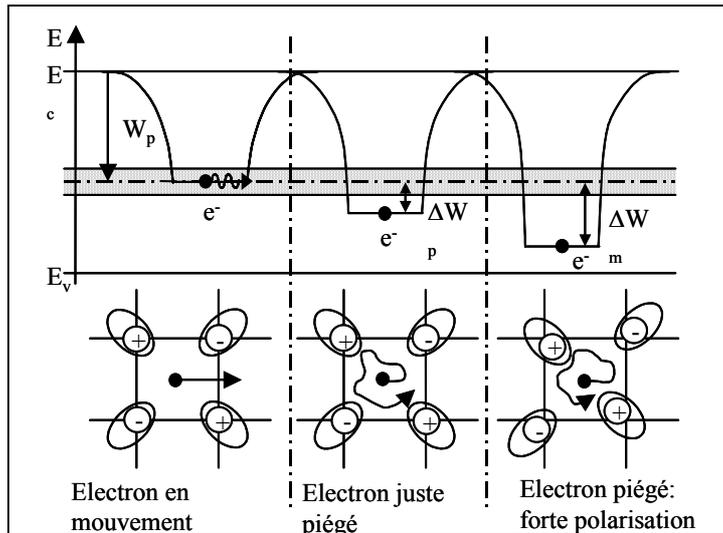
De manière générale, le concept de polaron a été introduit par Mott pour rendre compte des effets de polarisation qu'induit le passage d'un électron dans un matériau diélectrique [5]. En effet, lors de son passage dans un matériau polarisable un électron va modifier les distributions ioniques et électroniques qui l'environnent. On considère alors l'électron et la polarisation qu'il induit comme une quasi-particule nommée polaron, de rayon  $r_p$ . La présence de la polarisation autour de l'électron a tendance à stabiliser l'électron énergétiquement ( $W_p$ ) (cf. figure 4). Pour les oxydes, tels que l'alumine ou le dioxyde de titane, l'énergie de stabilisation du polaron est assez faible, de l'ordre de 0,1eV, et les polarons sont dits "petits polarons" car leurs rayons (qui traduisent l'importance du couplage électron-polarisation du réseau) sont de l'ordre de l'Angström.

Le recouvrement entre les divers sites polaroniques entraîne l'apparition d'une bande étroite dans le gap qui participe à la conduction des charges dans le matériau à basse température ( $T < T_{\text{Debye}}$ ). A plus haute température, un mécanisme de conduction par saut est possible mais à condition de fournir une énergie d'activation, qui est d'autant plus grande que la distance entre site polaronique est plus grande que le rayon du polaron.

Lorsqu' apparaît dans le matériau une variation locale de la constante diélectrique (présence d'une impureté, d'un défaut topologique...), l'énergie du polaron peut encore se trouver modifiée d'une valeur  $\Delta W$ , ce site va alors se comporter comme un piège pour le polaron [6].

La stabilisation du polaron dans ce site va accentuer la polarisation autour de l'électron, et renforcer le piégeage.

NB: Pour plus de détails voir la thèse de D. Braga, notamment concernant l'aspect électrostatique et l'aspect quantique de la formation du polaron [7].



**Figure 4 :** *Electron en mouvement dans la bande polaronique, se piégeant sur un site de constante diélectrique plus faible et s'autopiégeant par la suite.*

Les défauts dans les isolants:

Les défauts dans les isolants sont de toutes catégories (ponctuels, linéaires, étendus...). Dans le cas des matériaux cristallins, on considère ainsi plus particulièrement, les défauts "chimiques" ou structurels, tels que les lacunes, les interstitiels, les impuretés chimiques, les dislocations, les joints de grains ... dans les amorphes d'autres phénomènes peuvent être à l'origine d'une variation de la permittivité et devenir des lieux de piégeage possibles pour le polaron ( zones de densité différentes, nanodomains de différentes composition, variation locale de la contrainte, ségrégation...).

Ces différents pièges peuvent d'une façon générale, se décomposer en deux catégories, ceux correspondants à des pièges peu profonds (entre 0,1 et 1eV) dans lesquels les électrons ne sont que momentanément localisés (autopiégeage polaronique, défauts étendus...) ou bien ceux qui piègent de façon plus forte et souvent définitive les électrons ( $E > 1\text{eV}$ ). Les défauts ponctuels dans les cristaux (en particulier les impuretés, les lacunes...) dans les oxydes du type alumine ou dioxyde de titane ont des niveaux relativement profonds (3 à 3,8 eV pour les lacunes d'oxygène dans l'alumine par exemple).

Energie stockée lors du piégeage d'un électron dans un isolant:

Comme nous l'avons vu précédemment, la polarisation du réseau en réponse au passage d'un électron, s'accompagne d'une déformation des orbitales électroniques, et même parfois d'un

déplacement des ions entourant le site polaronique (cf Figure 4). De sorte qu'on peut évaluer, comme l'a fait Blaise, l'énergie interne aussi bien électrostatique que mécanique qui peut être stockée autour d'une charge piégée [8].

L'énergie mécanique provenant de la déformation d'un réseau cubique due à la polarisation est comprise entre 5 et 10 eV par charge piégée. Or, lors de l'injection de charges sous un faisceau électronique, ou bien lors d'un test de claquage diélectrique, ou encore lors d'un frottement important entre deux matériaux, la densité de charges injectées dans l'isolant et s'y piégeant peut atteindre une valeur critique amenant à une libération de cette énergie mécanique. Selon la capacité du matériau à évacuer cette énergie brutalement relaxée, on pourra avoir une simple dissipation par augmentation de l'agitation thermique, ou bien apparition de phénomènes plus catastrophiques (effets d'avalanche conduisant au claquage diélectrique, à la fusion locale...).

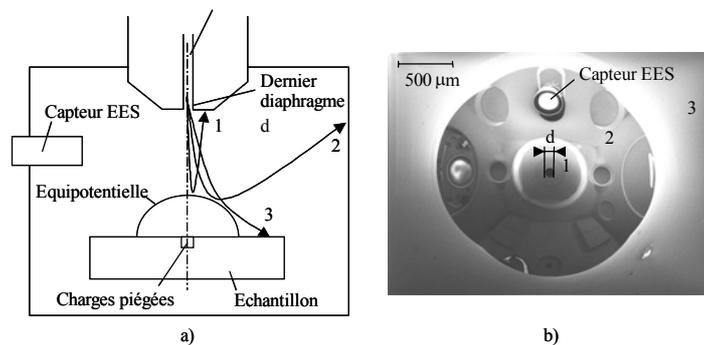
Nous voyons donc qu'il est d'une grande importance pour les applications des isolants de pouvoir caractériser leur capacité à piéger ou à évacuer les charges électriques

## I-2- La méthode "miroir" et l'étude du courant d'influence

### a- Principe des 2 méthodes

#### La méthode miroir (Scanning Electron Mirror Method, SEMM):

La méthode "miroir" consiste à injecter des charges "ponctuelles" par l'intermédiaire du faisceau électronique d'un microscope électronique à balayage (MEB), puis à mesurer la quantité de charges piégées en utilisant la déviation des électrons primaires produite par le champ électrostatique induit par les charges (cf. Figure 5).



**Figure 5:** Illustration de la méthode miroir  
a) déviation du faisceau d'électrons primaires par les équipotentielles induites par la charge implantée.  
b) image de la chambre du microscope qui en résulte.

Dans un premier temps, on injecte une quantité de charges connue  $Q_i$  (typiquement 5 à 300 pC), sous forte tension (entre 5 et 30 kV) en un point de la surface. Selon les propriétés diélectriques de l'isolant, une partie des charges est piégée dans le matériau sur des sites particuliers, alors que l'autre partie de la charge est réémise sous forme d'électrons secondaires.

L'échantillon est ensuite observé en balayage normal sous faible tension  $V_i$  (de 100 à 1000V). La figure 5a présente la déviation des électrons primaires par les équipotentielles induites par la charge implantée. La déviation est telle que certains électrons (1 et 2) vont atteindre les parois du microscope. Nous visualisons alors l'image de la chambre du microscope comme si elle était reflétée par un miroir sphérique centré sur la charge piégée (figure 5b). On mesure en particulier la taille apparente  $d$  de la sortie du canon à électron (diamètre réel  $d'$ ), qui nous permet de remonter, par des calculs d'électrostatique, à la valeur de la charge piégée  $Q_p$ .

En effet, un calcul simple considérant que la charge injectée est ponctuelle et utilisant l'approximation de l'optique géométrique de Gauss, a permis à Vallayer d'établir la relation suivante [9]:

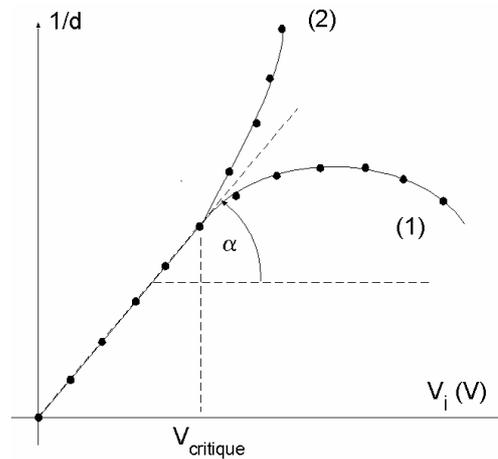
$$\frac{1}{d} = \left( \frac{4 \cdot L}{d'} \cdot \frac{1}{A_\infty Q_p} \right) \cdot V_i = \alpha \cdot V_i \quad \text{Equation (1)}$$

Le terme entre parenthèses est une constante  $\alpha$  qui dépend :

- *du microscope* :  $d'$  diamètre de la sortie du canon à électrons en mm ;
- *des conditions de focalisation du faisceau d'électrons* :  $L$  est la distance de focalisation en mm ;
- *des propriétés du diélectrique* :  $A_\infty = \frac{1}{2\pi\epsilon_0(\epsilon_r + 1)}$  où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont respectivement la permittivité diélectrique du vide et de l'isolant ;
- *de la quantité de charges piégées stabilisées  $Q_p$ .*

La mesure de  $d$  pour des tensions d'accélération  $V_i$  croissantes, permet de représenter la courbe miroir

$$\frac{1}{d} = f(V_i).$$



**Figure 6** : Représentation schématique de la courbe miroir - (1) pour une distribution des charges en surface ( $\beta > 0$ )  
- (2) pour une distribution des charges en volume ( $\beta < 0$ ) (d'après [10])

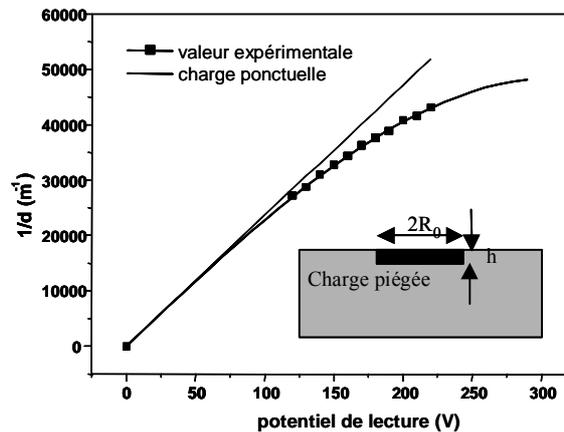
La partie linéaire de la courbe ( $V_i < V_{\text{critique}}$ ) est bien décrite par l'approximation de la charge ponctuelle. Cette partie de la courbe permet donc d'évaluer la charge piégée  $Q_p$  dans le matériau.

Cependant pour mieux préciser les caractéristiques géométriques de la distribution des charges, il est nécessaire de s'intéresser à la partie incurvée de cette courbe ( $V_i > V_{\text{critique}}$ ). Expérimentalement, elle peut être soit convexe soit concave. Attard et al ont proposé d'évaluer le potentiel créé par la charge injectée en le développant en série multipolaire [11]. Le plus souvent les matériaux étudiés sont isotropes (ex saphir), et la distribution de charge piégée possède la symétrie cylindrique. Le potentiel peut alors être étendu jusqu'au moment quadripolaire, et le diamètre apparent  $d$  s'exprime par:

$$\frac{1}{d} = K \left\{ \frac{V}{AQ_p} - 2\beta R_0^2 \left( \frac{V}{AQ_p} \right)^3 \right\} \quad \text{Equation (2)}$$

où  $R_0$  est le rayon de la distribution des charges et où le coefficient  $\beta$  dépend de la forme de la distribution de la charge piégée.

Attard et al ont montré que lorsque le coefficient  $\beta$  est strictement positif, la courbe expérimentale se trouve au-dessous de la droite correspondant à l'approximation de la charge ponctuelle : cas (1) de la figure 6 et exemple sur la figure 7. Ce cas correspond à une charge étalée en surface. Dans le cas contraire, courbe au-dessus de l'approximation de la charge ponctuelle et  $\beta < 0$ , la charge est plus implantée en profondeur. La majorité des cas étudiés correspond à des charges étalées en surface, cas (1). Cependant pour quelques matériaux particuliers comme le dioxyde de titane, l'anisotropie du cristal peut conduire à des charges implantées en volume. Ce point sera discuté ultérieurement dans le chapitre I-4.



**Figure 7:** Exemple de courbe miroir  $1/d=f(V)$ . Le disque noir représente une distribution de charge simplement cylindrique ( $\beta > 0$ ) qui peut expliquer la courbure de la courbe expérimentale et sa position sous la droite correspondant à l'approximation de la charge ponctuelle.

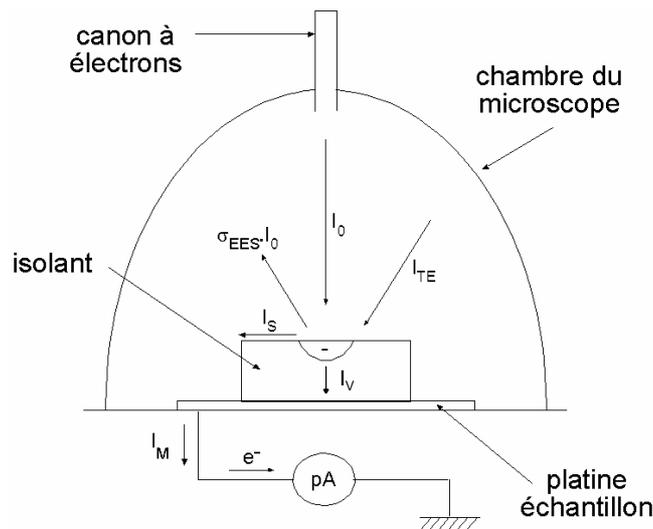
La méthode miroir permet aussi d'avoir une idée de la valeur du potentiel de surface après l'injection des électrons. En effet lors de la deuxième étape de la méthode (balayage par un faisceau électronique de faible énergie), pour les faibles valeurs du potentiel de lecture  $V$ , tous les électrons sont déviés par la charge implantée dans l'isolant suivant la loi de diffusion de Rutherford, en fonction de leur angle incident. Lorsqu'on augmente le potentiel de lecture  $V$  jusqu'à s'approcher de la valeur du potentiel de surface  $V_s$  de l'échantillon, certains électrons incidents (à  $V=V_s$ ) réussissent à atteindre la surface de l'isolant. Expérimentalement ceci se traduit par un changement brusque de l'image miroir qui tend à disparaître.

L'utilisation de la "méthode miroir" donne donc des informations sur la capacité du matériau à piéger les charges, et sur la géométrie de cette charge implantée. Cependant il est aussi fondamental de comprendre les mécanismes qui régulent cette injection, à la fois pour pouvoir la contrôler, mais aussi pour pouvoir la prédire connaissant les propriétés intrinsèques du matériau.

C'est dans ce but qu'a été mise au point quasi-simultanément une méthode complémentaire de mesure: la mesure du courant d'influence ICM. Notons que cette méthode fait actuellement l'objet d'un important développement RCL12, PCL6, PCL 7 et [12, 13].

La mesure du courant d'influence (Induced Current Measurement, ICM):

Durant l'opération d'injection des charges, on mesure le courant entre le porte-échantillon et la masse du système (cf. figure 8), son acquisition est assurée par un picoampèremètre.



**Figure 8:** Configuration expérimentale pour la mesure du courant d'influence  $I_M$ , et récapitulatifs des différents courants  $I_0$ , courant des électrons incidents,  $\sigma_{EES}I_0$ , courant des électrons secondaires,  $I_{TE}$  courant des électrons tertiaires,  $I_S$  courant de conduction en surface,  $I_V$  courant de volume.

La présence de charges (injectées ou créées) dans le matériau isolant étudié provoque l'apparition de charges d'influence dans les pièces métalliques du microscope. Ces charges d'influence (et donc le courant d'influence) suivent les différentes évolutions de la charge injectée et piégée. Etant donné la géométrie de la chambre du microscope, les charges d'influence sont majoritairement induites dans le porte-échantillon métallique, et génère un courant d'influence ou courant de masse  $I_M$  puisque ce courant est envoyé à la masse après passage dans le picoampèremètre.

Ce courant dépend des paramètres suivants:

- de l'intensité  $I_0$  du faisceau incident ;
- de l'intensité  $\sigma_{\text{EES}} \cdot I_0$  de l'émission électronique. Elle correspond à l'émission d'électrons depuis l'isolant : rétrodiffusion des électrons incidents et émission d'électrons secondaires ;
- de l'intensité du faisceau des électrons tertiaires  $I_{\text{TE}}$ . Celui-ci est constitué d'une partie des électrons émis par l'échantillon qui interagissent avec la chambre du microscope, et qui irradient à nouveau le matériau. Généralement ce terme est négligé ( $I_{\text{TE}} \ll I_0$ ) car les injections sont brèves et très localisées. Il doit par contre être pris en compte dès lors que la surface irradiée est importante et que le temps d'injection est long : les travaux de Belhaj et al. [14] (irradiation durable d'une surface de  $2500 \mu\text{m}^2$  par le balayage d'un faisceau incident focalisé) ont montré que ce terme atteint un ordre de grandeur semblable à celui de  $I_0$  ;
- de l'intensité du courant  $I_S$  à la surface de l'isolant. Ce courant peut être très influencé par la couche de contamination en surface (augmentation de la conductivité électrique) et par les phénomènes d'ionisation à l'interface vide / isolant induits au cours de l'injection [14].
- de l'intensité du courant  $I_V$  dans le volume de l'échantillon. Ce courant est généralement négligeable pour les isolants présentant une résistivité  $\rho > 10^{14} \Omega\text{cm}$  (exemple l'alumine), mais il peut devenir important pour des isolants de résistivité moindre qui ne contiennent pas de sites de piégeage stable [7].

La sommation de ces différents constituants permet de déterminer l'intensité  $I_M$  du courant de masse:

$$I_M = (1 - \sigma_{\text{EES}}) \cdot I_0 + I_S + I_V \quad \text{Equation (3)}$$

### **Evolution de la charge au sein de l'isolant lors de l'injection d'électrons**

Si une charge  $Q_M$  est injectée et créée au sein de l'isolant, elle produit sur l'ensemble des pièces polaires du microscope une charge d'influence  $Q_{\text{in}}$  telle que :

$$Q_{\text{in}} = K \cdot Q_M$$

avec  $K$  un facteur électrostatique d'influence qui dépend de l'épaisseur, de la permittivité diélectrique de l'isolant, et des caractéristiques de la chambre du microscope [15, 7].

Etant donné les dimensions importantes de la chambre du microscope utilisé, nous pouvons négliger les effets d'influence liés aux pièces métalliques présentes dans la chambre autres que le porte-échantillon et le collecteur d'électron secondaire (situé à une distance  $d$  du porte-échantillon). Dans ce cas le coefficient  $K$  ne dépend plus que des caractéristiques de l'échantillon (constante diélectrique  $\epsilon_r$  et épaisseur  $e$ ). A partir d'un calcul élémentaire fondé sur la théorie de la charge image, une expression du coefficient d'influence  $K_e$  entre la charge  $Q_M$  et le porte-échantillon a été proposée par Braga [7]:

$$K_e = \frac{d - e}{d - e(1 - 1/\epsilon_r)}$$

Pour une distance donnée  $d$ , suivant la constante diélectrique des matériaux, on va donc pouvoir évaluer l'erreur faite lorsqu'on considère  $K_e=1$  en fonction de l'épaisseur des échantillons, et choisir en conséquence pour chaque type de matériau une épaisseur acceptable. Pour un échantillon à grande constante diélectrique (alumine  $\epsilon_r=10$  ou  $\text{TiO}_2$   $\epsilon_r>70$ ) les échantillons pourront avoir plusieurs millimètres d'épaisseur, sans que cette erreur ne dépasse 1%. En revanche pour les polymères ( $\epsilon_r$  proche de 2), il faut considérer des échantillons d'épaisseur inférieure à 0,6mm pour conserver une erreur sur le coefficient d'influence inférieure à 1%, ou pour des échantillons plus épais il faudra compenser cette erreur.

La variation de la quantité de charges distribuées au sein de l'isolant dans le temps fait donc apparaître un courant au sein du porte-échantillon conducteur  $I_M(t) = K_e \cdot \frac{dQ_M}{dt}$

Réciproquement,  $Q_M(t)$  est déduite de cette équation par l'intégration de  $I_M(t)$  entre le début de l'injection et le temps  $t$ :  $Q_M(t) = \frac{1}{K_e} \int_0^t I_M(t) \cdot dt$

## I-2- La méthode "miroir" et l'étude du courant d'influence

### b- Modélisation du courant d'influence

#### Intérêt de la modélisation:

Afin de pouvoir interpréter les mesures du courant d'influence autrement que de manière intuitive, il nous a paru important de développer un modèle théorique et de procéder à des simulations pour pouvoir les comparer avec les résultats expérimentaux.

Outre l'intérêt de cette simulation pour le dépouillement des mesures ICM, ce type de résultat permet aussi la prédiction du chargement des isolants sous irradiation ionisante. Ce problème est d'un intérêt applicatif majeur dans un certain nombre de domaines, tels que, par exemple :

- l'irradiation des engins spatiaux, et le claquage diélectrique des instruments placés à leur bord [16-18], voire la compréhension des cycles solaires [19].

- la définition de matériaux adaptés au transport électrique à haut voltage [20].

- et bien sûr dans la définition de matériaux nécessaires à la fabrication d'isolateurs, de bougies d'allumage (etc.) de plus en plus performants.

- du point de vue de la recherche scientifique, ce problème de chargement sous faisceau ionisant, doit être connu avec le plus de précision possible. En effet pour des techniques telles que la microscopie électronique, la spectroscopie d'électron Auger ou la spectroscopie de perte d'énergie, les résultats d'analyses ne peuvent être correctement interprétés que si la charge acquise par l'échantillon durant l'irradiation est connue de manière prédictive [21].

#### Choix du modèle

Un premier modèle a été développé en collaboration étroite avec le Pr Fitting de l'Université de Rostock pour les alumines dans le cadre de la thèse de X Meyza [22], il a ensuite été appliqué aux polymères dans le cadre de la thèse de C Dutriez [23].

Un second modèle (newFDM pour "New Flight Drift Model"), prenant en compte d'autres paramètres tels que la température, la diffusion anisotrope due au champ électrique (etc.), est en cours de programmation et sera évoqué dans le paragraphe I-4-b.

Plusieurs méthodes de simulation et modèles théoriques permettent d'évaluer le comportement des charges électriques dans un matériau. Parmi celles-ci, on peut citer quelques exemples: (i) simulation numérique de l'émission électronique secondaire par simulation Monte-

Carlo [24], (ii) modèle qualitatif considérant deux populations de charges (charges positives en surface et charges négatives en profondeur dans le cas d'un rendement d'émission secondaire inférieur  $\sigma_{EES}$  à 1) permettant de prévoir, au cours de l'injection, l'évolution de  $\sigma_{EES}$ , (iii) simulation des différents courants et charges dans le matériau par un algorithme auto-cohérent de suivi balistique des charges injectées et créées au cours d'une irradiation électronique [25, 26].

Nous avons choisi de nous intéresser à la méthode (iii) afin de mieux appréhender le devenir des charges électriques dans le matériau, sans être limité par la lourdeur des simulations parfois inhérente à la méthode Monte-Carlo, ainsi que par un trop grand nombre de paramètres ajustables.

Pour cela nous avons étendu le modèle que H.J. Fitting avait proposé pour les couches minces (épaisseur inférieure au micromètre) dans le cas des semi-conducteurs [26], aux cas des échantillons isolants volumiques (épaisseur de l'ordre du millimètre). Ce modèle simule le chargement auto-cohérent, dans une approximation unidimensionnelle, d'un matériau soumis à une irradiation électronique, et prend en compte les longueurs d'atténuation dépendantes du champ électrique  $\lambda(F)$  pour le transport balistique des porteurs de charges.

#### *Rappel sur le devenir des électrons injectés à partir d'un faisceau électronique de haute énergie.*

Lorsqu'on envoie des électrons de haute énergie ( $>1$  keV) sur la surface d'un isolant, ces électrons sont soit rétrodiffusés (coefficient de rétrodiffusion  $\eta$ ), soit ils pénètrent dans le matériau (rayon de pénétration  $R$ ), on les appelle électrons primaires PE.

Lorsqu'ils pénètrent dans le volume, ils sont rapidement ralentis par les interactions avec le réseau, et génèrent des paires électron-trou (e-h). Ces électrons créés sont appelés, électrons secondaires SE et trous H.

Une partie de ces électrons secondaires est réémise par la surface et forme l'émission électronique secondaire (SEE pour secondary electron emission). Les autres électrons et trous secondaires sont soumis à différentes influences telles que les recombinaisons électrons-trous, les effets du champ électrique (accélération, décélération), les piègeages (profonds ou faibles)...ces influences ont pour résultat de modifier le nombre et la répartition des charges tout au long de l'injection.

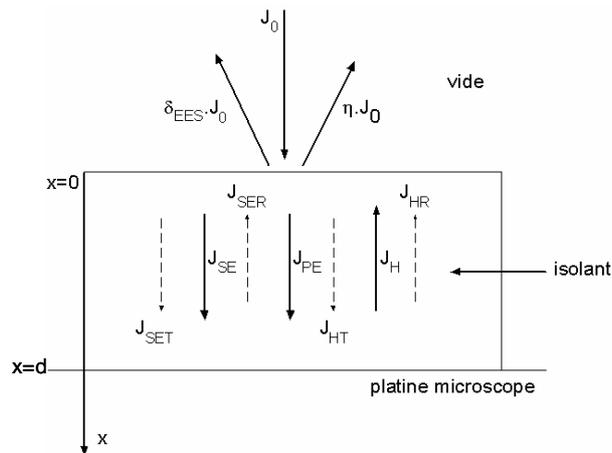
L'émission secondaire est à l'origine de l'apparition d'une charge positive en surface de l'échantillon, cependant les électrons primaires étant injectés plus en profondeur, un surplus d'électrons apparaît dans le volume de l'échantillon, générant un potentiel de surface négatif, qui peu à peu ralentit les électrons incidents. Finalement, on aboutit à un processus autorégulé entre les

différentes distributions de charges  $\rho(x)$ , les différents courants  $j(x)$  et le champ électrique résultant  $F(x)$ , d'où le terme chargement auto-cohérent.

Génération des courants et des charges:

Notons tout d'abord que ces calculs ne peuvent être appliqués que dans les conditions expérimentales suivantes: géométrie plane (échantillon plan semi-infini) et un faisceau électronique d'électrons défocalisé et normal à la surface. En effet, ce modèle est un modèle à une dimension.

Nous considérons les courants suivants (cf. figure 9): le courant  $j_0$  des électrons du faisceau incident provenant du canon à électrons, le courant primaire  $j_{PE}$  dans le volume de l'échantillon, les courants balistiques transmis  $j_T$  et réfléchis  $j_R$  des trous et des électrons (paires e-h créés par le ralentissement des électrons incidents) indicés respectivement par SE pour les électrons secondaires et H pour les trous, et le courant total  $j$  qui est la somme de tous les courants d'électrons et de trous dans le volume de l'échantillon.



**Figure 9 :** Différents courants créés lors de l'injection d'électrons à partir du faisceau d'électrons provenant du canon à électron.

Le calcul se fait en plusieurs étapes:

(1) **Le courant d'électrons primaires et le taux de création de paires e-h sont évalués**, pour chaque profondeur  $x$  dans l'échantillon, entre  $x=0$  qui correspond à l'interface vide/échantillon, et  $x=d$  qui correspond à l'interface échantillon/porte-échantillon mis à la masse.

Le courant incident  $j_0$  provenant du canon à électrons est constant, mais l'énergie d'atterrissage  $E$  des électrons incidents varie avec le potentiel de la surface de l'isolant. Le courant primaire  $j_{PE}$  dépend de la profondeur  $x$ , et de l'énergie initiale des électrons. Fitting a proposé une

équation empirique pour déterminer  $j_{PE}$ . Cette équation est fondée sur les résultats de mesure de la profondeur de pénétration des électrons par la méthode "film-volume" [27].

$$j_{PE}(x, E) = j_0(1 - \eta) \exp \left[ -4.605 \left( \frac{x}{R(E, z)} \right)^{p(z)} \right]$$

où  $j_0$  représente le courant incident,  $\eta$  le coefficient de rétrodiffusion et  $p$  un facteur puissance.

Le rayon de pénétration  $R$ , peut être déterminé par diverses formules [28, 7], nous avons choisi de conserver celle déterminée par H.J. Fitting, par la méthode "film-volume", elle tient compte de l'influence de la densité du matériau et néglige l'influence du freinage des électrons primaires par le nuage électronique, mais elle découle de résultats expérimentaux.

Si on définit  $R$  comme la profondeur à partir de laquelle il reste moins de 1% des électrons primaires, on a pour  $E < 8$  keV:  $R(\text{nm}) = \frac{900}{\rho^{0.8}} (E/\text{keV})^{1.3}$

$$\text{et pour } E > 8 \text{ keV: } R(\text{nm}) = \frac{450}{\rho^{0.9}} (E/\text{keV})^{1.7}$$

où  $\rho$  est la densité massique en  $\text{g/cm}^3$ .

Les paires électrons-trous sont créés par la diffusion et le freinage des électrons primaires, le taux de création  $g_i$  vaut:

$$g_i(x, E_0) = \alpha \frac{1}{E_i} \frac{dE}{dx}$$

où  $E_i$  est l'énergie moyenne de création d'une paire électron-trou et  $\alpha$  un facteur proche de l'unité. L'énergie  $E_i$  peut-être corrélée à la largeur de la bande interdite  $E_g$  du matériau en accord avec Alig and Bloom [29]:

$$E_i = 3E_g + 1$$

on obtient finalement:

$$g_i / \text{Å} = 0.146 \cdot (E_0 / \text{keV})^{-0.3} \exp \left[ -7.5 \left( \frac{x}{R} - 0.3 \right)^2 \right]$$

**(2) Puis les courants balistiques des charges sont calculés de manière séparée pour les électrons et les trous.** On calcule ces courants dans les directions transmise et réfléchi:

$$j_T^R(x) = \left[ j_T^R(x \pm \Delta x) + \frac{1}{2} j_0 g_i(x) \Delta x \right] \cdot W(x)$$

où  $W(x)$  est une fonction d'atténuation prenant en compte divers effets et se décompose dans le cas des électrons, en 3 parties,  $W_{EF}$ ,  $W_{EH}$ , et  $W_{EE}$  correspondant respectivement à l'influence du champ électrique, aux recombinaisons électrons-trous, et au piégeage des électrons sur des pièges profonds. On peut définir les mêmes termes pour les trous en tenant compte de la différence de signes entre les charges, ainsi que du sens transmis ou réfléchi de déplacement.

Les expressions détaillées de ces fonctions d'atténuation sont données dans la publication IV-2-b. Les simulations seront menées soit sur des échantillons pour lesquels on considère qu'il n'y a pas de pièges profonds, soit des échantillons possédant des pièges à électrons (cas de l'alumine), soit des pièges à électrons et des pièges à trous (cas des polymères).

On en déduit enfin le courant total  $j$  :

$$j(x) = -j_{PE}(x) - j_{ET}(x) + j_{ER}(x) + j_{HT}(x) - j_{HR}(x)$$

**(3) Enfin, on peut évaluer les densités de charges en mouvement ou piégées dans le matériau,** en utilisant l'équation de continuité donnée ci-dessous:

$$\frac{dj}{dx} = -\frac{d\rho}{dt}$$

Puis, on calcule, à partir de l'équation de Poisson, le champ électrique dans le volume de l'échantillon et on détermine la valeur du potentiel de surface.

$$F(x, t) = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^x \rho(x', t) dx' \quad V(x, t) = \int_d^x F(x, t) dx$$

où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon. Finalement, on obtient l'énergie d'atterrissage des électrons primaires sur la surface à partir de la valeur du potentiel de surface  $V(0, t) = V_s(t)$ :

$$E(t) = E_0 - eV_s(t)$$

**(4) Pour chaque temps  $t$ , le même cycle de calcul est reconduit jusqu'à ce que le courant total soit stabilisé.**

On augmente ensuite le temps d'un incrément  $\delta t$ , on calcule de nouveau les charges et on lance une nouvelle boucle de calcul.

Cette méthode peut s'appliquer à tous les types d'isolants épais, du moment que les paramètres nécessaires à la simulation sont connus (énergie interdite, densité, permittivité...). Pour notre part, nous avons utilisé ces simulations pour deux types de matériaux: les alumines et les polymères.

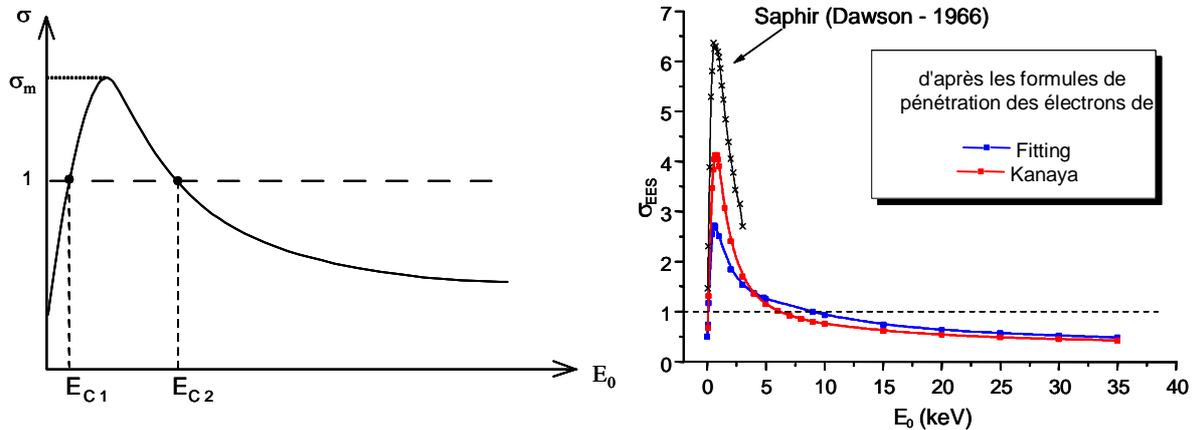
#### Validation de la méthode analytique [22]:

Afin de valider notre méthode de simulation, nous avons évalué dans un premier temps le rendement d'émission électronique secondaire  $\sigma_{EES}$  instantané, en fonction de l'énergie des électrons incidents. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus aux résultats de la littérature.

Ces simulations sont faites pour des conditions d'injections telles, que le potentiel de surface en fin d'injection reste quasi-nul afin que l'énergie  $eV_s$  soit négligeable devant l'énergie des électrons incidents  $E_0$ . On choisit un temps d'injection de  $10^{-5}$  ms, une densité de courant de

$10^{-5} \text{ A/cm}^2$  et une énergie incidente des électrons comprise entre 0 et 35 keV, dans ces conditions  $eV_s$  n'excède pas 0,1 eV.

On obtient une courbe du rendement d'émission secondaire instantané en fonction de l'énergie incidente des électrons (cf. Figure 10b) qui présente les caractéristiques habituelles des courbes trouvées dans la littérature (cf. Figure 10a) [30, 31]:



**Figure 10:** Evolution de l'émission électronique secondaire instantanée en fonction de l'énergie incidente  $E_0$  des électrons. (a) courbe caractéristique de l'émission secondaire d'un isolant (b) courbes expérimentales et simulées dans le cas de l'alumine pour différentes formules de pénétration des électrons.

- (i) le rendement d'émission électronique secondaire est caractérisé par deux énergies de coupure  $E_{C1}$  et  $E_{C2}$  pour lesquelles le rendement est égal à l'unité.
- (ii) décroissance exponentielle de  $\sigma_{EES}$  lorsque  $E_0$  est supérieur à quelques keV.

Typiquement pour l'alumine,  $E_{C1}$  est trouvé expérimentalement proche de 0,03 keV,  $E_{C2}$  proche de 10 à 23 keV [31, 7] et le rendement maximal d'émission secondaire  $\sigma_m$  est trouvé proche de 10. Notons cependant que les conditions expérimentales ne sont pas toujours comparables entre elles. En particulier le contrôle de la durée des injections, ou de l'intensité du faisceau influence fortement ces résultats expérimentaux. On trouve par exemple des courbes expérimentales obtenues pour des temps d'injection de 10 $\mu$ s [31], de 10 ms [7] et pour des densités de courant différentes...

Il semble donc que les formules de rayon de pénétration (Kanaya [28], Feldman [32]) conduisant à des profondeurs de pénétrations plus importantes dans l'alumine donnent des résultats de simulations plus proches des données expérimentales.

Cependant les résultats de rendement d'émission secondaire instantané obtenus par la simulation sont satisfaisants et permettent de valider le programme.

Résultats de la simulation dans le cas de l'alumine [33]=IV-2-b et [22]:

Dans ce paragraphe sont exposés les résultats des simulations d'injection d'électrons possédant une énergie incidente  $E_0=30$  keV dans un échantillon d'alumine d'épaisseur 3mm, un courant  $j_0=10^{-5}$  A/cm-2, et pendant une durée de 100 ms<sup>3</sup>.

Ces conditions correspondent à celles utilisées couramment pour les caractérisations expérimentales.

L'évolution dans le temps du courant total  $j(x,t)$ , de la densité totale de charges  $\rho(x,t)$  et du potentiel de surface sont donnés dans la figure 11.

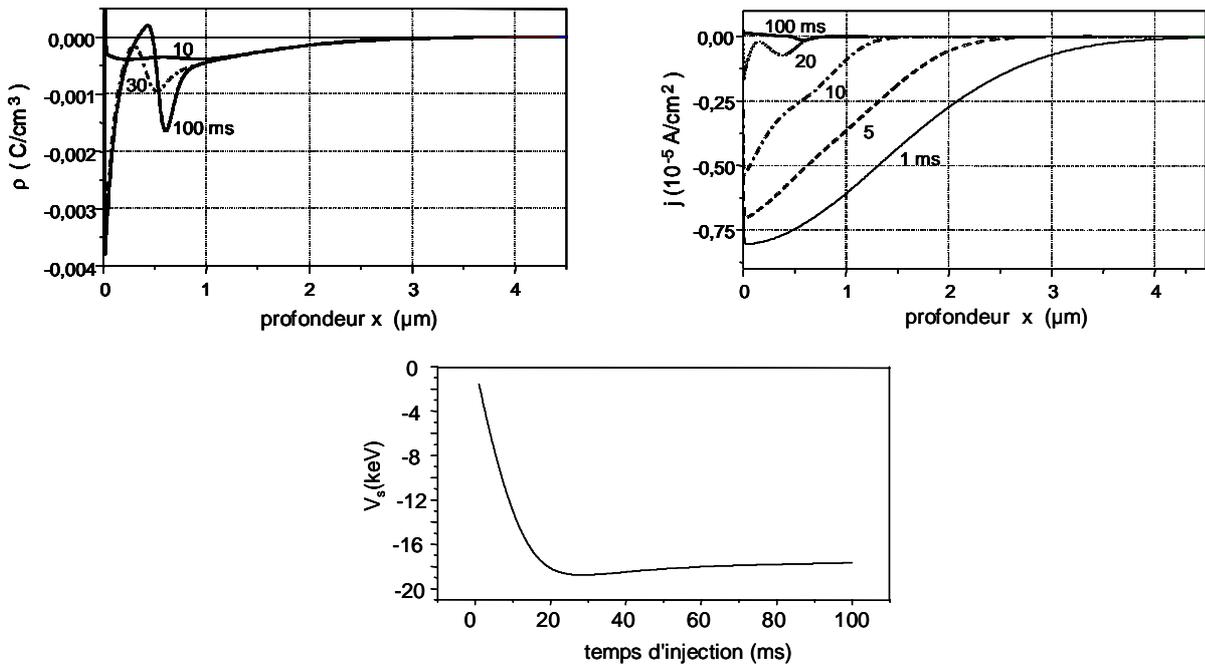
Au niveau de la distribution des charges, elle peut s'expliquer de la manière suivante: au départ les électrons primaires arrivent avec une énergie incidente  $E=30\text{keV} > E_{C2}$ . D'après les résultats de la figure 10b, on a donc un rendement électronique secondaire initial inférieur à un, qui implique que la quantité d'électrons émis dans le vide est inférieure à celle des électrons injectés. La charge totale injectée est donc globalement négative, mais, près de la surface, les électrons secondaires peuvent être réémis dans le vide, laissant des charges positives en surface. L'épaisseur de cette couche positive est légèrement supérieure au libre parcours moyen des électrons secondaires ( $\lambda_{ES}=50$  Å) car le champ électrique favorise l'émission des électrons ( $F>0$  pour  $x<1$  µm).

En revanche, dans le cas des électrons générés à (ou ayant atteint) la profondeur de pénétration maximale (rayon de pénétration 4,5 µm), il y a migration vers le coeur de l'échantillon car le champ électrique est négatif dans cette zone. Au fur et à mesure de l'injection de charges négatives le potentiel de surface devient de plus en plus négatif, ralentissant peu à peu les électrons incidents.

On obtient donc, une auto-régulation de l'injection au cours du temps qui conduit à une diminution du courant total. Pour un faisceau incident de 30keV, le courant initial est fortement négatif, lorsque le temps d'injection augmente, ce courant est de plus en plus confiné dans la zone proche de la surface et de moins en moins important. En effet, pour  $t=1$  ms dans le cas de l'alumine, le courant devient nul à partir de la profondeur 4,5 µm et pour  $t=100$  ms le courant total s'annule à partir de la profondeur 0,8 µm. Le potentiel de surface décroît régulièrement puis remonte légèrement pour se stabiliser vers une valeur de -22kV.

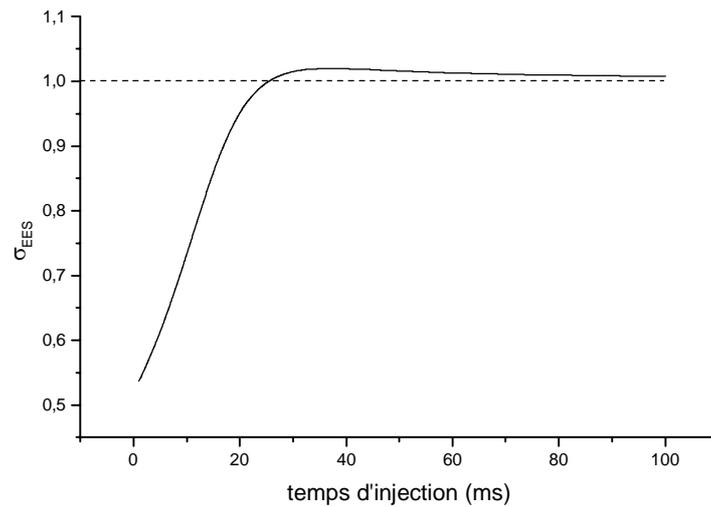
---

<sup>3</sup> Les paramètres d'entrée utilisés dans le cas de l'alumine pour la simulation sont répertoriés dans la publication IV-2-b.



**Figure 11:** Evolutions de la densité totale de charges, du courant total et du potentiel de surface en fonction de la profondeur et (ou) du temps. (Alumine,  $E_0 = 30$  keV ;  $J_0 = 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> ; pas de pièges à électrons)

L'évolution du rendement électronique secondaire au cours du temps est donné par la figure 12. On constate que le rendement initial vaut 0,52 comme prévu par la simulation de  $\sigma_{EES}$  instantané (cf. Figure 10b), puis il croît pour devenir légèrement supérieur à 1. Il atteint un maximum puis décroît et tend asymptotiquement vers 1. Ces résultats confirment ceux obtenus par des simulations Monte-Carlo par Renoud et al [34].



**Figure 12:** évolution du rendement d'émission électronique (Alumine,  $E_0 = 30$  keV ;  $J_0 = 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> ; pas de pièges à électrons)

Résultats supplémentaires non détaillés:

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté quelques résultats obtenus grâce au modèle que nous avons développé. Cependant d'autres résultats importants, que je ne peux développer dans ce manuscrit (qui ne peut être exhaustif), ont été détaillés dans diverses publications. Je ne fais donc que les citer, en renvoyant aux publications associées:

(i) Mise en évidence de l'influence du potentiel de grille: le modèle a permis de montrer qu'en modifiant le potentiel de grille  $V_g$  du collecteur d'électron secondaire, on pouvait contrôler avec précision la quantité de charges injectées dans le matériau. cf. IV-2-b, PCL8, PCL9. Ce point est particulièrement important pour les méthodes analytiques (par exemple EELS...), car on peut prédire la quantité de charges injectées lors de l'irradiation et le moyen de la moduler.

(ii) Mise en évidence de l'évolution du taux d'émission électronique secondaire,  $\sigma_{SEE}$ , au cours de l'injection et comparaison avec le modèle de J. Cazaux. Cet aspect présente un grand intérêt du point de vue théorique, car notre modèle a permis de démontrer que le ralentissement des électrons incidents est principalement dû au potentiel de surface négatif, plutôt qu'à un ralentissement interne des électrons comme l'avait proposé J. Cazaux. cf IV-2-b et § III-6-2 du manuscrit de thèse de X Meyza [22].

(iii) Evolution des différentes grandeurs, charge totale, courant total, champ électrique... dans le cas d'une injection d'électrons d'énergie compris entre EC1 et EC2, c'est à dire lorsque  $\sigma_{EES} > 1$  en début d'injection. Ce cas très intéressant d'un point de vue fondamental est brièvement exposé dans la publication IV-2-b.

## **I-2- La méthode "miroir" et l'étude du courant d'influence**

### **c- Injection de charges par l'intermédiaire d'une bille (cf. publication IV-2-c)**

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu l'intérêt que représente l'injection des électrons issus du faisceau électronique d'un microscope à balayage, pour caractériser la capacité d'un matériau à piéger les charges, ou pour évaluer le chargement d'un matériau lors d'une analyse ... Cependant afin de bénéficier d'un rendement d'émission secondaire supérieur à 1 (injection de charges négatives dans l'échantillon) il est nécessaire d'injecter des électrons ayant une très grande énergie incidente. On peut donc supposer que ces électrons très énergétiques sont susceptibles de modifier le matériau que l'on souhaite caractériser par exemple en augmentant le nombre de défauts ponctuels... Aussi, nous avons imaginé d'injecter les électrons de manière "plus douce" par l'intermédiaire d'une bille métallique.

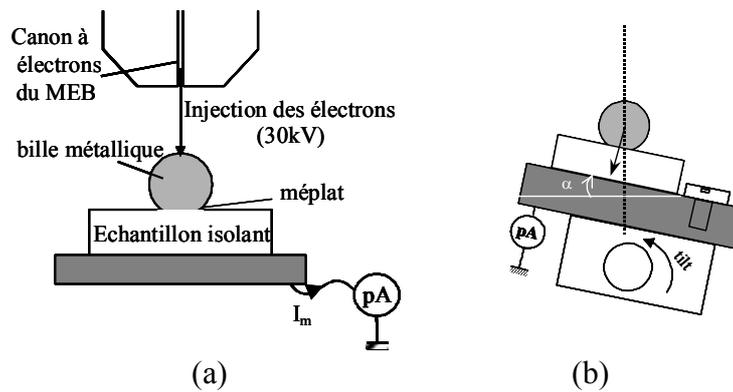
Dans ce chapitre nous examinerons donc la question suivante: Que se passe-t-il lorsque les électrons provenant du faisceau électronique du MEB, sont injectés dans l'isolant par l'intermédiaire d'une bille métallique posée sur le matériau à caractériser?

Outre une modification intéressante de la méthode miroir et son intérêt théorique, cette question est aussi d'un intérêt pratique puisqu'elle peut aider à la compréhension des phénomènes qui apparaissent lorsqu'on tente d'injecter des électrons dans un isolant via une électrode, ou lorsqu'on a génération de charges électriques (par irradiation, par triboélectrification...) dans une surface métallique placée en contact avec un isolant. Par ailleurs, le système, qui est en quelque sorte un cas d'école, "plan diélectrique/sphère métallique" entre souvent en jeu dans le domaine du risque électrostatique [35]. Pour ne citer qu'un exemple de la vie courante : les détecteurs d'accélération utilisés pour les airbags ou les prétensionneurs des ceintures de sécurité d'une voiture fonctionnent sur le principe d'une bille métallique mobile dans un logement constitué d'un matériau diélectrique. Il arrive que ce système se bloque du fait d'une accumulation de charges électriques, la bille restant collée contre son support ... !

Nous profiterons de cette étude assez académique pour illustrer le fait que les forces électrostatiques bien que souvent négligées peuvent atteindre des amplitudes telles qu'elles deviennent prépondérantes, d'autant plus que ce sont des forces à longue portée.

### Montage expérimental:

La figure 12 montre le dispositif expérimental considéré. Une bille métallique de rayon 1,74 mm, et possédant un méplat (pour faciliter la mise en place de la bille sur l'isolant) est posée sur un échantillon isolant parallélépipédique. La largeur et la longueur de cet échantillon sont d'environ 20mm mais l'épaisseur varie entre 1mm et 5mm. L'ensemble bille/plan diélectrique est posé sur un porte-échantillon métallique, relié à la masse du MEB, et pouvant être incliné d'un angle  $\alpha$  pour évaluer l'amplitude des forces électrostatiques.



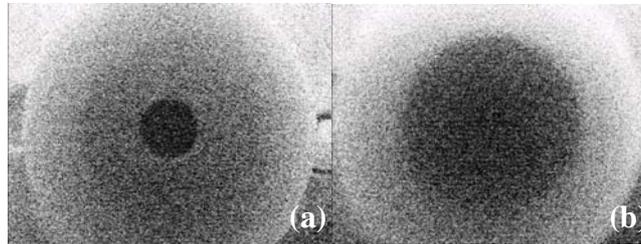
**Figure 12:** Dispositif expérimental (a) modification expérimentale de la méthode miroir pour que l'injection se fasse par l'intermédiaire d'une bille métallique, (b) Inclinaison de l'échantillon pour évaluer la force électrostatique.

La bille métallique est en acier AI52100, avant chaque test, elle est nettoyée avec des solvants. Le rendement d'émission secondaire de la bille métallique a été mesuré préalablement et estimé à 36 % pour une énergie des électrons incidents de 30 kV. Etant donné que le potentiel de surface de la bille reste faible au cours des expériences, on peut considérer que le rendement d'émission secondaire de la bille reste constant. Cette donnée nous permet de contrôler la quantité de charges que nous injectons dans la bille.

Les plans diélectriques sont des isolants possédant des constantes diélectriques différentes, afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux aux calculs analytiques et numériques qui ont été développés pour mieux comprendre ce problème. Une partie des plans isolants est en saphir (monocristal d'alumine) de très haute pureté (constante diélectrique  $\epsilon_r=10$ ) et recuits à 1700° à l'air pendant 24h afin de contrôler leur capacité à piéger les charges [36]. Les autres plans sont des monocristaux de quartz orientés le long de leur axe piézoélectrique ( $\epsilon_r=4,3$ ).

Lors de l'injection des charges dans la bille, les électrons sont bloqués dans cette dernière du fait de la présence du plan isolant, on observe donc un phénomène de miroir comme démontré dans

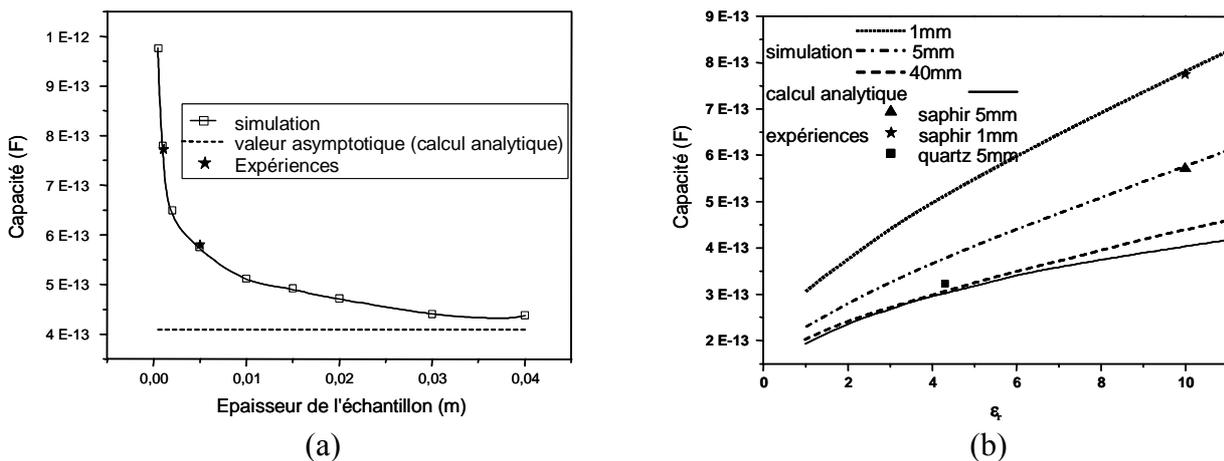
les pages précédentes (cf. figure 13a). Comme dans le cas de la méthode miroir standard, le potentiel de surface de la bille peut être évalué en déterminant la valeur du potentiel de lecture correspondant au brusque changement de forme du miroir (cf. figure 13b). (cf. §I-2-a, la méthode miroir p 24)



**Figure 13** : Illustration du changement brusque de forme du miroir visible sur la bille métallique, (a) potentiel de lecture  $V < V_s$ , (b) potentiel de lecture  $V \geq V_s$ .

Modèle numérique<sup>4</sup>:

Pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux, nous avons effectué des simulations grâce à un modèle numérique à symétrie axiale, où l'on considère la bille avec son méplat posée sur un isolant en forme de disque (rayon 20mm et épaisseur  $h$ ) de constante diélectrique  $\epsilon_r$ , le tout reposant sur un plan métallique mis à la masse. A l'issue des calculs, on peut déduire la valeur de la capacité entre la sphère métallique et le disque isolant, définie par  $Q_i = CV_s$  où  $Q_i$  est la charge réellement présente dans la bille et  $V_s$  son potentiel de surface. Les résultats sont présentés dans la figure 14.



**Figure 14** : Variations de la capacité entre la bille et le plan diélectrique en fonction (a) de l'épaisseur de l'échantillon, (b) de la valeur de la constante diélectrique.

<sup>4</sup> Le logiciel a été développé au laboratoire CEGELY de l'Ecole Centrale et a déjà été utilisé pour interpréter et valider les résultats de la méthode miroir [9, 37] il s'appuie sur une résolution de l'équation de Laplace par une méthode d'éléments finis à deux dimensions.

La simulation de la variation de la capacité bille-plan diélectrique en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (cf. figure 14a) met clairement en évidence l'influence du support d'échantillon placé à la masse lorsqu'on fixe la constante diélectrique (dans ce cas  $\epsilon_r=10$ , pour le saphir ). Ces simulations sont validées par les résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons de saphir.

De même, la simulation met en évidence le rôle majeur de la constante diélectrique dans la valeur de la capacité (cf. figure 14b). L'accord avec l'expérience est très bon dans le cas de l'alumine, mais moins convaincant pour le quartz dont la valeur communément admise de la constante diélectrique est  $\epsilon_r=4,3$ .

### Modèle analytique:

Pour mieux appréhender les paramètres pertinents de cette expérience, un calcul analytique dans le cas du système simplifié d'une sphère métallique posée sur un plan diélectrique semi-infini a été développé. Ce calcul ne tient donc pas compte de la présence du plan métallique à la masse placé sous l'échantillon, il ne sera réellement valide que pour les échantillons très épais.

Etant donné la longueur des calculs, ils ne sont pas donnés dans ce manuscrit, mais des détails sont disponibles dans les annexes de la publication IV-2-c. Ces calculs sont fondés sur ceux effectués par Durand dans le cas d'une bille métallique et d'un plan métallique séparés par une distance  $h$ . Dans notre cas, d'une bille métallique en contact ( $h=0$ ) avec un plan diélectrique, les résultats de Durand ne sont pas applicables directement [38].

De manière similaire à d'autres calculs plus récents développés par Bachetta [39, 40], nous avons donc résolu le problème électrostatique *d'une sphère métallique chargée* en contact avec un plan isolant en utilisant deux séries infinies de charges images et en calculant leurs interactions (cas (a)). Ce calcul a ensuite été étendu au cas où non seulement la bille métallique est chargée mais *le plan diélectrique aussi* (cas (b)).

Dans toute la suite, on note  $Q_{\text{total}}$  la charge totale injectée dans la bille (en tenant compte du rendement électronique secondaire propre à la bille), et  $Q_i$  la charge restant dans la bille à la fin de l'injection. Deux cas sont alors à considérer, soit toute la charge reste dans la bille c'est le cas (a)  $Q_{\text{total}} = Q_i$ , soit une partie de la charge totale est réémise vers le vide ou vers l'échantillon  $Q_{\text{total}} - Q_{\text{réémise}} = Q_i$  c'est le cas (b). La partie de la charge réémise implantée dans l'échantillon, notée  $Q_t$ , est supposée être ponctuelle et placée sous l'aire de contact entre la bille et le plan.

Dans le cas (a), bille chargée et plan non chargé, on peut tout d'abord établir la relation entre le potentiel de surface  $V_s$  de la bille en fonction de la charge  $Q_i$  injectée dans la bille métallique :

$$V_s = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{A}{\ln(1-A)} Q_i \quad \text{Equation (4)}$$

avec  $A = (\epsilon_r - 1) / (\epsilon_r + 1)$ ,  $\epsilon_r$  la constante diélectrique de l'isolant et  $R$  le rayon de la sphère.

De l'expression ci-dessus et de  $Q_i = CV_s$ , on peut déduire la valeur de la capacité bille-plan diélectrique, dans le cas d'un plan diélectrique semi-infini. On constate, sur la figure 14a, que la valeur obtenue constitue bien la valeur asymptotique de la courbe simulée (et expérimentale) de la capacité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

Dans ce cas, on constate aussi que la force électrostatique entre la sphère métallique chargée négativement et le plan isolant est attractive. Cette attraction est due aux interactions entre les charges images, elle s'exprime par:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^2} \left( \frac{A}{\ln(1-A)} \right)^2 Q_i^2 K_\epsilon \quad \text{Equation (5)}$$

où  $K_\epsilon$  est une constante qui ne dépend que de la constante diélectrique du matériau isolant (cf. Appendix A de la publication IV-2-c). Ainsi, on obtient les valeurs suivantes pour le saphir ( $\epsilon_r = 10$ )  $K_\epsilon = 4.69$ , et pour le quartz ( $\epsilon_r = 4.3$ )  $K_\epsilon = 0.91$ .

Dans le cas (b), où on considère qu'une charge  $Q_i$  est présente dans la bille et une charge  $Q_t$  est implantée dans le diélectrique, on suppose que la charge  $Q_t$  est une charge ponctuelle, placée à une distance  $d_t$  à l'aplomb du centre de l'aire de contact. Etant donné que, même pour des électrons très énergétiques, diverses simulations ont montré que les distances de pénétration des électrons n'excédaient pas quelques microns (cf. le modèle développé pour la mesure du courant de masse, ou les méthodes de simulations Monte-Carlo), nous avons considéré que  $d_t$  était toujours très inférieure au rayon de la bille, ce qui nous a permis de simplifier les calculs.

L'expression du potentiel de surface  $V_s$  de la bille, en fonction de la charge présente dans la sphère  $Q_i$  et de la charge implantée dans l'isolant  $Q_t$  devient :

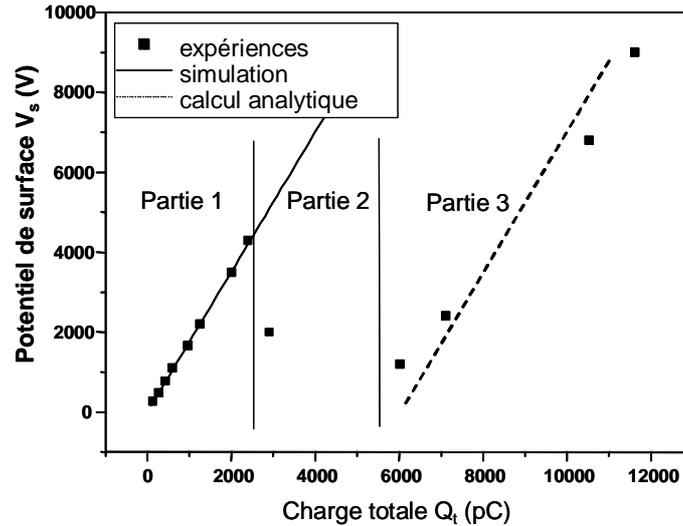
$$V_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{-A}{\ln(1-A)} \frac{Q_i}{R} + \frac{2}{\epsilon_r + 1} \frac{Q_t}{R} \right) \quad \text{Equation (6)}$$

La contribution de la charge  $Q_t$  au potentiel de surface de la bille prend donc la forme usuelle établie par Landau & al [41]. La force électrostatique entre la bille et le plan devient alors:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^2} \left[ \left( \frac{A}{\ln(1-A)} \right)^2 * Q_i^2 * K_\epsilon - \frac{2}{\epsilon_r + 1} * Q_i * Q_t \right] \quad \text{Equation (7)}$$

Résultats expérimentaux et discussion:

La figure 15 représente la courbe de variation du potentiel de surface  $V_s$  (mesuré comme précisé précédemment) de la bille métallique en fonction de la charge totale délivrée par le microscope (connue précisément aussi du fait de l'adaptation de ce MEB à la méthode miroir).



**Figure 15:** Courbe expérimentale de variation du potentiel de surface de la sphère métallique en fonction de la charge totale incidente  $Q_t$ .

On peut définir trois domaines dans cette courbe:

(i) La partie 1: le potentiel de surface suit parfaitement les résultats obtenus par la simulation. On est donc dans le cas où la charge totale injectée dans la bille reste dans la bille ( $Q_t=Q_i$ , cas (a)).

(ii) La partie 2 est située juste au moment du changement de pente de la courbe.

(iii) La partie 3 met en évidence une nouvelle augmentation linéaire du potentiel de surface en fonction de la charge totale, mais décalé vers de plus faibles valeurs comparées aux simulations.

Les parties 2 et 3 peuvent être interprétées de 2 manières différentes, soit il y a eu un transfert de charges de la bille vers le plan isolant, soit il y a eu claquage diélectrique du milieu environnant la sphère. En fait il semble que ce soit la conjugaison des deux phénomènes qui permettent de mieux interpréter ces résultats.

### Hypothèse de claquage diélectrique ou de la réémission d'électrons:

Outre la chute brutale du potentiel de surface de la bille, la réémission ou "relargage" d'une partie des électrons (ailleurs que dans le plan diélectrique placé en dessous de la bille) est par ailleurs attesté par les courbes de courant d'influence enregistrées pendant ces expériences.

En effet, au cours de l'injection, tant que l'on se situe dans la partie 1 de la courbe, les courbes de courants d'influence  $I_M$  ont une forme approximative de créneau dont la durée est égale à celle de l'injection. En revanche lorsque la quantité totale de charges injectées dans la bille se trouve dans les domaines 2 et 3, il apparaît au bout d'un certain temps  $t_{limite}$ , une décroissance brusque du courant d'influence, puis le courant reprend sa forme de créneau. Ce type de pic décroissant est observé de manière classique lors des expériences de courant d'influence en particulier dans le cas des polymères, ou des céramiques. Ils sont habituellement attribués au relargage des électrons dans la chambre électronique du MEB [42].

Ces pics de relargage n'apparaissent jamais dans la partie 1. En revanche, l'apparition de ces pics présente un caractère aléatoire, lorsque  $Q_t$  appartient au domaine 2. Enfin, cette apparition est systématique dans la partie 3, de sorte qu'il a été possible de calculer une charge limite au-delà de

laquelle la bille n'acceptait plus d'électrons et en réémettait une partie.  $Q_{t_{limite}} = \frac{1}{K_e} \int_0^{t_{limite}} I_M(t) \cdot dt$  où

$t_{limite}$  est le temps auquel apparaît le relargage. En établissant une moyenne des expériences menées dans cette partie 3, on obtient pour un saphir d'épaisseur environ 5mm, une charge limite de 5890pC.

Cette réémission des électrons peut en particulier s'expliquer par un claquage diélectrique du milieu environnant. En effet, lorsque la charge injectée dans la bille croît, le potentiel de surface de cette dernière croît en proportion et il peut atteindre des valeurs proches du champ de claquage du milieu environnant la sphère métallique. Dans le microscope électronique à balayage, le milieu est un vide poussé avec une pression de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr pendant l'expérience. Pour de tels milieux, un certain nombre de publications ont montré que le champ de claquage était de l'ordre de 3-5MV/m (comparable à celui de l'air). Notons cependant que dans le cas de la géométrie considérée, un grand nombre de paramètres peuvent influencer l'initiation du claquage tels que le rayon de la bille [43], la rugosité locale (effet de pointe), la présence du méplat, la présence de jonctions diélectrique-métal... Cependant à l'aide de cette valeur approximative du champ de claquage

5MV/m et du résultat de la simulation numérique qui nous donne dans le cas de l'échantillon de saphir d'épaisseur 5mm, un champ maximum valant  $E_{\max} = 987.V_s$ , on obtient une charge totale limite aux alentours de 3000pC ce qui correspond à la limite entre les parties 1 et 2.

D'après les travaux de Farrall [44-46], les rugosités de faibles rayons de courbure et les points de jonctions métal-diélectriques sont des lieux où se produisent des concentrations du champ électrique. Ces lieux sont donc propices au claquage. Dans ces conditions, on peut penser que la bordure du méplat de la bille qui est en contact avec le plan diélectrique est probablement le lieu où s'amorce le claquage (rayon de courbure faible + point triple vide-métal-diélectrique).

#### Hypothèse de l'implantation des charges dans le diélectrique:

Cette hypothèse est validée par deux résultats expérimentaux. Le premier lié à l'évaluation de la force électrostatique sera évoqué dans le paragraphe suivant. Le second est l'observation directe de ces charges implantées et l'évaluation de leur quantité par la méthode miroir.

Comme montré dans la figure 12b, il est possible après l'injection des charges dans la sphère, de faire pivoter le porte-échantillon, de sorte que la bille puisse être éjectée. Aussitôt après, la surface du porte-échantillon est observée à l'aide du faisceau électronique du MEB à basse tension. On peut ainsi mettre en évidence la présence de tâches blanchâtres, caractéristiques de la présence de charges négatives sur la surface, puis à plus fort grandissement, on a formation d'une image miroir, qui permet de remonter à la quantité de charges qui ont été transférées de la bille vers le plan diélectrique. Dans le cas de l'échantillon de saphir de 5mm, la quantité de charges transférées est de l'ordre de 200pC.

Une étude complète de la courbure de la courbe miroir obtenue pour les charges implantées dans le diélectrique, a permis par ailleurs de montrer que l'injection de ces charges s'était faite préférentiellement sur les bords du méplat cf. publication IV-2-c §B2.

#### Mécanisme global proposé:

On peut finalement proposer un mécanisme global dans le cas de l'injection d'une grande quantité de charges dans une sphère métallique posée sur un plan diélectrique. Au départ, les charges sont injectées seulement dans la sphère métallique dont le potentiel de surface  $V_s$  augmente en suivant la loi linéaire  $Q_i = CV_s$ . Puis le potentiel de surface atteint une valeur suffisante pour

amorcer le claquage du milieu environnant, probablement sur les bords du méplat. La majeure partie des électrons sont alors perdus par la sphère, et sont réémis, nous les avons notés  $Q_{\text{réémis}}$ . Dans notre exemple  $Q_{\text{réémis}}=Q_{\text{limite}}=5890$  pC. Une partie de ces charges peut s'implanter dans le matériau diélectrique placé juste à proximité (probablement au niveau des bords du méplat), leur quantité est noté  $Q_t$  et vaut environ 200pC. Lorsqu'on poursuit l'injection, cette dernière se produit dans la bille seule... La partie 3 de la courbe peut alors être interprétée à l'aide des calculs analytiques effectués dans le cas (b), grâce aux équations (6) et (7) (charges présentes dans la bille et dans le diélectrique) en considérant que  $Q_i=Q_{\text{total}}-Q_{\text{réémis}}$ . On obtient alors la ligne pointillée qui s'ajuste aux données expérimentales de la partie 3 (cf. figure 15).

### Importance des forces électrostatiques:

Cette expérience d'injection de charges dans une bille métallique posée sur un plan diélectrique me permet d'illustrer une première fois, le fait que les forces électrostatiques (qui souvent paraissent négligeables) peuvent très vite devenir prépondérantes.

Ainsi, dans cette expérience, nous avons procédé à l'éjection de la bille (par inclinaison de l'échantillon) à la fin de l'injection. Nous avons constaté que dès que des charges sont injectées dans la bille, une force attractive apparaît entre la bille et le plan diélectrique. Cette force est telle, qu'il vient un moment où il est quasiment possible de retourner le porte-échantillon sans que la bille ne s'échappe (force électrostatique du même ordre de grandeur que le poids de la bille). Dans ce cas, nous sommes très proches du problème des billes immobilisées dans les capteurs pour air-bag...

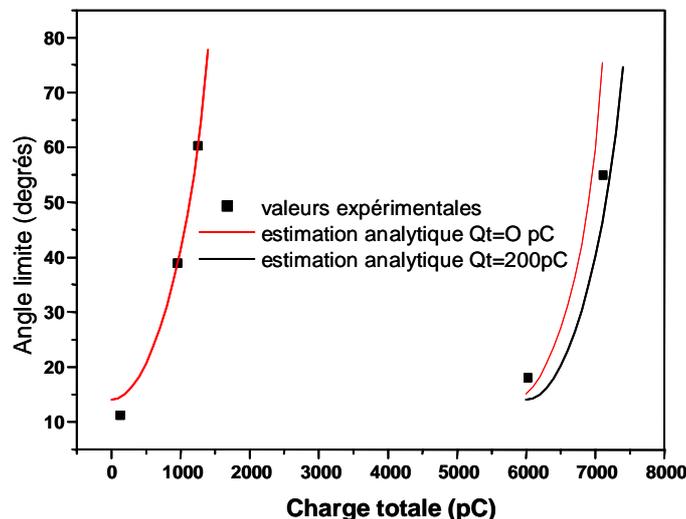
Etant donné que le calcul analytique confirme bien la présence de cette force électrostatique (cf Equation (5)), il nous a paru intéressant de quantifier expérimentalement cette force et de la comparer aux prévisions analytiques. Pour cela, on note  $\alpha$ , l'angle dont est incliné le porte-échantillon (cf. figure 12b) par rapport à l'horizontale. Pour évaluer la force électrostatique on mesure l'angle limite à partir duquel la bille glisse et est éjectée.

Pour un tel angle, on peut donc calculer les conditions d'équilibre, ainsi que les conditions de glissement avec ou sans roulement. Expérimentalement, nous avons toujours observé du glissement et jamais de roulement avant l'éjection de la bille. Il suffit alors d'écrire la loi de Newton et la relation entre la réaction tangentielle et la réaction normale au plan diélectrique, via le coefficient de friction  $k$ . On obtient l'équation suivante:

$$\sin\alpha - k\cos\alpha = \frac{k}{mg}F \quad \text{Equation (8)}$$

avec  $m$  la masse de la bille,  $g$  la constante gravitationnelle et  $F$  la force électrostatique.

La figure 16 montre la variation de l'angle limite en fonction de la charge totale injectée dans la bille. Pour les faibles quantités de charges, les valeurs expérimentales sont correctement fittées par les valeurs calculées de l'angle en introduisant dans l'équation (8) la valeur de la force  $F$  calculée à partir de l'équation (5), c'est à dire dans le cas (a) où toute la charge injectée reste dans la bille. Le fit est optimal pour une valeur de  $k=0,25$ . Comme dans le cas du potentiel de surface, l'angle limite montre une décroissance importante entre 1000 et 6000pC, puis il croit de nouveau en suivant une courbe de la même forme que la première. Cette deuxième courbe peut, elle, être fittée en se plaçant dans le cas (b) où l'on considère qu'une charge de 200pC est implantée dans le diélectrique et où  $Q_i = Q_{\text{total}} - Q_{\text{réémis}} = Q_{\text{total}} - 5890 \text{ pC}$ , ou bien en négligeant la charge implantée.



**Figure 16:** Variation de l'angle limite d'éjection de la bille en fonction de la charge totale injectée.

### Conclusion:

Finalement cette étude nous a permis de montrer qu'il était possible d'injecter des charges électriques à partir d'un faisceau électronique issu d'un canon à électron par l'intermédiaire d'une bille métallique. En revanche, la quantité de charges transférées est difficile à prédire puis à évaluer, bien que l'on arrive à un bon paramétrage des courbes expérimentales grâce au modèle analytique développé. Notons aussi que ce transfert est accompagné d'un claquage diélectrique et l'on peut donc douter que l'injection soit "douce" comme cela était souhaité.

Ce paragraphe a aussi permis d'illustrer une première fois le fait que les charges électrostatiques pouvaient atteindre des valeurs très importantes, de l'ordre du poids d'un objet macroscopique.

## **I-3- Quelques exemples d'effets des charges électriques sur les propriétés des isolants:**

### **a- Claquage des alumines**

L'étude de l'influence de la microstructure sur le claquage de différentes alumines employées pour la fabrication de bougies d'allumage a été menée par X. Meyza [22], cf RCL11. Cet exemple montre qu'en combinant diverses techniques d'analyse (mesure du champ de claquage, méthode miroir, mesure du courant d'induction), avec les résultats du modèle développé au paragraphe I-2-b, on peut comprendre les mécanismes qui gouvernent les propriétés de résistance au claquage de ce type de matériaux. Notons que ces résultats correspondent à une première étude et que cette étude se poursuit actuellement avec la thèse de M. Touzin, visant à conforter et approfondir les résultats présentés.

#### Matériaux étudiés:

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à des poudres d'alumines, de compositions variables en oxydes, obtenues par frittage en phase liquide. Ces matériaux sont tous issus d'une même méthode d'élaboration, conforme à celle utilisée pour la production industrielle : mise en suspension aqueuse à pH contrôlé des poudres en présence d'un dispersant, broyage puis ajout d'agents liants et plastifiants, puis séchage et atomisation de la barbotine, déliantage (élimination par un cycle thermique des composés organiques), et enfin frittage en phase liquide suivant un cycle thermique qui a été optimisé.

Cependant divers ajouts de frittage ont été testés pour améliorer la tenue au claquage diélectrique. Dans ce mémoire, nous présenterons seulement les résultats pour deux types de matériaux A et B, le premier préparé "en usine", le second préparé "en laboratoire" et qui est le matériau présentant les meilleurs résultats au niveau résistance au claquage. Ces deux compositions présentent des pourcentages d'ajouts de frittage différents, qui conduisent à des joints de grains de natures différentes, ainsi qu'à des porosités différentes (cf. tableau 1). On notera en particulier que le matériau industriel A présente des grains de taille plus importante, une phase vitreuse en plus grande proportion, et une plus faible proportion de phase anorthite que le matériau B.

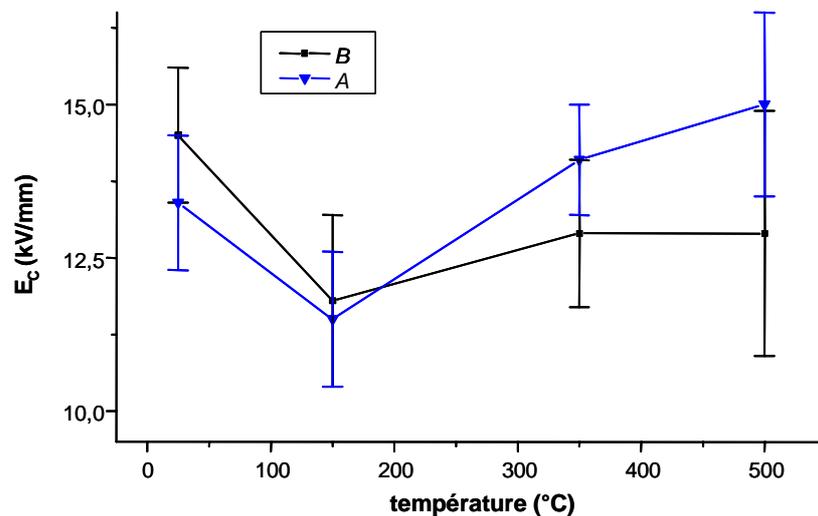
Matériau	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )	Porosité (%)	Phase spinelle MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	Phase anorthite CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (%)	Phase vitreuse (%)
A	5	2,2	1,9	1,3	15,9
B	2,3	4,1	1,8	6,2	4,6

**Tableau 1:** Microstructure et composition de la phase intergranulaire des matériaux aluminés.

### Caractérisation du champ de claquage:

La caractérisation de la rigidité diélectrique s'effectue par la mesure du champ de claquage  $E_c$  (en kV/mm). Ce champ  $E_c$  correspond à la valeur maximale du champ électrique qu'on peut appliquer au matériau sans qu'il ne se produise une dégradation irréversible rendant impossible une nouvelle application de la tension. Si l'on note  $V_c$ , la tension maximale applicable à l'échantillon, dite tension disruptive, on a  $E_c^{ep} = V_c / ep$  avec  $ep$ , l'épaisseur de l'échantillon. Pour pouvoir être comparée entre elles, les valeurs des champs de claquages, calculés pour des échantillons d'épaisseurs différentes, sont ramenées à celle d'un échantillon d'épaisseur 3mm par la formule suivante:  $E_c = E_c^{ep} (ep/3)^{1/3}$ .

Les résultats obtenus pour les champs de claquage des deux matériaux A et B sont tracés en fonction de la température sur la figure 17.



**Figure 17:** Evolution de la rigidité diélectrique en fonction de la température pour les échantillons A et B.

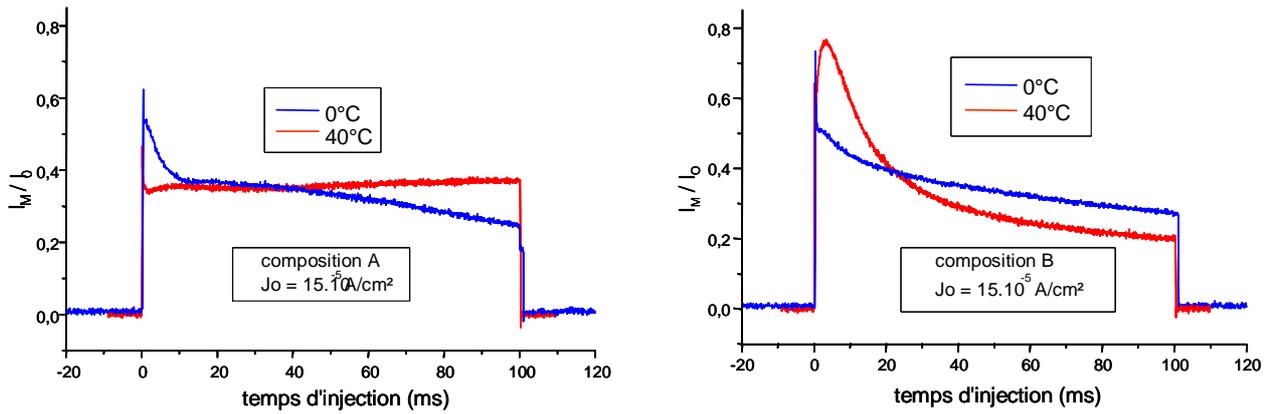
On observe sur cette figure que l'échantillon B présente une meilleure tenue au claquage à température ambiante que l'échantillon A. En revanche, à plus haute température, la tendance est

inversée. Pour les deux types d'échantillon, on note une diminution du champ de claquage vers 100°C puis une nouvelle augmentation suivie d'une stagnation à plus haute température. Ces résultats sont cohérents avec la théorie du polaron (cf. § I-1-c) qui attribue le phénomène du claquage diélectrique à une déstabilisation brutale de la charge d'espace accumulée dans l'échantillon. En effet, il a été montré à diverses reprises, que la charge accumulée par les matériaux varie fortement en fonction de la température, ces variations étant liées à divers phénomènes, énergie thermique permettant de dépiéger les charges lorsque les pièges sont peu profonds, effet Poole-Frenkel... Nous avons donc tenté d'interpréter ces variations du champ de claquage en fonction de la température à l'aide du modèle théorique et des résultats de l'analyse miroir et ICM.

Mais tout d'abord, revenons au champ de claquage  $E_c$ . Une analyse par calcul d'une matrice de corrélation a été menée sur les échantillons A et B ainsi que sur d'autres échantillons afin de vérifier l'influence de la microstructure sur les valeurs du champ de claquage en fonction de la température. Ces corrélations mettent en évidence des effets antagonistes à basse et à haute température, quant à l'influence des éléments microstructuraux. En effet, la rigidité diélectrique à basse température est optimisée à température ambiante lorsque les joints de grains sont nombreux et riches en phase cristallisée anorthite. Au contraire, à haute température, la résistance au claquage est meilleure lorsque le matériau possède peu de joints de grains et est riche en phase vitreuse. Là encore, une étude approfondie du comportement de ces matériaux lors d'une injection d'électrons est susceptible de nous renseigner sur les effets de la microstructure, sur la mobilité et la stabilité des charges dans les joints de grain.

#### Analyse des matériaux par la méthode miroir et la mesure du courant d'influence:

Contrairement aux études qui sont menées actuellement (cf thèse de C. Dutriez), les analyses par effet miroir n'ont pas pu être effectuées sur ces matériaux pour une température dépassant 100°C. Cependant ces mesures ont été menées entre 0°C et 100°C.



**Figure 18:** Evolution du courant de masse en fonction de la durée d'injection.

On constate (cf. figure 18 et tableau 2) que pour une température basse (0°C) pour les deux matériaux A et B, la majeure partie des charges injectées se stabilise dans le matériau. Ceci se traduit par un effet miroir important ( $Q_P$  importante), un rendement de stabilisation proche de 100% et un courant d'influence qui décroît aux longues durées d'injection.

<i>Matériau Industriel ( A )</i>	0°C	40°C
$Q_P$ (pC)	94	0
$Q_M$ (pC)	98	108
$R = Q_P / Q_M$	96 %	0
<i>Matériau Laboratoire ( B )</i>		
$Q_P$ (pC)	94,5	12,2
$Q_M$ (pC)	105	102
$R$ (%) = $Q_P / Q_M$	90 %	12 %

**Tableau 2:** Evolution de la quantité de charge piégée  $Q_P$ , de la quantité de charges implantées au cours de l'injection  $Q_M$  et du rendement de stabilisation  $R$  en fonction de la température des mesures.

Au contraire à plus haute température ( $T= 40^\circ\text{C}$ , dans l'exemple donné ci-dessus), le matériau B piège une plus grande quantité de charge que le matériau A ( $Q_{P,B} > Q_{P,A}$ , cf. tableau 2), et parallèlement le courant d'influence du matériau A prend une forme de créneau qui est caractéristique des matériaux qui écoulent les charges sans les piéger de manière durable. On peut donc en déduire que les pièges du matériau B sont plus profonds que ceux du matériau A.

### Interprétation des courbes ICM grâce au modèle:

Grâce au modèle développé dans le paragraphe I-2-c, nous avons pu proposer les explications suivantes [22].

On constate donc que pour les températures basses la majorité des charges est piégée et donc stabilisée. Le potentiel qu'elles créent est alors suffisant pour contrarier l'injection des charges suivantes, et est à l'origine d'une défocalisation progressive du faisceau. Le volume sollicité par l'injection des charges se déplace donc à la périphérie de la zone d'injection, ce qui permet d'atteindre de nouvelles zones de piégeage.

Au contraire à plus haute température, les charges ne sont plus stabilisées, elles évacuent le volume irradié soit par écoulement en surface ou aux joints de grains, soit par émission électronique secondaire. Dans ce cas le faisceau ne se défocalise pas et la courbe de courant de masse a la forme d'un créneau

### Conclusions de cette étude :

Cette étude a donc mis en évidence, (en couplant le modèle avec les analyses microstructurelles, les mesures de  $E_c$  et les mesures miroir et ICM), que les charges sont stabilisées soit au sein des grains d'alumine, soit préférentiellement au contact de la phase anorthite dans les joints de grains, lorsque la température est peu importante ( $0^\circ$  et  $25^\circ$ ). D'autre part elle a démontré que la présence de la phase vitreuse était favorable à l'écoulement des charges aux joints de grains dès que la température est suffisamment importante pour que les charges ne soient plus piégées ( $40^\circ$  ou  $100^\circ$  suivant les matériaux).

Deux comportements sont susceptibles d'améliorer la tenue au claquage:

- le blocage de l'injection par piégeage des charges au sein de l'isolant: il permet de déplacer la zone d'injection en périphérie du volume initialement sollicité et augmente ainsi la valeur du champ critique de dépiégeage. Ceci nécessite un matériau ayant une densité importante de pièges actifs à la température d'utilisation.

- l'écoulement des charges hors de la zone d'injection: ce cas nécessite un matériau qui n'ait pas de pièges actifs à la température d'utilisation, mais aussi qui favorise l'écoulement des charges, par exemple grâce aux joints de grains.

L'interprétation de la rigidité diélectrique avec la température résulte de ces 2 comportements. Pour une température inférieure à 25°, le blocage de l'injection est le mécanisme prépondérant et  $E_c$  est d'autant plus grand que l'alumine contient des pièges profonds. Entre 25 et 150°, le blocage est de moins en moins performant à cause de l'élévation de température mais l'écoulement des charges n'est pas suffisant ce qui entraîne une diminution de la rigidité diélectrique. A plus haute température, l'écoulement aux joints de grains s'améliore peu à peu et la rigidité diélectrique augmente.

## I-3- Quelques exemples d'effets des charges électriques sur les propriétés des isolants:

### b- Tribologie et triboélectrification

#### Introduction au problème:

L'expérience de l'injection d'électrons dans un isolant par l'intermédiaire d'une bille métallique m'a permis de montrer une première fois que les forces électrostatiques, même pour des quantités de charges qui peuvent paraître faibles deviennent rapidement dominantes. Ainsi elles peuvent devenir aussi importantes que la force de gravitation.

Ce paragraphe va me permettre de montrer que les forces électrostatiques peuvent devenir prépondérantes dans un autre domaine où l'on est habitué à les négliger: la tribologie, ou science de l'usure et du frottement.

En effet les phénomènes de triboélectrification sont connus depuis bien longtemps, mais leurs conséquences sur les propriétés d'adhésion ou de frottement sont généralement négligées. Une étude préliminaire sur ce sujet avait été menée par J. Vallayer. Il avait montré que la capacité d'un matériau à piéger les charges avait une influence sur le coefficient de frottement du matériau en question [47]. Il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude et de démontrer l'importance du rôle des charges électriques dans les forces gouvernant l'adhésion et le frottement dans un cas particulier où les **deux matériaux antagonistes sont de même nature**.

#### Rappel sur les forces de surface:

Les forces présentes entre deux surfaces résultent des forces interatomiques entre tous les atomes du système y compris ceux du milieu qui sépare les deux surfaces [48]. Elles peuvent être classées en fonction de la distance à laquelle elles agissent :

i) *Les forces à courte distance* résultent de la mise en commun ou non d'électrons entre les atomes (nous n'abordons pas la liaison métallique, puisque nous travaillons sur des isolants). Elles sont généralement qualifiées du terme de « liaisons fortes » par recouvrement des orbitales atomiques (cf. § I.1).

ii) *Les forces de van der Waals* proviennent de l'interaction entre dipôles électriques atomiques ou moléculaires. On distingue généralement les interactions de Keesom (dipôle permanent-dipôle permanent), celles de Debye (dipôle permanent-atome polarisable), et celles de London (dipôle instantané-atome polarisable). De nombreuses théories ont été développées, qui permettent d'avoir

accès à des prédictions fiables de ces forces, notamment lorsqu'on connaît les propriétés diélectriques des matériaux mis en jeu [49].

iii) *L'interaction Coulombienne* est la plus forte des forces de surface et celle agissant à la plus longue distance. Lorsqu'elle intervient, elle peut devenir alors le processus majeur de l'interaction. Cependant elle n'est que très rarement prise en compte dans les divers modèles disponibles pour les calculs d'adhésion, d'énergies libres de surface...

Lorsqu'on s'intéresse au contact entre deux surfaces, on ne tient compte, généralement, que des charges présentes en surface des matériaux isolants. Ces charges proviennent de l'adsorption ou de la désorption d'électrons ou d'ions à la surface. Elles interagissent ensuite par l'intermédiaire de la force électrostatique.

Ainsi, les expériences ont clairement montré que la présence d'eau ou de vapeur d'eau dans l'environnement (par exemple dans le milieu entre les deux surfaces) permettait une dissipation rapide des charges et rendait les effets électrostatiques de surface négligeables. En effet, lorsque le milieu intermédiaire est polaire, les surfaces se chargent pour respecter les équilibres chimiques avec la solution environnante. Par un mécanisme maintenant bien élucidé, on a formation d'une double couche électrique dont l'épaisseur varie avec le nombre d'ions en solution. La présence de ces ions joue aussi le rôle d'écran de l'effet électrostatique entre les deux surfaces. La théorie de base de la double couche a conduit ensuite au modèle mathématique de Gouy et Chapman qui permet de prédire la valeur de la répulsion entre les deux surfaces.

Cette expression, reliant la force au potentiel de surface (lié à la densité des charges en surface) et à la concentration en ions dans la solution, a été bien confirmée par les expériences, notamment par des tests sur des machines à force [50]. Les mesures directes de la force entre deux surfaces lisses de mica ou de saphir, dans l'eau ou dans d'autres liquides polaires ont montré que l'on obtenait des ordres de grandeurs corrects pour la force entre les deux surfaces et pour le potentiel de surface, lorsqu'on connaissait la concentration en ions dans la solution. De manière générale, il semble que les effets répulsifs de la double couche jouent plutôt à des distances relativement grandes (séparation entre les surfaces supérieure à quelques nanomètres).

Un autre effet de charge pouvant avoir un impact prépondérant sur l'adhésion est lié à la présence d'une charge d'espace (piégeage de charges électriques dans l'un des corps en contact). Il faut alors faire intervenir le concept de charges images. Stoneham a pu grâce à ce concept simple expliquer le mouillage d'oxydes par des métaux liquides inertes [51], pour lesquels l'utilisation des interactions de Van der Waals donnait une mauvaise description de la capacité à mouiller, ou encore l'évolution de l'angle de mouillage eau-silice en fonction de l'épaisseur de silice sur un substrat silicium.

#### iv) *Autres forces :*

A l'échelle fine à laquelle nous avons travaillé (machine à force de surface, déplacements de quelques nanomètres...), nous avons été confrontés à l'aspect discret de la matière. Les forces dites de structure peuvent aussi entrer en jeu. Elles sont la conséquence de l'arrangement des molécules du milieu entre les deux surfaces. Par exemple, il a été montré que la force entre deux surfaces de mica clivé séparées par une solution d'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTS) était une fonction oscillante de la distance de séparation entre les deux surfaces, et que la période de cette fonction était égale au diamètre des molécules d'OMCTS. Contrairement à l'interaction répulsive due à la double couche, ces interactions apparaissent lorsque les surfaces ne sont plus séparées que par quelques nanomètres.

En réalisant les mesures de forces de surface en atmosphère contrôlée (vide primaire ou argon par exemple), nous avons aussi tenté de nous affranchir des forces de capillarité qui résultent de la formation d'un microménisque d'eau si le contact entre les deux surfaces s'effectuait à l'air ambiant.

#### *Génération de charges électriques pendant le nanofrottement : triboélectrification*

La production et l'émission de particules chargées dans les isolants sont liées à des transferts de charges qui apparaissent entre deux surfaces dans diverses situations : lors d'un simple contact, lors d'un frottement (même doux), ou lors de la création de deux surfaces par fissuration ou par rupture... Plusieurs phénomènes de création de charges ont été répertoriés:

##### *Triboémission de particules chargées :*

L'émission de particules chargées et de photons lors du frottement, que l'on appelle généralement triboémission, a été mise en évidence à de nombreuses reprises. Citons trois exemples qui se rapprochent des phénomènes que nous avons étudiés. Le premier est la mesure de la triboémission par Nakayama [52] lors du rayage d'une surface par une pointe de diamant. Il observe une émission de particules chargées positives et négatives, qui cesse dès que le frottement est stoppé. Alors que la triboémission de particules est très faible dans le cas des métaux, il obtient une intensité de triboémission beaucoup plus élevée pour les céramiques. Enfin dans le cas des métaux, il observe majoritairement l'émission de particules négatives, alors que dans le cas des céramiques ( $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Al_2O_3$ ) l'émission de particules positives est aussi importante que celle de particules négatives. Le deuxième exemple que l'on peut donner est la mise en évidence d'un piégeage de charges (positives ou négatives) sur les surfaces en contact lors d'un frottement en

usure douce (système pion cylindrique contre disque) par Sasaki [53]. Ce phénomène est d'autant plus intense que l'on travaille à basse pression, en effet les hautes pressions limitent les mécanismes de transfert de charges en les écrantant partiellement par des molécules polaires. Sasaki a en particulier montré qu'il est possible d'obtenir sous air un effet de charge non négligeable sur des couples alumine-alumine.

#### Exoémission lors d'une mise sous contrainte :

Enfin des émissions électroniques ou photoniques (voire acoustiques) ont aussi été observées à partir de céramiques, de couches d'oxydes métalliques ou de polymères isolants soumis à des contraintes mécaniques [54]. Tant que le matériau est sous contrainte, ces émissions apparaissent de manière plus ou moins aléatoire. D'autre part, il a été observé que ces émissions pouvaient continuer pendant des heures après la suppression de la contrainte.

#### Electrification de contact :

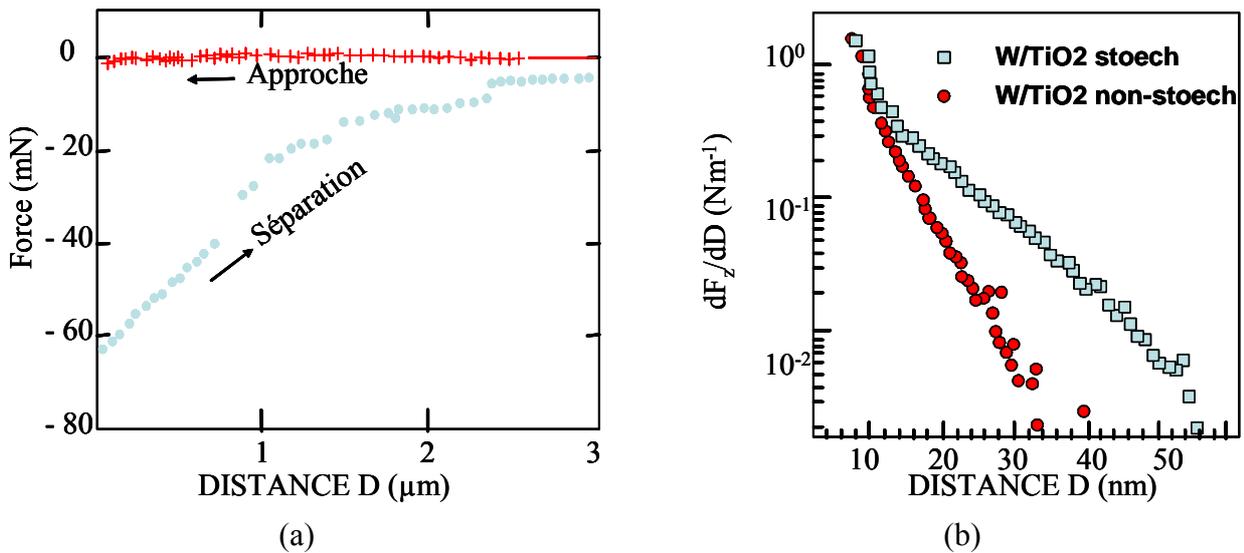
C'est le phénomène qui nous intéresse le plus car nous nous sommes placés dans le cas d'un frottement doux pour lequel l'usure (et donc la rupture de liaisons) a été minimisée voire supprimée.

L'électrification de contact peut intervenir entre différents types de couples : métal-métal, métal-isolant ou isolant-isolant. Dès la mise en contact des surfaces, des transferts de charges peuvent se produire [55].

De manière générale, la triboélectrification a été mise en évidence dans le cas de contacts entre deux matériaux de natures différentes [56, 57]. Dans le cas du contact métal-métal, cette électrification est attribuée à un transfert d'électrons qui se poursuit jusqu'à ce que les niveaux de Fermi des deux corps en contact soient égaux.

Dans le cas de contacts métal-isolant ou isolant-isolant, aucune explication physique satisfaisante n'a été proposée pour l'instant malgré le grand nombre de publications sur ce sujet. La plupart du temps les conditions expérimentales mal contrôlées laissant des doutes sur les mécanismes entrant vraiment en jeu. Mais la différence entre les travaux de sortie des matériaux semble rester un paramètre important vis à vis de la quantité de charges échangées.

Cependant, des essais dans un appareil à force de surfaces menés par Horn et Smith avaient mis en évidence des résultats confirmant le caractère prépondérant de la force coulombienne lors du contact entre deux isolants (cf. Figure 19a). Leurs essais, effectués lors du contact entre deux céramiques (mica-silice) dans une atmosphère d'azote sec, ont abouti à l'apparition de charges de l'ordre de  $10 \text{ mC.m}^{-2}$ . La présence de ces charges se traduit par l'existence de forces à longue portée ( $>3 \mu\text{m}$ ) et correspond à un travail d'adhésion d'environ  $7 \text{ Jm}^{-2}$  [58].



**Figure 19:** (a) Figure extraite de l'article de Horn et Smith [58], montrant l'apparition de la force coulombienne après contact entre une surface de mica et une surface de silice dans un SFA sous atmosphère N<sub>2</sub>. (b) Figure extraite de l'article de Sounilhac et al [59], montrant l'apparition d'une force supplémentaire à la force de Van der Waals, dans le cas d'un contact entre une pointe AFM en tungstène et un oxyde de titane isolant (TiO<sub>2</sub> stoechiométrique) comparé au cas métallique (TiO<sub>2</sub> non-stoechiométrique).

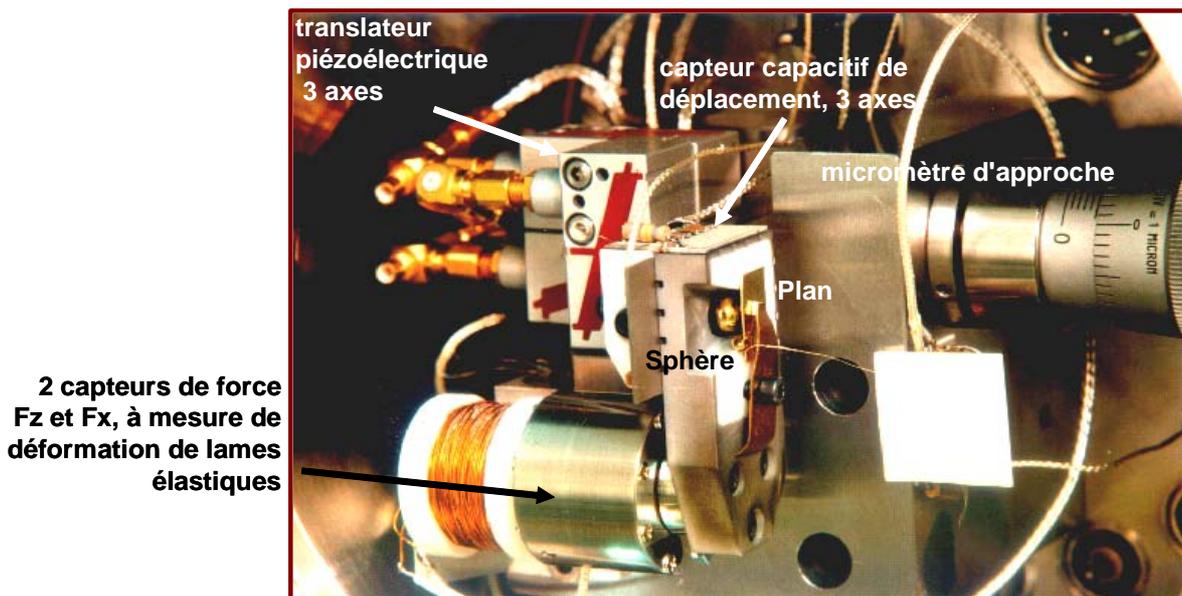
Plus récemment et grâce aux progrès de la microscopie à force atomique (AFM), ce problème de la génération de charges électriques lors du contact ou du frottement de deux matériaux a connu un regain d'intérêt [59 à 63]. La plupart des études sont dédiées au cas métal-isolant, car les pointes d'AFM sont généralement en tungstène ou en platine. Citons par exemple le cas de l'étude de Sounilhac et al (cf. Figure 19b), qui ont montré que dans le cas d'un contact métal-isolant (tungstène/TiO<sub>2</sub> stoechiométrique), après contact, apparaissait une force additionnelle à la force "classique" de Van der Waals. Cette force a été attribuée à l'apparition d'une densité surfacique de charge de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mCm<sup>-2</sup>, les charges étant de même signe sur les deux surfaces antagonistes [64].

Le cas de la triboélectrification entre deux matériaux de même nature a été moins étudié malgré son intérêt applicatif et théorique. Quelques expériences ont été menées à l'échelle macroscopique, et l'origine de cette électrification a généralement été attribuée à l'asymétrie du système de frottement [65].

**Le but de ce paragraphe sera donc de caractériser la triboélectrification de deux matériaux de même nature après des expériences de nano-friction et d'illustrer la modification de l'adhésion due à cet effet triboélectrique. Ces résultats ont été présentés dans la publication IV-2-a.**

### Montage expérimental:

L'étude de l'adhésion et de la génération des charges électriques est un problème délicat qui demande de grandes précautions dans la manipulation et un contrôle à des échelles nanométriques que ce soit pour les déplacements ou pour les amplitudes des forces. Cette étude a donc été menée à l'aide de l'Appareil à Force de Surface de l'Ecole Centrale de Lyon (SFA)<sup>5</sup>. Le principe de fonctionnement de cet appareil est montré sur la figure 20.



**Figure 20:** Photographie de l'intérieur de l'appareil à force de surface 3-axes.

L'appareil a été utilisé dans une configuration de contact sphère-plan. Les déplacements de la sphère dans les 3 directions X, Y, Z sont obtenus à l'aide d'un translateur piézoélectrique 3 axes, et sont mesurés par un capteur capacitif de déplacement dont la résolution est de l'ordre de l'angström. Les forces normales et tangentielles sont mesurées avec des capteurs capacitifs de très grande raideur et une résolution de  $10^{-8}$  N.

Les expériences sont menées soit en imposant un déplacement et en mesurant les forces résultantes soit en imposant une force et en mesurant les déplacements résultants. On effectue simultanément des mesures dynamiques en ajoutant de faibles vibrations à un mouvement lent quasi-statique dans les deux directions normales et tangentielles. Ainsi on obtient les raideurs normales et tangentielles à partir des signaux en phase, et les signaux déphasés sont reliés aux phénomènes dissipatifs tels que l'amortissement visqueux.

<sup>5</sup> Cette étude a été menée en étroite collaboration avec S BEC et A TONCK du laboratoire LTDS de l'Ecole Centrale de Lyon, sur un appareil mis au point par ce laboratoire, dont il n'existe qu'un seul équivalent celui du J Israelachvili.

Afin de nous affranchir au maximum des problèmes de contamination (en particulier par l'eau), la chambre du SFA est placée sous vide pendant 24h après introduction des échantillons, puis les expériences sont menées sous un flux d'argon sec.

### Choix du matériau:

Le matériau utilisé pour cette étude a été le saphir (alumine alpha monocristalline) car ce matériau possède plusieurs avantages :

(i) Tout d'abord, ce matériau est l'un de ceux les plus étudiés au laboratoire et sa capacité à piéger les charges nous était bien connue, ainsi que la manière de le préparer (polissage, recuits...)[9, 36]. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à un saphir poli et recuit sous air à 1000°C pendant 4h. Ce traitement conduit en effet à la plus grande capacité du matériau à piéger les charges à température ambiante, du fait de la grande quantité de défauts (notamment des dislocations) introduits lors du polissage, mais suffisamment recuit pour qu'une trop grande densité de dislocations ne fragilise pas le matériau.

(ii) De plus le saphir est relativement aisé à polir, ce qui permet d'éviter les difficultés expérimentales liées à la rugosité lorsqu'on travaille à de telles échelles et permet des mesures de forces de surface. Parmi les difficultés expérimentales l'une d'entre elles est le polissage de la sphère puis le positionnement précis de la zone polie dans l'aire de contact.

Deux types d'expériences ont été menés:

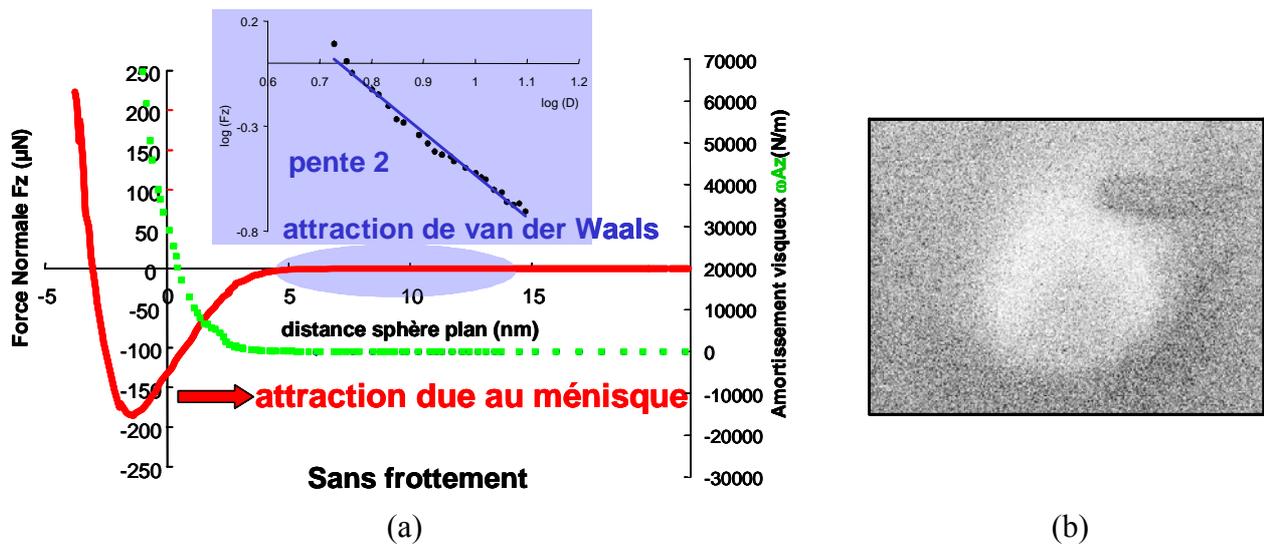
- **expérience de type A**: la zone lisse (avec une rugosité de l'ordre du nanomètre) est parfaitement positionnée dans l'aire de contact avec le plan (cf. figure 21). Pour assurer ce positionnement, on a usiné un méplat à l'arrière de la sphère.
- **expérience de type B**: il existe une incertitude sur le positionnement de la zone polie dans l'aire de contact de sorte qu'il peut y avoir présence d'aspérités dans l'aire de contact (cf. figure 21).



**Figure 21** : Positionnement de la zone polie dans l'aire de contact.

Cas des montages de type A:

Les montages pour lesquels la partie polie de la sphère était parfaitement localisée dans l'aire de contact, ont permis de mettre en évidence la difficulté de l'élimination de l'eau dans ce type d'expérience. En effet un amortissement visqueux dû à la formation d'un ménisque d'eau est apparu, malgré les précautions prises: nettoyage sulfochromique des échantillons avant montage puis pompage de la chambre du SFA sous vide pendant 24 h à  $6 \cdot 10^{-5}$  mbars et enfin test sous atmosphère d'argon sec.



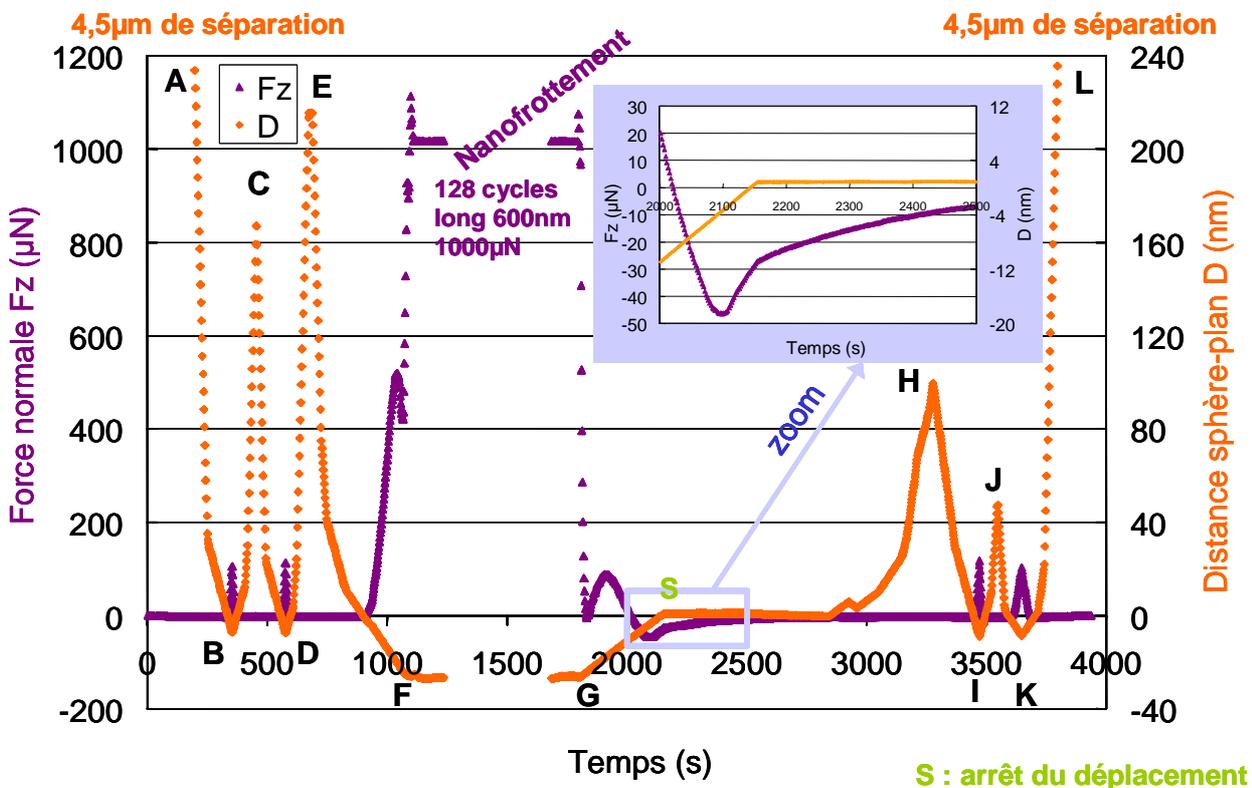
**Figure 22:** (a) Courbes de variation de la force normale  $F_z$  (courbe rouge), et de l'amortissement visqueux ( $\omega A_z$ ) en fonction de la distance séparant la sphère et le plan. L'attraction de Van der Waals est mesurable avant l'apparition du ménisque (insert bleu). (b) Après frottement, visualisation des charges créées par le frottement dans un microscope à balayage.

Cet amortissement visqueux se traduit sur la figure 22 par l'apparition d'un signal qui n'est pas en phase avec la vibration appliquée ( $\omega A_z \neq 0$ ). Avant l'apparition de ce ménisque une attraction faible (amplifiée et tracée en échelle log-log dans l'insert bleu de la figure 22) est mesurée entre les deux surfaces séparées par une distance  $D$ . Cette attraction peut être correctement fittée pour  $D$  comprise entre 5 et 15 nm, par une interaction de van der Waals non retardée qui se traduit dans l'approximation de Derjaguin et pour un contact sphère-plan, par:  $F_z/R = -H/6D^2$ , où  $H$  est la constante de Hamaker, et  $R$  est le rayon de la sphère. La constante de Hamaker déduite de cet ajustement numérique a pour valeur  $H = 7 \cdot 10^{-20}$  J. Cette valeur est intermédiaire entre les valeurs trouvées dans la littérature pour des surfaces de saphir dans l'air  $H_{\text{saphir/air/saphir}} = 14 \cdot 10^{-20}$  J, et pour des surfaces de saphir séparées par de l'eau  $H_{\text{saphir/eau/saphir}} = 5,3 \cdot 10^{-20}$  J. Nous pouvons donc en déduire que nous n'avons pas réussi à éliminer toute l'eau entre les deux surfaces.

Malgré la présence de cette eau résiduelle, après frottement sur ces surfaces très lisses, il a été possible de mesurer une forte attraction à longue distance. Le caractère coulombien de cette attraction a été confirmé par l'observation du plan frotté au microscope à balayage à faible tension (Figure 22b). Les charges générées par le frottement apparaissent en clair sur cette image (charges négatives) mais malheureusement la mesure de l'effet miroir n'a pas été possible du fait de la trop faible stabilité de ces charges sous le faisceau.

Présentation des tests dans le cas des montages de type B:

Ces expériences étant relativement complexes, un test typique va tout d'abord être décrit avant d'être interprété.



**Figure 23:** Déplacement normal imposé (courbe orange) et force normale résultante (courbe violette) en fonction du temps. L'insert correspond à un zoom de la force normale en fonction du temps. Les lettres repèrent les différentes phases du test.

Les différentes étapes du test sont les suivantes:

- (ABC) et (CDE): on effectue deux cycles de chargement et de déchargement avec une vitesse normale imposée lente (quelques angströms par seconde) avec une charge maximale de 100  $\mu\text{N}$  et sans nano-frottement.
- (EF): chargement à vitesse lente imposée avec une charge maximale de 1000  $\mu\text{N}$ .
- (FG) test de 128 cycles de nanofrottement alternatif, sur une longueur de 600 nm avec une charge imposée de 1000  $\mu\text{N}$ .

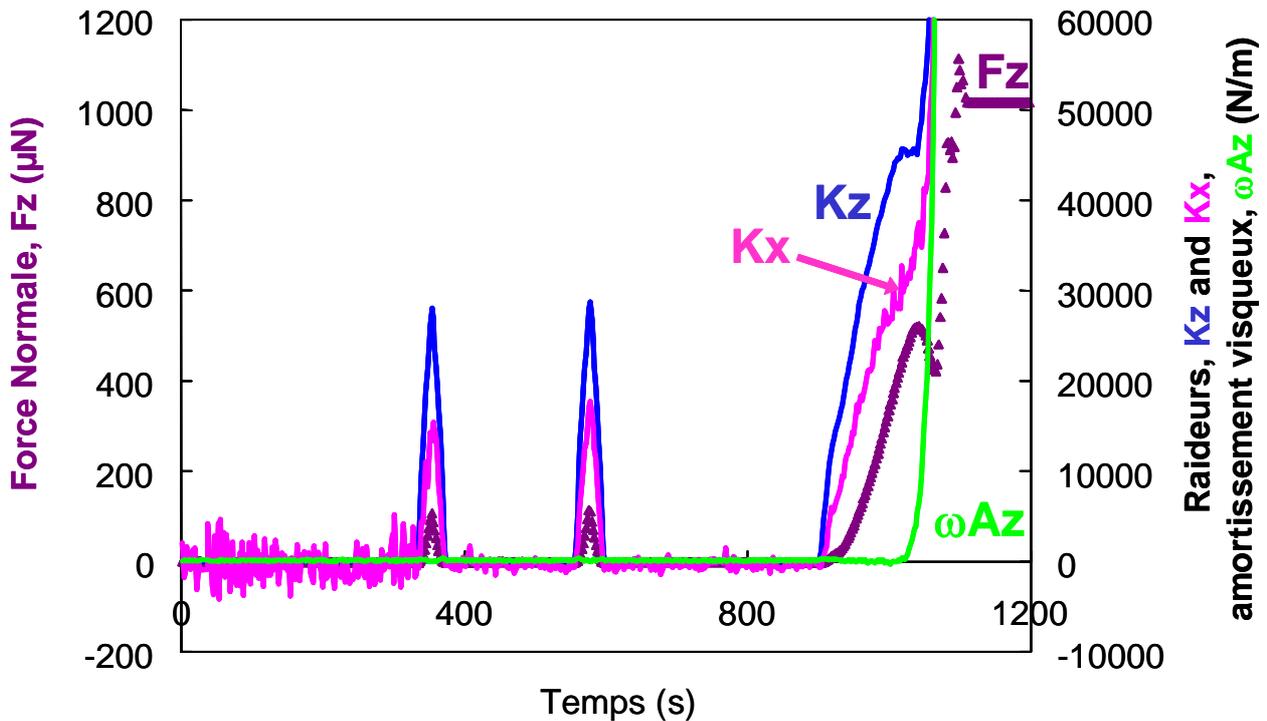
- (GH) déchargement à vitesse normale imposée lente. Au cours du déchargement, le déplacement est stoppé (point S) pendant quelques minutes afin d'enregistrer l'évolution de la force en fonction du temps à distance imposée.

- (HIJ) et (JKL) cycles de chargement-déchargement identiques aux deux premiers.

Le zéro pour la distance sphère-plan est fixé à posteriori par la détermination du contact qui se traduit par l'augmentation simultanée de la force normale et des raideurs normales et tangentielles (détermination du point de contact entre deux solides).

Interprétation des résultats dans le cas des montages de type B:

La figure 24 présente les résultats de mesures dynamiques obtenus dans le cas des chargements à  $100\mu\text{N}$  (étapes ABC et CDE) puis à  $1000\mu\text{N}$  (étape EF).



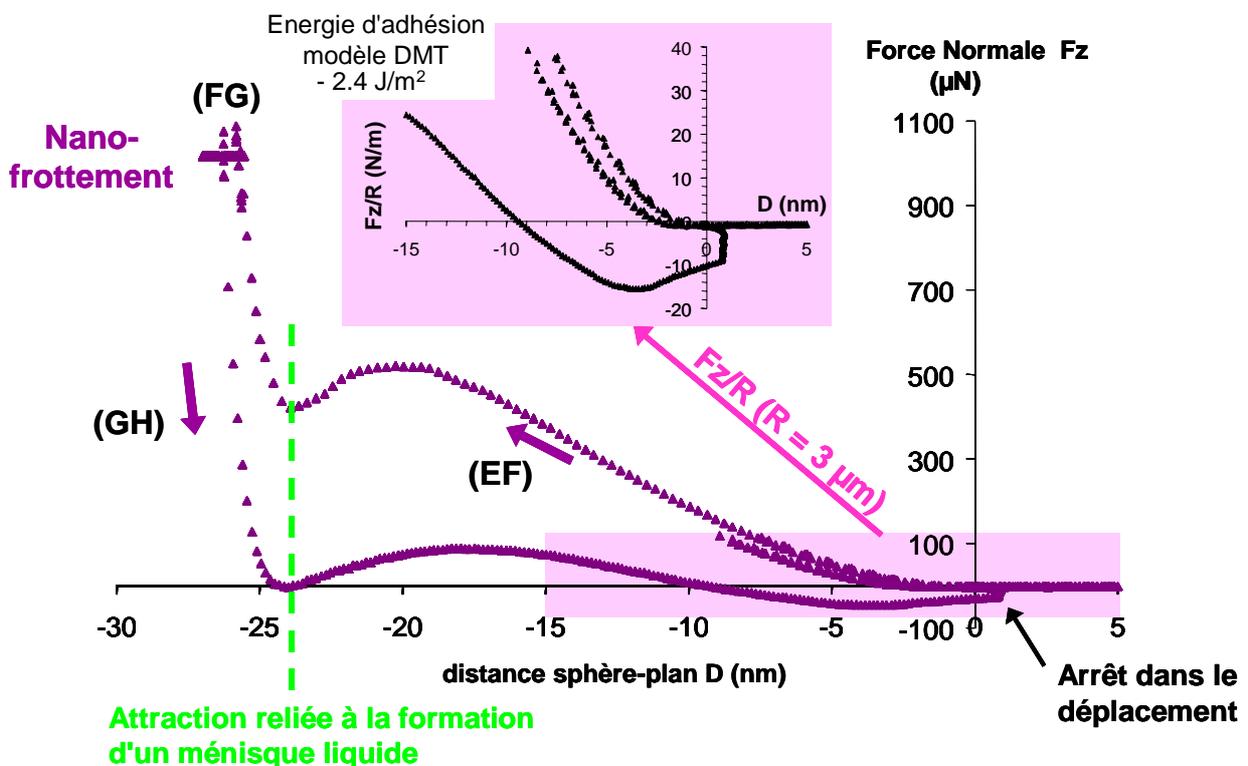
**Figure 24:** Force normale, raideurs normale et tangentielle et amortissement visqueux en fonction du temps pour les étapes successives (ABC), (CDE) et (EF).

On constate tout d'abord que lorsque les deux solides sont en contact (forte augmentation simultanée des trois grandeurs  $F_z$ ,  $K_x$ ,  $K_z$ ), le rapport  $K_z/K_x$  correspond à celui d'un contact solide élastique entre deux surfaces de saphir. Cependant à faible charge,  $F_z$  inférieure à  $500\mu\text{N}$ , les valeurs de la raideur normale sont plus faibles que celles attendues pour un contact entre une sphère de rayon 3mm et un plan, tous les deux en saphir.

Une explication pourrait être la présence d'une couche molle en surface, par exemple une couche de contamination provenant du processus de nettoyage sulfochromique. Cependant l'analyse par spectroscopie de rayon X n'a pas confirmé l'existence d'une telle couche.

Ainsi nous avons proposé une autre explication. Elle consiste à dire que cette faible valeur de la raideur normale provient en réalité d'un rayon de sphère localement plus petit, dû par exemple à la présence d'une aspérité sur la sphère. (rappel: nous sommes dans le cas où la zone polie de la sphère n'est pas localisée précisément dans l'aire de contact). Un calcul classique, via la théorie de Hertz, donne dans ce cas un rayon de l'aspérité de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ .

Cette interprétation est par ailleurs en bon agrément avec les mesures d'amortissement visqueux, puisque contrairement aux résultats obtenus dans le cas des sphères parfaitement lisses (cas A), l'amortissement visqueux  $\omega A_z$  reste nul tant que les surfaces sont en contact à faible charge. Celui-ci ne devient significatif que lorsque la charge devient supérieure à  $500 \mu\text{N}$ , on a alors formation d'un macroménisque d'eau, qui se traduit par un pic attractif pour la même distance sphère-plan sur les courbes de chargement (EF) et de déchargement (FG), et par la présence d'un hystérésis sur la courbe de la force normale en fonction de la profondeur de pénétration (cf. figure 25).

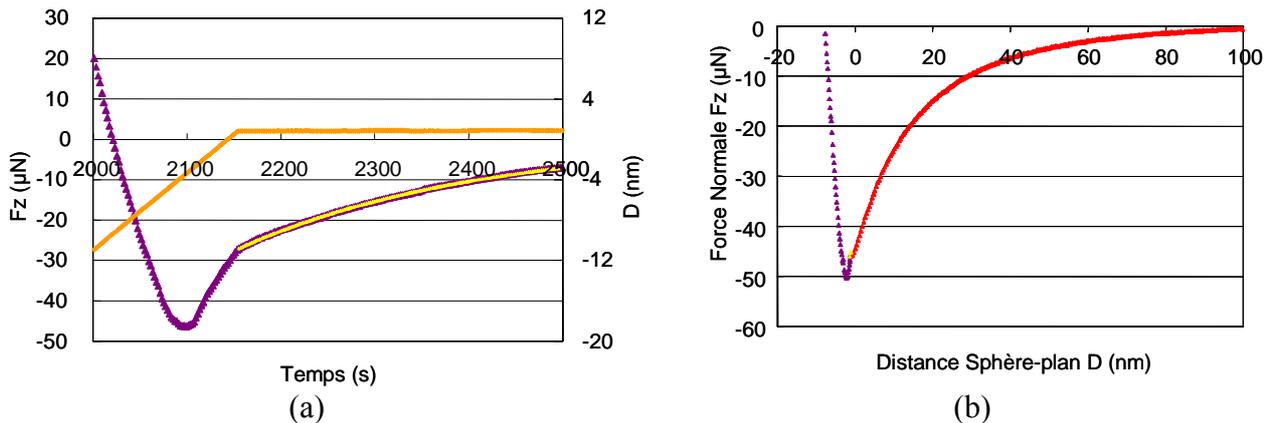


**Figure 25:** Force normale en fonction de la distance sphère-plan  $D$ , pour les étapes (EF) (FG) et (GH). Insert: calcul de l'énergie d'adhésion par unité de surface pour un contact aspérité-plan, avec un rayon d'aspérité de  $1 \mu\text{m}$ .

A la fin du déchargement (partie sur fond violet), on observe de nouveau un pic d'attraction qui n'est pas accompagné d'un amortissement visqueux. Ce type d'interaction attractive n'est pas

observé dans les expériences où il n'y a pas eu d'étape de nanofrottement. Si l'on calcule pour cette partie de la courbe, l'énergie par unité de surface en utilisant le modèle de Derjaguin, Muller et Toporov (DMT)  $F_z/2\pi R$ , en considérant le rayon de l'aspérité  $R=1\mu\text{m}$ , on obtient une énergie dont la valeur  $-7,4\text{ J/m}^2$  est du même ordre de grandeur que celle mesurée par Horn et Smith dans le cas de l'électrification de contact entre deux matériaux de natures différentes.

On arrête ensuite le déplacement et on observe l'évolution de la force normale en fonction du temps (cf. figure 26a).



**Figure 26:** (a) évolution de la force attractive en fin de déchargement après en fonction du temps à distance  $D$  imposée. (b) évolution de la force en fonction de la distance lorsqu'on effectue un déchargement quasi-instantané.

On observe que l'attraction électrostatique diminue en fonction du temps pour une distance imposée constante ( $D=1\text{ nm}$ ). Cette courbe peut être fittée par une loi exponentielle  $F_z=F_0\exp(-(-t-t_0)/\tau)$  avec  $\tau=256\text{ s}$ . On peut en déduire que les charges responsables de la force d'attraction sont mobiles sur la surface. La valeur obtenue pour le temps de relaxation est en bon agrément avec les résultats publiés par Felidj et al ( $\tau=200\text{ s}$ ) dans le cas d'alumine non-fraichement préparées [66] en présence d'une couche d'eau sur leur surface.

Cependant, contrairement aux résultats exposés par Felidj, les charges obtenues après le nanofrottement ne disparaissent pas après exposition à l'atmosphère ambiante. En effet, la force électrostatique est mesurable pendant plusieurs jours, et les charges peuvent être imagées dans le MEB comme dans le cas (A). Nous pouvons supposer que les précautions prises lors des expériences ont réduit la présence d'eau, pas suffisamment pour éviter la formation d'un ménisque mais suffisamment pour avoir un recouvrement seulement partiel de la surface, qui explique que les charges s'étalent puis se stabilisent. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats de St Jean et al, qui observent eux aussi des charges très stables, mais dont la distribution est bien plus large que celle attendue, du fait d'une diffusion de surface assistée par le champ électrique intense entre la pointe et la surface [67].

Etant donné le matériau choisi (alumine contenant une grande densité de dislocations), on peut aussi imaginer une autre explication à ce temps de relaxation. En effet, dans les alumines, les dislocations sont connues pour être des pièges à électrons, et elles deviennent mobiles sous l'effet d'un champ électrique [68]. La mobilité des dislocations chargées pourrait alors être à l'origine de la décroissance de la force électrostatique en fonction du temps, jusqu'à ce que le champ électrostatique soit suffisamment faible pour qu'elles s'immobilisent. Ceci pourrait aussi expliquer la stabilité des charges présentes après le nanofrottement.

La figure 26b montre l'évolution de la force normale en fonction de la distance lors d'un déchargement quasi-instantané, afin de pouvoir décorrélérer les effets de la distance et du temps. Dans ce cas là, on peut fitter la courbe obtenue en adaptant le modèle de Burnham, Colton et Pollock[69]. Pour plus de détails sur ce modèle, on peut se reporter à la publication IV-2-a. On obtient une densité de charge de l'ordre de  $0,3 \text{ mC/m}^2$  sur la sphère et du même ordre de grandeur sur le plan. Ces résultats sont comparables aux valeurs obtenues par Burnham et al, ainsi qu'avec celles obtenues par Sounilhac et al dans le cas de l'interaction pointe de tungstène/plan en  $\text{TiO}_2$  [64]. Ils sont cependant plus faibles que ceux obtenus par d'autres auteurs (Horn, St Jean...) mais ceci s'explique probablement par le fait qu'on ait travaillé avec des matériaux antagonistes de même nature (et donc de même travail de sortie).

### Conclusion:

Finalement, on a démontré que le frottement entre deux matériaux de même nature, provoquait une électrification de ces matériaux, qui est à l'origine d'une augmentation forte de l'adhésion entre ces deux surfaces. Un des paramètres importants de cette triboélectrification semble être la densité des défauts présents dans le matériau, que ce soit pour le transport ou pour la stabilité des charges générées.

## **I-4- Perspectives: études des phénomènes de génération, conduction et piégeages dans d'autres matériaux: le dioxyde de titane, les polymères**

Les études précédemment exposées ont été principalement menées sur des matériaux isolants à grands gaps ( $>5\text{eV}$ ) cristallins et plus particulièrement des céramiques.

Il nous a paru intéressant d'utiliser les possibilités de caractérisation des phénomènes de transport et de piégeage qu'offrent la méthode "miroir" et la mesure du courant d'influence pour d'autres types de matériaux, notamment des matériaux semi-conducteur à grand gap, ou bien des matériaux complètement ou partiellement désordonnés tels que les polymères.

Nous avons donc débuté l'étude du dioxyde de titane, matériau anisotrope semi-conducteur de gap  $3,1\text{eV}$ , dans le cadre de la thèse de T. Temga. D'autre part, une partie de la thèse de C. Dutriez a été consacrée à une première évaluation des potentialités des deux méthodes pour la caractérisation des polymères.

Enfin, dans le cadre de ma mutation au laboratoire de Physico-Chimie des Polymères de Pau, je m'intéresse de manière plus générale aux phénomènes liés à la présence des charges électriques dans les polymères, qu'ils soient isolants, conducteurs, en phase fondue, ou solide. J'exposerai par conséquent les voies que je souhaite explorer dans ce domaine.

### **a- Le dioxyde de titane :**

#### Intérêt de l'étude et présentation du matériau:

Le dioxyde de titane est l'un des oxydes métalliques les plus employés dans l'industrie. Ces diverses caractéristiques physiques (indice de réfraction, caractère semi-conducteur, ...) sont utilisées dans un certain nombre d'applications telles que:

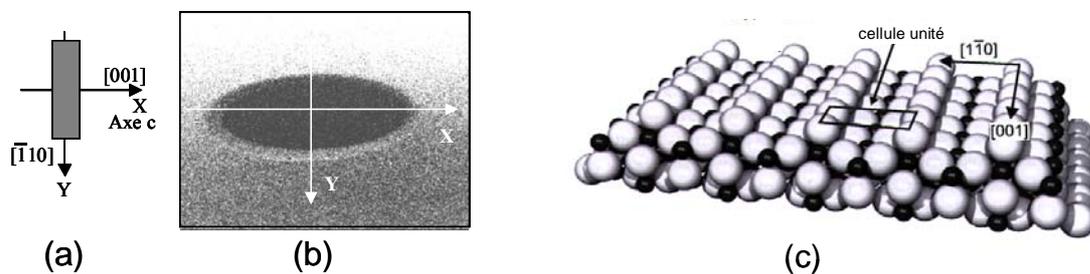
- les peintures, où il est utilisé comme pigment en raison de son haut indice de réfraction ( $n=2,4$ ) et sa grande brillance (idem pour les pâtes dentifrices)
- les catalyseurs ou les supports de catalyseur, où l'on tire partie de sa capacité à adsorber les rayons UV proches du visible pour générer des paires électrons-trous, susceptibles d'être captés par les molécules adsorbées à sa surface puis par création de radicaux libres de catalyser la réaction.
- et bien d'autres applications (en tant que matériau céramique pour la robinetterie, comme agent opacifiant, pour les dépôts réfléchissant en optique...).

D'un point de vue fondamental et dans l'optique de l'adaptation des méthodes miroir et ICM, son étude est doublement intéressante tout d'abord parce qu'il possède une permittivité diélectrique

bien plus élevée que les céramiques (comprise entre 80 et 170 à 25 °C et entre 111 et 257 à 79K), mais aussi parce qu'il possède un caractère anisotrope très marqué. Dans cette étude nous n'avons pas abordé les problèmes liés à la sensibilité du dioxyde de titane à l'oxygène. Les échantillons considérés ont tous une résistivité supérieure ou égale à celle des alumines précédemment étudiées. ( $\sigma > 10^{13} \Omega\text{cm}$ ) et lorsqu'ils sont recuits thermiquement l'apport en oxygène est suffisant pour ne pas induire l'apparition de lacunes d'oxygène qui augmenteraient sa conductivité.

Résultats en méthode miroir:

Le comportement original du TiO<sub>2</sub> lorsqu'il est analysé par la méthode miroir est lié à son caractère anisotrope. En effet lorsqu'on observe les miroirs obtenus sur le rutile, on remarque (comme cela avait déjà été observé pour le quartz, lui aussi, anisotrope [70]) que suivant la direction d'injection l'image de la sortie du canon à électrons apparaît soit ronde (cas de l'injection suivant la direction [100]), soit ellipsoïdale (cas de l'injection suivant la direction [110]) (cf. Figure 27).



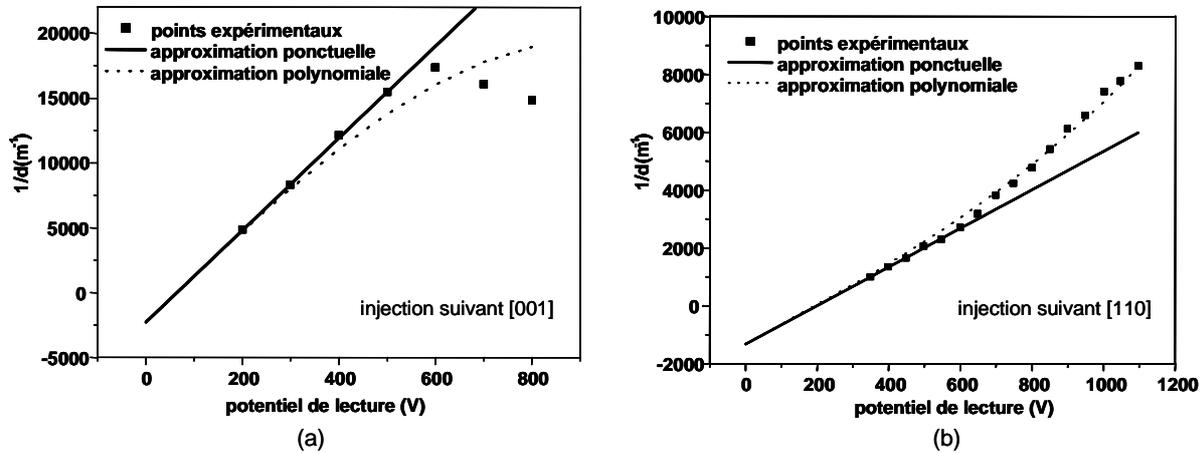
**Figure 27:** (a) Schématisation de la configuration d'injection, l'échantillon est coloré en gris, la direction d'injection [110] est perpendiculaire au plan de la feuille, l'axe [001] correspond à l'axe c pour laquelle la constante diélectrique est plus élevée. (b) Illustration de la forme ellipsoïdale des miroirs dans le cas de l'injection des électrons suivant la direction [110]. Lorsqu'on effectue une rotation de l'échantillon, le grand axe de l'ellipse subit une rotation de même amplitude (c) Schématisation de la surface (110), les atomes gris correspondent à l'oxygène et les atomes noirs représentent les ions titane.

Simultanément si l'on trace les caractéristiques  $1/d=f(V)$  (cf. figure 28) pour les deux types de direction, on constate que les deux caractéristiques sont respectivement:

- pour l'injection suivant [100], au-dessous de la droite correspondant à l'approximation de la charge ponctuelle ( $\beta > 0$ , en appliquant le développement multipolaire de Attard, cf. §I-2-a), ce qui correspond à un étalement de la charge en surface

- pour l'injection suivant [110], au-dessus de la droite ( $\beta < 0$ ), ce qui traduit une implantation des charges favorisée dans la profondeur de l'échantillon.

Le paramétrage de ces courbes par un développement multipolaire montre que la charge, si elle est considérée comme ayant une forme cylindrique, a la forme d'un disque de rayon  $54\mu\text{m}$  et d'épaisseur  $4\mu\text{m}$  dans le cas [100], et qu'au contraire on a un cylindre de rayon  $2\mu\text{m}$  et de hauteur  $280\mu\text{m}$  (donc une charge très étalée en profondeur) dans le cas [110].



**Figure 28:** (a) direction d'injection [001], la charge a tendance à s'étaler sur la surface et la courbe expérimentale se situe en dessous de la droite correspondant à l'approximation ponctuelle (b) direction d'injection [110], la charge a tendance à pénétrer dans la profondeur de l'échantillon et la courbe expérimentale se situe au-dessus de la droite correspondant à l'approximation ponctuelle.

La forme ellipsoïdale du miroir peut-être corrélée à la polarisation ou aux données cristallographiques, ces deux propriétés étant bien entendu complètement liées. Du point de vue anisotropie de la constante diélectrique:

- lorsque l'injection se fait suivant la direction  $Z = [001]$ , il est logique que la forme du miroir soit un cercle puisque la constante diélectrique est isotrope dans le plan d'injection ( $\epsilon_X = \epsilon_Y = 86$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

- lorsque l'injection se fait suivant la direction  $Z = [110]$ , la constante diélectrique est anisotrope dans le plan d'injection  $\epsilon_X = 170$  et  $\epsilon_Y = 86$ , de sorte que les électrons s'injectent préférentiellement suivant la direction  $X = [001]$  (grand axe de l'ellipse) où la constante diélectrique est plus importante et qui correspond aussi d'un point de vue cristallographique à un piégeage préférentiel des électrons près des ions titane. Il semble donc que les ions titane créent des puits de potentiel qui favorisent le transport et le piégeage dans la direction [001] (figure 27c).

Cependant on a pu noter sur la figure 28 que la corrélation entre les points expérimentaux et un paramétrage de type polynomial, ne fonctionne pas de manière correcte dans le cas de ce matériau anisotrope. Un nouveau modèle analytique plus complet a donc été développé par G. Damamme dans le cadre de la thèse de T. Temga. Ce modèle utilise des distributions de charges spécifiques pour lesquelles on calcule la relation analytique entre le diamètre apparent de la sortie du canon à électrons et le potentiel d'observation (courbe  $1/d = f(V)$ ). Les formes de distribution de

charges sont de type homoïdal. Elles sont définies comme une généralisation des distributions à symétrie sphérique. Elles sont notamment obtenues lorsque des charges sont placées sur un ellipsoïde conducteur. Elles peuvent se réduire à une distribution de charges réparties sur un disque elliptique (ellipse focale), éventuellement dégénéré en un segment. Les équipotentielles créées par une telle distribution forment un faisceau d'ellipsoïdes confocaux.

Ces calculs tiennent par ailleurs compte de la présence d'une interface vide-diélectrique, pour laquelle la permittivité diélectrique est anisotrope. Dans le cas de telles interfaces, on ne peut pas utiliser directement le calcul classique par les charges images. G. Damamme et T. Temga ont donc démontré que, vu du vide, dans le cas d'une permittivité isotrope transverse ( $\epsilon_X=\epsilon_Y$  et  $\epsilon_Z\neq\epsilon_X$ ) les charges doivent être renormalisées par un facteur  $\frac{2}{1+\sqrt{\epsilon_Z \epsilon_X}}$ . Ce cas correspond à l'injection suivant la direction  $Z= [001]$ , avec  $\epsilon_X=\epsilon_Y=86$  la permittivité suivant  $[010]$  et  $[100]$  et  $\epsilon_Z=170$  la permittivité suivant  $[001]$ .

Il a ensuite été nécessaire de prendre en compte le processus de rétrodiffusion qui est, lui aussi, affecté pour ce nouveau type de distribution de charges. Le processus de rétrodiffusion est généralement traité par analogie avec l'optique géométrique:

- Dans le cas d'une charge implantée supposée ponctuelle, les équipotentielles sont sphériques et les trajectoires des électrons rétrodiffusés par ces équipotentielles sont des hyperboles (rétrodiffusion de type Rutherford). En raisonnant sur les asymptotes de ces trajectoires on peut interpréter simplement la formule classique  $\frac{1}{d} = \left( \frac{4 \cdot L}{d'} \cdot \frac{1}{A_\infty Q_p} \right) \cdot V_i = \alpha \cdot V_i$  donnant l'évolution de  $d$  en fonction de  $Q_p$  (équation 1 du §I-2-a). Les électrons sont réfléchis sur les équipotentielles  $V_p$  telles que  $V_p=2E_c$  (où  $E_c$  est l'énergie cinétique des électrons incidents).

- Dans le cas d'une distribution homoïdale axisymétrique (l'ellipse focale est soit un cercle de rayon  $c$ , soit un segment de longueur  $2c$ ). Deux types de distributions sont possibles, oblongue, l'ellipse focale dégénérant en un segment  $[-c,+c]$ , et barlongue, l'ellipse focale dégénérant en un disque de rayon  $c$ . Le rayon de courbure  $R$  des équipotentielles  $V_{pot}$  est alors donné par l'expression ci-après :

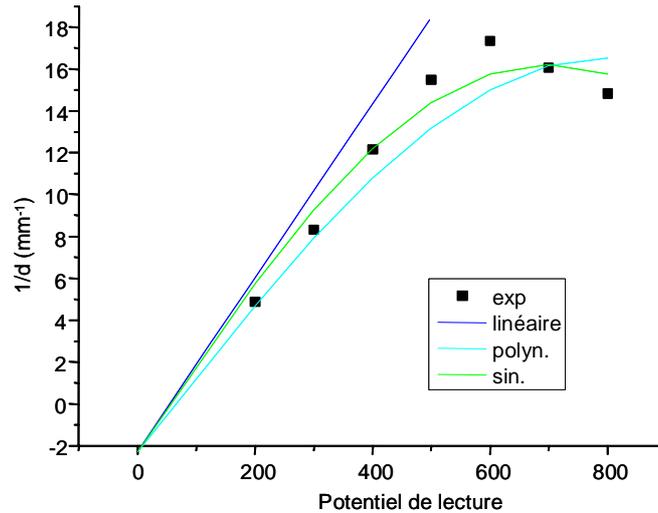
$$\frac{2c}{R} = \left\{ \begin{array}{l} \sin \\ \text{sh} \end{array} \right\} \left( \frac{2c \cdot 4\pi\epsilon_0 V_{pot}}{Q} \right)$$

( sin pour le cercle (barlongue) et sh pour le segment (oblongue).)

Le diamètre  $d$  des courbures miroir est alors donné par:

$$\frac{2c}{d} = \frac{4H}{\phi} \left\{ \frac{\sin}{\text{sh}} \right\} \left( \frac{2c \cdot 8\pi\epsilon_0 E_{\text{cin}}}{Q} \right)$$

Ce résultat peut-être directement exploité dans le cas de l'injection suivant la direction [001] du dioxyde de titane, et l'on obtient un paramétrage de la courbe meilleur qu'avec le modèle d'Attard développé pour les matériaux isotropes (cf. figure 30).



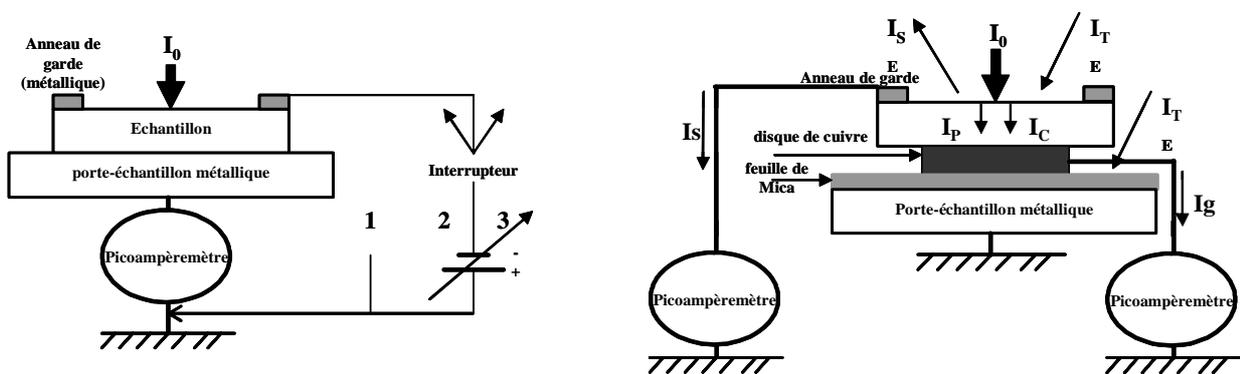
**Figure 30:** Injection dans la direction [001], comparaison entre les différents paramétrages: approximation linéaire, polynomiale (Attard) et sinusoidale à partir d'une distribution barlongue

Cette approche permet donc de comparer les courbes expérimentales avec une situation idéale et d'avoir ainsi une vision des caractéristiques géométriques de la distribution des charges dans le cas de matériaux anisotropes.

Enfin notons que l'effet miroir est très difficile à mettre en évidence sur le dioxyde de titane (par comparaison avec l'alumine par exemple) et nécessite l'injection d'une quantité importante de charges avant l'obtention d'un quelconque miroir. Ce résultat suggère qu'une grande partie des charges ne reste pas localisée sous le point d'injection. On peut par conséquent émettre l'hypothèse d'une conductivité exacerbée en surface, par exemple due à une couche de contamination ou à une couche d'eau. En effet, étant donné la qualité du vide dans le MEB, comparable à celui présent lors des essais de triboélectrification dans la machine à force, il paraît fort probable, malgré les précautions prises lors du nettoyage des échantillons, qu'il reste une couche d'eau en surface.

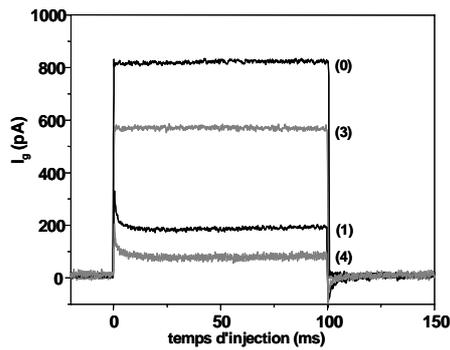
## Résultats en ICM

Les mesures de courant d'influence sur les échantillons de dioxyde de titane, à température ambiante, présentent invariablement une forme de créneau, et sont donc inexploitables. Etant donné l'hypothèse précédemment développée de la présence d'une conductivité de surface importante dans le cas du dioxyde de titane, un nouveau système de mesure du courant de masse a été testé. Ce système consiste à déposer sur les bords de l'échantillon un anneau de garde métallique, que l'on peut placer à différents potentiels (cf. figure 31).



**Figure 31:** (a) Système de mesure ICM développé pour éliminer les courants de surface, l'anneau de garde est placé : à la masse en position (1), à un potentiel négatif égal à celui du potentiel de surface en position (2), à un potentiel flottant en position (3) (b) Système de mesure ICM développé pour diminuer l'influence du courant tertiaire.

Ce nouveau système (exceptée la position 2 non utilisable dans la configuration actuelle) s'est avéré très efficace dans le cas du dioxyde de titane, en effet on constate une importante modification des courbes de courant de masse suivant qu'on utilise ou non l'anneau de garde (la position (0) est la configuration normale sans anneau de garde) (cf. figure 32). La position (4) correspond à l'utilisation simultanée d'un anneau de garde et d'un porte-échantillon particulier permettant d'éliminer une partie du courant tertiaire (cf. figure 31b).



**Figure 32:** Comparaison des courbes ICM suivant le système de mesure utilisé: (0) montage standard, l'anneau de garde est placé : à la masse en position (1), à un potentiel flottant en position (3). La courbe (4) correspond au montage permettant d'éliminer une partie du courant tertiaire couplé avec (1).

### Perspectives

Du point de vue de la méthode miroir, cette étude préliminaire du dioxyde de titane a montré les capacités de cette méthode pour mettre en évidence de manière quantitative l'anisotropie de la conduction et du piégeage des charges liés à l'anisotropie du matériau. Ce type d'analyse pourrait donc s'appliquer à d'autres types de matériaux anisotropes (quartz ( $\text{SiO}_2$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) ...). Les derniers développements analytiques effectués par T. Temga sous la direction de G. Damamme permettent en particulier de mieux appréhender les effets de l'anisotropie sur la forme de la courbe  $1/d=f(V)$ , ainsi qu'un dépouillement précis permettant de corréler les résultats expérimentaux à la distribution des charges implantées.

Enfin, le dioxyde de titane présentant un courant de surface important, un nouveau système de mesure a été mis en place pour éliminer ce courant, et pourra être utilisé pour des matériaux présentant de tels courants de surface.

## I-4- Perspectives: études des phénomènes de génération, conduction et piégeages dans d'autres matériaux: le dioxyde de titane, les polymères

### b- Les polymères :

#### Thèse de C Dutriez:

Cette thèse étudiait plus largement les corrélations entre les propriétés mécaniques et les propriétés diélectriques du polyéthylène téréphtalate (PET) [23]. Dans ce paragraphe, je ne retiendrai que les résultats liés à l'injection des charges électriques par un faisceau électronique.

#### Modélisation (cf. PCL7)

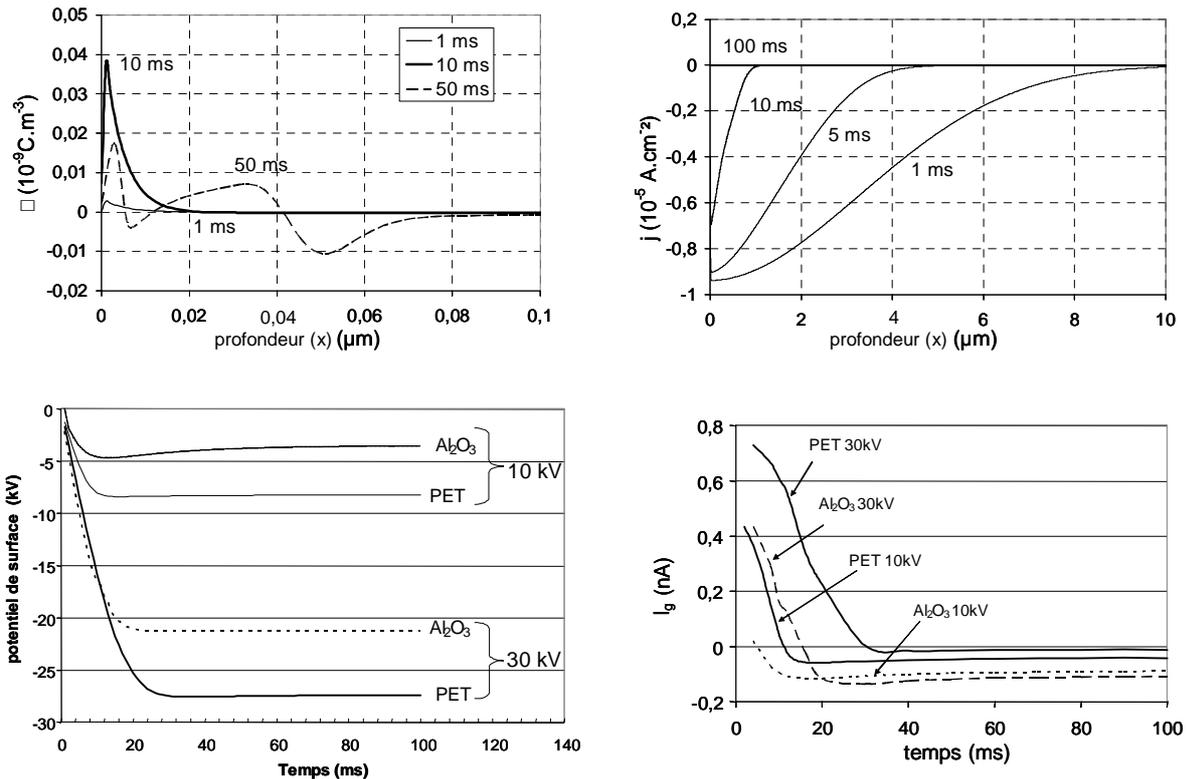
Le modèle développé précédemment par X. Meyza, est applicable au cas des polymères à condition de prendre en compte les paramètres correspondant à ce type de matériau cf. Tableau 3.

Type de matériau	densité	bande interdite	énergie d'ionisation	facteur de rétrodiffusion	épaisseur de l'échantillon
Alumine	3,98 g/cm <sup>3</sup>	9 eV	28 eV	0,18	3mm
PET	1,34 g/cm <sup>3</sup>	5 eV	16 eV	0,0543	3mm

**Table 3:** paramètres utilisés pour la simulation

Sur la figure 33, dans le cas du PET, le courant à l'intérieur de l'échantillon tend vers zéro lorsque la durée d'injection augmente comme dans le cas de l'alumine (cf. figure 11 p 35) mais la profondeur d'injection est plus grande. Ce résultat est lié à l'augmentation du rayon de pénétration maximum  $R$  car le PET a une densité plus faible que l'alumine. On peut noter aussi qu'en fin d'injection, les distributions de charges sont compliquées (alternance de zones chargées positivement et négativement). On constate que le potentiel de surface en fin d'injection est toujours plus élevé (en valeur absolue) pour le PET que pour l'alumine, ce qui a été confirmé expérimentalement par les mesures de potentiel de surface à partir de l'énergie de coupure sur les spectres XRay Bremsstrahlung.

Au niveau des courbes de courant d'influence, on constate que les courants sont aussi plus importants dans le cas du PET que dans le cas de l'alumine quelle que soit l'énergie des électrons incidents (10 ou 30 keV) ce qui est cohérent avec le potentiel de surface plus élevé.



**Figure 33:** Evolutions de la densité totale de charges, du courant total et du potentiel de surface et du courant de masse en fonction de la profondeur et (ou ) du temps. (PET,  $E_0 = 30 \text{ keV}$  ;  $J_0 = 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  ; pas de pièges à électrons)

Perspectives pour la simulation:

Ces premières simulations nous ont permis de mieux comprendre les divers phénomènes mis en jeu lors de l'injection des électrons cependant les résultats obtenus sont assez loin des courbes expérimentales obtenues. Or dans ce premier modèle nous n'avons pas tenu compte d'un certain nombre de paramètres tels que l'effet de la température sur les mouvements des charges, les problèmes d'anisotropie de diffusion des charges sous l'effet du champ électrique...

Un nouveau modèle proposé par H.J. Fitting est donc en cours de programmation. La programmation a été ébauchée par C. Dutriez, mais des problèmes de sensibilité aux divers paramètres n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Ce travail de programmation se poursuivra donc pendant la dernière année de thèse de M. Touzin, dont j'assure le co-encadrement concernant cette problématique.

Les principaux ajouts par comparaison avec le modèle précédent sont:

- la prise en compte d'une diffusion et d'une dérive sous l'influence du champ électrique des électrons et des trous, aussi bien pour ceux du courant balistique que pour les électrons/trous piégés puis dépiégés. Cette diffusion n'apparaît que pour des valeurs de champ électrique suffisamment élevées.

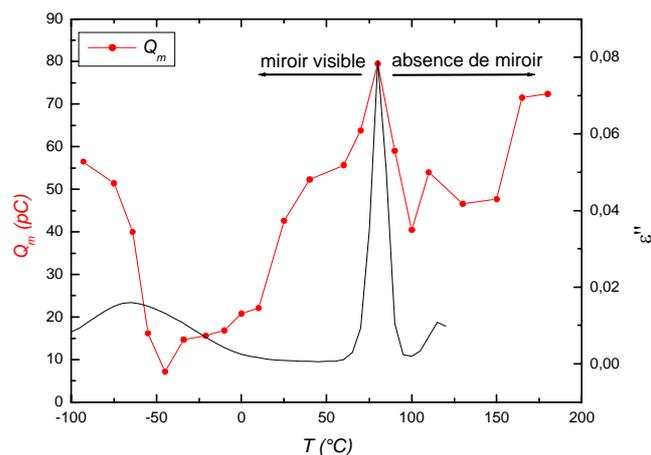
- La diffusion et la dérive sont limitées par le piégeage des charges, soit sur des pièges peu profonds équivalents au piégeage des petits polarons détaillé dans les premiers paragraphes ("shallow traps") soit sur des pièges plus profonds (de l'ordre de l'eV).

- Pour tenir compte des effets de la température, un dépiégeage par effet Poole-Frenkel a été introduit qui tient compte aussi de l'abaissement des barrières des pièges par l'effet du champ électrique.

### Expérimentation:

Les résultats expérimentaux obtenus par C. Dutriez ont montré tout l'intérêt que pouvait représenter l'utilisation des méthodes miroir et ICM pour les polymères. Notons à ce propos que ces méthodes sont déjà utilisées par le CEA et la société Nexans pour tester la qualité des polyéthylènes utilisés comme isolants dans les câbles électriques [11, 20, 71].

Comme dans le cas des alumines, on a pu vérifier, dans le cas du PET, que les études miroir et ICM menées en mode *focalisé* pouvaient être corrélées aux propriétés locales du matériau. En particulier C Dutriez a montré que la courbe des charges  $Q_m$  (intégrale du courant d'influence) en fonction de la température présentait une forme analogue à la courbe de l'indice de perte diélectrique  $\varepsilon''$  en fonction de T (cf. figure 34). **La méthode miroir en mode focalisé permet donc d'obtenir des informations sur la mobilité moléculaire des chaînes.**



**Figure 34 :** Evolution de la quantité de charges  $Q_m$  admises par l'échantillon en fonction de la température de l'échantillon – corrélation avec l'indice de perte diélectrique  $\varepsilon''$  à basse fréquence.

Comme pour les alumines, il semble qu'en mode défocalisé, on ait plus directement accès aux effets de la microstructure, par exemple effets de la cristallisation, présence d'interfaces entre deux polymères...

Notons enfin un résultat inattendu pour lequel nous n'avons pas pour l'instant d'explication satisfaisante: dans tous les essais effectués en mode focalisé, la quantité de charges piégées ( $Q_p$ ) est trouvée supérieure à la quantité de charges ( $Q_m$ ) mesurée par intégration du courant d'influence. Deux pistes sont proposées pour expliquer cette anomalie, soit la présence d'une charge d'espace résiduelle dans l'échantillon, qui se refocaliserait sous le faisceau au moment de l'injection, soit une mauvaise évaluation de  $Q_p$ , due au fait que l'approximation habituellement utilisée pour les céramiques  $\frac{1}{d} = \left( \frac{4 \cdot L}{d'} \cdot \frac{1}{A_\infty Q_p} \right) \cdot V_i = \alpha \cdot V_i$  n'est peut-être plus valable pour des matériaux de petite permittivité diélectrique.

L'hypothèse de la présence d'une charge d'espace résiduelle pourra être vérifiée par d'autres techniques telles que les méthodes de l'onde thermique ou de l'onde de pression [6].

D'un point de vue expérimentation, d'autres études sont prévues sur d'autres types de polymères et qui seront explicitées dans le paragraphe suivant.

#### Premières études menées à Pau sur cette thématique et perspectives:

Le Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères (LPCP), de l'Université de Pau, où j'ai été mutée depuis Janvier 2003, est reconnu pour sa double compétence en rhéologie/adhésion des polymères et en synthèse macromoléculaire notamment des polymères hydrosolubles et de polymères conducteurs. Depuis mon arrivée dans ce laboratoire, je m'intéresse aux phénomènes de génération, de transport et de piégeage des charges électriques, dans le cadre d'études développées au sein du laboratoire, dans les domaines suivants:

- Polymères conducteurs
- Instabilités d'écoulement
- Nanocomposites

Pour développer les études concernant les problèmes de charges électriques dans les trois domaines précédemment cités, j'ai bénéficié du soutien du CNRS (à travers une ATIP "Jeune Chercheur"), qui m'a permis de créer un jeune équipe travaillant sur ces problématiques au sein du LPCP.

## Thème 1: Charges électriques dans les polymères conducteurs:

Pour les polymères conducteurs, qui font l'objet d'un nombre important d'études au niveau synthèse et applications au LPCP, je me suis attachée, dans un premier temps, à développer les moyens de caractériser la conductivité de ces matériaux, synthétisés par mes collègues, par des mesures I(V) (4 pointes ou 4 fils) et prochainement par des mesures électriques à l'échelle nanométrique grâce à un Microscope à Force Atomique spécialement adapté (EFM).

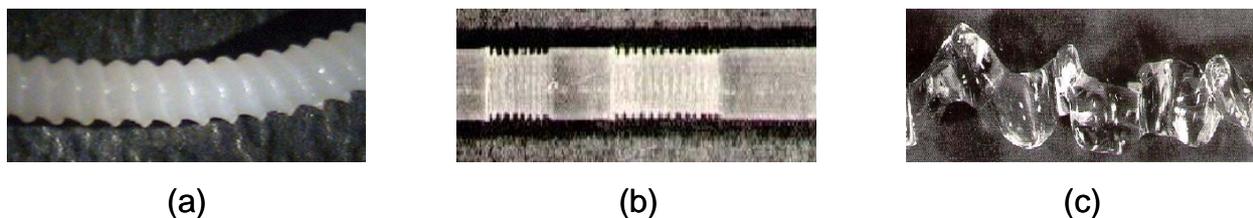
Des études plus théoriques sont prévues sur les modalités de la conduction dans ces polymères conducteurs (formations de polarons, de bi-polarons, d'excitons...), dans la mesure où elles pourraient permettre une meilleure optimisation des matériaux synthétisés.

## Thème 2: Lien entre instabilités d'écoulement et triboélectrification:

### *(i) introduction*

Le thème des effets de charges dans les instabilités d'écoulement découle directement des études précédentes que nous avons menées sur la triboélectrification.

L'apparition d'instabilités d'écoulement lors de l'extrusion des polymères dans certaines conditions de température, de taux de cisaillement, pour certains types de filières (de haute ou basse énergie de surface...) est bien connue des industriels et a fait l'objet de nombreuses études (cf. figure 35) [72, 73]. Ce phénomène apparaît comme une violation apparente de la condition de vitesse nulle à la paroi, et des revues récentes en présentent l'état actuel de compréhension [74]. Ces instabilités sont intéressantes tant du point de vue fondamental (puisque les conditions de leur survenue ne sont pas encore élucidées), que du point de vue industriel car leur apparition est la cause de difficultés de mise en œuvre et de rebus importants.



**Figure 35** : *Différents types de défauts d'extrusion : (a) défaut "peau de requin", (b) défaut oscillant, (c) défaut volumique.*

Les résultats publiés dans le domaine des instabilités d'écoulement présentent de nombreux points communs avec ceux rappelés précédemment dans les phénomènes de triboélectrification pendant un contact métal-isolant. En effet dans les deux cas, les caractéristiques de l'écoulement d'une part et la quantité de charges électriques de l'autre, dépendent:

- de la nature des antagonistes et plus particulièrement du métal (tungstène, carbone, alumine, laiton...), (en particulier de son énergie de surface)
- de la longueur de la zone de contact
- de la nature et des caractéristiques du polymère (en particulier de la présence d'impuretés, des groupements greffés...),
- de la vitesse de glissement (ou du taux d'extrusion),
- de la température...

Etant données nos études précédentes sur la triboélectrification entre solides, et les connaissances déjà acquises au LPCP sur ces phénomènes d'instabilité (Thèse d'A. Lavernhe), il nous a semblé que ces problèmes d'instabilités étaient reliés à la génération de charges électriques par frottement pendant le passage dans la filière et à leur influence sur l'écoulement.

*(ii) Rappels bibliographiques:*

Cette idée a ensuite été confirmée par une étude bibliographique plus orientée vers ce lien charges électriques-instabilités. En effet, quelques publications relativement anciennes relatent un lien flagrant entre l'apparition des instabilités d'écoulement de polymères à chaîne linéaire et la génération de charges électriques [75 à 77]. Par ailleurs, beaucoup plus récemment, un chercheur mexicain J. Perez-Gonzales a publié des résultats étayant cette hypothèse [78, 79].

Les résultats de Dreval et al montrent principalement que l'électrification statique apparaît comme le résultat de la transition de relaxation des polymères à partir de l'état fluide vers un état caoutchoutique. Il démontre que l'électrification statique, qui apparaît lors du passage dans un capillaire, dépend de divers paramètres tels que la température, le poids moléculaire, la polymolécularité, dans le cas de polymères linéaires à chaînes flexibles (polybutadiène, polyisoprène, caoutchouc fluoré). A partir de ces résultats, Dreval relie la génération de charges électriques au temps de contact entre les extrémités de chaînes non-enchevêtrées et la surface métallique. Il montre aussi qu'une équivalence temps-température peut être appliquée à la courbe  $\sigma=f(v)$  où  $\sigma$  est la densité de charges électriques présentes en surface du polymère et  $v$  la vitesse de glissement. L'énergie d'activation du processus d'électrification statique qu'il mesure est la même que celle attribuée à l'écoulement visqueux.

Les résultats de Taylor montrent au contraire un phénomène d'électrification présent en écoulement laminaire seulement, qu'il attribue à un effet de double couche. Ce phénomène dépend de la température, de la longueur de la filière, de la nature du métal et des impuretés dans le polymère.

Tout récemment, Perez-Gonzales a publié les résultats d'une étude sur des polyéthylène basse densité [80]. Il observe l'apparition de charges électrostatiques sur l'extrudât qui coïncide avec l'établissement de la disparition du défaut "peau de requin", et qui sont probablement la signature d'un glissement à la paroi. Par ailleurs, sur un autre type de polyéthylène commercial, l'absence de charges électrostatiques expliquée par la présence d'agents anti-statique dans le polymère n'empêche pas l'établissement d'un phénomène apparent de glissement à la paroi.

A l'issue de cette étude bibliographique, il reste donc **un certain nombre de questions en suspens sur les relations entre génération de charges électrostatiques et apparition des instabilités.**

*(iii) Premiers résultats:*

Nous avons tout d'abord tenté de reproduire des mesures de charges électriques similaires à celles proposées par Perez-Gonzales. Ces premières mesures de charges électriques ont été effectuées en recueillant les charges par contact d'une sonde avec l'extrudât en sortie de filière. Nous avons effectivement observé une variation significative de la quantité de charges électriques générées pendant le passage à travers le capillaire suivant les conditions d'extrusion. Ces premières mesures soulèvent en revanche quelques questions relatives au montage utilisé. En effet la rugosité de l'extrudât lui-même varie suivant la nature du défaut d'extrusion (peau de requin, oscillant, hélicoïdal, chaotique...) et cette première méthode par contact ne nous assure pas que les charges mesurées ne sont pas directement produites par le frottement de la sonde sur l'extrudât.

Nous avons donc modifié notre méthode de mesure et nous utilisons désormais un appareillage de type "cage de Faraday" avec des mesures de charge par influence. Cette méthode permet de s'affranchir des problèmes de collecte des charges, et est d'une plus grande précision.

Dans le cadre d'un stage de DEA que j'ai encadré (S. Tonon), des premiers résultats expérimentaux très encourageants ont été obtenus, ils montrent, dans le cas du polyéthylène métallocène (mPE) :

- une bonne reproductibilité des expériences de mesure de charges lorsque les paramètres expérimentaux sont bien contrôlés (adsorption d'eau, propreté de la filière...)

- dans certaines conditions, des micro-claquages se produisent "in-situ", leur mise en évidence (mesure des charges, méthode optique) et l'étude de leur influence sur les instabilités est en cours.

- l'importante corrélation entre la quantité de charges électriques générées pendant l'extrusion et l'apparition des différents types d'instabilité (défaut peau-de-requin, défaut oscillant...)

- le lien entre quantité de charges générées et vitesse de glissement du polymère, qui permet d'envisager d'utiliser cette technique pour évaluer les vitesses de glissement de manière relativement aisée.

- du point de vue fondamental, plusieurs pistes sont actuellement explorées pour expliquer ces transferts de charges électriques: transfert d'ions métalliques provenant de la filière, électrification de contact proportionnelle à la vitesse de frottement...

Les résultats du DEA de S. Tonon ont été présentés à la conférence AERC (Annual European Rheology Conference) à Guimares en septembre 2003, CIO11, et ont été complétés pour différentes températures d'extrusion. Des expériences supplémentaires menées dans le cadre de la thèse de F. Florès (débutée au 1er Octobre 2004 et à l'encadrement duquel je participe) ont confirmé le résultat *original de la mise en évidence d'une électrification apparaissant lors de l'instabilité peau de requin*. Ces résultats ont été explicités dans un article qui a été accepté pour publication dans le "Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics" (in press, RCL14). En effet les études précédentes publiées dans la littérature montraient que l'électrification était généralement observée pour des glissements forts et donc principalement lors du défaut oscillant .

(iv) *Perspectives:*

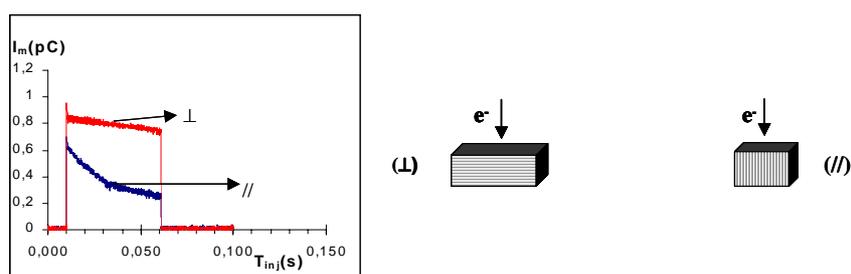
L'hypothèse d'un éventuel glissement lors du défaut peau de requin, pour ce polymère particulier mPE, est donc posée comme cause de l'électrification. Cependant les méthodes empiriques classiques, telles que la méthode de Mooney par exemple, ne s'appliquent pas dans le cas de ce polymère particulier. Afin de vérifier cette hypothèse de glissement, une collaboration est envisagée avec le laboratoire de L. Léger, au Collège de France, afin d'avoir accès à la mesure directe de ce glissement pour la corréler quantitativement à la quantité de charge générée. Si cette hypothèse se confirme, la mesure des charges électriques, aisée à mettre en oeuvre, pourrait devenir un moyen simple d'accéder à une mesure des vitesses de glissement notamment lorsque celles-ci sont faibles.

Parallèlement, l'élaboration d'un modèle permettant d'expliquer cette électrification et de la relier aux divers paramètres l'influençant (température, géométrie et nature de la filière, glissement à la paroi), est prévue dans le cadre de cette thèse. Ce modèle s'appuiera principalement sur la théorie de l'arrachement de la double couche qui se forme à l'interface filière-polymère fondu, ou bien sur les théories classiques de triboélectrification par échange d'électrons en fonction du travail de sortie des matériaux. Une partie importante du travail consistera à déterminer si ces deux explications de l'électrification peuvent être valables simultanément ou si leur validité dépend de l'amplitude de la vitesse de glissement, ou du cisaillement à la paroi...

### Thème 3 Transport et piégeage de charges électriques dans les nanomatériaux:

L' étude des phénomènes de conduction et de piégeage dans les nano-matériaux est l'un des autres thèmes que nous avons abordé sur deux types de nanomatériaux : les nanocomposites polymères/nanotubes de carbone et les copolymères à bloc à base de polymères conjugués.

Par ailleurs les premiers résultats de l'utilisation de la méthode "miroir" (SEMM) dans le cas de l'étude des matériaux composites matrice polymère/fibre de verres montrent une grande sensibilité de cette méthode aux problèmes d'anisotropie (cf fig. 35) de conduction et de piégeage. Cette méthode ainsi que la méthode ICM sont donc envisagées comme outils privilégiés pour ce type de matériaux.



**Figure 35** : Courbe de courant d'influence (SEMM) suivant la direction d'injection parallèlement ou perpendiculairement aux fibres de verre d'un matériau composite fibre/matrice polymère.

*(i) Nanocomposites à base de nanotubes de carbone:*

L'étude des composites à base de nanotubes de carbone utilise les différentes compétences du laboratoire LPCP:

- pour synthétiser des composites polymères/nanotubes de carbone par greffage de chaînes de polymères sur des nanotubes afin d'améliorer la dispersion et/ou l'adhésion des nanotubes dans la matrice polymère

- pour caractériser les propriétés rhéologiques de ces composites à base de nanotubes de carbone, et coupler les mesures rhéologiques à des mesures d'anisotropie optique sous cisaillement.

- pour caractériser les propriétés de conduction et de piégeage de charges (soit à l'état fondu tant que la viscosité du matériau est assez élevée, soit à l'état solide).

Suivant le pourcentage de nanotubes ajouté à la matrice polymère, nous souhaitons caractériser les nanocomposites soit par l'étude des caractéristiques courant/tension ou par spectroscopie à effet tunnel au-dessus du seuil de percolation, soit par des mesures "miroir" en-dessous de ce seuil. En effet, ces trois méthodes devraient être sensibles à un certain nombre de caractéristiques structurales de ces matériaux.

En particulier, l'orientation des nanotubes devrait se traduire par une forte anisotropie des réponses "miroir" ou des mesures de conductivité parallèlement ou perpendiculairement aux nanotubes.

Si la conductivité le permet (assez faible), nous envisageons aussi d'utiliser la méthode miroir pour évaluer la mobilité des charges dans ce type de matériaux. En effet l'étude de la déstabilisation du miroir en fonction du temps, sous l'effet du champ électrique dans les couches minces, peut-être un bon moyen d'accéder à la mesure de la mobilité. Il sera probablement nécessaire d'adapter le modèle utilisé actuellement pour les matériaux homogènes à ces matériaux inhomogènes.

D'autre part, étant donné les premiers résultats de l'étude par la méthode "miroir" de l'ensimage de fibre de verre dans une résine époxy, la qualité de l'interface nanotubes/ polymère devrait être elle aussi caractérisable par cette méthode. Or l'étude de l'interface nanotubes/polymères est un des enjeux des recherches sur ce type de composites, car la qualité de l'interface conditionne notamment les propriétés mécaniques de ces matériaux.

Les retombées attendues portent sur une amélioration de la maîtrise des propriétés de ces composites pour tendre suivant les applications visées,

- soit vers un renforcement des propriétés mécaniques tout en conservant ou non les caractéristiques d'un polymère isolant,
- soit vers une augmentation importante de la conductivité tout en conservant les propriétés classiques des polymères (légèreté, facilité de mise en forme...)

A l'heure actuelle, avec l'aide d'un chercheur associé étranger V. Datsyuk, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse de ce type de composites par une voie originale. Nous avons imaginé de synthétiser un copolymère di-blocs, en présence des nanotubes de carbone. Cette synthèse s'effectue par polymérisation radicalaire contrôlée par voie nitroxyde. Le premier bloc est compatible avec les nanotubes de carbone, il sert d'ancrage sur les nanotubes. Le second bloc est utilisé comme compatibilisant avec la matrice. Ces résultats ont fait l'objet d'un dépôt de brevet, de présentations orales ClO15, et sont en cours de publication RCL15.

Ces premiers composites ont été caractérisés de manière succincte du point de vue électrique par la méthode I(V), de manière à déterminer le seuil de percolation électrique. Leur étude approfondie portera sur l'étude de la variation de la conductivité en fonction de la température pour les échantillons conducteurs, après orientation ou non des échantillons. Et par une étude "miroir" et ICM pour les échantillons plus isolants. Ces études seront couplées avec une étude rhéologique approfondie afin de faire le lien entre les propriétés mécaniques et électriques (thèse de I. Do).

#### *(ii) Copolymères à blocs*

Dans ce type de copolymères à bloc contenant des polymères conducteurs ou non, des phénomènes d'anisotropie ont été mis en évidence au niveau de la microstructure (présence de nanodomains, organisations lamellaires,...) nous souhaitons les relier aux propriétés de piégeage ou de conduction suivant que ces matériaux sont très isolants ou partiellement conducteurs.

L'amélioration de la caractérisation de l'architecture de ces copolymères (AFM mode Tapping, Microscopie à effet Tunnel) et la compréhension des mécanismes de transport et de piégeage de charges dans ces nanocomposites (par exemple localisation des dopants dans le cas de copolymères à base de polymères conducteurs) devraient, là encore, permettre d'optimiser le choix des matériaux pour les diverses applications envisagées: diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques...



## **CONCLUSION**



Pour conclure ce chapitre, je souhaite rappeler succinctement les avancées significatives apportées, au cours des diverses études auxquelles j'ai participé, au thème de recherche: "Effets de la génération, de l'injection, et du piégeage des charges électriques sur les propriétés des isolants".

#### Du point de vue génération des charges électriques:

(i) nous avons mis *en évidence la triboélectrification de deux matériaux solides de même nature*, à l'échelle nanométrique, et nous avons montré que les forces électrostatiques en résultant étaient de très grande amplitude, modifiant ainsi de manière significative *les propriétés d'adhésion et de frottement* de ces matériaux

(ii) dans le cas d'écoulement de polymères fondus, *le lien entre les problèmes d'instabilités d'écoulement et les phénomènes d'électrification de l'extrudât* a été établi. Les premiers résultats suggèrent deux causes possibles à cette électrification, soit un phénomène d'arrachement de la double couche, soit une électrification par échange d'électrons par alignement des (pseudo) niveaux de Fermi. La mise au point d'un modèle pour quantifier cette électrification devrait permettre un meilleur contrôle des *propriétés d'extrusion* des polymères.

#### Du point de vue de l'injection et du piégeage des charges:

(i) nous avons principalement travaillé à *développer les méthodes de caractérisation utilisant l'injection d'électrons à partir d'un faisceau électronique issu d'un canon à électrons* : la méthode miroir et la méthode ICM

(ii) pour la méthode miroir: nous avons montré qu'il était possible *d'injecter des électrons par l'intermédiaire d'une bille métallique*. Cette étude à la fois expérimentale et théorique a permis d'approfondir la compréhension *des phénomènes de claquage* mis en jeu dans ce type d'expérience, mais aussi d'illustrer une seconde fois *la puissance des forces électrostatiques*. En effet, dans ce type d'expérience les forces électrostatiques, bien que issues de très faibles quantités de charges injectées, sont du même ordre de grandeur que le poids d'un objet macroscopique tel qu'une bille en acier de 1,7 mm de rayon.

(iii) pour la méthode ICM: nous avons travaillé d'une part à *son développement expérimental*, par exemple, par son adaptation à des isolants présentant des courants de surface importants tels que le dioxyde de titane. Nous avons, d'autre part, travaillé à *sa modélisation* afin d'atteindre une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et une meilleure quantification

des résultats obtenus. Ce modèle a notamment permis de mettre en évidence différents types de comportements *favorables à la tenue au claquage de matériaux* à vocation industrielle.

(iv) nous avons aussi montré que ces deux méthodes pouvaient être de *bons outils de caractérisation des propriétés d'anisotropie* des matériaux (exemple du dioxyde de titane), mais aussi qu'elles étaient sensibles à la fois aux *propriétés très locales* des matériaux (exemple du lien avec la mobilité locale des chaînes de polymères) ou aux *propriétés à l'échelle de la microstructure* (que ce soit pour les alumines ou les polymères) suivant qu'elles étaient utilisées en mode focalisé ou non.

Enfin l'ensemble de ces études a permis d'illustrer l'important travail qu'il reste à accomplir pour bien maîtriser ces problèmes de charges électriques dans les matériaux isolants, et en particulier dans le cas de matériaux désordonnés.

## **BIBLIOGRAPHIE**



1. Kittel C., *Physique de l'état solide*. 5ième Edition ed. 1983: Dunod.
2. Will F.G., H.G. deLorenzi, and K.H. Janora, *Conduction Mechanism of Single-Crystal Alumina*. Journal of American Ceramic Society, 1992. **75**: p. 295
3. Blaise G., *Charge localization and transport in disordered dielectric materials*. Journal of Electrostatics, 2001. **50**: p. 69-89.
4. Seanor D.A., *Electrical conduction in polymers*. Academic Press, New York, Chapter1, p. 1-58, 1982.
5. Austin I.G. and N.F. Mott, *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*. Advances in Physics, 1969. **18** (71): p. 41-102.
6. (a) Blaise G., *Space-charge physics and the breakdown process*. Journal of Applied Physics, 1995. **77**(7): p. 2916-2927.  
(b) Damamme, G. et al, *Space charge characterization for the 21th century*. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1997. **4**(5): p. 558-584.
7. Braga D., *Etude des phénomènes de charge des matériaux isolants sous faisceau d'électrons de basse énergie (200eV-30 keV)*. Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 2003. **France**.
8. Blaise G., *The space charge physics and the breakdown process*. CEIDP, IEEE Annual Report, 1993: p. 98-103.
9. Vallayer B., G. Blaise, and D. Treheux, *Space charge measurement in a dielectric material after irradiation with a 30 kV electron beam: Application to single-crystals oxide trapping properties*. Review of Scientific Instruments, 1999. **70** (7): p. 3102-3112.
10. Attard C., *Monte Carlo simulation of the building up of a charge distribution in an insulating target and of its relaxation in an electrostatic mirror experiment*. Supplément de la revue "Le Vide: science, technique et applications", 1998 (287): p. 215-223.
11. Attard C., J. Bigarré, and P. Hourquebie, *Determination of the spatial distribution of trapped charges in insulators: application of the electrostatic mirror method to polymers*. Proceeding of the 2nd Conference on Electrostatics, Montpellier July 10-11, 2000: p. 77.
12. Liebault J., K. Zarbout, D. Moya-Siesse, J. Bernardini, G. Moya, G., *How the trapping of charges can explain dielectric breakdown performances of alumina ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**: p. 389-397.
13. Liebault J., K. Zarbout, G.Moya, A. Kallel, *Advanced measurement techniques of space-charge induced by an electron beam irradiation in thin dielectric layers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **322**(1-3): p. 213-218.
14. Belhaj M., et al., *Analysis of two methods of measurements of surface potential of insulators in SEM: electron spectroscopy and XRay spectroscopy methods*. Applied Surface Science, 2001. **177**: p. 58-65.
15. Cazaux J., *Some considerations on the electric field induced in insulators by electron bombardment*. Journal of Applied Physics, 1986. **58**(5): p. 1418-1430.
16. Levy L., *Space technologie course*. Material charging, editions 2002: p. 241-266.
17. Griseri V., et al., *Space charge behaviour in electron irradiated polymers*. 2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2002: p. 922-925.
18. Vayner B., J. Galofaro, and D. Ferguson, *Arc inception mechanism on a solar array immersed in a low density plasma*. Proceedings of the 7th Spacecraft Charging Technology Conference (23-27 April 2001), 2002.
19. Kimura H. and I. Mann, *Filtering of the interstellar dust flow near the heliopause: the importance of secondary electron emission for the grain charging*. Earth planets space, 1999. **51**: p. 1223-1232.
20. Matallana J., et al., *The space charge in new insulating materials for very high voltage DC cable*. Le Vide : science, techniques et applications, 2001. **Spécial CSC'4 , 2-4 July 2001**: p. 213-216.
21. Cazaux J., *Mechanisms of charging in electron spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy, 1999. **105**: p. 155-185.

22. Meyza X., *Relations microstructure- comportement face à l'injection de charges-rigidité diélectrique pour des alumines polycristallines*. PhD Thesis, 2003. **Saint-Etienne, France**.
23. Dutriez C., PhD Thesis, 2004. **Ecole Centrale de Lyon (France)**.
24. Ganachaud J.P., *Monte Carlo simulation of the charge distribution induced in an insulator by a low energy electron beam*. Supplément de la revue "Le Vide: science, technique et applications", 1998(287): p. 511-514.
25. Fitting H.-J., et al., *Electron beam induced charge transport in SiO<sub>2</sub>-layers*. Exp. Tech. Phys (Berlin), 1979. **27**: p. 13-24.
26. Glavatskikh I.A., V.S. Kortov, and H.-J. Fitting, *Self-consistent electrical charging of insulating layers and metal-insulator-semiconductor structures*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(2).
27. Fitting H.-J., H. Glaefcke, and W. Wild, *Electron penetration and energy transfer in solid targets*. Physical Status solid (a), 1977. **43**: p. 185-190.
28. Kanaya K. and S. Okayama, *Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets*. Journal of Physic D : Applied Physic, 1972. **5**: p. 43-58.
29. Alig R.C. and S. Bloom, *Electron-hole-pair creation energies in semiconductors*. Physical Review Letters, 1975. **35**(22): p. 1522-1525.
30. Hachenberg O. and W. Brauer, *Secondary electron emission from solids*. Advances in Electronics, 1959. **11**: p. 413-499.
31. Dawson P.H., *Secondary electron emission yields of some ceramics*. Journal of Applied Physics, 1966. **37**: p. 3644.
32. Feldman, Physical Review Letters, 1960. **117**: p. 455.
33. Meyza X., et al., *Secondary electron emission and self-consistent charge transport and storage in bulk insulators: application to alumina*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(9): p. 5384-5392.
34. Renoud R., J.P. Ganachaud, and F. Mady, *Study of the secondary electron emission yield of a charging insulating target*. Le Vide : science, techniques et applications, 2001. **spécial CSC4, 2-4 july 2001**: p. 376-379.
35. Vila F. and G. Touchard, *Computation of charge and field in a metallic sphere-dielectric flate plate configuration*. Journal of Electrostatics, 1997. **40&41**: p. 121-126.
36. Vallayer J., C. Jardin, and D. Tréheux, *Optical and dielectric behaviors of alumina after an electromagnetic irradiation*. Opt. Mat., 2001. **16**: p. 329-333.
37. Burais N., L. Krahenbuhl, and A. Nicolas, Proceedings of the International Conference on Electrical Machines, Lausanne, Switzerland, 1984. **September 18-21**.
38. Durand, E., *Electrostatique: méthodes de calcul diélectriques*. Masson ed. Vol. III, p 114-117. 1966.
39. Bachetta H., *Caractérisation des diélectriques : des techniques en général et des mesures de forces en particulier*. Université d'Orsay, 1999.
40. Bachetta H., et al., *A new device for contactless studies of dielectrics*. Review of Scientific Instruments, 1999. **70**(4): p. 2105-2112.
41. Landau L. and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, Oxford, 1960: p. v.8,55-65.
42. Bigarré J., et al., *SEM-mirror method and application to insulator characterization*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2001. **8**(6): p. 942-952.
43. Dascalescu L., et al., *Electrostatic discharges from charged spheres approaching a grounded surface*. Journal of Electrostatics, 1999. **47**: p. 249-259.
44. Farral G.A., *Vacuum arcs and switching*. Proceedings of the IEEE, 1973. **61**(8): p. 1116-1136.
45. Farral G.A., M. Owens, and F.G. Hudda, *Further studies of electron emission areas on electropolished copper surfaces in vacuum*. Journal of Applied Physics, 1974. **46**(2): p. 610-617.

46. Farral G.A., F.G. Hudda, and R.H. Johnston, *The effect of alumina inclusions on the breakdown and emission properties of copper surfaces in vacuum*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(5): p. 3608-3614.
47. Vallayer J., C. Guerret-Piecourt, and D. Tréheux, *New characterization of the friction behaviour of alumina*. Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage, Proceedings of EUROMAT, 2000. **1**: p. 639-644.
48. Horn R.G., *Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5): p. 1117-1135.
49. Hough D.B. and L.R. White, *The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena*. Adv. Colloid Interface Sci., 1980. **14**: p. 3-14.
50. Horn R.G., D.R. Clarke, and M.T. Clarkson, *Direct measurement of surface forces between sapphire crystals in aqueous solutions*. Journal of Material Research, 1988. **3**(3): p. 413-416.
51. Stoneham A.M. and P.W. Tasker, *Metal-non-metal and other interfaces: the role of image interactions*. Journal of Physic C : Solid State Physic, 1985. **18**: p. 543-548.
52. Nakayama K., *Triboemission of charged particles from various solids under boundary lubrication conditions*. Wear, 1994. **178**: p. 61-67.
53. Sasaki S., *Effects of tribo-electrification on wear particles behavior of ceramics*. XVIII Leeds-Lyon Symposium, 1992: p. 469-475.
54. Rosenblum, B., *Spontaneous emission of charged particles and photons during tensile deformation of oxide-covered metals under ultrahigh-vacuum conditions*. Journal of Applied Physics, 1977. **48**(12): p. 5262-5273.
55. Harper W.R., *Contact and frictional Electrification*. Clarendon, Oxford, 1967.
56. Lowell J. and A.C. Rose-Innes, *Contact electrification*. Advances in Physics, 1980. **29**(6): p. 947-1023.
57. Guerret-Piécourt C., S. Bec, and D. Tréheux, *Electrical charges and tribology of insulating materials*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 2001. **t.2**(Série IV): p. 761-774.
58. Horn R.G. and D.T. Smith, *Contact electrification and adhesion between dissimilar materials*. Science, 1992. **256**: p. 362-364.
59. Sounilhac S., E. Barthel, and F. Creuzet, *Simultaneous atomic force microscopy measurement of long range forces and adhesion energy between tungsten and oxide surfaces under ambient atmosphere and ultrahigh vacuum*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(1): p. 222-227.
60. Terris B.D., *Contact electrification using force microscopy*. Physical Review Letters, 1989. **63**(24): p. 2669-2672.
61. Saint Jean M., et al., *Charge dynamics and time evolution of contact potential studied by atomic force microscopy*. Physical Review B, 1997. **56**(23): p. 15391-15395.
62. Gady B., et al., *Identification of electrostatic and van der Waals interaction forces between a micrometer-size sphere and a flat substrate*. Physical Review B, 1996. **53**(12): p. 8065-8070.
63. Saint Jean M., et al., *Local triboelectricity on oxide surfaces*. The European Physical Journal B, 1999. **12**: p. 471-477.
64. Sounilhac S., E. Barthel, and F. Creuzet, *The electrostatic contribution to the long-range interactions between tungsten and oxide surfaces under ultra-high vacuum*. Applied Surface Science, 1999. **140**: p. 411-414.
65. Lowell J. and W.S. Truscott, *Triboelectrification of identical insulators: II. Theory and further experiments*. Journal of Physic D : Applied Physic, 1986. **19**: p. 1281-1298.
66. Felidj N., et al., *Charge stability on thin insulators studied by atomic force microscopy*. European Physical Journal of Applied Physics, 2000. **12**: p. 85-91.
67. Saint Jean M., et al., *Van de Waals and capacitive forces in atomic force microscopies*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(9): p. 5245-5248.

68. Zong X.-F., et al., *Model for radiation-induced electrical degradation of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals*. Physical Review B, 1996. **54**(1): p. 139-143.
69. Burnham N.A., R.J. Colton, and H.M. Pollock, *Work function anisotropies as an origin of long-range surface forces*. Physical Review Letters, 1992. **69**(1): p. 144-147.
70. Berroug A., *Influence des phénomènes de polarisation diélectrique sur les propriétés mécaniques des isolants, application au frottement des céramiques*. PhD Thesis de l'Ecole Centrale de Lyon (France), 1993.
71. Hourquebie P., et al., *Trapping and detrapping of electrical charges in polymers : how to reach materials with improved dielectric strength?* Le Vide : science, techniques et applications, 2001. **spécial CSC4, 2-4 July 2001**
72. El Kissi N. and J.-M. Piau, *Slip and friction of polymer melt flow*. "Rheology for polymer melt processing" Ed J.M. Piau, J.F. Agassant, Elsevier Science B.V., 1996: 389-420.
73. Avenas P., J.-F. Agassant, and J.-P. Sergent, *La mise en forme des matières plastiques*. Collection TEC&DOC Ed Lavoisier, chap F3, 1982: p. 409-417.
74. Denn M.M., Ann. Rev. Fluid Mech., 2001. **33**: p. 265-297.
75. Vinogradov, G.V., et al., *Viscoelastic properties and flow of narrow distribution polybutadienes and polyisoprenes*. Journal of Polymer Science, 1972. **10**(A-2): p. 1061-1084.
76. Dreval V.E., V.P. Protasov, and G.V. Vinogradov, *Linear flexible-chain polymer electrification conditions and pattern at  $T > T_G$* . Polymer Bulletin, 1983. **10**: p. 343-350.
77. Dreval V.E., G.V. Vinogradov, and V.P. Protasov, *The rheology and static electrification of linear flexible chain polymers*. Proc. IX Intl. Congress on Rheology, Mexico, 1984, Ed. Mena B, 1984: p. 185-191.
78. Perez-Gonzalez J., *Exploration of the slip phenomenon in the capillary flow of linear low-density polyethylene via electrical measurements*. Conference proceedings of the 3rd Pacific Rim, Conference on Rheology, Vancouver (Canada), 2001.
79. Perez-Gonzalez J. et al., *Temperature-dependent instabilities in the capillary flow of a metallocene linear low-density polyethylene melt*. Journal of Rheology, 2000. **44**(3): p. 441-451.
80. Perez-Gonzalez J., *Triboelectrification of molten linear low-density polyethylene under continuous extrusion*. WEAR, 2004 (in press).

## **Chapitre II**

# **CURRICULUM VITAE ET ENCADREMENT SCIENTIFIQUE**



## **Chapitre III**

### **LISTE EXHAUSTIVE DE PRODUCTION SCIENTIFIQUE**

**(Septembre 2004)**



### **III-1- Revues avec comité de lecture (notées RCL, \* note le "corresponding author") :**

**RCL16** "Conduction and trapping mechanisms of charges in TiO<sub>2</sub> single-crystal: influence of defects, crystallographic orientation and anisotropy of the dielectric constant"

T. TEMGA, D. JUVE, D. TREHEUX, C. GUERRET-PIECOURT and C. JARDIN  
soumis à J. Appl. Phys.

**RCL15** "Well-dispersed carbon nanotubes - polymercomposites via in-situ Nitroxide mediated polymerization of a polyacrylic acid compatible block"

V. DATSYUK, C. GUERRET-PIECOURT, S. DAGREOU, L. BILLON, J.-C. DUPIN, E. FLAHAUT, A. PEIGNEY, C. LAURENT  
Carbon, (soumis en cours d'acceptation)

**RCL14** "Electrical charging during the sharkskin instability of a metallocene melt"

S. TONON, A. LAVERNHE-GERBIER, F. FLORES, A. ALLAL, C. GUERRET-PIECOURT\*  
Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, (accepté, sous presse)

**RCL13** "Adhesion forces due to nano-triboelectrification between similar materials"

C. GUERRET-PIECOURT\*, S. BEC, F. SEGALT, D. JUVE, D. TREHEUX, A. TONCK  
The European Physical Journal Applied Physics, Vol 27 (4), p , 2004

**RCL 12** "Secondary Electron Emission and Self-Consistent Charge Transport and Storage in Bulk Insulators: Application to Alumina"

X. MEYZA, D. GOEURIOT, C. GUERRET-PIECOURT\*, D. TREHEUX, H.-J. FITTING  
Journal of Applied Physics, Vol 94 (8), p 5384-5392, **2003**

**RCL11** "Contribution to the understanding of dielectric breakdown resistance of alumina materials"

D. GOEURIOT\*, X. MEYZA, M. TOUZIN, C. GUERRET-PIECOURT, D. JUVE, D. TREHEUX, H.-J. FITTING  
Journal of the European Ceramics Society, (sous presse)

**RCL10** " Limitation induced by electrical charges effects on micromechanisms"

C. GUERRET-PIECOURT, J. VALLAYER, D. TREHEUX\*  
Wear, Vol 254, p 950-958, **2003**

**RCL9** "Analysis of electron transfer between electron irradiated metallic-ball and insulators in vacuum".

C. GUERRET-PIECOURT\*, D. JUVE, D. TREHEUX, N. BURAISS  
Journal of Applied Physics , Vol 92 (12), p 7425-7433, **2002**

**RCL8** "Electrical charges and tribology of insulating materials "

C. GUERRET-PIECOURT\*, S. BEC, D. TREHEUX  
Compte-Rendus de l'Académie des Sciences. Paris, t2, Série IV, p. 1-14 **2001**

**RCL7** "Role of complexation in the interaction between antiwear and dispersant additives in lubricants"

C. GUERRET-PIECOURT\*, C. GROSSIORD, T. LE MOGNE, J.M. MARTIN AND T. PALERMO

Lubrication Science. Vol 13 (3), p 201 **2001**

**RCL6** "Tribochemical interactions between molybdenum dithiophosphate and detergent-dispersant additives."

C. GUERRET-PIECOURT\*, C. GROSSIORD , L. GOUBAULT, T. LE MOGNE AND J.M. MARTIN

Surface and Interface Analysis. Vol 30, p. 646-650 **2000**

**RCL5** "Growth and structural characteristics of (Ga,Al)As Bragg reflectors grown by MBE on nominal and vicinal (111)B GaAs substrates"

C. GUERRET-PIECOURT, C. FONTAINE\* AND A. PONCHET,

Journal of Crystal Growth Vol 201-202 p. 178-182 **1999**

**RCL4** "Optical phonon behavior in  $Ga_{(1-x)}In_xAs$  : the role of microscopic strains and ionic plasmon coupling"

J. GROENEN\*, R. CARLES, G. LANDA, C. GUERRET-PIECOURT, C. FONTAINE AND M. GENDRY ,

Physical Review. B Vol 16 p. 10452-10462 **1998**

**RCL3** "Preparation and magnetic properties of the CoO/Co bilayer"

B. RAQUET, R. MAMY, J.C. OUSSET, N. NEGRE, M. GOIRAN, C. GUERRET-PIECOURT,

Journal of Magnetism and Magnetic Material. Vol 184 (1) p. 41-48 **1998**

**RCL2** "Temperature effect on surface flatness of MBE homoepitaxial layers grown on nominal and vicinal (111)B GaAs substrates"

C. GUERRET-PIECOURT AND C. FONTAINE\*,

J. Vac. Sci. Technol. B Vol 16 (1) **1998**

**RCL1** "Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes"

C. GUERRET-PIECOURT, Y. LE BOUAR, A. LOISEAU AND H. PASCARD\*,

Nature, Vol 372, p 22-29 **1994**

### **III-2- Conférences invitées dans des congrès (notées CInv):**

**CInv2** "Limitation induced by electrical charges effects on micromechanisms"

C. GUERRET-PIECOURT, J. VALLAYER, D. TREHEUX

Conférence Invitée, 3rd International Colloquium "Micro-Tribology 2001" , Jastarnia (Poland) 28-30 august 2001

**CInv1** "Correlated mechanical and dielectrical properties of insulators"

C. GUERRET-PIECOURT, J. VALLAYER, D. JUVE, D. TREHEUX

Conférence Invitée, 4th International Conference on Electric Charges in Non-Conductive Materials Tours (France) CSC4 2-6 July **2001**

### **III-3- Proceedings à comité de lecture :(notées PCL)**

**PCL9** " Charge microscopy in insulating samples"

H.J. FITTING, X. MEYZA, C. GUERRET-PIECOURT, V.S. KORTOV  
13th European Microscopy Congress, EMC 2004, 22-27 August 2004, Antwerp University,  
Belgium, Proceedings vol I, p 383-384

**PCL8** "Self-consistent electrical charging in insulators"

H.J. FITTING, X. MEYZA, C. GUERRET-PIECOURT, C. DUTRIEZ, M. TOUZIN, D.  
GOEURLOT, D. TREHEUX  
Journal of the European Ceramic Society (soumis)  
( proceeding de la conférence invitée du Pr HJ Fitting à l'International Conference on  
Electroceramics and their Applications, Electroceramics IX, Cherbourg France, 3 May-3June 2004)

**PCL7** "A ballistic model for the understanding of insulators behaviour during Electron Irradiation"

C. DUTRIEZ, X. MEYZA, C. GUERRET-PIECOURT, D. TREHEUX, H.J. FITTING  
2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Albuquerque,  
(cf CIo12) **2003,p 530-533**

**PCL6** "Displacement current and trapping mechanisms of electric charges in a single crystal of  
TiO<sub>2</sub>-rutile"

T. TEMGA, C. GUERRET-PIECOURT, D. JUVE, D. TREHEUX and C. JARDIN  
2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Albuquerque,  
(cf CIp9) **2003, p 221-224**

**PCL5** "Conduction and trapping mechanisms in monocrystalline titanium dioxide through the  
mirror method"

T. TEMGA, C. GUERRET-PIECOURT\*, D. JUVE and D. TREHEUX  
2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena pp 656-9 (cf  
CIp8) **2002**

**PCL4** "Correlated mechanical and dielectrical properties of insulators"

C. GUERRET-PIECOURT, J. VALLAYER, D. JUVE, D. TREHEUX  
Publié dans Le Vide: science, techniques et applications, n° spécial CSC4 p. 152-159 2-6 July **2001**  
(cf CInv1)

**PCL3** "The scanning electron microscope mirror method by injection through a metallic-ball"

O. PAUHLE, J. VALLAYER, C. GUERRET-PIECOURT, D. TREHEUX  
Publié dans Le Vide: science, techniques et applications, n° spécial CSC4 p. 334-337 2-6 July **2001**

**PCL2** " New characterisation of the friction behaviour of alumina"

J. VALLAYER, C. GUERRET-PIECOURT, D. TREHEUX  
Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage. Proceedings-of-EUROMAT-2000. pp:  
639-44 vol.1 november **2000**

**PCL1** "The influence of growth and annealing conditions on the structural quality of LT-GaAs  
layers grown on (111)B substrate by molecular beam epitaxy"

C. GUERRET-PIECOURT, M. TOUFELLA, E. BEDEL, P. PUECH, G. BENASSAYAG, C.  
FONTAINE, A. CLAVERIE, R. CARLES  
Proceeding IEEE-SIMC X Berkeley California 1-5 June **1998**

### **III-4- Communications à des congrès internationaux : (notées CI)**

#### **a- communications orales (CIo, l'orateur est souligné)**

**CIo15** "Carbon nanotubes-polymer composites: block copolymers as compatibilizers"

C. GUERRET-PIECOURT, V. DATSYUK, L. BILLON, O. GUERRET  
GDR Européen, Batz-sur-Mer, France, **13-15 Oct. 2004**

**CIo14** "Selfconsited charging in insulating specimens"

H.-J. FITTING, X. MEYZA, C. GUERRET-PIECOURT, D. GOEURIOT, D. TREHEUX  
5th International Conference on Electric Charges in Non-Conductive Materials CSC5, Sfax,  
Tunisie, **22-26 Nov. 2004**

**CIo12** " A ballistic model for the understanding of insulators behaviour during Electron Irradiation"

C. DUTRIEZ, X. MEYZA, C. GUERRET-PIECOURT, D. TREHEUX, H.J. FITTING  
Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Albuquerque, **19-22 Oct. 2003**

**CIo11** " Electrical charging during flow instabilities of a metallocene polyethylene melt"

S. TONON, A. LAVERNHE-GERBIER, A. ALLAL, C. GUERRET-PIECOURT  
First Annual European Rheology Conference, Guimares Portugal, **11-13 Sept. 2003**

**CIo10** "Contribution to the understanding of dielectric breakdown resistance of alumina materials"

D. GOEURIOT, X. MEYZA, M. TOUZIN, C. GUERRET-PIECOURT, D. JUVE, D. TREHEUX,  
H.-J. FITTING  
8th ECERS Istanbul Tunisie **29 June-3 July 2003**

**CIo9** " Modification of adhesion by triboelectric effect"

S. BEC, C. GUERRET-PIECOURT, F. SEGAULT, D. JUVE, D. TREHEUX and A. TONCK  
EURADH 2002 Glasgow September 2002 (cf PSC1)

**CIo8** " New characterisation of the friction behaviour of alumina"

J. VALLAYER, C. GUERRET-PIECOURT, D. TREHEUX  
EUROMAT2000 Tours (France) 7-9 november 2000 (Cf PCL3)

**CIo7** " MBE LT-GaAs (100) and (111)B : Raman spectroscopy and transmission electron microscopy analysis"

M. TOUFELLA, P. PUECH, E. BEDEL, C. GUERRET-PIECOURT, C. FONTAINE, A. CLAVERIE, G. BENASSAYAG and R. CARLES  
Xth Euro-MBE Workshop (Les Arcs, France, 28 March-1 April 1999)

**CIo6** "Two-coupled level scheme for polar phonons in ternary alloys : Raman investigation on (001), (011) and (111) surfaces"

J. GROENEN, R. CARLES, G. LANDA, C. GUERRET-PIECOURT, C. FONTAINE AND M. GENDRY  
Novel Index Surface NIS 98 (San Rafael, octobre 1998)

**CIo5** "(Ga,In)As piezoelectric quantum wells on GaAs (111)B 0,5° off towards [ 1-1-1 ] substrates : molecular beam epitaxy and optical properties"

C. GUERRET-PIECOURT, J. BARRAU, A. PONCHET, E. BEDEL AND C. FONTAINE  
Novel Index Surface NIS 98 (San Rafael, octobre 1998)

**CIo4** "MBE (111) LT homoepitaxial GaAs : Role of growth, annealing temperature and layer thickness on crystal quality"

C. GUERRET-PIECOURT, M. TOUFELLA, E. BEDEL, P. PUECH, G. BENASSAYAG, V. BARDINAL, C. FONTAINE, A. CLAVERIE, R. CARLES  
Novel Index Surface NIS 98 (San Rafael, octobre 1998)

**CIo3** " The influence of growth and annealing conditions on the structural quality of LT-GaAs layers grown on (111)B substrate by molecular beam epitaxy"

C. GUERRET-PIECOURT, M. TOUFELLA, E. BEDEL, P. PUECH, G. BENASSAYAG, C. FONTAINE, A. CLAVERIE, R. CARLES  
10th conference on Semiconducting and Insulating Materials SIMC X (Berkeley, juin 1998)

**CIo2** "Growth of (Ga,Al)As multilayers for optoelectronic devices on nominal and vicinal GaAs (111)B substrates"

C. GUERRET-PIECOURT AND C. FONTAINE  
IX European Workshop on MBE (Sheffield ; avril 1997)

**CIo1** "Growth of (111)B multilayers for optoelectronic devices"

C. GUERRET-PIECOURT, B. GARCIA CARRETERO AND C. FONTAINE  
Novel Index Surface 96 (Lyon ; octobre 1996)

#### **b- posters (CIp)**

**CIp9** "Displacement current and trapping mechanisms of electric charges in a single crystal of TiO<sub>2</sub>-rutile"

T. TEMGA, C. GUERRET-PIECOURT, D. JUVE, D. TREHEUX and C. JARDIN  
Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Albuquerque, October **2003** (cf PCL6)

**CIp8** "Conduction and trapping mechanisms in monocrystalline titanium dioxide through the mirror method"

T. TEMGA, C. GUERRET-PIECOURT, D. JUVE and D. TREHEUX  
Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun, October **2002** (cf PCL5)

**CIp7** " The effect of annealing on the mechanical and dielectric properties of TiO<sub>2</sub>"

T. TEMGA, C. GUERRET-PIECOURT, D. JUVE, A. KALLEL, D. TREHEUX AND C. JARDIN  
Prix du meilleur poster, 4th International Conference on Electric Charges in Non-Conductive Materials Tours (France) CSC4 p152-159 2-6 July **2001**

**CIp6** "The scanning electron microscope mirror method by injection through a metallic-ball"

O. PAUHLE, J. VALLAYER, C. GUERRET-PIECOURT, D. TREHEUX  
4th International Conference on Electric Charges in Non-Conductive Materials Tours (France)  
CSC4 p152-159 2-6 July **2001** (cf PCL2)

**CIp5** "Chemical Aspect in the interaction between Modtp and nitrogenous additives in Lubricant"

C. GUERRET-PIECOURT, C. GROSSIORD, T. LE MOGNE, J.M. MARTIN AND T. PALERMO  
International Tribology Conference (ITC Nagasaki2000) Japan oct29-nov2 **2000**

**CIp4** "Mechanism of action of nitrogenous detergent-dispersant additives in fuel"

S. BARBON-FERNANDEZ, C. GUERRET-PIECOURT, C. GROSSIORD, J.M. MARTIN, T. LE MOGNE, B. DELFORT, P. GATEAU

International Tribology Conference (ITC Nagasaki2000) Japan oct29-nov2 **2000**

**CIp3** " Tribochemical interactions between molybdenum dithiophosphates (MoDTP and Mo(DTP)<sup>2</sup>) and PIB succinimide additives"

C. GUERRET-PIECOURT, L. GOUBAULT, C. GROSSIORD and J-M. MARTIN

ECASIA 99 : 8th European Conference on Application of Surface and Interface Analysis, Sevilla (Spain) 4-8 Oct. **1999**

**CIp2** "Current work at LAAS-CNRS on microcavities and related materials"

V. BARDINAL, C. FONTAINE, F. VAN DIJK, C. GUERRET-PIECOURT, E. BEDEL-PEREIRA AND A. MUNOZ-YAGÜE

EOS Topical Meeting on semiconductor Microcavity Light Emitters

Monte Verità (Suisse) 20-25 septembre **1998**

**CIp1** "Characteristics of (Ga,Al)As Bragg reflectors grown by MBE on nominal and vicinal (111)B GaAs substrates"

C. GUERRET-PIECOURT, C. FONTAINE, A. PONCHET

Xth International Conference on MBE Cannes (France), Août **1998**

**c- Proceeding sans comité de lecture (PSC)**

**PSC1** " Modification of adhesion by triboelectric effect"

S. BEC, C. GUERRET-PIECOURT, F. SEGALT, D. JUVE, D. TREHEUX and A. TONCK

Extended abstracts de la conférence Euradh 2002 (cf CIO9), p20-23, IOM Communications.

**III-5- Séminaires, conférences nationales, GDR et autres :**

**a- Conférences nationales, GDR...:**

"Elaboration de composites polymères-nanotubes de carbone: utilisation d'un copolymère di-bloc amphiphile obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée"

V. DATSYUK, C. GUERRET-PIECOURT, S. DAGREOU, L. BILLON, N.E. EL BOUNIA, O. GUERRET

Colloque 2004 du Groupe Français des Polymères, 23-25 Novembre 2004

"Caractérisation expérimentale de la contribution électrostatique aux interactions à longue distance entre deux surfaces de saphir"

C. GUERRET-PIECOURT, S. BEC, F. SEGALT, D. JUVE, D. TREHEUX, A. TONCK

Colloque ACI Surface et Interface, 27-28 Oct. 2003, Ministère de la Recherche, PARIS

"Contribution à la compréhension de la tréistance au claquage diélectrique des matériaux alumineux"

X. MEYZA, D. GOEURIOT, M. TOUZIN, C. GUERRET-PIECOURT, D. JUVE, D. TREHEUX, H.-J. FITTING

Journées du Groupe Français des Céramiques, Montpellier, 26-28 Mars 2003

### b- Séminaires invités

"Une direction de croissance particulière pour les semi-conducteurs III-V : la direction [111] ; Propriétés spécifiques et utilisations"

C. GUERRET-PIECOURT

Séminaire invité au Département de Physique des Matériaux Université Claude Bernard LYON (19 Mars 1999)

### c- posters

(5) "GaAs(100) et GaAs(111)B épitaxiés à basse température : deux matériaux originaux différents"  
E. BEDEL, C. GUERRET-PIECOURT, C. FONTAINE, M. TOUFELLA, G. BENASSAYAG, A. CLAVERIE, P. PUECH, R. CARLES

7<sup>ième</sup> JNMO (Journées nationales de Microélectronique et Optoélectronique) EGAT, 6,7,8 Jan 1999

(4) "Puits piézo-électriques (Ga,In)As-GaAs sur substrats GaAs (111)B désorientés de 0,5° vers [1-1-1] : Epitaxie par jets moléculaires et propriétés optiques".

C. GUERRET-PIECOURT, J. BARRAU, A. PONCHET, J. GROENEN, V. BARDINAL, E. BEDEL, A. MUNOZ-YAGÜE ET C. FONTAINE

7<sup>ième</sup> JNMO (Journées nationales de Microélectronique et Optoélectronique) EGAT, 6,7,8 Jan 1999

(3) "Trainage magnétique et processus d'aimantation dans une couche ultrafine de cobalt (0,8 nm et 4nm)"

B. RAQUET, R. MAMY, J.C OUSSET, L. FLEURY, C. GUERRET-PIECOURT, C. FONTAINE  
Colloque Louis Néel, couches minces et nanostructures magnétiques (Banyuls-sur-Mer, Juin 1997)

(2) "Elaboration et propriétés magnétiques du couple CoO/Co"

B. RAQUET, R. MAMY, J.C OUSSET, N. NEGRE, M. GOIRAN, C. GUERRET-PIECOURT, C. FONTAINE

Colloque Louis Néel, couches minces et nanostructures magnétiques (Banyuls-sur-Mer, Juin 1997)

(1) "Croissance de multicouches (Ga,Al)As pour composants optoélectroniques sur substrats GaAs (111)B"

C. GUERRET-PIECOURT AND C. FONTAINE

6<sup>ème</sup> JNMO (Chantilly, 1997)



## **Chapitre IV**

### **ANNEXES**



## VI-1- Activités Scientifiques antérieures

### a- Stage de Fin d'Etudes de l'Ecole Polytechnique:

Mes activités de recherche scientifique ont débuté à l'Ecole Polytechnique, au laboratoire des Solides Irradiés (SESI), et au Laboratoire de Physique des Solides de l'ONERA Chatillon, sous la direction de Hubert Pascard et Annick Loiseau.

Ce stage de fin d'études d'une durée de cinq mois concernait des nanofils métalliques encapsulés dans des nanotubes de carbone.

#### *Problématique :*

En 1985, une nouvelle variété de carbone a été mise en évidence par Kroto, Smalley et Curl, qui ont reçu le prix Nobel de Chimie pour cette découverte en 1996. Ces molécules de carbone, appelées fullerènes, dont la plus connue est le C<sub>60</sub>, ont ouvert de nombreuses voies notamment en chimie et pour les applications biomédicales, électroniques et technologiques. Cependant d'autres espèces ont été découvertes dans le réacteur permettant la synthèse en grande quantité des fullerènes. Ainsi en 1991, le chercheur japonais Iijima découvre les nanotubes de carbone. Ces nanotubes sont des tubes graphitiques de diamètre nanométrique et de longueur atteignant le millimètre.

Outre leur utilisation comme charge conductrice ou comme renfort mécanique, l'un des principaux attraits de ces architectures de carbone est qu'elles sont en mesure de jouer le rôle d'emballage : le nanotube servirait à la fois de moule et de protection du matériau face à une attaque chimique ou physique extérieure, le matériau pouvant être selon les applications visées soit conducteur, semi-conducteur ou isolant.

#### *Résultats :*

Notre contribution à ce domaine a été de trouver les conditions expérimentales pour insérer directement des éléments métalliques (Pb, Mn, Co, Ni, Cr etc) ou leur carbure, sous forme cristalline, à l'intérieur de nanotubes constitués de plusieurs couches de carbone. **Cette méthode expérimentale qui a fait l'objet d'une publication dans Nature en 1994 (ref RCL1) est une alternative à celle, moins performante, qui consiste à essayer de remplir les tubes par**

**capillarité.** La caractérisation fine de ces nouveaux objets (MET et RX) a permis d'identifier les éléments présents dans les nanotubes (métal pur ou carbures métalliques).

D'autre part, grâce aux discussions fructueuses avec M. Matthey, spécialiste de la chimie des éléments de transition, nous avons pu établir **qu'il existait une relation entre la structure électronique du métal et la morphologie des composés métalliques insérés dans les nanotubes de carbone.** La propension à former des nanofils de carbone semble liée à l'existence d'une couche électronique incomplète dans l'état ionique le plus stable du métal.

Cette recherche s'est poursuivie après mon départ et a notamment abouti à l'insertion d'autres éléments intéressants (Se, S, Sb, et Ge) ainsi qu'à l'étude des nanoparticules encapsulées dans du carbone, elles aussi présentes dans le réacteur, et possédant des propriétés ferromagnétiques intéressantes.

Cette publication est régulièrement citée dans les nombreux articles paraissant actuellement sur les nanotubes de carbone.

### **b- DEA et Thèse :**

Après cette première approche de la recherche, j'ai décidé de compléter ma formation pluridisciplinaire d'ingénieur de l'Ecole Polytechnique, par la préparation d'un DEA et d'une Thèse. Le côté interdisciplinaire (physico-chimie) ainsi que l'approche à la fois fondamentale et expérimentale du sujet de mon stage de fin d'études m'ayant particulièrement motivée, j'ai choisie de poursuivre dans un domaine possédant ces deux caractéristiques : celui de la physique des matériaux et plus spécifiquement, la physique des semi-conducteurs.

J'ai donc effectué mon stage de DEA et ma thèse sous la direction de Chantal Fontaine au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS) de Toulouse, au sein du groupe Photonique dirigé par A. Muñoz-Yagüe.

Titre de la thèse :

**Conception et élaboration comparée de structures III-V (111) piézo-électriques épitaxiées par jets moléculaires, sur substrats nominaux et vicinaux, en vue de leur application pour l'optoélectronique.**

## ***Problématique***

L'utilisation de l'orientation (111) ouvre considérablement le champ d'application des hétérostructures III-V. Par exemple, le domaine spectral 1-1,3 $\mu\text{m}$  devient accessible, alors qu'il reste mal couvert par les composants élaborés suivant la direction plus classique (100). Or ce domaine est intéressant pour les applications telles que la détection des gaz, l'instrumentation scientifique et médicale ainsi que les télécommunications. Mon travail de thèse s'est inscrit dans un contrat européen ESPRIT GHISO qui explorait<sup>6</sup> cette voie de la croissance (111), tant du point de vue expérimental que théorique, pour atteindre ces longueurs d'onde de fonctionnement supérieures au micron. Ce domaine de recherche s'est considérablement développé depuis une dizaine d'années, parallèlement à l'intérêt croissant porté aux surfaces à hauts indices.

## ***Objectifs :***

Les objectifs de cette thèse étaient de **maitriser suffisamment les conditions de croissance et la physique des structures piézo-électriques (111)** pour pouvoir élaborer les différents éléments structuraux indispensables aux composants optoélectroniques, notamment aux lasers. Ceci devait permettre de tirer parti des avantages de cette direction pour atteindre des longueurs d'onde supérieures au micron .

## ***Principaux résultats obtenus :***

### Croissance GaAs/GaAs :

Nous avons tout d'abord optimisé la croissance **homoépitaxiale** sur substrats GaAs(111)B nominaux et vicinaux. Cette étude visait **l'élimination des principaux défauts** qui affectent la croissance suivant la direction originale [111] à savoir les macles, et les pyramides. Elle a été menée pour diverses gammes de températures autour de 520°C, 610°C et 680°C. Ceci nous a permis, en nous appuyant sur une étude AFM, de mieux cerner les divers mécanismes de croissance de GaAs sur ces types de substrats pour lesquels la croissance reste très délicate. Pour cette étude l'approche chimique de la croissance principalement le rôle des orbitales pendantes a été primordiale.

---

<sup>6</sup> Le contrat ESPRIT GHISO s'est conclu en Mars 2001 et a apporté une réponse à l'objectif qui avait été fixé au départ : " donner à l'Union Européenne une nouvelle technologie laser permettant d'atteindre la gamme 1à 1.1 $\mu\text{m}$ ", domaine non couvert au début du projet.

Ces résultats et notamment la mise en évidence du rôle de la reconstruction de surface pour l'obtention de couches de bonnes qualités ont fait l'objet d'une publication dans Journal of Vacuum Science and Technology B (ref RCL2).

Une étude plus particulière a été menée sur la **croissance à basse température** (environ 200°C). En effet, les composés III-V élaborés dans cette gamme de température dans la direction standard [100] ont des propriétés particulières de durée de vie des porteurs dues à la présence d'un excès d'As dans ces couches. Nous avons donc entrepris une étude approfondie de couches "basse température " dans le cas [111]. Cette étude novatrice (combinant l'élaboration des matériaux, l'étude par microscopie électronique et la caractérisation Raman) a permis de mettre en évidence le caractère spécifique du [111]BT, et la possibilité d'obtenir des couches de parfaite qualité cristalline, en utilisant en particulier des recuits à haute température.

Cette étude a été notamment présentée à la conférence internationale Semiconducting and Insulating Materials à Berkeley en Juin 1998 et publié dans les proceedings de cette conférence ( ref PCL1).

#### Croissance d'alliages (Ga,Al)As :

D'autre part, la croissance **hétéroépitaxiale** des alliages (Ga,Al)As a été abordée afin de pouvoir réaliser des alternances GaAs/GaAlAs nécessaires à l'élaboration de miroirs de Bragg (éléments fondamentaux des composants à microcavité pour l'optoélectronique). Cependant les propriétés physico-chimiques de l'aluminium notamment sa plus forte électronégativité par rapport au gallium influencent et modifient fortement les conditions de diffusion en surface et donc la croissance. Nous avons toutefois réussi à surmonter ces problèmes dans le cas des substrats vicinaux, grâce à la plus grande densité de marches présentes en surface, et à une optimisation poussée des divers paramètres de croissance. Ainsi **nous avons obtenu des structures miroirs de réflectivités comparables à celles prévues par nos simulations ainsi qu'à celles atteintes suivant la direction standard (100).**

Ces résultats ont fait l'objet d'une présentation à la conférence internationale d'épitaxie par jets moléculaires MBE IX (ref CIO1) et ont été publiés dans Journal of Crystal Growth (ref RCL5)

### Croissance d'alliages (Ga,In)As :

Nous avons aussi travaillé sur les alliages GaInAs, nécessaires pour atteindre les grandes longueurs d'onde. En effet, le paramètre de maille d'InAs est différent de celui de GaAs et la couche de l'alliage ternaire GaInAs emmagasine une **contrainte** modifiant les propriétés macroscopiques de la structure. De plus, dans le cas de la direction [111] et contrairement au cas [100] l'anisotropie des propriétés structurales se traduit par un effet **piézo-électrique**.

Nous avons donc **élaboré et caractérisé des structures à puits piézo-électriques contraints** : la comparaison entre leur spectre de photoluminescence et les images de microscopie électronique nous ont permis d'évaluer si nous avons atteint ou non l'épaisseur critique de relaxation. En effet, l'élargissement des pics de photoluminescence traduit habituellement un début de relaxation de la contrainte accumulée. Cependant dans le cas des structures piézo-électriques III-V nous avons pu prouver que ce critère seul ne permettait pas de conclure quant à la relaxation, du fait de la forte sensibilité de l'énergie de transition induite par le champ piézo-électrique. Nous avons obtenu une épaisseur critique plus importante pour la direction [111] que pour la direction [100] et donc favorable à nos objectifs.

Enfin, une autre partie de mon travail de thèse a été consacrée à la **modélisation des effets piézo-électriques dans ces structures contraintes**. Nous avons donc élaboré un logiciel de calcul des énergies de transition électron-trou dans un puits piézo-électrique contraint, qui nous a permis une analyse critique de nos résultats expérimentaux de photoluminescence et de photocourant sur de tels puits. Il ressort de cette étude que le choix des caractéristiques des puits (concentration en In, épaisseur...) doivent être optimisés au cas par cas, pour tenir principalement compte de l'affaiblissement du recouvrement des fonctions d'onde mais aussi de l'élargissement des transitions optiques provoqués par la présence du champ piézo-électrique. Ceci devra être pris en compte pour l'élaboration des composants à microcavité suivant que le paramètre important du composant sera la durée de vie des porteurs ou l'intensité des transitions optiques.

Les résultats sur GaInAs ont été présentés à la conférence internationale sur les surfaces à hauts indices NIS 98 (ref CIO5), et l'étude Raman des phonons optiques dans ces couches, menée par J. Groenen, a été publiée dans Physical Review B (ref RCL4).

### Couches magnétiques :

Le haut degré de contrôle obtenu des surfaces (111) (présentant suivant les cas des systèmes de marches quasi-idéaux) a permis de réaliser des surfaces de géométrie choisie. De telles surfaces ont été utilisées pour forcer l'orientation de l'aimantation dans des couches magnétiques (étude en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paul Sabatier de Toulouse) et pour obtenir des tailles de grains plus faibles que lors d'une croissance spontanée. L'effet escompté a pu être mis en évidence et a fait l'objet d'une publication dans Journal of Magnetism and Magnetic Materials (ref RCL3).

### **c- Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche :**

A la suite de ma thèse, j'ai obtenu un poste d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche, au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, dirigé par P. Kapsa, UMR 5513 sur un sujet en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole.

### ***Contexte :***

Afin de limiter l'encrassement des moteurs à combustion interne, des additifs dispersants et des additifs anti-usure sont utilisés dans les carburants. En effet, au cours du fonctionnement du moteur, des dépôts provenant du carburant et du frottement sont formés. Cet encrassement peut alors entraîner des perturbations conduisant à une augmentation de la consommation et des émissions de polluants.

### ***Objectifs :***

Bien qu'utilisés depuis très longtemps, ces additifs ont un mode d'action encore mal connu en particulier au niveau de leurs interactions avec les surfaces des moteurs ainsi que les interactions entre les différents types d'additifs. **L'objectif de cette étude était donc de préciser ces différents mécanismes d'interactions: additifs/surface, additifs/additifs...**

### **Résultats :**

L'étude des **interactions tribochimiques** entre les additifs anti-usure (dithiophosphate de Molybdène: Modtp) et les additifs dispersants de type amine (dans notre cas polyisobutenyl succinimide PIBSI et Polyisobutenylacétylamine PIBAmine) a été menée dans un tribomètre de type Cameron Plint. Les "tribofilms" résultants de ces expériences de frottement ont ensuite été analysés par microscopie (MET) et par spectroscopie (XPS et Auger AES).

Des effets antagonistes entre les deux types d'additifs ont été mis en évidence dans le cas de l'association du Modtp et de la PIBAmine dans l'huile, entraînant une augmentation du coefficient de frottement. Au contraire dans le cas de l'association Modtp-PIBSI, les bonnes performances de l'additif anti-usure (Modtp) ne sont pas détériorées par la présence de l'additif dispersant. L'analyse couplée par XPS et en microscopie en transmission a permis de démontrer que l'addition de la PIBAmine au Modtp avait empêché la formation du "tribofilm" qui explique habituellement les bonnes performances de cet additif anti-usure. Ces résultats ont été présentés dans le journal Surface and Interface Analysis (ref RCL6).

L'étude plus approfondie du mécanisme d'interaction entre le Modtp et la PIBAmine , notamment par spectroscopie InfraRouge, a permis **d'élucider le mécanisme d'interaction** : Les effets antagonistes observés lors de l'interaction entre l'additif anti-usure (Modtp) et l'additif dispersant (PIBAmine) sont liés à **la capacité qu'ont ces deux composants à former des complexes stables**. Cette formation de complexe inhibe la décomposition du Modtp, étape indispensable à la formation du MoS<sub>2</sub> qui est à l'origine des propriétés anti-usure et réduction de friction de cet additif. La vérification de ce mécanisme a été faite par modification de l'additif anti-usure, en jouant en particulier sur l'effet stérique, ainsi l'additif Mo(dtp)<sup>2</sup>, ne forme pas de complexes stables avec la PIBAmine et son action n'est pas gênée par la présence du dispersant.

Ce mécanisme est publié dans la revue Lubrication Science (ref RCL7).



## VI-2- Principales publications:

Dans cette annexe, j'ai choisi de ne présenter qu'une partie de mes publications dans des revues internationales à comité de lecture:

- Pour les études antérieures à mon entrée au CNRS, j'ai choisi pour chaque sujet, une seule publication, celle qui m'a paru la plus représentative de mon travail (publications (e) ,(f), (g)).

- Pour la partie concernant les effets des charges électriques dans les isolants, j'ai aussi sélectionné les publications qui se présentaient sous la forme d'une revue (publication (d)), ou d'une synthèse d'un ensemble de résultats ((a),(b),(c)).

a- The European Physical Journal: Applied Physics, vol 27 (4), 2004

b- Journal of Applied Physics, vol 94 (9), 2003

c- Journal of Applied Physics, vol 92 (12), 2002

d- Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, t.2, Série IV, 2001

e- Lubrication Science, vol 13 (3), 2001

f- Journal of Crystal Growth, vol 201-202, 1999

g- Nature, vol 372, 1994

