

THESE

Présentée

devant L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (Sciences)

en vue de l'obtention

du TITRE de DOCTEUR-INGENIEUR

Spécialité : Electronique

par

Nadjia SOUAG

INFLUENCE DE CERTAINS TYPES DE DEFAUTS SUR LA TENUE DIELECTRIQUE AUX TEMPS COURTS DES COUCHES MINCES DE POLYMERES

Soutenu le 10 juillet 1987 devant le jury composé de :

MM. J. DUGAS	Professeur à l'U.P.S. Toulouse	} Membres
J. BOUCHER	Professeur à l'I.N.P. Toulouse	
C. HURAU	Professeur à l'U.P.S. Toulouse	
R. LACOSTE	Professeur honoraire à l'U.P.S. Toulouse	
C. LAURENT	Chargé de recherches au C.N.R.S.	
Y. SEGUI	Directeur de recherches au C.N.R.S.	
A. WEIL	Ingénieur au C.N.E.T. Meylan	
		Président

THESE

Présentée

devant L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (Sciences)

en vue de l'obtention

du TITRE de DOCTEUR-INGENIEUR

Spécialité : Electronique

par

Nadjia SOUAG

SOU / 2445

INFLUENCE DE CERTAINS TYPES DE DEFAUTS SUR LA TENUE DIELECTRIQUE AUX TEMPS COURTS DES COUCHES MINCES DE POLYMERES

Soutenu le 10 juillet 1987 devant le jury composé de :

MM. J. DUGAS	Professeur à l'U.P.S. Toulouse	}	Président				
J. BOUCHER	Professeur à l'I.N.P. Toulouse		}				
C. HURAUX	Professeur à l'U.P.S. Toulouse			}			
R. LACOSTE	Professeur honoraire à l'U.P.S. Toulouse				}		
C. LAURENT	Chargé de recherches au C.N.R.S.					}	Membres
Y. SEGUI	Directeur de recherches au C.N.R.S.						}
A. WEIL	Ingénieur au C.N.E.T. Meylan	}					

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR
Spécialité Electronique
Toulouse III, 1987, 976

RESUME

Les méthodes de détermination des critères caractérisant la tenue diélectrique sont présentées (le champ de rupture spécifique et le gradient de seuil).

Sur des couches de polysiloxane, une corrélation a été établie entre paramètres d'élaboration et champ de rupture spécifique. Les radicaux libres créés en cours de dépôt et les sites de fixation d'oxygène ont été identifiés comme des défauts pouvant être à l'origine de la rupture.

Des films minces de polytétrafluoroéthylène contenant des agrégats d'or ont été étudiés en dessous du seuil de percolation électrique. Dans ce cas les particules métalliques sont considérées comme des sites générateurs de porteurs de charge.

Les champs de rupture diminuent avec une augmentation de la fraction volumique de métal.

MOTS CLES

Rigidité diélectrique

Isolants électriques

Couches minces

Jury et date de soutenance : 10 Juillet 1987

Président : J. DUGAS

Membres : J. BOUCHER
C. HURAU
R. LACOSTE
C. LAURENT
Y. SEGUI
A. WEIL

PLAN

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : CRITERES DE CARACTERISATION DE LA TENUE DIELECTRIQUE AUX TEMPS COURTS	4
I.1. Mise au point sur les phénomènes de rupture	5
I.2. Notion de champ de rupture spécifique	10
I.2.1. Le dispositif expérimental	10
I.2.2. Calcul du champ de rupture spécifique	15
I.2.3. Choix de la durée du créneau	18
I.3. Notion de gradient de seuil	20
I.3.1. Fondement de la statistique de Weibull	20
I.3.2. Définition et calcul du champ nominal de rupture	21
I.3.3. Définition et recherche du gradient de seuil.	24
I.3.4. Procédure expérimentale	24
A/ Dispositif expérimental	
B/ Traitement des résultats expérimentaux	
I.4. Analyse des dégradations causées par les claquages autocicatrisants.	29

PLAN

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : CRITERES DE CARACTERISATION DE LA TENUE DIELECTRIQUE AUX TEMPS COURTS	4
I.1. Mise au point sur les phénomènes de rupture	5
I.2. Notion de champ de rupture spécifique	10
I.2.1. Le dispositif expérimental	10
I.2.2. Calcul du champ de rupture spécifique	15
I.2.3. Choix de la durée du créneau	18
I.3. Notion de gradient de seuil	20
I.3.1. Fondement de la statistique de Weibull	20
I.3.2. Définition et calcul du champ nominal de rupture	21
I.3.3. Définition et recherche du gradient de seuil.	24
I.3.4. Procédure expérimentale	24
A/ Dispositif expérimental	
B/ Traitement des résultats expérimentaux	
I.4. Analyse des dégradations causées par les claquages autocicatrisants.	29

CHAPITRE II : INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPÔT DES COUCHES MINCES DE POLYSILOXANE SUR LEUR TENUE DIELECTRIQUE.	35
II.1. Fabrication des couches minces de Polysiloxane	37
II.2. Caractéristique physico-chimique du Polysiloxane	41
II.3. Variations du champ de rupture spécifique en fonction des paramètres dépôt plasma.	42
II.3.1. Films élaborés à faible puissance de décharge	43
A/ Dépôts remis à l'air immédiatement après extinction de la décharge	
B/ Dépôts ayant séjourné sous vide après extinction de la décharge.	
II.3.2. Films élaborés à forte puissance de décharge.	51
A/ Dépôts remis à l'air immédiatement après extinction de la décharge.	
B/ Dépôts ayant séjourné sous vide après extinction de la décharge.	
II.4. Discussion et corrélation entre champ de rupture spécifique et pertes diélectriques.	59
II.4.1. Corrélation entre champs de rupture spécifique et pertes diélectriques	59
II.4.2. Discussion	65
II.5. Essais d'interprétation	72
II.5.1. Théorie des claquages localisés de Klein	73
A/ Injection thermoélectronique	
B/ Injection Fowler-Nordheim.	

CHAPITRE II : INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPÔT DES COUCHES MINCES DE POLYSILOXANE SUR LEUR TENUE DIELECTRIQUE.	35
II.1. Fabrication des couches minces de Polysiloxane	37
II.2. Caractéristique physico-chimique du Polysiloxane	41
II.3. Variations du champ de rupture spécifique en fonction des paramètres dépôt plasma.	42
II.3.1. Films élaborés à faible puissance de décharge	43
A/ Dépôts remis à l'air immédiatement après extinction de la décharge	
B/ Dépôts ayant séjourné sous vide après extinction de la décharge.	
II.3.2. Films élaborés à forte puissance de décharge.	51
A/ Dépôts remis à l'air immédiatement après extinction de la décharge.	
B/ Dépôts ayant séjourné sous vide après extinction de la décharge.	
II.4. Discussion et corrélation entre champ de rupture spécifique et pertes diélectriques.	59
II.4.1. Corrélation entre champs de rupture spécifique et pertes diélectriques	59
II.4.2. Discussion	65
II.5. Essais d'interprétation	72
II.5.1. Théorie des claquages localisés de Klein	73
A/ Injection thermoélectronique	
B/ Injection Fowler-Nordheim.	

II.5.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie de Klein	77
A/ Identification du temps de retard sta- tistique τ_s au temps moyen de retard au claquage τ_m	77
* cas d'une injection thermoélectronique	
* cas d'une injection Fowler-Nordheim	
* conclusion	
B/ Identification du temps de retard statis- tique τ_s à la moyenne d'une loi exponen- tielle.	83
* cas d'une injection thermoélectronique	
* cas d'une injection Fowler-Nordheim	
* conclusion	
 CHAPITRE III : RESULTATS RELATIFS AU POLYTETRAFLUORO- ETHYLENE : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AGREGATS METALLIQUES SUR LA TENUE DIELEC- TRIQUE DES COUCHES	89
 III.1. Préparation des échantillons et caractérisation	101
III.1.1. Synthèse des couches	101
III.1.2. Détermination de la fraction volumique d'or contenue dans les couches déposées	104
III.1.3. Caractérisation des échantillons	105
A/ Analyse chimique de surface	
B/ Forme et dimension des particules métalliques	

III.2. Propriétés électriques	109
III.2.1. Evolution de la résistivité en fonction de la fraction volumique d'or	109
III.2.2. Etude des caractéristiques courant-tension	112
A/ Caractéristique courant-tension d'une couche de polymère sans or	
B/ Mécanismes de conduction dans les films contenant de l'or.	
III.3. Influence des agrégats d'or sur la tenue diélectrique à court terme du polytétrafluoroéthylène.	123
III.3.1. Influence des agrégats d'or sur les variations du champ de rupture spécifique	123
III.3.2. Influence des agrégats d'or sur les champs G_0 et G_c	127
III.3.3. Essai d'interprétation	134
CONCLUSION	138
BIBLIOGRAPHIE	142
ANNEXE	148

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La rupture diélectrique des isolants solides a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Pour une même formulation chimique, la tenue des polymères dépend de paramètres tels que la conformation et la distribution en masse des macromolécules, le pourcentage de cristallinité ou de réticulation du réseau.

De plus, il est connu que les défauts internes - entendus ici au sens large puisqu'il peut s'agir d'impuretés d'insaturations, de sites d'accumulation de porteurs - jouent un rôle important dans les mécanismes de rupture. L'influence de ces défauts est cependant mal estimée dans la mesure où il est difficile de définir leur nature exacte et leur concentration.

Nous avons pour notre part tenté d'établir des corrélations entre certains types de défauts introduits volontairement et en proportion variable dans nos échantillons. Notre travail porte sur des couches minces de polymère préparés par polymérisation d'une entité monomère dans une décharge luminescente. L'intérêt de ce mode d'élaboration réside dans les possibilités de modification des paramètres de dépôt des films minces dont dépend la structure finale de la couche.

Deux types de polymères ont été étudiés :

- des films de polysiloxane dans lesquels nous avons identifié la nature de certains défauts dont la densité est directement liée à la valeur des champs de rupture.

INTRODUCTION

La rupture diélectrique des isolants solides a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Pour une même formulation chimique, la tenue des polymères dépend de paramètres tels que la conformation et la distribution en masse des macromolécules, le pourcentage de cristallinité ou de réticulation du réseau.

De plus, il est connu que les défauts internes - entendus ici au sens large puisqu'il peut s'agir d'impuretés d'insaturations, de sites d'accumulation de porteurs - jouent un rôle important dans les mécanismes de rupture. L'influence de ces défauts est cependant mal estimée dans la mesure où il est difficile de définir leur nature exacte et leur concentration.

Nous avons pour notre part tenté d'établir des corrélations entre certains types de défauts introduits volontairement et en proportion variable dans nos échantillons. Notre travail porte sur des couches minces de polymère préparés par polymérisation d'une entité monomère dans une décharge lumineuse. L'intérêt de ce mode d'élaboration réside dans les possibilités de modification des paramètres de dépôt des films minces dont dépend la structure finale de la couche.

Deux types de polymères ont été étudiés :

- des films de polysiloxane dans lesquels nous avons identifié la nature de certains défauts dont la densité est directement liée à la valeur des champs de rupture.

- des films de polytétrafluoroéthylène dans lesquels nous avons introduit en proportion variable des agrégats métalliques submicroniques simulant des sites d'accumulation de porteurs de charge.

Dans un premier chapitre, nous rappelons les méthodes d'évaluation de la tenue diélectrique aux "temps courts" des structures métal-isolant-métal autocicatrisantes.

L'application d'un modèle statistique de Weibull généralisé à la distribution des tensions de rupture lorsque les échantillons sont soumis à des rampes de tension permet la définition du champ nominal de rupture G_0 et du champ de seuil G_s .

Dans le cas des créneaux de tension, le traitement statistique des temps de retard au claquage et leur dépendance en fonction du champ conduit à la détermination du champ de rupture spécifique G_c .

Dans un deuxième chapitre nous exposons les résultats de tenue diélectrique aux temps courts de films de Polysiloxane en fonction des paramètres d'élaboration.

Le troisième chapitre sera consacré à l'influence des agrégats métalliques sur la tenue diélectrique des films de polytétrafluoroéthylène.

CHAPITRE I

CRITERES DE CARACTERISATION DE LA TENUE DIELECTRIQUE AUX TEMPS COURTS

5

CRITERES DE CARACTERISATION DE LA TENUE DIELECTRIQUE AUX TEMPS COURTS

I.1. MISE AU POINT SUR LES PHENOMENES DE RUPTURE

La rupture diélectrique est un phénomène qui affecte l'ensemble des isolants. En effet, pour des contraintes électriques trop élevées, le matériau perd brusquement ses propriétés isolantes avec formation d'un ou de plusieurs canaux conducteurs. Sur ces cheminements préférentiels ou canaux de rupture, le matériau est décomposé thermiquement. Le volume affecté dépend principalement de la quantité d'énergie fournie par le générateur de tension au moment du court-circuit. Un claquage est décrit comme étant la succession de 4 étapes (/1/).

- (1) initiation et augmentation de la conductivité
- (2) apparition d'instabilités et forte augmentation du courant
- (3) chute de tension aux bornes de l'échantillon
- (4) décharge de l'énergie stockée par l'échantillon dans le canal de conduction créé au cours des étapes précédentes.

La tension de rupture dépend non seulement de la nature du diélectrique (composition, degré de réticulation...) et de son environnement mais aussi de la géométrie des électrodes et du type de contrainte appliquée (rampe de tension, créneau de tension).

Pour des échantillons identiques placés dans des conditions expérimentales identiques, on n'obtient pas une tension de rupture unique mais une distribution des tensions de rupture, qui fait que la rupture est un phénomène aléatoire.

Parmi les paramètres qui caractérisent le claquage, deux sont particulièrement importants :

- la durée T d'application de la contrainte
- l'amplitude G du champ qui constitue cette contrainte. Expérimentalement on constate que plus le champ est élevé et plus le temps de rupture est court. Le claquage semble alors obéir à la loi empirique

$$G^n t = \text{cste} \quad (/2/)$$

où n : est une constante qui caractérise l'isolant,
G : le champ appliqué
t : le temps de rupture.

On distingue deux notions de claquage suivant l'échelle des temps considérés :

- le claquage dit à court-terme : les temps de rupture restent inférieurs à la seconde pour des champs de rupture de 1 à 10 MV/cm (/3 /).

- le claquage dit à long terme : les temps de rupture peuvent varier de quelques secondes à quelques heures ou quelques années et les champs de rupture sont de 1 à 2 ordres de grandeur inférieurs aux champs de rupture à court-terme.

Cette notion de claquage à long terme met en cause la transformation du matériau sous champ électrique. C'est le domaine du vieillissement des isolants (/3/). Certains auteurs indentifient le temps de rupture à une durée de conditionnement du matériau qui dépend fortement de l'amplitude

du champ appliqué pour des conditions expérimentales données (/4/).

Le conditionnement du matériau se traduit par la mise en place d'une certaine quantité de porteurs quelque part dans la matériau (/5/).

Sur le plan expérimental et en ce qui concerne les essais systématiques de claquage d'échantillons, la variable mesurée est soit un temps de rupture, soit une tension de rupture suivant que la contrainte appliquée est un créneau de tension ou une rampe de tension.

Pour mieux comprendre les mécanismes qui régissent la rupture diélectrique et rendre compte de l'ensemble des comportements observés expérimentalement, les résultats de claquage (temps de rupture, tensions de rupture) doivent être traités statistiquement.

Cette méthode nécessite donc un grand nombre de mesures. Dans le domaine des couches minces qui nous intéressent tout particulièrement, on utilise la propriété d'autocicatrisation de ces couches afin de collecter un grand nombre de données sur le même échantillon. Lorsque ces couches sont recouvertes par deux dépôts métalliques de l'ordre du millier d'Angströms l'énergie qui transite dans le canal de rupture entraîne une démétallisation partielle de la couche métallique supérieure en regard du canal conducteur.

Ce comportement est attribué à l'effet thermique combiné à la génération d'une onde de pression au cours du claquage (161). Il en résulte le rétablissement du champ dans la partie saine de l'isolant.

Il ne s'agit donc pas d'une autocicatrisation de la couche elle-même comme pourrait le laisser penser la terminologie couramment utilisée, mais d'une auto-élimination de la partie de l'isolant en court-circuit.

On exploite donc cette propriété afin de collecter un nombre de données important sur un échantillon unique. Il faut cependant s'assurer que la surface de l'échantillon n'a pas trop diminué après une série de claquages.

En effet, ceci pourrait avoir pour conséquence la variation d'un paramètre important de la probabilité de rupture.

La variation de la surface de l'électrode peut être mise en évidence par la mesure de la capacité avant et après claquage et en utilisant la formule classique $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$. D'après les études antérieures sur les couches minces autocicatrisantes (/ 7/, / 8/ 9) , un millier de claquages n'entraîne guère une diminution de plus de 5 % de la surface de l'électrode. Comme nous ne dépassons guère 1000 ruptures pour un échantillon, nous pouvons considérer que la surface de l'électrode reste pratiquement constante au cours d'une expérience.

L'étude statistique des temps de rupture et des tensions de rupture (/10/, /11/) dans la limite des temps courts a révélé l'existence d'un champ seuil au dessous duquel aucun claquage ne saurait se produire. Ce champ de seuil est nommé "gradient de seuil Gs" dans le cas d'une contrainte appliquée sous forme de rampe de tension et "champ de rupture spécifique Gc" dans le cas d'une contrainte appliquée sous forme d'un créneau de tension.

Ces deux critères de la tenue diélectrique (Gs, Gc), s'appuient sur des procédés expérimentaux et des méthodes de calcul différents mais renvoient à un même concept de base : le concept de seuil au-dessous duquel aucun claquage ne peut être observé. Cette notion de seuil peut être justifiée par le fait que le claquage se

produit lorsqu'une certaine quantité de porteurs est injectée dans le matériau. G_s et G_c sont considérés comme des caractéristiques du matériau dans des conditions expérimentales données (température, nature des électrodes, épaisseur, ...). Cette nouvelle manière d'aborder la tenue diélectrique des isolants a le double but de contribuer à mieux comprendre le processus de rupture et de donner aux utilisateurs un moyen de comparer les diverses couches isolantes en vue d'une application donnée.

La détermination des gradients de seuil G_s a été effectuée au laboratoire sur des couches d'épaisseurs supérieures à quelques centaines de microns (/12/, /13/).

La valeur de G_s a été déterminée avec une bonne précision. Nous allons pour notre part l'étendre à des couches minces d'épaisseurs de l'ordre de quelques milliers d'Angströms. Pour ce qui est du champ de rupture spécifique G_c , des essais de détermination ont été effectués sur des couches de polystyrène (/ 8/) et de silice (/7/), les résultats se sont révélés très encourageants.

Nous allons au cours de ce travail, utiliser le champ de rupture spécifique G_c afin d'évaluer l'influence des conditions de dépôt des couches minces sur leur tenue diélectrique.

Les résultats permettent de souligner le rôle prépondérant joué par les défauts des couches diélectriques étudiées.

Dans un second temps, nous étudierons l'incidence d'une concentration de défauts ponctuels croissants sur les valeurs du champ de seuil et spécifique. Les premières couches étudiées sont, pour des raisons de commodité propres au laboratoire, des films de Polysiloxane obtenus par polymérisation de l'hexaméthylidisiloxane par dé-

produit lorsqu'une certaine quantité de porteurs est injectée dans le matériau. G_s et G_c sont considérés comme des caractéristiques du matériau dans des conditions expérimentales données (température, nature des électrodes, épaisseur, ...). Cette nouvelle manière d'aborder la tenue diélectrique des isolants a le double but de contribuer à mieux comprendre le processus de rupture et de donner aux utilisateurs un moyen de comparer les diverses couches isolantes en vue d'une application donnée.

La détermination des gradients de seuil G_s a été effectuée au laboratoire sur des couches d'épaisseurs supérieures à quelques centaines de microns (/12/, /13/).

La valeur de G_s a été déterminée avec une bonne précision. Nous allons pour notre part l'étendre à des couches minces d'épaisseurs de l'ordre de quelques milliers d'Angströms. Pour ce qui est du champ de rupture spécifique G_c , des essais de détermination ont été effectués sur des couches de polystyrène (/8/) et de silice (/7/), les résultats se sont révélés très encourageants.

Nous allons au cours de ce travail, utiliser le champ de rupture spécifique G_c afin d'évaluer l'influence des conditions de dépôt des couches minces sur leur tenue diélectrique.

Les résultats permettent de souligner le rôle prépondérant joué par les défauts des couches diélectriques étudiées.

Dans un second temps, nous étudierons l'incidence d'une concentration de défauts ponctuels croissants sur les valeurs du champ de seuil et spécifique. Les premières couches étudiées sont, pour des raisons de commodité propres au laboratoire, des films de Polysiloxane obtenus par polymérisation de l'hexaméthylidisiloxane par dé-

charge luminescente. L'influence des défauts sur la tenue diélectrique a été réalisée sur des films de tétrafluoroéthylène contenant des particules métalliques submicroniques qui jouent dans ce cas le rôle de défauts générateurs de porteurs de charge.

I.2. NOTION DE CHAMP DE RUPTURE SPECIFIQUE

Par application d'un créneau de tension de durée T aux bornes d'une structure autocicatrisable Métal - Isolant - Métal, nous observons en fonction du champ appliqué des séries de ruptures plus ou moins uniformément distribuées à la surface qui correspondent à une distribution des temps de retard τ_i séparant deux claquages consécutifs (figure I.1.). Une étude statistique de ces temps de retard en fonction du champ appliqué semble alors particulièrement intéressante.

On résume la distribution statistique observée (les temps de retard τ_i) pour un champ appliqué, par une caractéristique à tendance centrale, c'est-à-dire par un seul nombre destiné à caractériser l'ensemble : la moyenne arithmétique que l'on note τ_m . Pour étudier la relation existant entre les temps de retard au claquage et le champ appliqué, nous avons recours à la statistique ; ce qui veut dire collecter un certain nombre de données, puis les traiter.

Ces opérations nécessitent alors, un certain nombre d'appareillages.

I.2.1. Le dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté Figure I.2. Nous ne le décrirons pas dans les détails, ce dispositif ayant déjà été présenté dans une thèse au laboratoire (/ 7/).

charge luminescente. L'influence des défauts sur la tenue diélectrique a été réalisée sur des films de tétrafluoroéthylène contenant des particules métalliques submicroniques qui jouent dans ce cas le rôle de défauts générateurs de porteurs de charge.

I.2. NOTION DE CHAMP DE RUPTURE SPECIFIQUE

Par application d'un créneau de tension de durée T aux bornes d'une structure autocicatrisable Métal - Isolant - Métal, nous observons en fonction du champ appliqué des séries de ruptures plus ou moins uniformément distribuées à la surface qui correspondent à une distribution des temps de retard τ_i séparant deux claquages consécutifs (figure I.1.). Une étude statistique de ces temps de retard en fonction du champ appliqué semble alors particulièrement intéressante.

On résume la distribution statistique observée (les temps de retard τ_i) pour un champ appliqué, par une caractéristique à tendance centrale, c'est-à-dire par un seul nombre destiné à caractériser l'ensemble : la moyenne arithmétique que l'on note τ_m . Pour étudier la relation existant entre les temps de retard au claquage et le champ appliqué, nous avons recours à la statistique ; ce qui veut dire collecter un certain nombre de données, puis les traiter. Ces opérations nécessitent alors, un certain nombre d'appareillages.

I.2.1. Le dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté Figure I.2. Nous ne le décrirons pas dans les détails, ce dispositif ayant déjà été présenté dans une thèse au laboratoire (/ 7/).

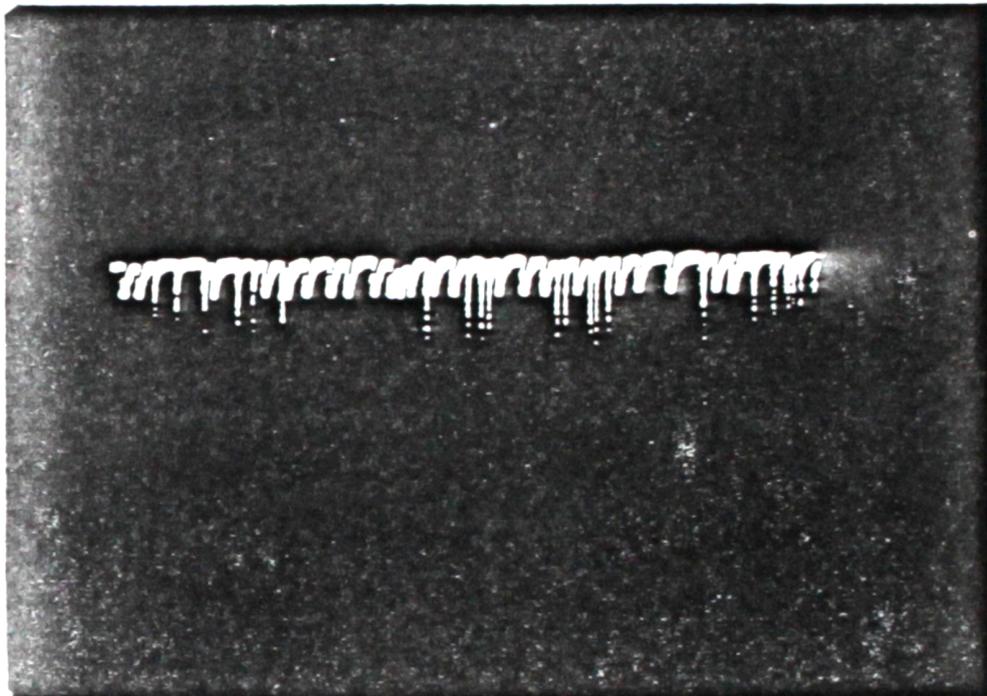


Figure I.1 : Allure de la tension aux bornes d'une structure M.I.M. soumise à un champ suffisamment élevé.

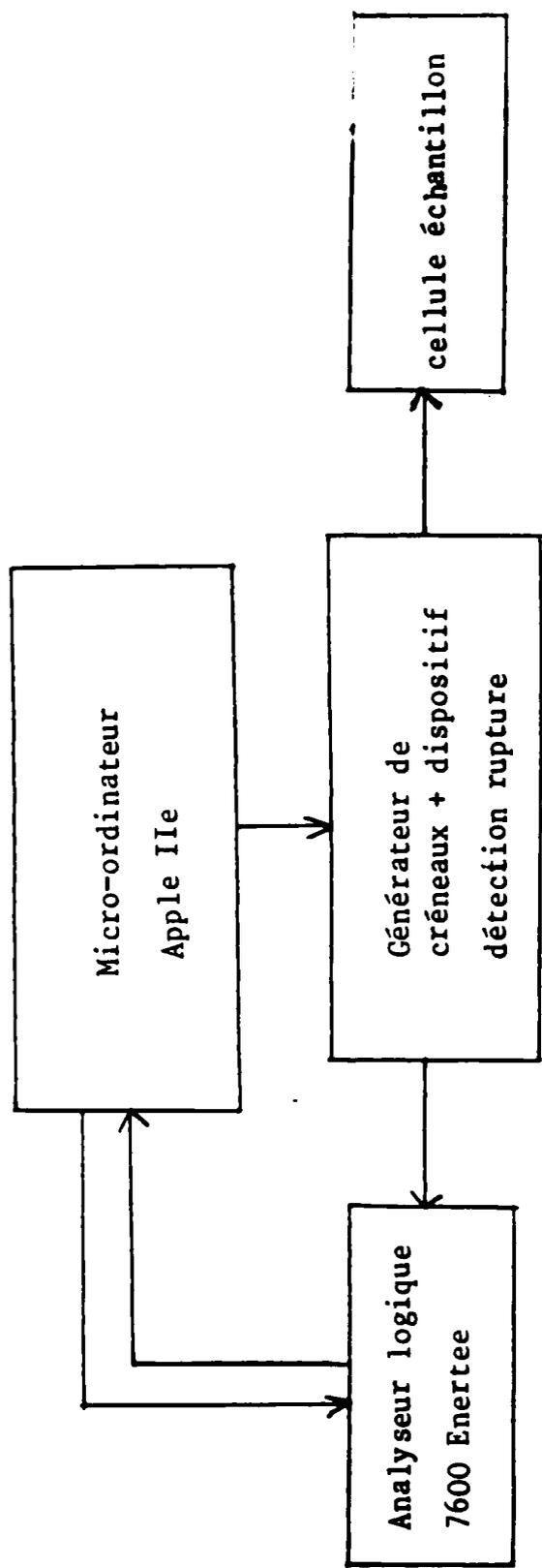


Fig. I.2. : Schéma du dispositif expérimental relatif à l'application des créneaux de tension.

Il comprend pour l'essentiel :

- un générateur de tension continue
- un dispositif de détection de rupture
- un analyseur d'états logiques, pour mesurer les intervalles de temps entre les claquages consécutifs
- un oscilloscope à mémoire pour visualiser la tension aux bornes de la structure.
- un micro-ordinateur Apple II e muni d'un ensemble de logiciels pour piloter l'ensemble du dispositif expérimental, collecter les informations et les traiter.

La procédure expérimentale se fait suivant l'organigramme représenté figure I.3.

L'analyseur d'états logique ayant une capacité mémoire limitée (1024 mots), la durée d'application de la contrainte sera de 20 millisecondes.

Nous verrons par la suite si cela a une quelconque conséquence sur la détermination du champ de rupture spécifique G_c .

L'échantillon est soumis à une contrainte électrique de durée 20 millisecondes, le dispositif détection rupture se charge de détecter les claquages successifs qui se manifestent dans le temps. L'analyseur d'états logiques mesure les intervalles de temps entre les claquages successifs. A la fin de la mesure, les informations sont transmises au micro-ordinateur.

Un programme se charge alors de traiter ces informations, de calculer la moyenne $\bar{\tau}_m$ et de stocker les résultats dans un fichier.

Pour une série de contraintes appliquées (G_i), nous obtenons une série de temps de retard déterminée statistiquement (τ_{mi}).

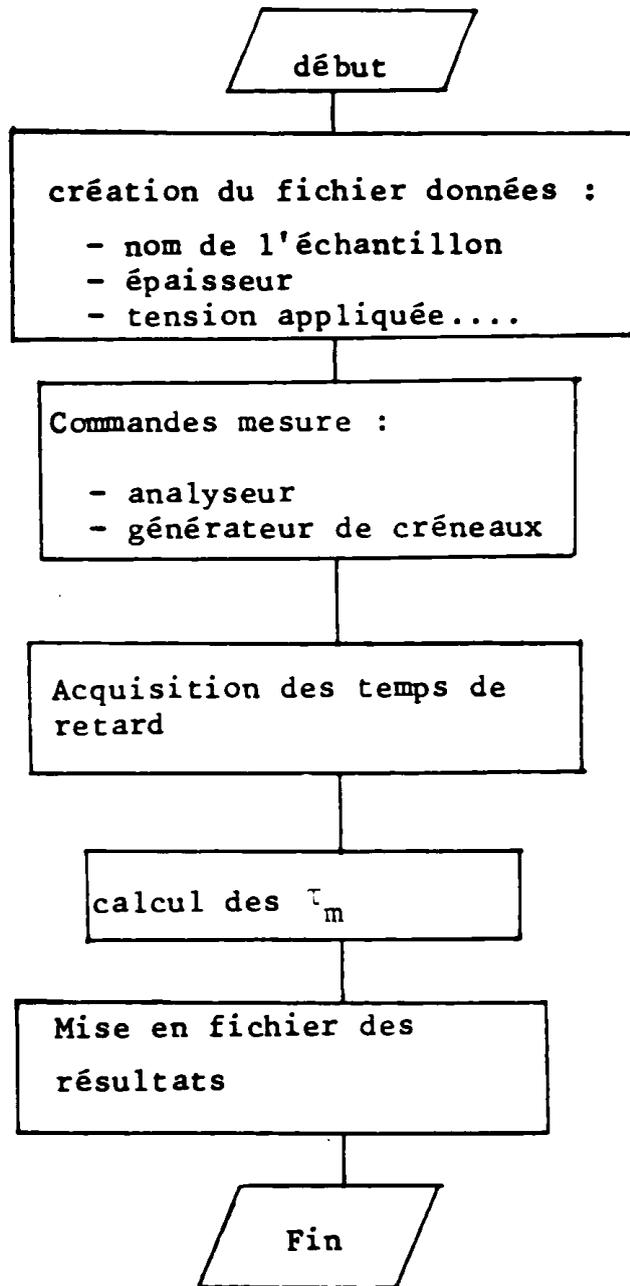


Fig. I.3. : Organigramme relatif à l'application des créneaux de tension.

Le tracé de la courbe $\tau_m(G)$ montre que l'allure est hyperbolique.

Le champ de rupture spécifique G_c , n'est rien d'autre que l'asymptote de la courbe $\tau_m(G)$ lorsque τ_m devient infini (/10/).

I.2.2. Calcul du champ de rupture spécifique

L'allure de la courbe $\tau_m(G)$ étant hyperbolique, elle est identifiée à une expression de la forme :

$$\tau_m(G) = \frac{A}{(G - G_c)^B} \quad (1)$$

où G_c est le champ de rupture spécifique A et B des constantes.

Pour déterminer les constantes A et B et le champ de rupture spécifique G_c , nous avons recours à la méthode des moindres carrés appliquée au modèle (1) sous forme logarithmique : $\log \tau_m = \log a - B \log (G - G_c)$;

En posant $Y = \log \tau_m$
 $X = \log (G - G_c)$
 et $a = \log A$

nous arrivons à une expression linéaire $Y = a - BX$.

La méthode des moindres carrés consiste à minimiser la quantité $\Delta = \sum_N (Y_i - a + BX_i)^2$ pour différentes valeurs données à G_c .

Pour calculer le minimum M_c de la quantité Δ , il suffit de résoudre pour chaque valeur de G_c le système :

Le tracé de la courbe $\tau_m(G)$ montre que l'allure est hyperbolique.

Le champ de rupture spécifique G_c , n'est rien d'autre que l'asymptote de la courbe $\tau_m(G)$ lorsque τ_m devient infini (/10/).

1.2.2. Calcul du champ de rupture spécifique

L'allure de la courbe $\tau_m(G)$ étant hyperbolique, elle est identifiée à une expression de la forme :

$$\tau_m(G) = \frac{A}{(G - G_c)^B} \quad (1)$$

où G_c est le champ de rupture spécifique A et B des constantes.

Pour déterminer les constantes A et B et le champ de rupture spécifique G_c , nous avons recours à la méthode des moindres carrés appliquée au modèle (1) sous forme logarithmique : $\log \tau_m = \log a - B \log (G - G_c)$;

En posant $Y = \log \tau_m$
 $X = \log (G - G_c)$
 et $a = \log A$

nous arrivons à une expression linéaire $Y = a - BX$.

La méthode des moindres carrés consiste à minimiser la quantité $\Delta = \sum_N (y_i - a + BX_i)^2$ pour différentes valeurs données à G_c .

Pour calculer le minimum M_c de la quantité Δ , il suffit de résoudre pour chaque valeur de G_c le système :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial a} = 0$$

I

$$\frac{\partial \Delta}{\partial B} = 0$$

ce qui se traduit par :

$$\sum_N (y_i - a + BX_i) = 0$$

II

$$\sum_N (y_i - a + BX_i)X_i = 0$$

on trouve alors :

$$B = \frac{\overline{X_i Y_i} - \bar{X}_i \bar{Y}_i}{\overline{X_i^2} - \bar{X}_i^2}$$

$$a = B\bar{X}_i + \bar{Y}_i$$

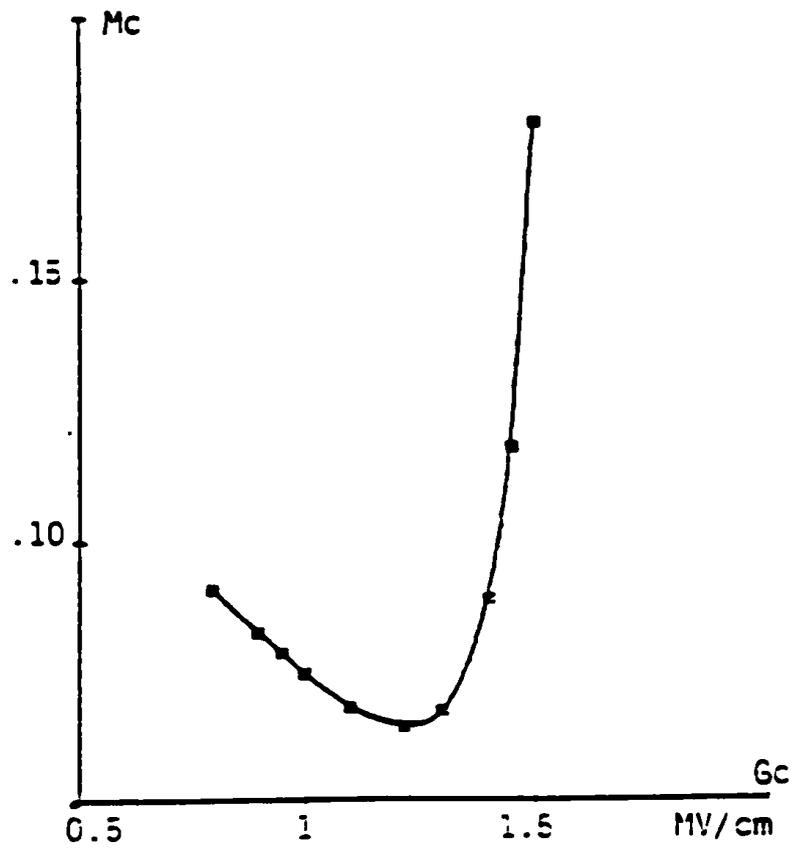
$$\text{avec } \bar{X}_i = \frac{1}{N} \sum_N X_i, \quad \bar{Y}_i = \frac{1}{N} \sum_N Y_i$$

$$\overline{X_i^2} = \frac{1}{N} \sum_N X_i^2 \quad \text{et} \quad \overline{X_i Y_i} = \frac{1}{N} \sum_N X_i Y_i$$

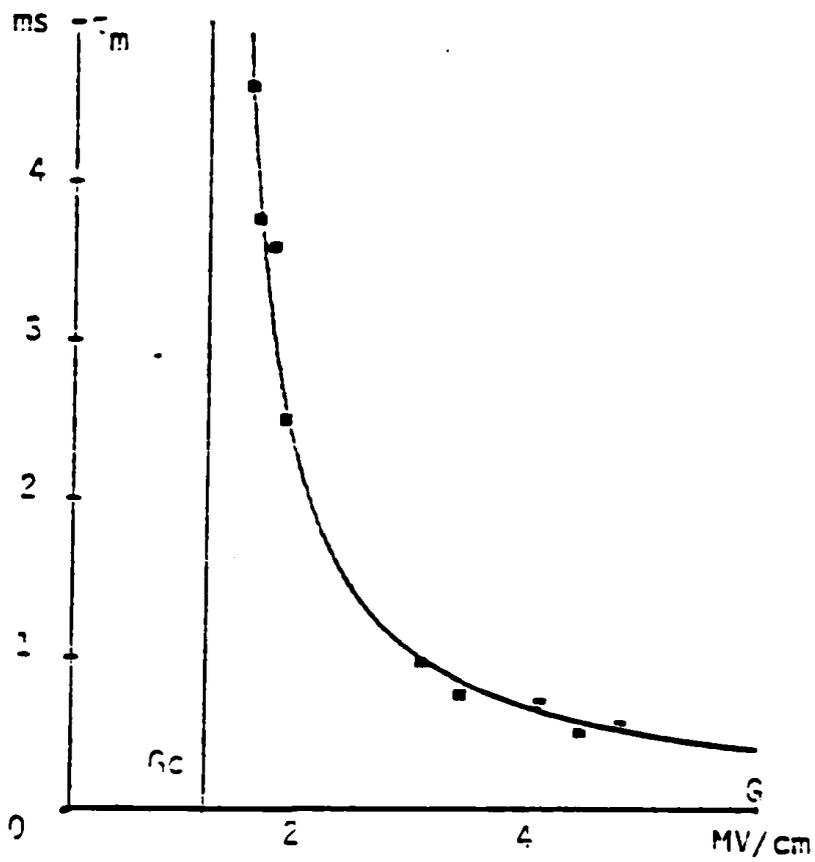
On en déduit la valeur de A : $A = 10^a$

En calculant pour chaque valeur de Gc le minimum Mc de Δ , on trace la courbe Mc (Gc) (figure I.4.(a)). Le minimum de la courbe Mc (Gc) nous donne la valeur du champ de rupture spécifique Gc ainsi que la valeur des constantes A et B qui correspondent au tracé optimal de τ_m (G) (figure I.4 (b)).

Les programmes relatifs au calcul de Gc et au tracé de τ_m (G) sont donnés en annexe .



a) $M_c = f(G_c)$



b) $\tau_m = f(G)$

FIGURE I.4. : Détermination du champ de rupture spécifique

I.2.3. Choix de la durée d'application de la contrainte

La durée d'application du champ est un paramètre important dans la détermination du champ de rupture spécifique qui rappelons-le est déterminé à partir des temps de retard au claquage.

Pour observer des claquages, il faut appliquer des contraintes de durée "suffisante".

A titre d'exemple, on trouve dans la littérature (/5/) que des films de SiO_2 de 200 Å supportent des contraintes de l'ordre de 30 MV/cm pour des durées d'applications de l'ordre de 0,1 ms.

Dans les essais de détermination du champ de rupture spécifique G_c effectués par nos prédécesseurs (/4/, /5/) l'échantillon était soumis à des créneaux de tension de durées 5 ms séparés par des temps de repos de durées 3 s. Cette interruption périodique du champ doit certainement avoir une incidence sur le conditionnement du matériau dans la phase de prérupture.

Il convient donc d'appliquer un seul créneau de durée telle qu'un nombre suffisant de données puissent être collectées afin de mettre en évidence le champ de rupture spécifique avec une bonne précision. Avant de commencer notre étude expérimentale de détermination de G_c , nous avons fait quelques essais préliminaires en faisant varier la durée d'application de la contrainte.

Pour cela nous avons utilisé trois lots d'échantillons. Le tableau ci-dessous résume les valeurs de G_c et la valeur du minimum des moindres carrés relatives à chaque échantillon et pour différentes durées du créneau de tension appliquée : 5, 10, 20 ms.

I.2.3. Choix de la durée d'application de la contrainte

La durée d'application du champ est un paramètre important dans la détermination du champ de rupture spécifique qui rappelons-le est déterminé à partir des temps de retard au claquage.

Pour observer des claquages, il faut appliquer des contraintes de durée "suffisante".

A titre d'exemple, on trouve dans la littérature (/5/) que des films de SiO_2 de 200 Å supportent des contraintes de l'ordre de 30 MV/cm pour des durées d'applications de l'ordre de 0,1 ms.

Dans les essais de détermination du champ de rupture spécifique G_c effectués par nos prédécesseurs (/4/, /5/) l'échantillon était soumis à des créneaux de tension de durées 5 ms séparés par des temps de repos de durées 3 s. Cette interruption périodique du champ doit certainement avoir une incidence sur le conditionnement du matériau dans la phase de prérupture.

Il convient donc d'appliquer un seul créneau de durée telle qu'un nombre suffisant de données puissent être collectées afin de mettre en évidence le champ de rupture spécifique avec une bonne précision. Avant de commencer notre étude expérimentale de détermination de G_c , nous avons fait quelques essais préliminaires en faisant varier la durée d'application de la contrainte.

Pour cela nous avons utilisé trois lots d'échantillons. Le tableau ci-dessous résume les valeurs de G_c et la valeur du minimum des moindres carrés relatives à chaque échantillon et pour différentes durées du créneau de tension appliquée : 5, 10, 20 ms.

Echantillon	Durée d'application (ms)	Gc (MV/cm)	MC
1	5	3,27	5,09
	10	3,16	2,20
	20	3,26	0,22
2	5	1,89	3,46
	10	1,80	2,82
	20	1,88	0,28
3	5	1,79	3,59
	10	1,79	3,23
	20	1,78	0,48

Nous pouvons constater que le champ de rupture spécifique Gc est sensiblement le même pour les trois durées 5, 10 et 20 ms. Cependant le minimum des moindres carrés Mc se trouve être le plus faible pour une durée d'application de la contrainte égale à 20 ms.

Autrement dit la courbe expérimentale $\tau_m(G)$ se trouve être plus proche du modèle hyperbolique proposé $\tau_m = \frac{A}{(G-G_c)^B}$ dans le cas d'une durée de 20 ms.

Pour des durées inférieures à 5 ms, les temps de retard au claquage ne sont pas suffisants en nombre pour pouvoir les traiter statistiquement.

Nous concluons quant à ces observations que la durée d'application de la contrainte électrique dans la limite de quelques millisecondes n'a pratiquement pas d'incidence sur la valeur du champ de rupture spécifique. Nous avons alors choisi pour nos mesures expérimentales de détermination de G_c une durée d'application du champ égale à 20 ms.

I.3. NOTION DE GRADIENT DE SEUIL G_s

La tenue diélectrique d'un isolant est le plus souvent évaluée dans le milieu industriel en appliquant une rampe de tension jusqu'à rupture. L'expérience étant renouvelée plusieurs fois, on obtient une forte dispersion des tensions de claquage. Traditionnellement la rigidité diélectrique d'un isolant, c'est la simple moyenne de ces tensions de rupture.

Par conséquent, elle ne rend pas compte de l'ensemble des comportements observés expérimentalement. C'est la raison pour laquelle notre analyse s'appuiera sur la statistique de Weibull largement adoptée dans le domaine de la rupture diélectrique (/2//12//13/).

I.3.1. Fondement de la statistique de Weibull

Le choix du modèle repose essentiellement sur les deux hypothèses suivantes :

1/ Le claquage est un phénomène aléatoire, caractérisé par une variable aléatoire à deux dimensions : l'intervalle de temps t qui sépare l'instant d'application

de la contrainte de l'instant où le claquage se produit et l'amplitude G de la contrainte appliquée.

2/ Le claquage prend naissance dans un volume très petit de l'isolant et affecte finalement la totalité de l'isolant (/2/).

Le modèle statistique de Weibull, qui traduit la probabilité de rupture d'une chaîne en fonction de la probabilité de rupture de ces maillons, semble bien adapté pour décrire le phénomène de rupture diélectrique.

Il constitue à lui seul une bonne approche des autres lois (gaussienne, exponentielle,...) (/14/). Il conduit à la définition de deux critères aux "temps courts":

- le champ nominal G_0 qui correspond à une probabilité de rupture $P(G_0) = 63,2 \%$
- le gradient de seuil G_s , champ au dessous duquel aucun claquage ne se manifeste.

Cette valeur du gradient de seuil G_s , semble mieux rendre compte de l'ensemble des comportements observés expérimentalement (G_s est inférieure à la plus petite valeur du champ de rupture relevé) que la rigidité diélectrique traditionnelle.

I.3.2. Définition et calcul du champ nominal de rupture G_0 :

Rappelons que la probabilité de claquage :

$$P(G_1, t) = 1 - \exp(-c' b^a t^b) \quad (2)$$

où a et b sont des exposants caractéristiques du matériau et c' une constante dépendant de la géométrie de l'échantillon.

Dans le cas où le champ appliqué en fonction du temps est une rampe de tension de vitesse de montée constante : $G = vt$

La probabilité de claquage devient

$$P(G) = 1 - \exp(-c G^\alpha) \quad (3)$$

avec $\alpha = a + B$ et $C = C'/v^b$

En prenant les logarithmes de l'expression (3)

on obtient : $\log(L_n \frac{1}{1 - P(G)}) = \alpha \log G + K$

avec $K = \log C$

Dans la mesure où les résultats expérimentaux suivent le modèle de Weibull, le tracé de la courbe

$\log(L_n \frac{1}{1 - P(G)}) = f(\log G)$ doit être linéaire.

Ce tracé nous donne la valeur du champ nominal G_0 qui correspond à une probabilité de rupture $P(G_0) = 63,2\%$ et sur le diagramme de Weibull à $\log L_n \frac{1}{1 - P(G_0)} = 0$

(figure I.5.).

En fait, le tracé de ces courbes donnent souvent lieu à des représentations non linéaires ou encore à des portions de droites (/12/, /13)).

Des investigations ont alors été entreprises afin de linéariser ces courbes. Ce qui a permis de mettre en évidence l'existence d'un champ seuil G_s , justifié sur le plan mathématique par le fait qu'il rendait à nouveau le modèle de Weibull applicable.

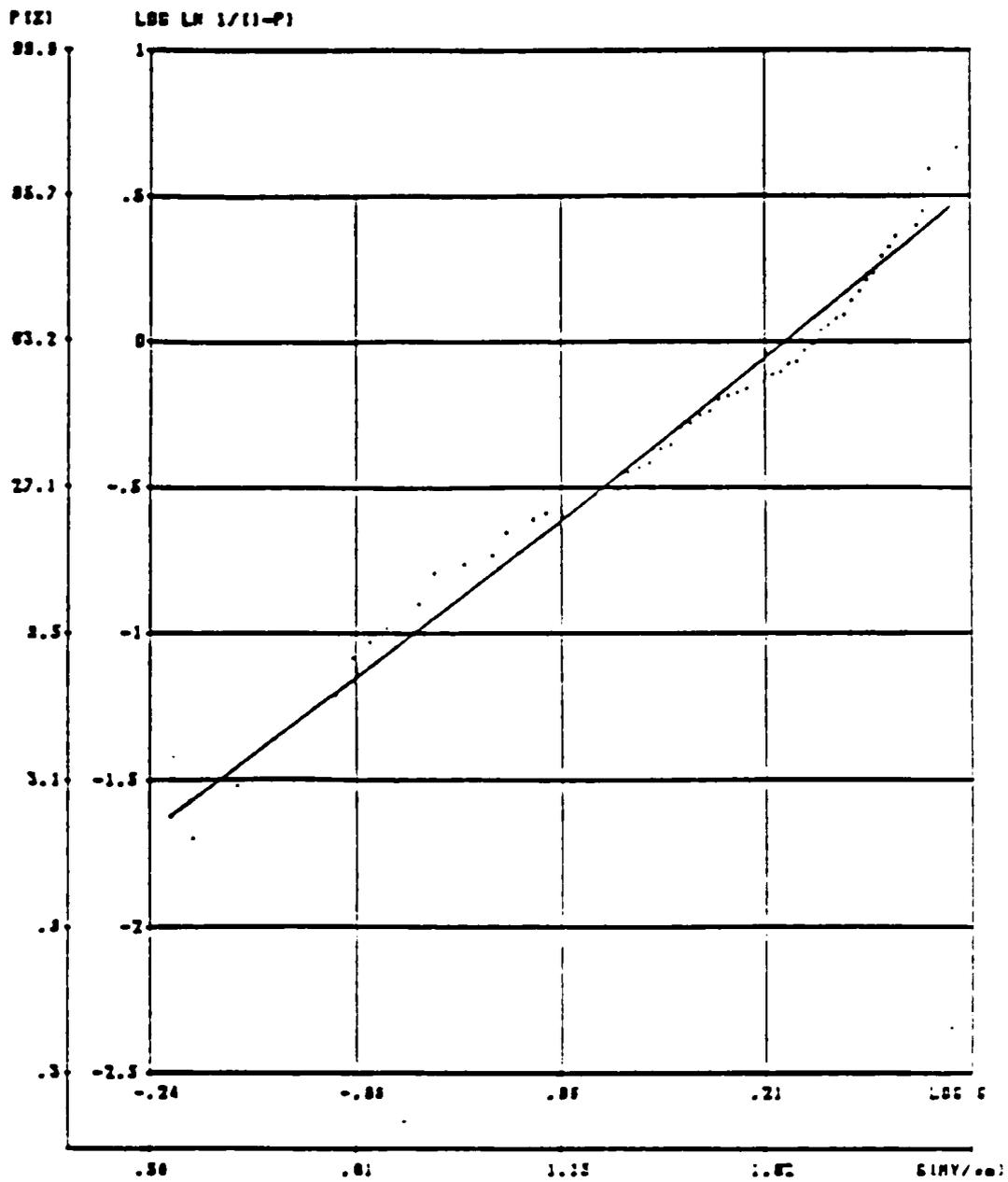


Figure I.5. Exemple de tracé d'un diagramme de Weibull.

I.3.3. Définition et recherche du gradient de seuil G_s

Une expression plus générale de la statistique de Weibull est basée sur le fait que la probabilité de rupture $P(X)$ d'un système soumis à une contrainte inférieure ou égale à X peut toujours s'écrire :

$$P(X) = 1 - \exp(-\phi(X))$$

$\phi(x)$ doit être positive, non décroissante et s'annuler pour une valeur $X = x_s$, non nécessairement nulle, qui constitue une valeur seuil.

L'expression la plus simple répondant à ces exigences est de la forme :

$$\phi(x) = \frac{(x - x_s)^\alpha}{x_0}$$

où α et x_0 sont des constantes

et x_s une valeur seuil.

ce qui nous conduit à la nouvelle formulation de la statistique de Weibull :

$$\log L_n \frac{1}{1 - P(G)} = \alpha \log(G - G_s) + K$$

avec $K = -\log x_0$

et G_s représente le gradient seuil

En posant $y = \log L_n \left(\frac{1}{1 - P} \right)$

et $X = \log(G - G_s)$

on arrive à la relation $Y = \alpha X + K$

Pour trouver les valeurs de α , K et G_s qui donnent la meilleure linéarisation de la courbe $\log(L_n \frac{1}{1-P(G)}) = f(\log(G - G_s))$

on utilise les principes de calcul développés au paragraphe III.2.

Pour tracer la courbe $Mc(G_s)$, il suffit de calculer à chaque fois le minimum Mc de la quantité

$$\Delta = \sum_N (y_i - \alpha \log(G_i - G_s) - K^2) \text{ pour différentes valeurs de } G_s \text{ avec } y_i = \log L_n \frac{1}{1 - P(G_i)}$$

et N le nombre total des points expérimentaux (Y_i, G_i) . Le minimum de la courbe $Mc(G_s)$, s'il existe, nous donne la valeur du champ de seuil G_s à retenir.

I.3.4. Procédure expérimentale

L'expérience consiste à appliquer des rampes de tension, de vitesse de montée constante, à des structures autocicatrisantes jusqu'au claquage.

Les tensions de rupture sont relevées puis traitées par le modèle statistique de Weibull afin d'en déduire les deux critères de la tenue aux temps courts, à savoir G_0 et G_s définis aux paragraphes III.2 et III.3.

L'existence d'un temps de conditionnement du matériau laisse supposer que les tensions de rupture dépendent de la vitesse de montée de la rampe. Plus la vitesse est élevée, plus le temps de conditionnement laissé au matériau est court et par conséquent plus la tension de rupture est élevée. Ce comportement a été observé expérimentalement sur des échantillons d'épaisseurs supérieures, à quelques centaines de microns (/13/).

Pour trouver les valeurs de α , K et G_s qui donnent la meilleure linéarisation de la courbe $\log(L_n \frac{1}{1-P(G)}) = f(\log(G - G_s))$,

on utilise les principes de calcul développés au paragraphe III.2.

Pour tracer la courbe $Mc(G_s)$, il suffit de calculer à chaque fois le minimum Mc de la quantité

$$\Delta = \sum_N (y_i - \alpha \log(G_i - G_s) - K^2) \text{ pour différentes valeurs de } G_s \text{ avec } y_i = \log L_n \frac{1}{1 - P(G_i)}$$

et N le nombre total des points expérimentaux (Y_i, G_i) . Le minimum de la courbe $Mc(G_s)$, s'il existe, nous donne la valeur du champ de seuil G_s à retenir.

I.3.4. Procédure expérimentale

L'expérience consiste à appliquer des rampes de tension, de vitesse de montée constante, à des structures autocalorisantes jusqu'au claquage.

Les tensions de rupture sont relevées puis traitées par le modèle statistique de Weibull afin d'en déduire les deux critères de la tenue aux temps courts, à savoir G_0 et G_s définis aux paragraphes III.2 et III.3.

L'existence d'un temps de conditionnement du matériau laisse supposer que les tensions de rupture dépendent de la vitesse de montée de la rampe. Plus la vitesse est élevée, plus le temps de conditionnement laissé au matériau est court et par conséquent plus la tension de rupture est élevée. Ce comportement a été observé expérimentalement sur des échantillons d'épaisseurs supérieures, à quelques centaines de microns (/13/).

Une étude en fonction de la vitesse de montée de la rampe semble alors particulièrement intéressante dans le cas des couches minces. Pour notre part, nous nous limiterons à une première étude à vitesse de montée constante.

A/ Dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental est décrit dans les détails dans la thèse de L. Uoumbo (/7/).

Il comprend pour l'essentiel : (Fig. I.6.)

- une alimentation programmable HP 6209B qui fournit des rampes de tension
- un voltmètre RACAL DANA 6000 possédant une programmation interne lui permettant de conserver en mémoire la tension de rupture de l'échantillon.
- un système "détection rupture", chargé de mettre en court-circuit l'échantillon et le voltmètre immédiatement après un claquage.

L'ensemble du dispositif de mesure est piloté par un micro-ordinateur HP 85 qui assure la gestion des opérations suivantes :

- obtenir des rampes de tension à vitesse de montée constante
- acquisition et stockage des tensions de rupture délivrées par le voltmètre.
- édition du tableau des tensions de rupture sur imprimante.

La commande du dispositif expérimental et la collecte des tensions de rupture se fait suivant l'organigramme représenté figure I.7.

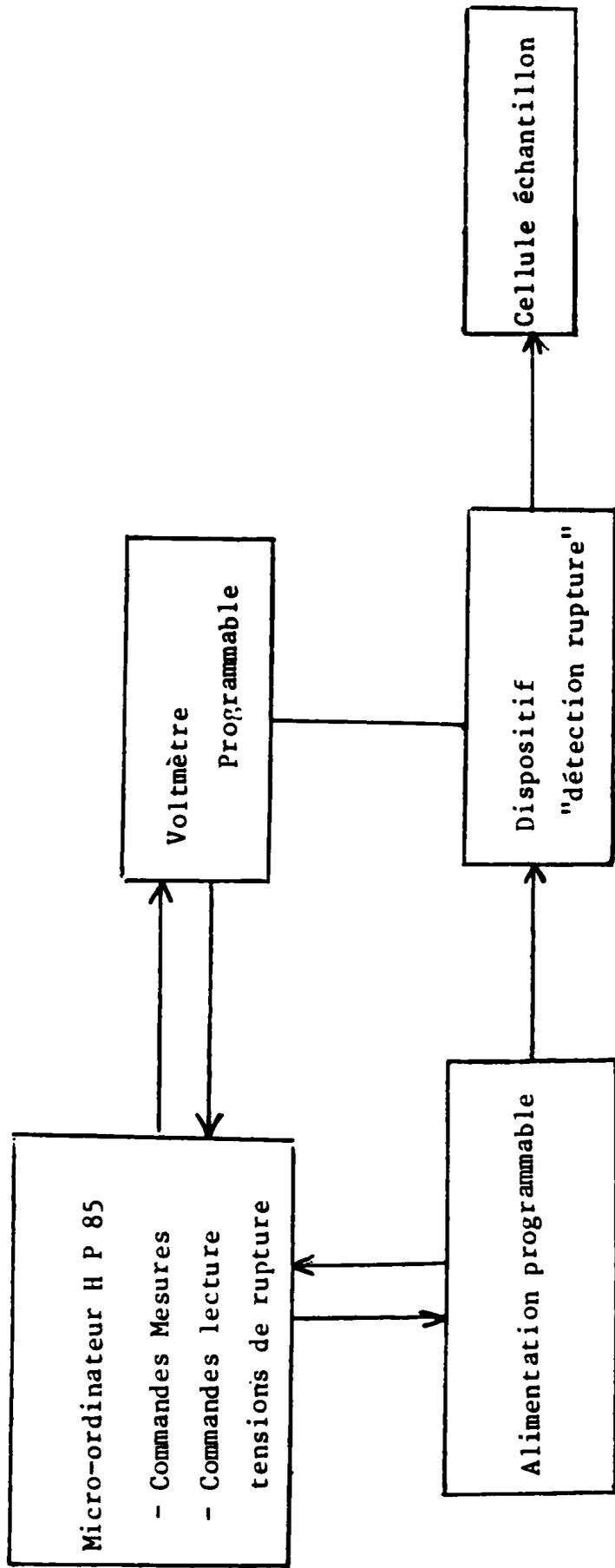


Fig. I.6. : Schéma du dispositif expérimental pour l'application des rampes

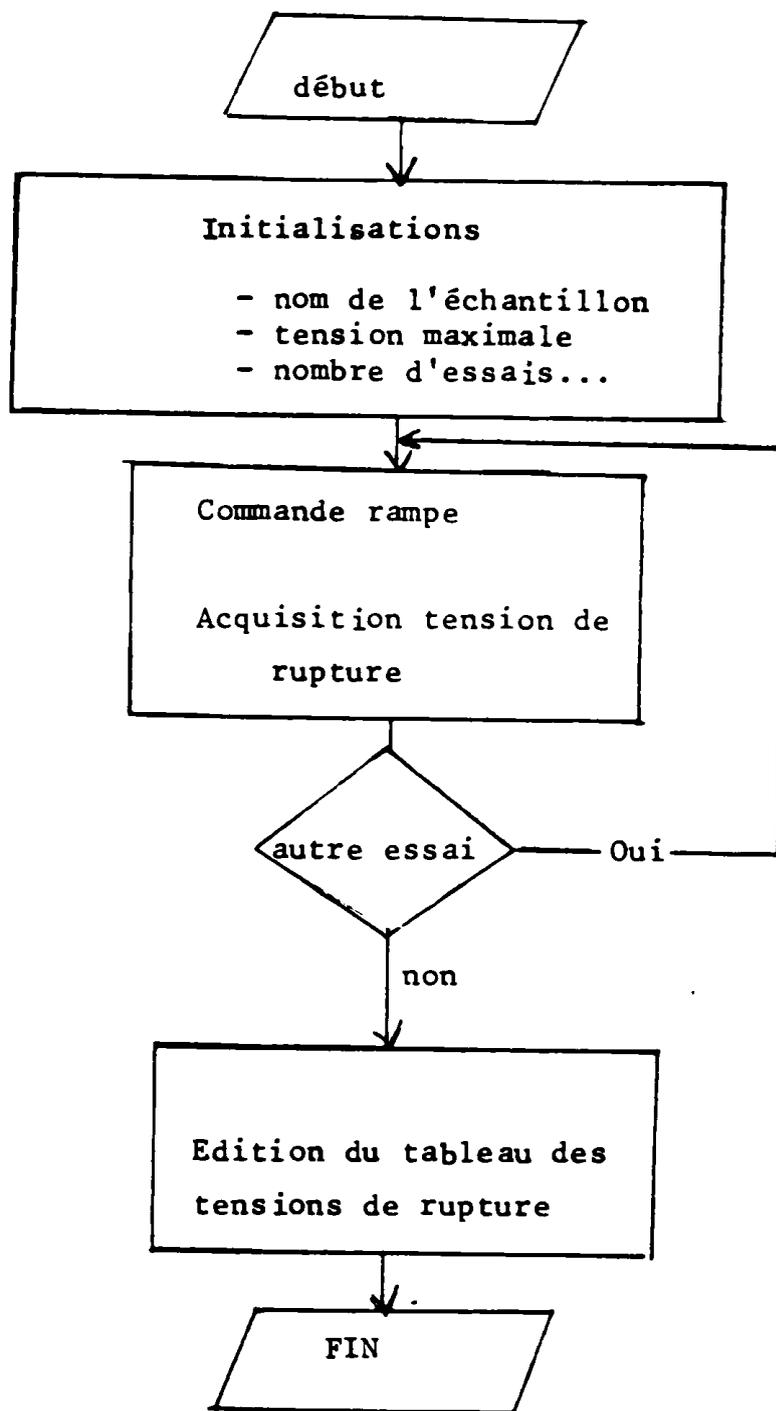


Fig. 7 : Organigramme relatif à l'application des rampes de tension

B/ Traitement des résultats expérimentaux

Les programmes qui assurent le traitement des tensions de rupture collectées par l'H.P.85, le calcul des champs nominal G_0 et de seuil G_s , ainsi que le tracé des diagrammes de Weibull sont écrits en langage Basic sur Apple II e (Annexe)

L'organigramme est donné Fig. I.8 .

I.4. ANALYSE DES DEGRADATIONS CAUSEES PAR LES CLAQUAGES AUTOCICATRISANTS

Nous avons soumis une structure Aluminium - Polysiloxane - Aluminium à un créneau de tension d'amplitude "suffisante", de façon à voir apparaître à ses bornes de brusques chutes de tensions qui sont associées à des claquages.

L'observation au microscope de cette structure fait apparaître plusieurs petits trous de 30 à 70 μm de diamètre qui se manifestent parfois sous forme groupée. Ce phénomène est d'autant plus important que le champ appliqué est élevé. L'apparition d'un premier claquage semble alors faciliter le conditionnement d'un second. Ces cratères sont plus ou moins uniformément distribués à la surface de l'échantillon.

Nous avons observé que chaque trou à la surface de l'échantillon correspond à une chute de tension observée aux bornes de l'échantillon.

En examinant une de ces dégradations au microscope (fig.I.9) on voit apparaître quatre zones distinctes. Une analyse à dispersion d'Energie (EDAX) permet de confirmer l'existence de ces quatre zones. Avant de présenter les résultats de cette analyse, nous allons brièvement en rappeler le principe. Cette analyse EDAX est basée sur le

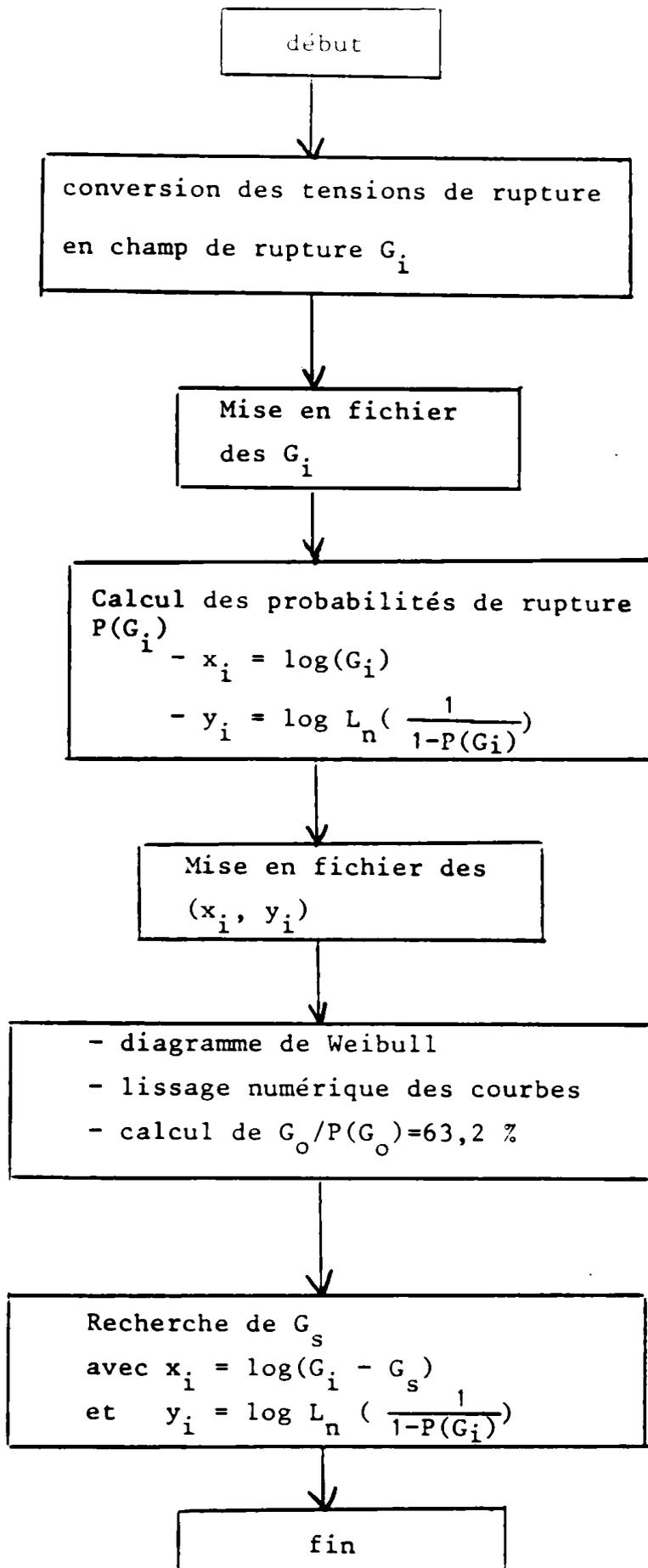


Figure 9 : Organigramme du traitement des données en utilisant le modèle statistique de Weibull

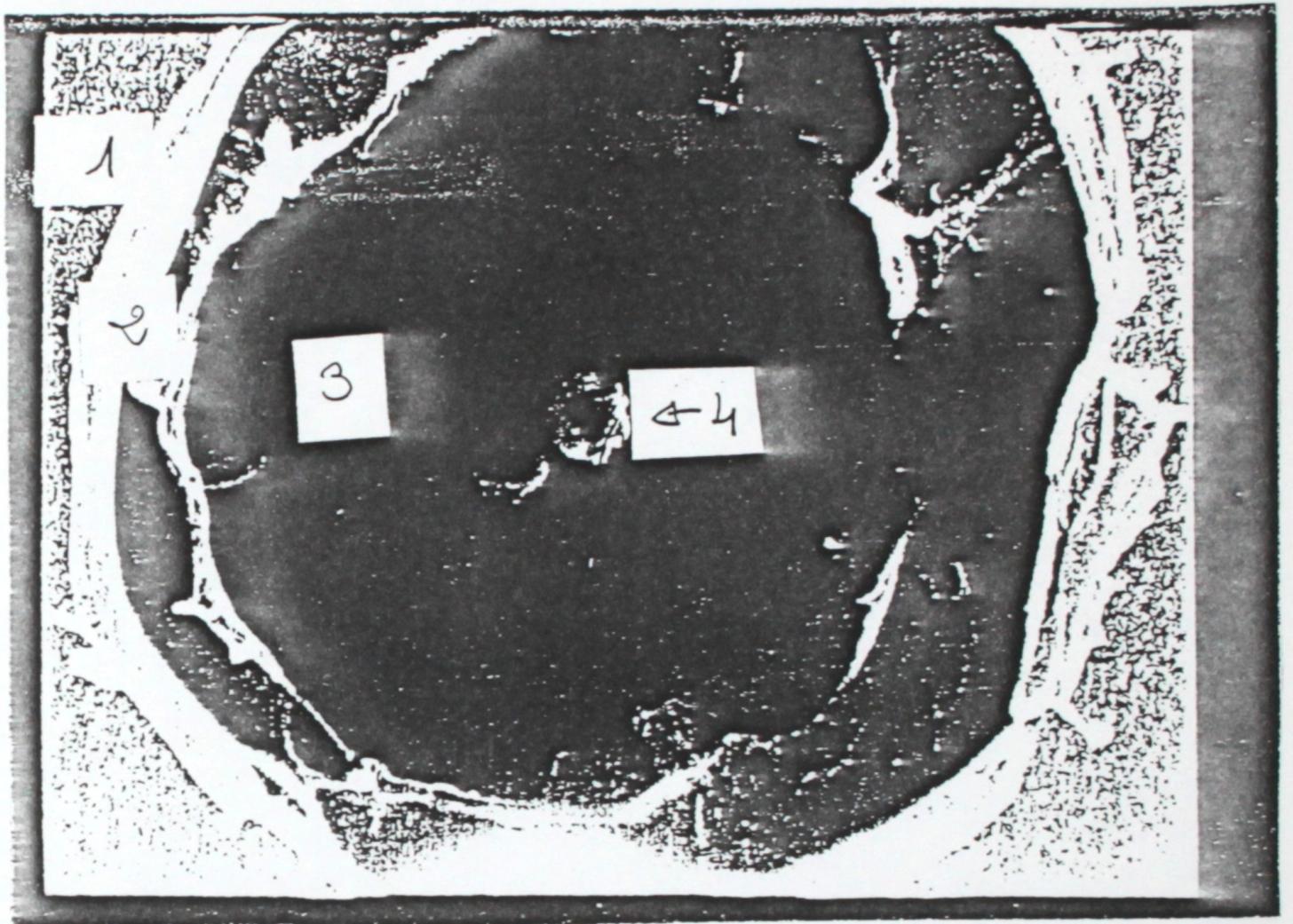


Figure I.9 : Vue en détail d'un cratère causé par le claquage autocicatrisant d'un film de polysiloxane.

fait qu'une surface bombardée par des électrons énergétiques émet des rayons X. Ces rayons sont analysés par un détecteur en énergie et permettent de définir les éléments rencontrés au point d'impact.

Dans notre cas où la structure est composée d'Aluminium et de Polysiloxane, les résultats de cette analyse se traduisent alors par deux pics relatifs à l'aluminium et au silicium. L'amplitude de chacun des pics est proportionnelle à la quantité de l'espèce présente au lieu de l'analyse.

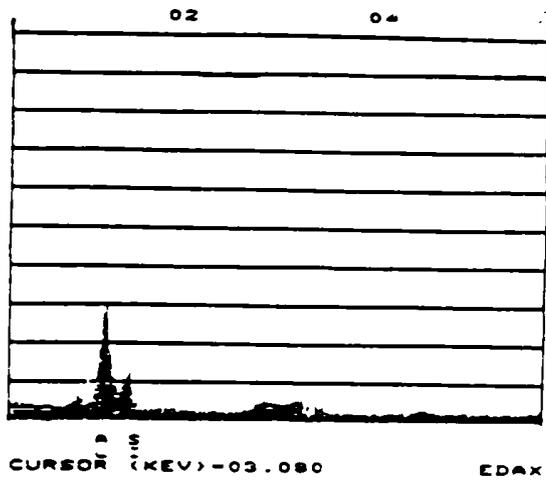
- la zone 1 (spectre 1) correspond à l'électrode supérieure qui n'a pas été affectée par le claquage. Elle constitue la partie saine de la structure. Des traces de silicium sont cependant détectées puisque l'analyse a été effectuée au voisinage de la perforation.

- la zone 2 (spectre 2) correspond à l'électrode supérieure qui s'est retournée. Le pic relatif au silicium est ici plus important puisque le métal s'est trouvé au contact direct du polymère.

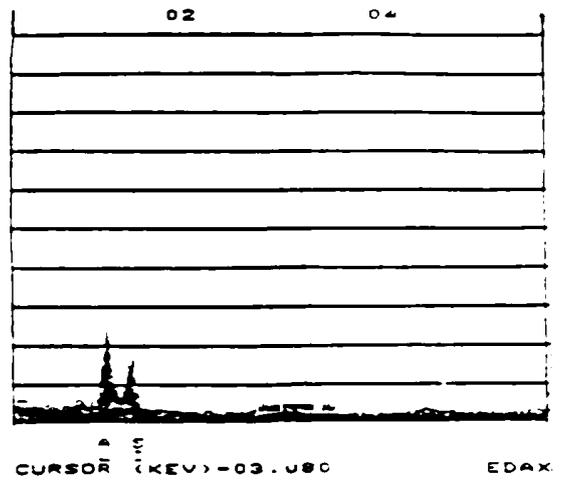
- la zone 3 (spectre 3) correspond à la partie du polymère laissée par le départ de l'électrode supérieure qui s'est retournée vers l'extérieur. On y trouve du silicium puisque la quantité de Polymère restant est faible.

- la zone 4 (spectre 4) correspond à la dégradation de l'électrode inférieure.

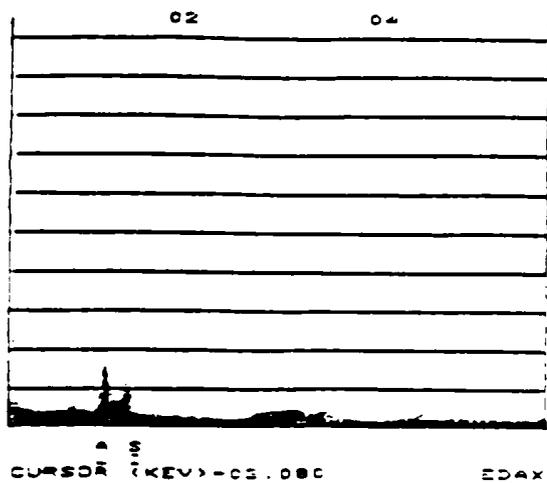
Les résultats de l'analyse EDAX et de l'observation au microscope laissent supposer l'existence de fortes pressions à l'intérieur du polymère lors du claquage ainsi qu'une élévation de la température qui fait que le polymère est décomposé thermiquement. Le processus de



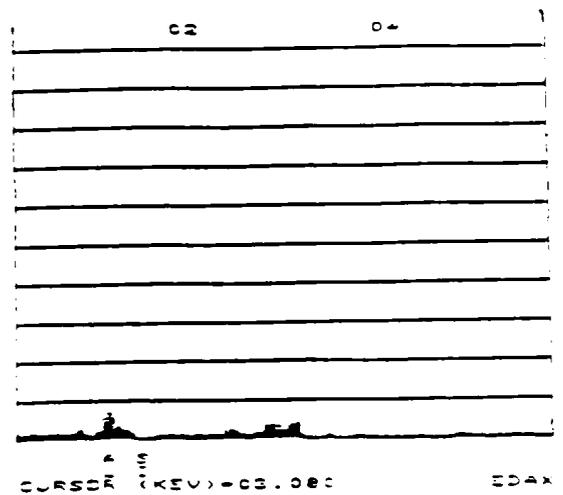
Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3



Spectre 4

Figure II.10 : Résultats de l'analyse EDAX

dégradation a été étudié par J. Kramurermaier (/6/) qui a montré que le mécanisme d'autocicatrisation d'une couche de polymère ne dure pas plus que quelques nanosecondes. Le diélectrique décomposé par le claquage est alors converti par des réactions très rapides en composés gazeux.

CHAPITRE II

INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT DES COUCHES
MINCES DE POLYSILOXANE SUR LEUR TENUE DIELECTRIQUE

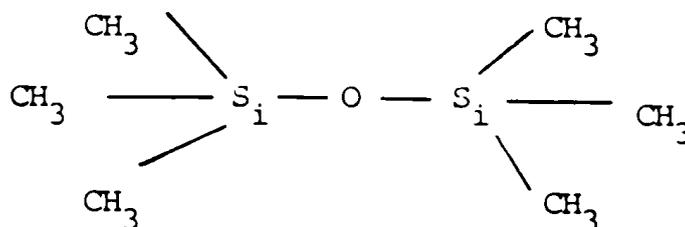
Influence des paramètres de dépôt des couches minces de Polysiloxane sur leur tenue diélectrique

L'étude développée dans ce chapitre a pour but de corréler les divers facteurs intervenant dans la synthèse d'une couche mince par polymérisation plasma et le processus de rupture.

Le critère retenu pour caractériser la tenue diélectrique des couches aux "temps courts" est le champ de rupture spécifique désigné par G_c .

Les couches minces de Polysiloxane sur lesquelles ont porté nos expériences sont obtenues par décharge électroluminescente basse fréquence dans des vapeurs d'hexaméthylsiloxane (H.M.D.S.)

L'hexaméthylsiloxane se présente sous la forme développée suivante :



Les films sont élaborés à température ambiante et à des pressions de quelques dixièmes de millibars. Leur épaisseur est comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'Angstroms.

Un dépôt d'aluminium de l'ordre du millier d'Angstrom est réalisé sur leurs deux faces afin d'obtenir une structure métal - isolant - métal (M.I.M.), L'aluminium a été retenu en raison de ses qualités d'adhérence.

Deux paramètres principaux caractérisent nos dépôts :

- la puissance de la décharge
- les conditions d'atmosphère dans le réacteur après extinction de la décharge.

Nous allons dans la suite nous intéresser à l'incidence de ces deux paramètres sur le champ de rupture spécifique des couches obtenues.

Les résultats expérimentaux concernent l'évolution du champ de rupture spécifique (G_c) en fonction de l'épaisseur (t) du film obtenu dans diverses conditions expérimentales.

Nous tenterons par la suite de corréler l'évolution du champ de rupture spécifique à celle des pertes diélectriques.

Cette étude nous conduira à l'optimisation des paramètres d'élaboration, c'est-à-dire à rechercher une amélioration des qualités diélectriques du Polysiloxane synthétisé par polymérisation.

II.1. FABRICATION DES COUCHES MINCES DE POLYSILOXANE

Le bâti dans lequel les dépôts de polysiloxane sont réalisés est représenté figure II.1. Il est décrit en détail dans la thèse de D. Montalan (/15/)

Le dispositif expérimental de dépôt permet de suivre l'évolution in situ de la capacité des films déposés et de leurs pertes diélectriques.

La procédure expérimentale de dépôt se déroule suivant l'organigramme représenté figure II.2. Une plaquette de verre préalablement nettoyée et métallisée est placée sur

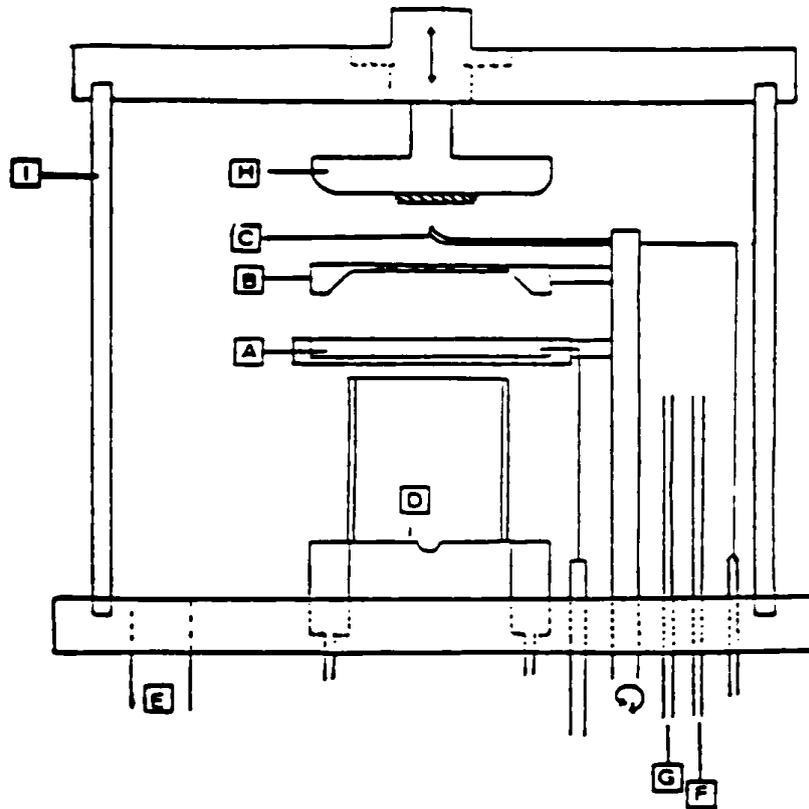


Figure II.1. : Schéma du réacteur

- A : Electrode inférieure
- B : Masque de métallisation
- C : Pointe de touche
- D : Creuset de métallisation
- E : Orifice de pompage primaire et secondaire
- F : Entrée de HMDS
- G : Entrée de gaz
- H : Electrode supérieure porte substrat
- I : Enceinte extérieure Verre.

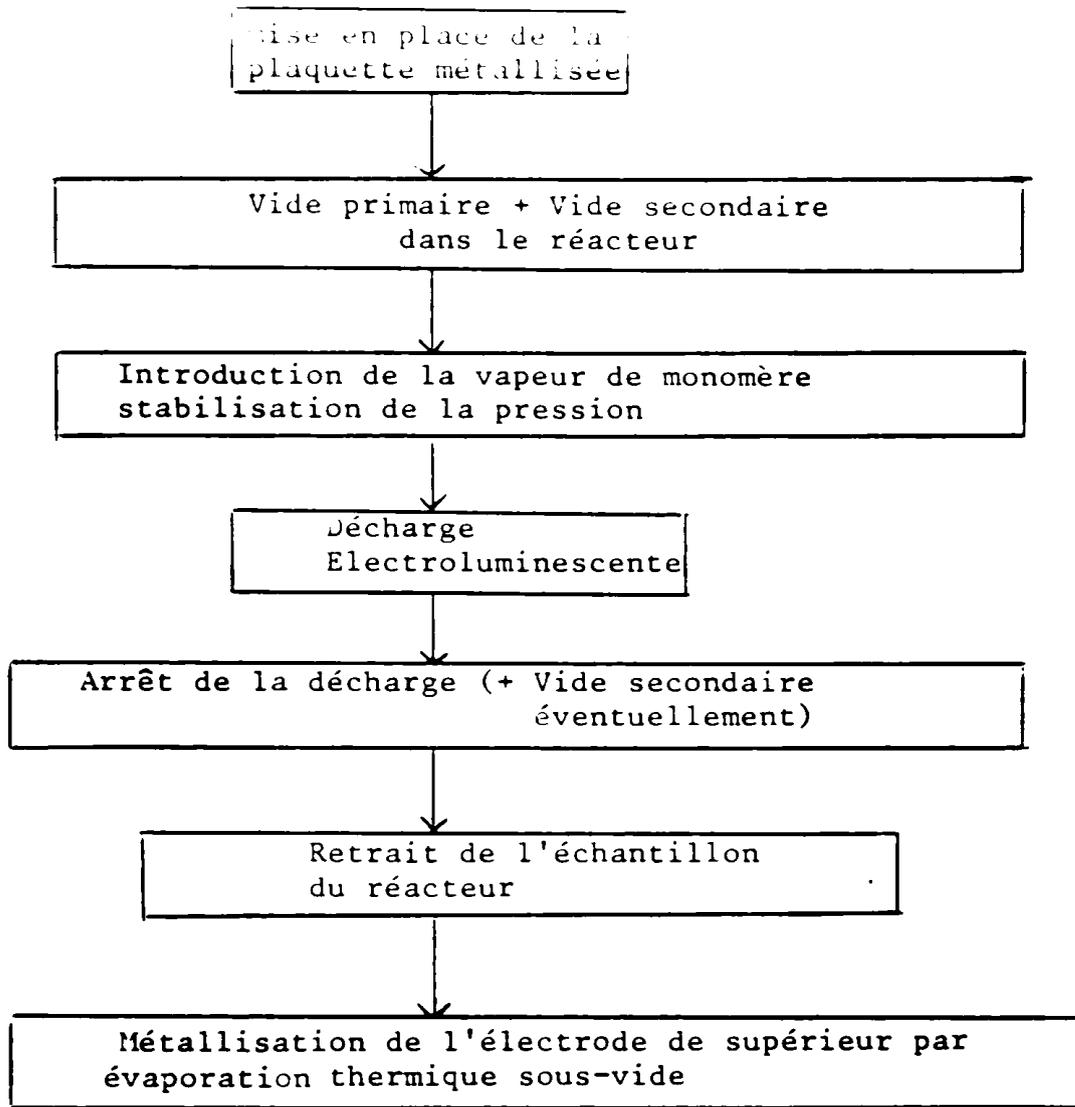


Figure II.2 : Organigramme relatif à la procédure expérimentale pour la fabrication des échantillons Métal-Polysiloxane-Métal

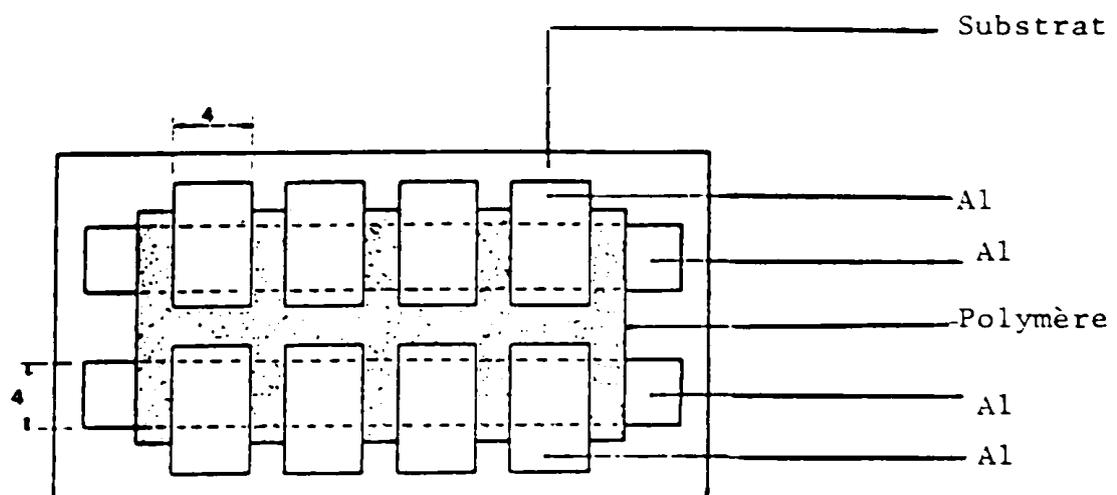


Figure II.3 : Structure Métal-Isolant-Métal

l'électrode supérieure. Un contact électrique est établi entre la partie conductrice du substrat de verre et l'électrode supérieure. Un vide de 10^{-6} mbar est établi dans le réacteur avant d'y introduire le monomère afin d'éliminer toute trace d'oxygène.

En effet l'oxygène peut se combiner aux espèces radicalaires générées par le processus de polymérisation par plasma et provoquer des modifications de structures. Le monomère est introduit sous forme vapeur dans le réacteur et la pression est stabilisée à quelques dixièmes de millibars.

Le générateur basse fréquence déclenche et entretient la décharge entre l'électrode supérieure qui est portée à la masse et l'électrode inférieure qui est portée à une haute tension sinusoïdale.

La valeur de la tension d'amorçage du plasma est donnée par la loi de Paschen. Elle dépend du produit pression dans le réacteur distance interélectrode qui reste fixée à 3 cm durant toute notre étude. Après polymérisation, on procède au dépôt des électrodes par évaporation thermique de l'Aluminium à travers un masque métallique.

Nous obtenons ainsi, sur une plaquette de verre de dimension 24 x 36 mm, 8 structures métal - isolant - métal de 20 mm^2 de surface chacune (figure II.3.). Des mesures d'homogénéité ont été effectuées sur ces films par ellipsométrie. La variation relative d'épaisseur du film n'excède pas 2 % sur des tranches de silicium de 4 pouces de diamètre (/15/).

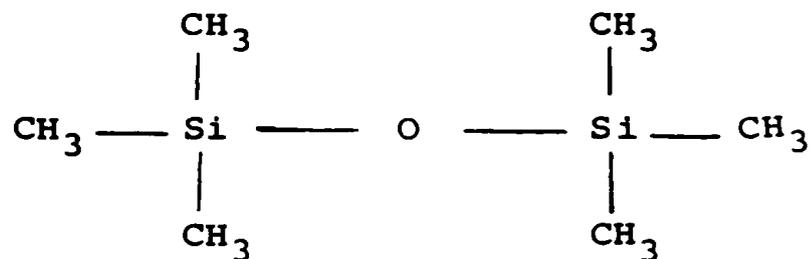
La permittivité relative a été trouvée égale à 2,5. Afin de vérifier l'homogénéité des films déposés sur substrat de verre métallisé, nous avons procédé au calcul

de l'épaisseur de chaque plot, par la mesure de sa capacité et en utilisant la formule classique $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$

Les résultats ont montré que la variation relative de l'épaisseur du films n'excède pas 5%.

II.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Rappelons que le polysiloxane est obtenu par polymérisation à partir du monomère suivant :



La croissance du polymère se fait à partir de l'ossature - Si - O - Si - et dans toutes les directions, ce qui confère au polymère un caractère très réticulé et une haute tenue en température.

L'analyse physico-chimique du polysiloxane ainsi obtenu a été effectué par spectroscopie infra-rouge. Cette analyse ayant déjà été décrite, nous ne donnerons ici qu'un aperçu sur les différents types de liaisons (/15/). Sur le spectre infra-rouge nous notons la présence des groupements suivants:

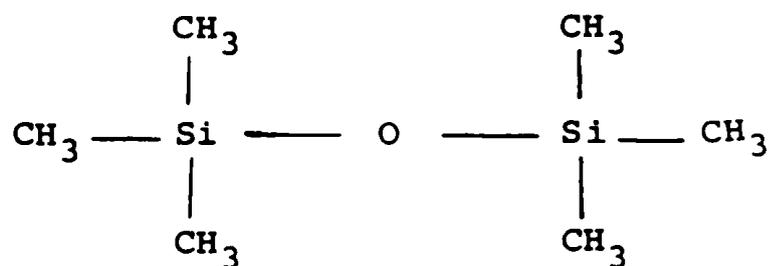
- des groupements C - H présents respectivement dans CH₃ et CH₂.

de l'épaisseur de chaque plot, par la mesure de sa capacité et en utilisant la formule classique $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$

Les résultats ont montré que la variation relative de l'épaisseur du films n'excède pas 5%.

II.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Rappelons que le polysiloxane est obtenu par polymérisation à partir du monomère suivant :



La croissance du polymère se fait à partir de l'ossature - Si - O - Si - et dans toutes les directions, ce qui confère au polymère un caractère très réticulé et une haute tenue en température.

L'analyse physico-chimique du polysiloxane ainsi obtenu a été effectué par spectroscopie infra-rouge. Cette analyse ayant déjà été décrite, nous ne donnerons ici qu'un aperçu sur les différents types de liaisons (/15/). Sur le spectre infra-rouge nous notons la présence des groupements suivants:

- des groupements C - H présents respectivement dans CH₃ et CH₂.

- des groupements Si - H. Nous noterons que cette liaison n'existe pas dans le monomère. Elle résulte de la rupture des liaisons C - H et Si - O ou Si - C
- des groupements Si - C - H
- des groupements organo-métalliques Si-(CH₃)₃ et Si - CH₃
- des liaisons Si - O - Si constituant l'ossature du polymère.
- des groupements epoxy
- de liaisons Si - C présentes dans les groupements Si - (CH₃)₃ et Si - CH₃

II.3. - VARIATIONS DU CHAMP DE RUPTURE SPECIFIQUE EN FONCTION DES PARAMETRES DE DEPOT :

Nous rappellerons que les paramètres d'élaboration des films de polysiloxane dont il est question dans cette étude sont au nombre de deux. Il s'agit de la puissance de la décharge et des conditions d'atmosphère dans le réacteur après dépôt.

Pour étudier l'influence de la puissance de décharge sur le champ de rupture spécifique, nous utiliserons des dépôts synthétisés au moyen d'une faible puissance de décharge (56 mw/cm²) et des dépôts synthétisés au moyen d'une forte puissance de décharge (600 mw/cm²).

De même, l'influence des conditions d'atmosphère dans le réacteur sur le champ de rupture spécifique sera mise en évidence en utilisant des dépôts remis à l'air immédiatement après extinction de la décharge et des dépôts ayant séjourné sous un vide de 10⁻⁶ mbar avant de les remettre à la pression atmosphérique.

Pour ce qui est du choix de la durée de séjour de dépôts sous vide secondaire, nous nous reporterons aux travaux de D. Montalan sur l'évolution in situ des pertes diélectriques en fonction du temps.

Les paramètres étudiés in situ (la capacité et les pertes diélectriques) atteignent une valeur quasi-stationnaire au bout de 90 mn pour les dépôts élaborés à faible puissance et au bout de 30 mn pour les dépôts élaborés à forte puissance.

Les figures II.4 et II.5. nous montrent l'évolution in situ en fonction du temps des pertes diélectriques pour les deux puissances de décharge.

Pour mettre en évidence l'influence des conditions d'atmosphère dans le réacteur sur le champ de rupture spécifique, nous utiliserons donc des dépôts ayant séjourné 120 mn sous vide secondaire. Les mesures de détermination de champ de rupture spécifique sont effectuées à température ambiante.

II.3.1. Films élaborés à faible puissance de décharge

Dans cette partie, nous présenterons les résultats expérimentaux de champ de rupture spécifique obtenus sur des films de Polysiloxane synthétisés au moyen d'une faible puissance de décharge (56 mw/cm^2). Les paramètres de dépôt sont résumés dans le tableau II.6.

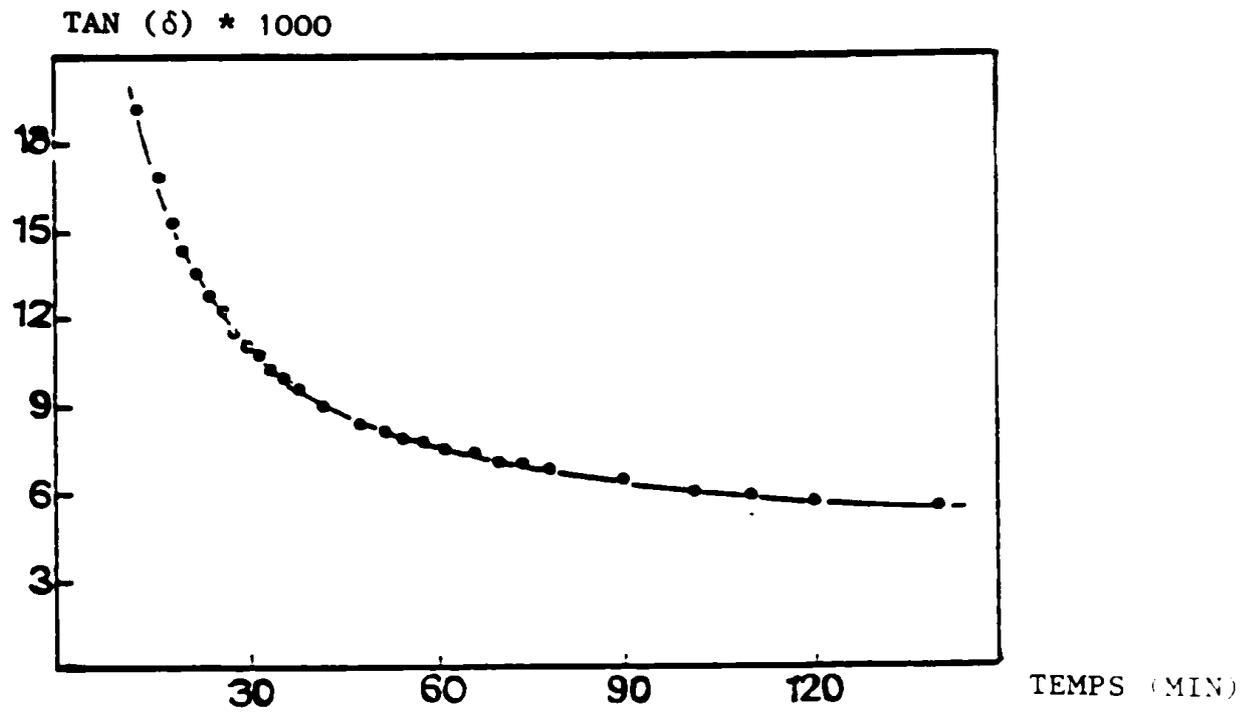


Figure II.4 : Evolution de tgs en fonction du temps de résidence sous vide secondaire pour un dépôt réalisé à faible puissance de décharge

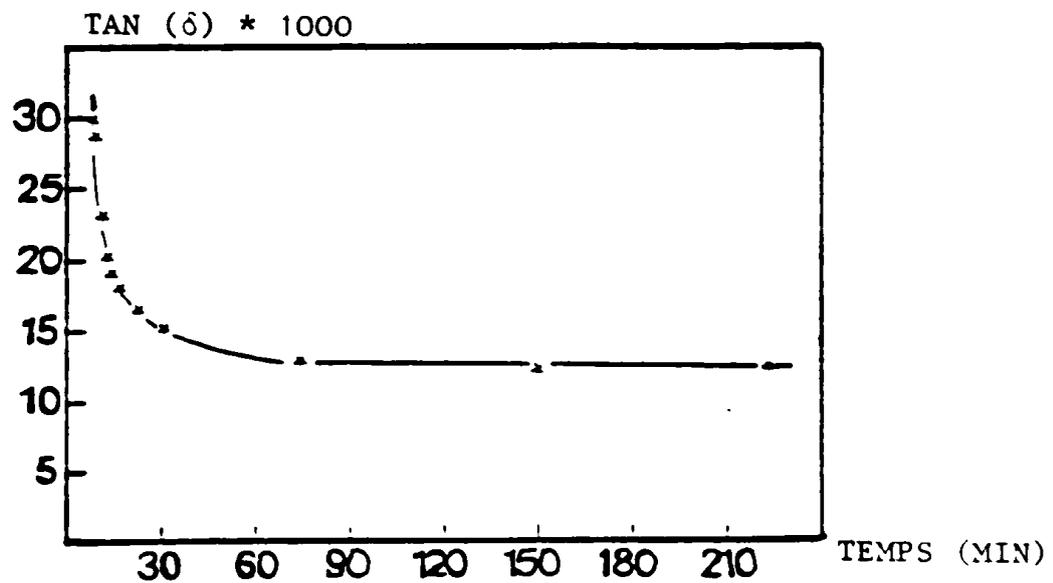


Figure II.5. : Evolution de tgs en fonction du temps de résidence sous vide, secondaire pour un dépôt réalisé à forte puissance de décharge.

Puissance	Faible puissance (56 mW/cm ²)	Forte puissance (600 mW/cm ²)
Pression dans le réacteur	0,25 mbar	0,25 mbar
Courant de décharge	0,15 mA/cm ²	1,8 mA/cm ²
Tension de décharge	330 V _{eff}	330 V _{eff}
Distance interélectrode	3 cm	3 cm
Température	18°C	18°C
Fréquence	2,5 KHZ	2,5 KHZ

Figure II.6. : Paramètres de dépôt

A/ Dépôts remis à l'air immédiatement après extinction de la décharge

Immédiatement après extinction de la décharge, le dépôt est remis à l'air, puis métallisé à l'aluminium de façon à obtenir des structures métal- isolant - métal. Pour chaque échantillon d'épaisseur donnée t , on détermine le champ de rupture spécifique G_c suivant la procédure expérimentale décrite au Chapitre I paragraphe I. Les figures II.7., II.8 et II.9 nous donnent trois exemples de tracés de τ_m en fonction du champ appliqué G . Sur la courbe (B) de la figure II.10 nous avons reporté les valeurs du champ de rupture spécifique obtenues pour différentes épaisseurs du dépôt.

Le tracé de la courbe $G_c = f(t)$ en utilisant la méthode de moindres carrés montre que G_c suit une loi de puissance :

$$G_c = Kt^{-\alpha} \quad \text{avec } K = 36,35 \text{ et } \alpha = 0,37$$

Nous noterons que l'allure de la courbe $G_c=f(t)$ est tout à fait comparable à l'évolution décrite dans la littérature et relative à d'autres matériaux (/1/, /16/, /17/)

B/ Echantillons ayant séjourné sous-vide secondaire après extinction de la décharge

Dans cette partie nous exposerons les résultats de champ de rupture spécifique en fonction de l'épaisseur obtenus sur des échantillons élaborés à faible puissance et ayant séjourné 120 mn sous un vide de 10^{-6} mbar environ.

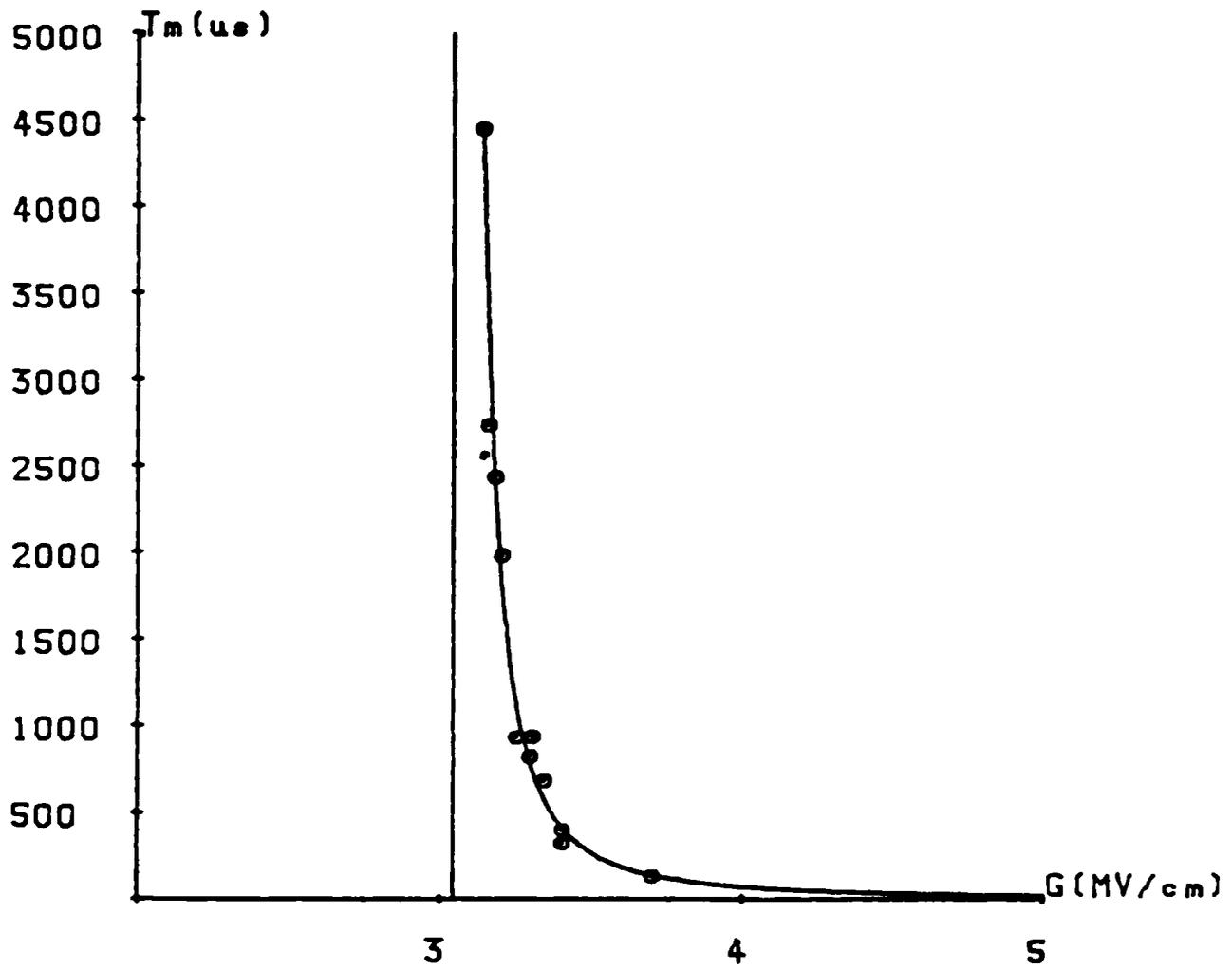


Figure II.7 : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

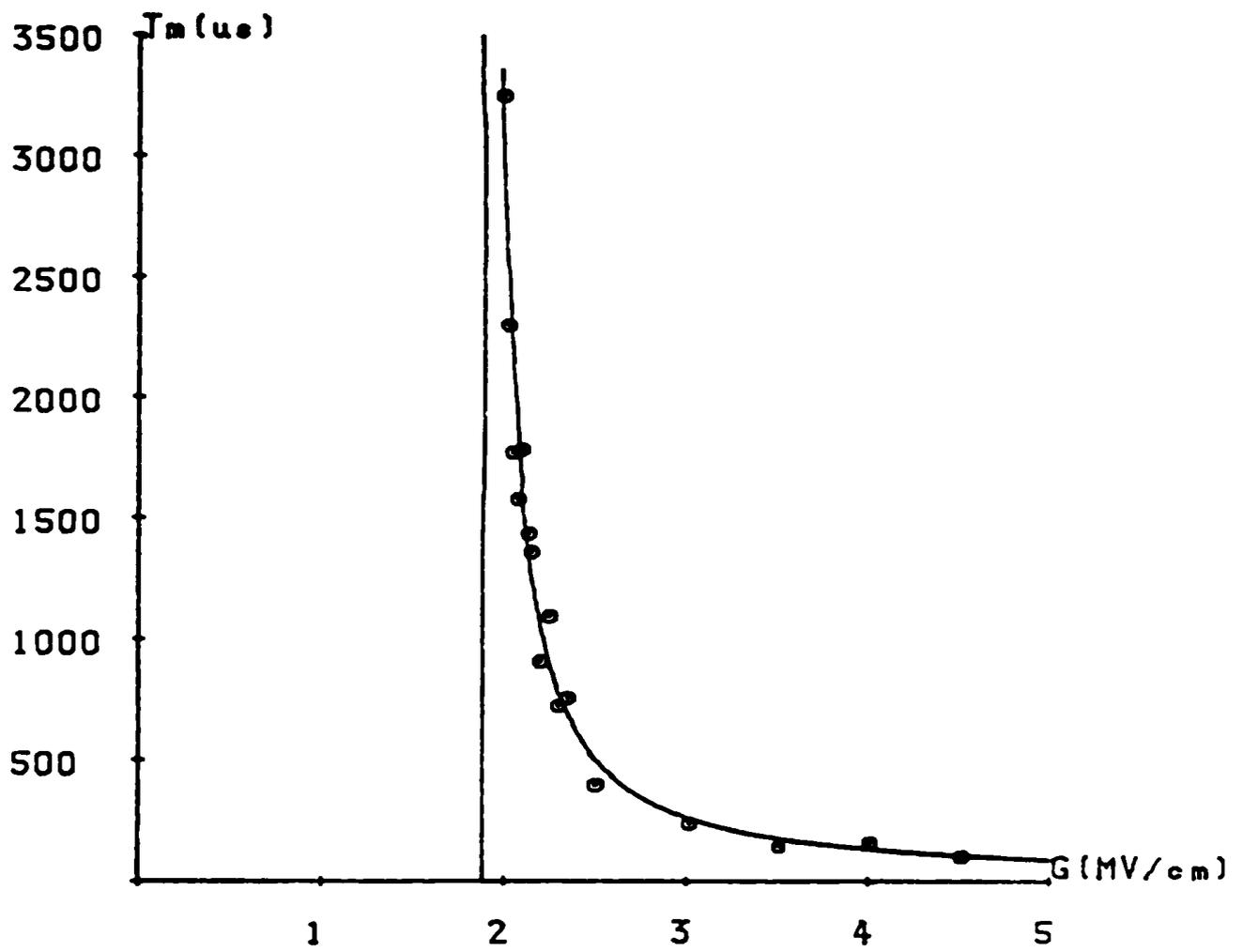


Figure II.8 : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

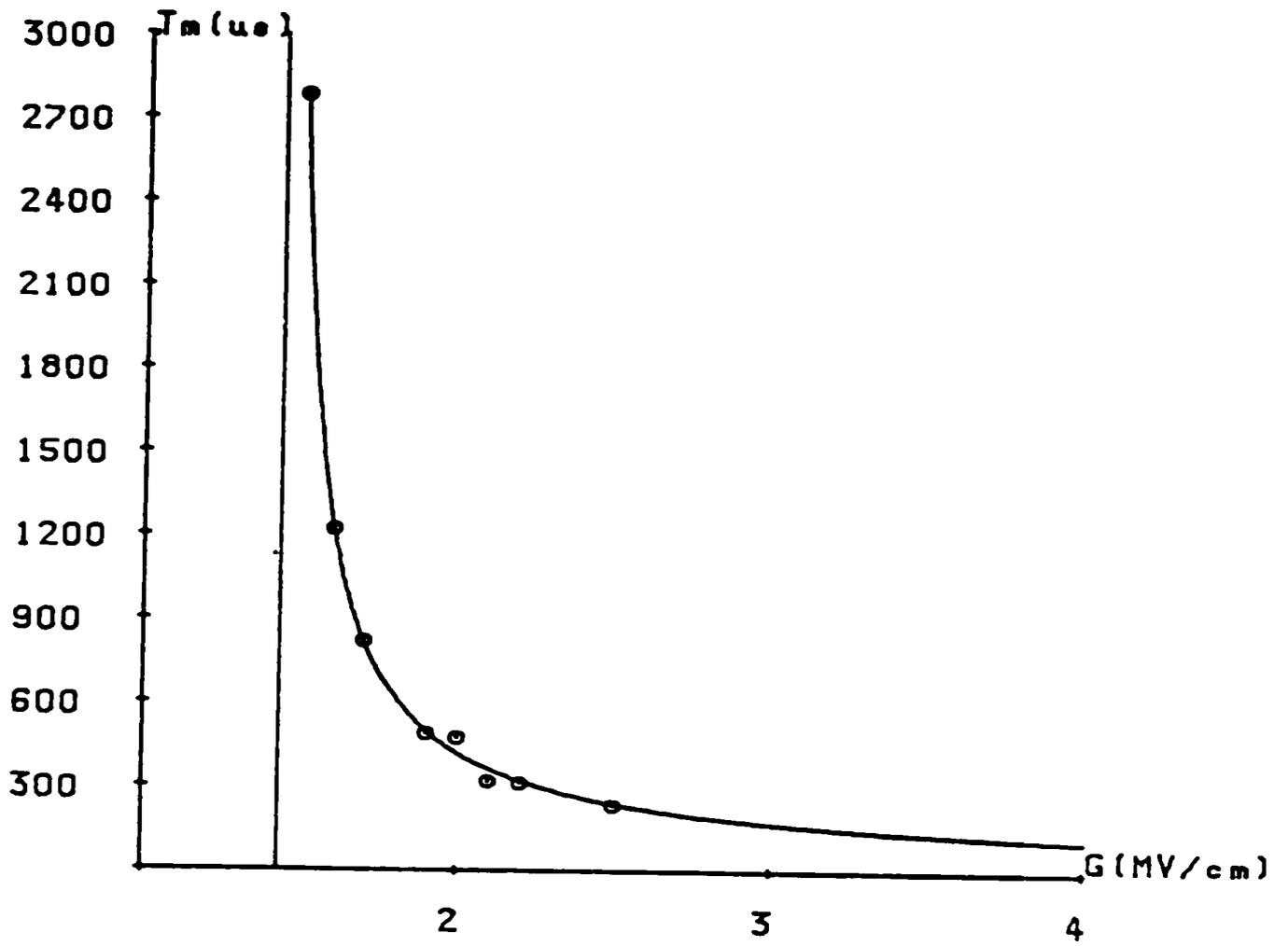


Figure II.9 : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

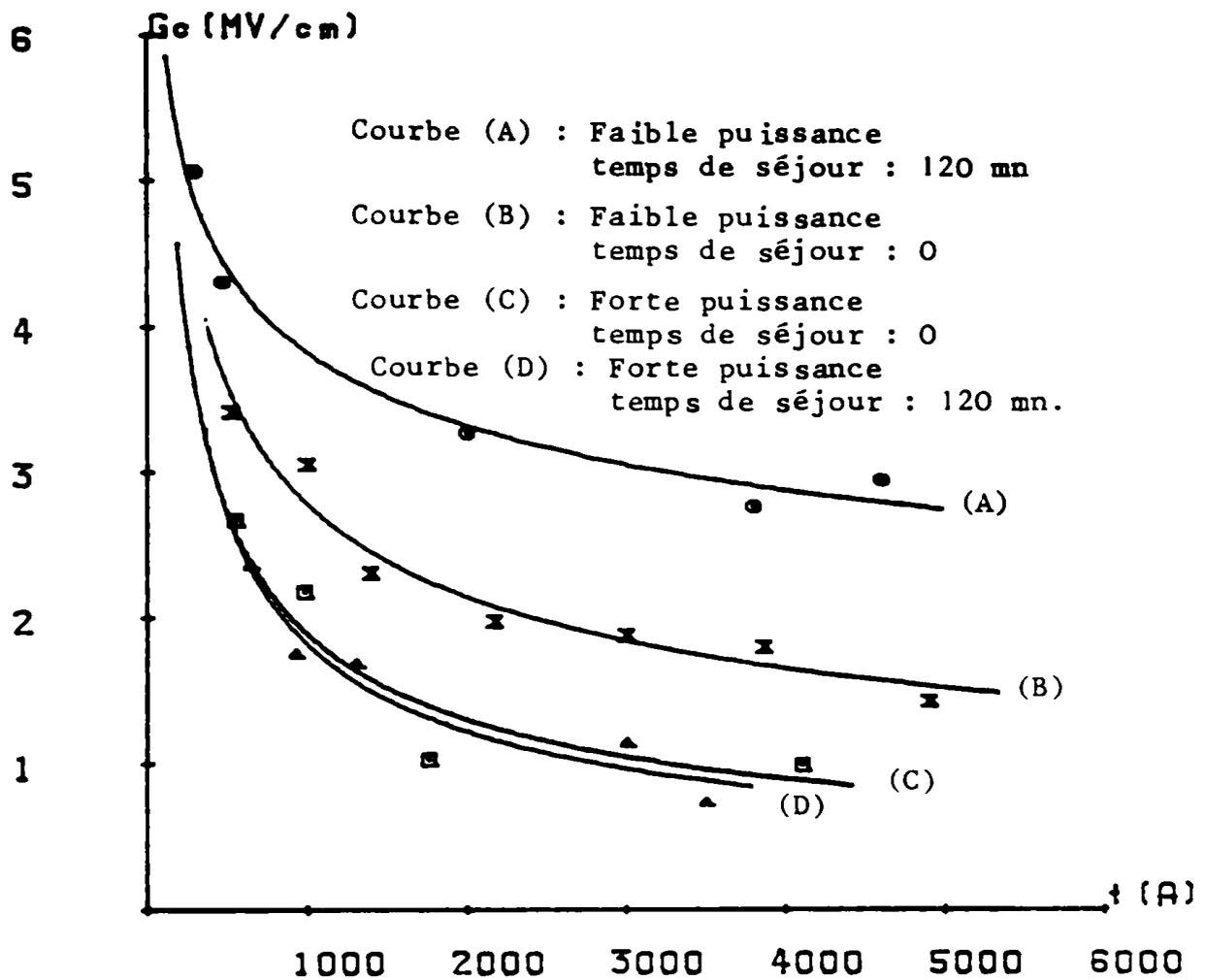


Figure II.10. : Variation du champ de rupture spécifique en fonction de l'épaisseur pour différentes conditions d'élaboration.

Les figures II.11., II.12 et II.13 nous donnent trois exemples de tracés $\tau_m = f(G)$, pour trois épaisseurs différents. Sur la courbe (A) de la figure II.10, nous avons reporté les champs de rupture spécifique obtenus pour différentes épaisseurs du dépôt.

Nous noterons aussi que G_c suit une loi de puissance en fonction de l'épaisseur : $G_c = Kt^{-\alpha}$ avec $K = 15,60$ et $\alpha = 0,20$.

La comparaison des deux courbes (A) et (B) sur la figure II.11 montre une nette amélioration du champ de rupture spécifique lorsque les dépôts ont séjourné sous vide après extinction de la décharge, ce qui laisse supposer un effet marqué de l'air sur les couches de Polysiloxane élaborées à faible puissance. Par la suite, nous ferons un essai d'interprétation de ces résultats par corrélation des valeurs de G_c aux valeurs de l'angle des pertes diélectriques.

II.3.2. Films élaborés à forte puissance de décharge

Dans cette partie, il sera question de la tenue diélectrique des films de Polysiloxane synthétisés au moyen d'une forte puissance de décharge dont la valeur est de 600 mw/cm^2 environ. Les paramètres de dépôt sont résumés dans le tableau représenté sur la figure II.6.

Comme dans le cas des dépôts élaborés à faible puissance de décharge, nous présenterons les résultats expérimentaux concernant l'évolution des champs de rupture spécifique en fonction de l'épaisseur pour des échantillons remis à l'air immédiatement après extinction de la décharge et des échantillons ayant séjourné 120 mn sous vide secondaire avant la remise à la pression atmosphérique.

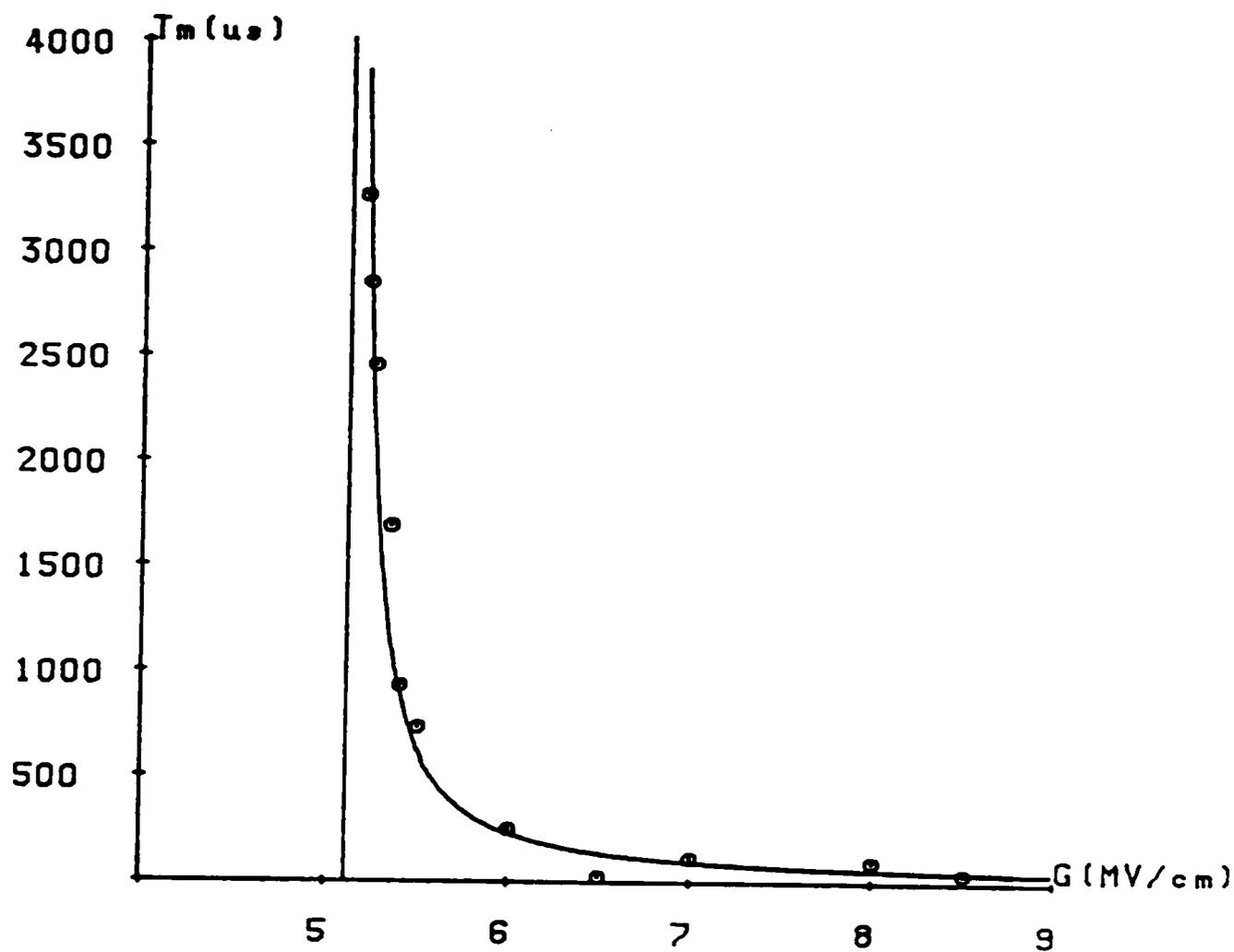


Figure II.11 - Polysiloxane - $T_m = f(G)$

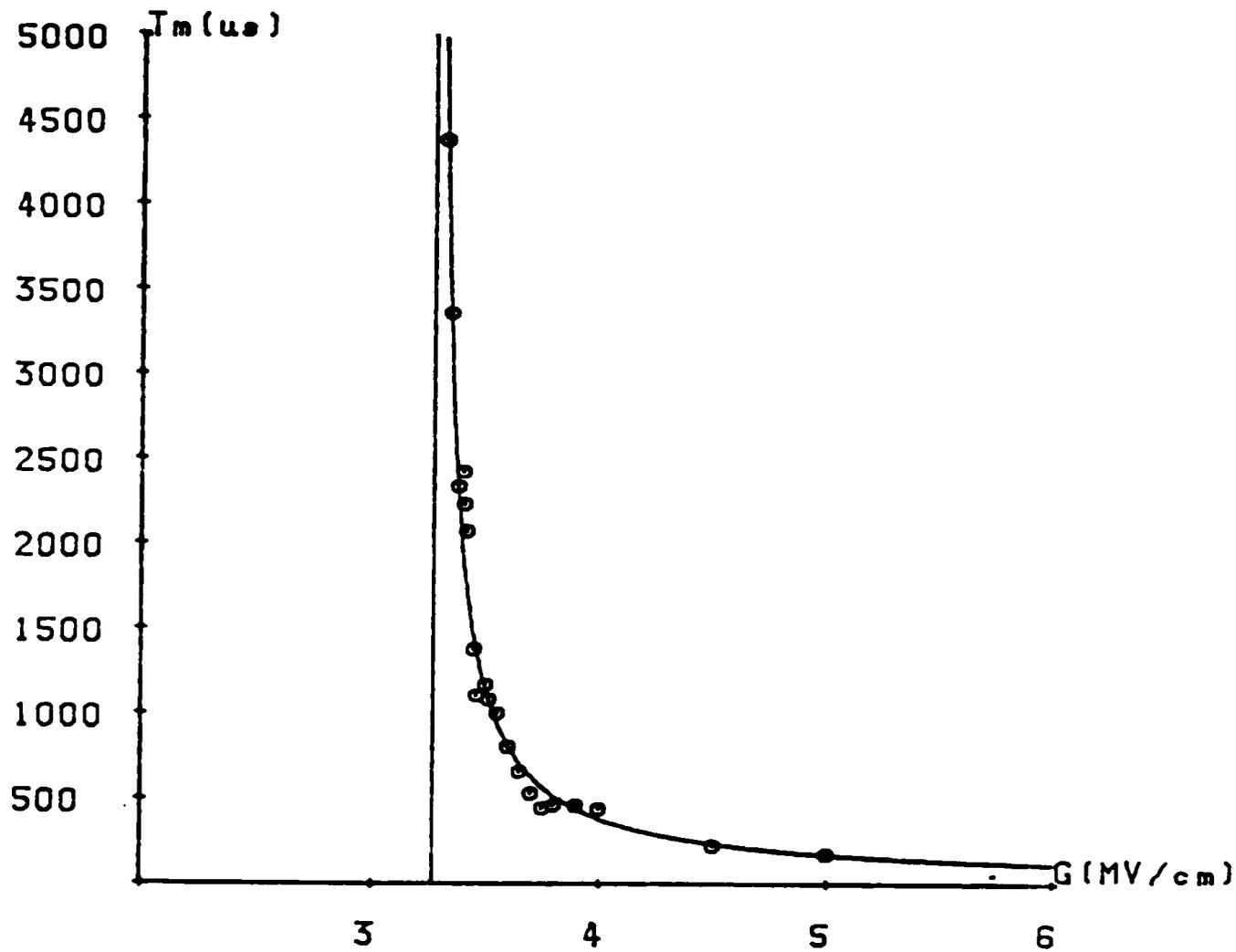


Figure II.12 - Polysiloxane - $T_m = f(G)$

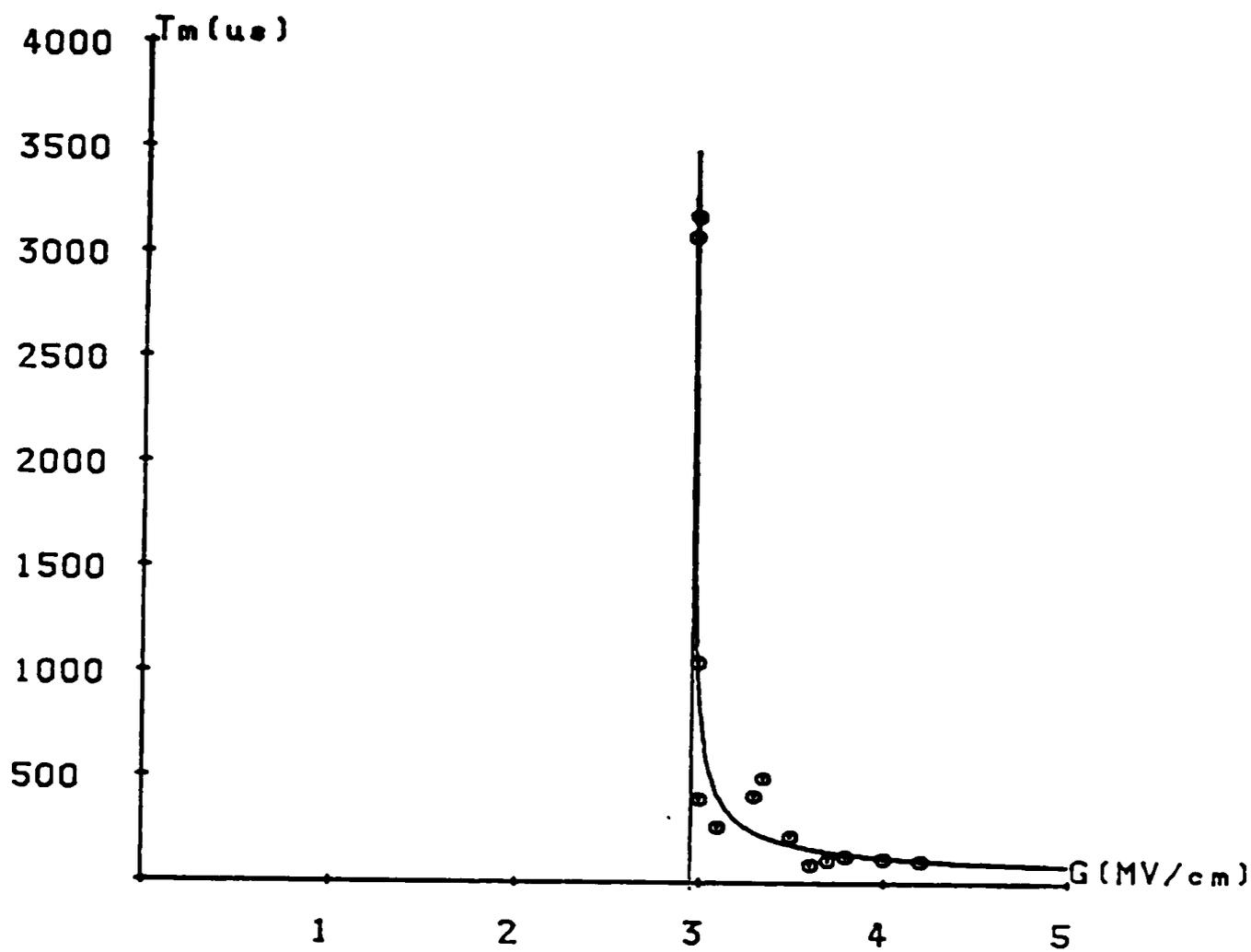


Figure II.13. : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

A/ Dépôts remis à l'air immédiatement après extinction de la décharge

Après extinction de la décharge les dépôts sont remis à la pression atmosphérique puis métallisés à l'aluminium.

Comme précédemment pour chaque échantillon d'épaisseur donnée t , nous procédons à la détermination du champ de rupture spécifique G_c .

Les figures II.14, II.15 et II.16 montrent trois exemples de tracés $\tau_m = f(G)$ pour trois épaisseurs de dépôt différentes.

La courbe (D) sur la figure II.10 traduit l'évolution du champ de rupture spécifique de ces films en fonction de l'épaisseur.

On trouve encore une fois que G_c suit une loi de puissance en fonction de t : $G_c = Kt^{-\alpha}$ avec $K = 99,39$ et $\alpha = 0,58$.

Les courbes de la figure II.10 montrent nettement que les films élaborés à faible puissance possèdent le champ de rupture spécifique le plus élevé.

Nous pouvons donc dire que le champ de rupture spécifique est fonction des paramètres d'élaboration et qu'on peut l'utiliser comme critère d'optimisation.

Nous savons que les tensions de rupture dépendent fortement de la nature et composition du matériau. Cette différence de comportement suivant la puissance de la décharge laisse donc supposer une différence de structure.

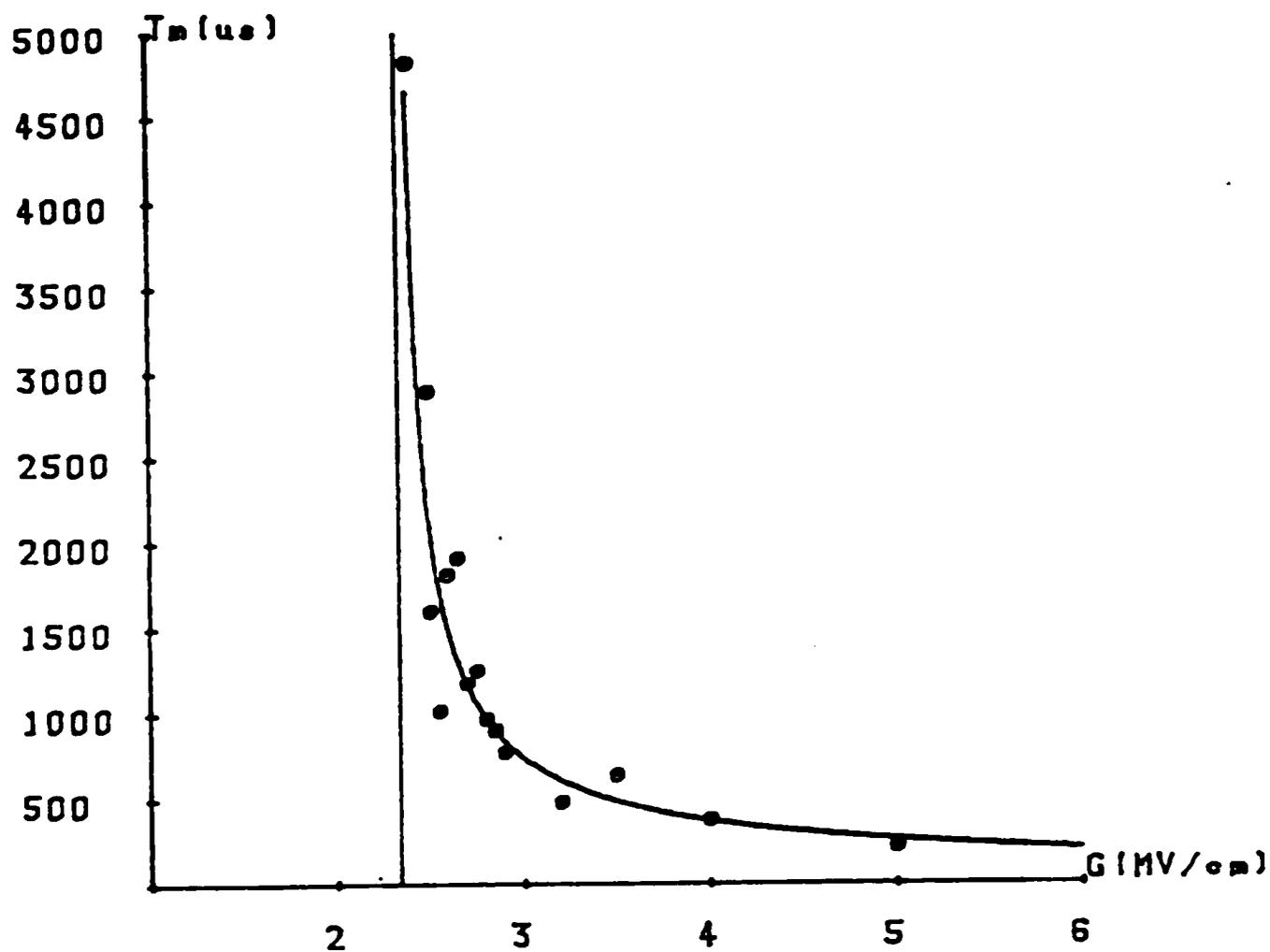


Figure II.14 : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

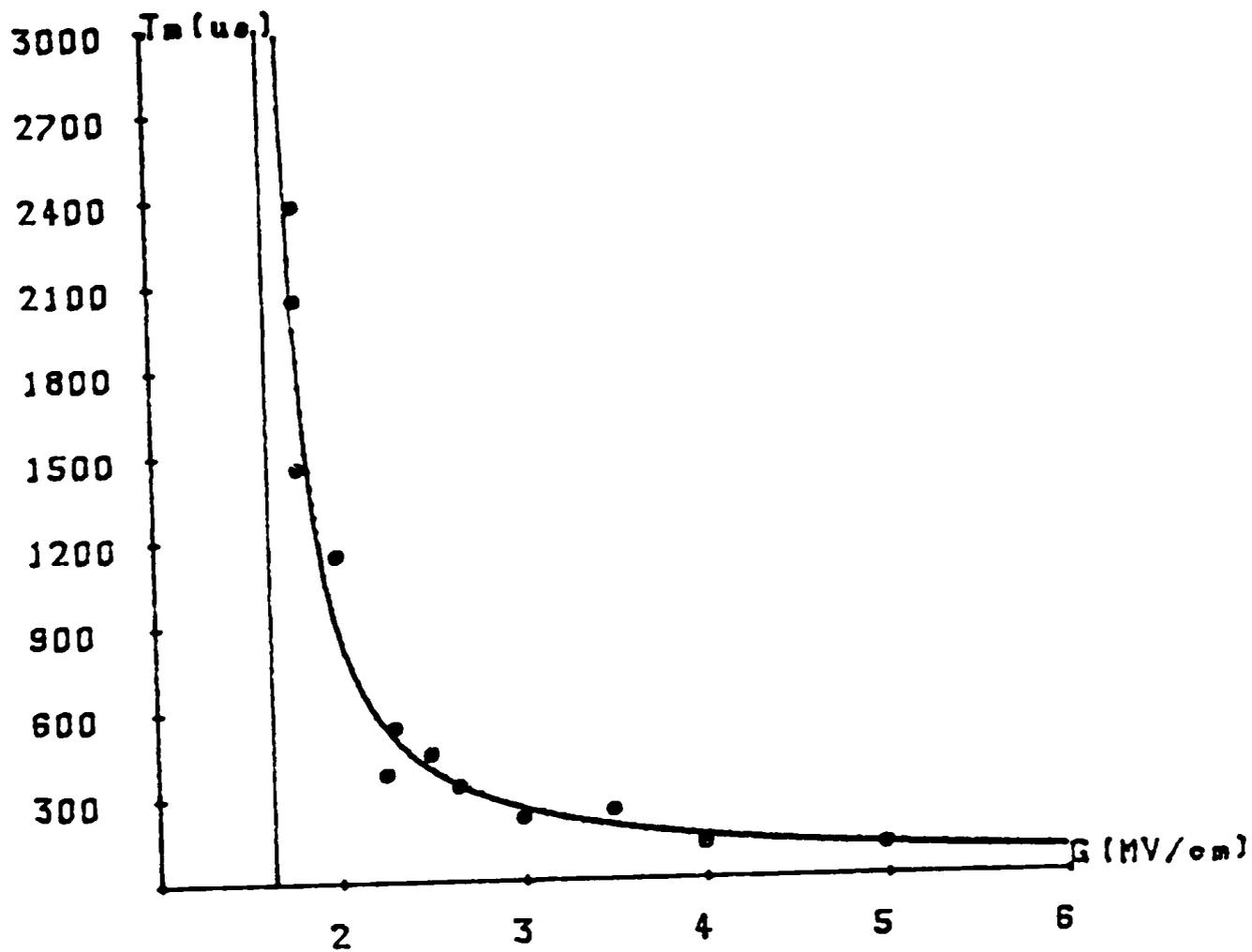


Figure II.15 - Polysiloxane . - $T_m = f(G)$

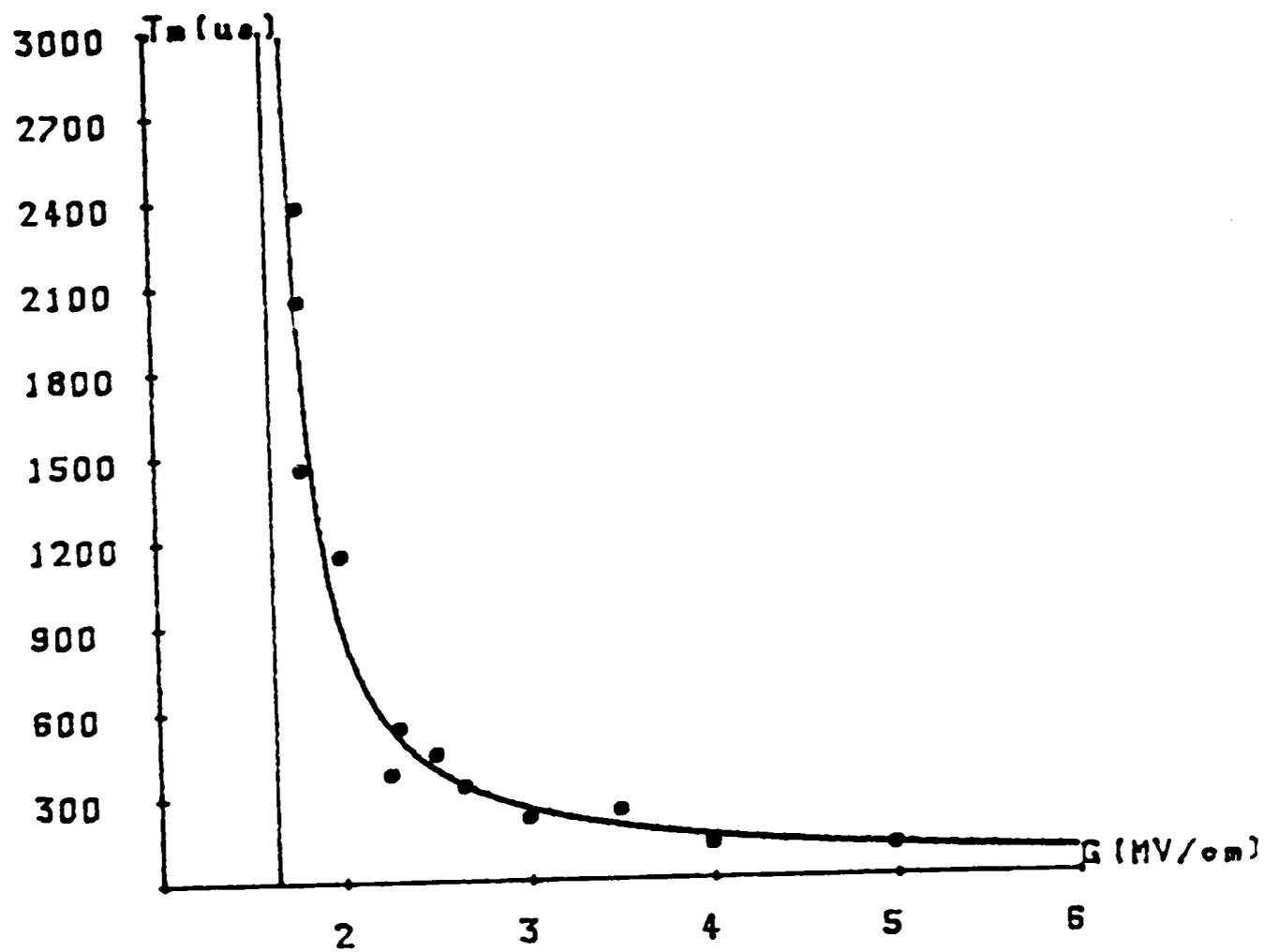


Figure II.15 - Polysiloxane - $T_m = f(G)$

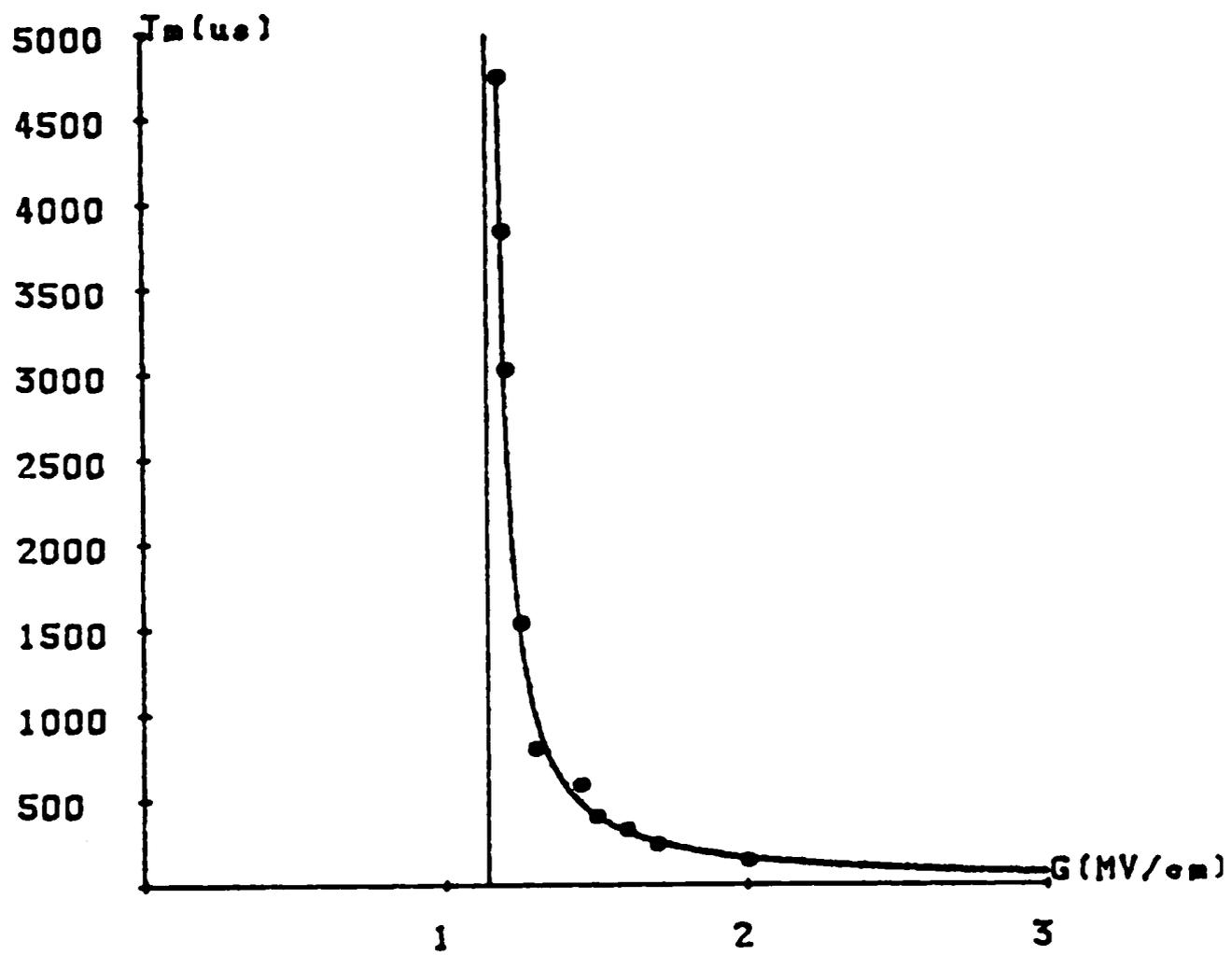


Figure II.16 : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

B/ Dépôts ayant séjourné sous vide après extinction de la décharge

Après extinction de la décharge, les dépôts séjournent dans le réacteur 120 mm sous un vide de 10^{-6} mbar environ. Nous procédons sur ces échantillons à des mesures de détermination de champ de rupture spécifique G_c .

Les figures II.17, II.18 et II.19 nous montrent trois exemples de tracés $\tau_m = f(G)$

La courbe (D) sur la figure II.10 traduit l'évolution du champ de rupture spécifique en fonction de l'épaisseur de ces films.

Le champ de rupture spécifique suit une loi de puissance en fonction de l'épaisseur : $G_c = Kt^{-\alpha}$ avec $K = 77,22$ et $\alpha = 0,54$.

La comparaison des deux courbes (C) et (D) sur la figure II.10 montre que le contact avec l'air ambiant semble n'avoir aucun effet sur la tenue diélectrique de ces couches, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas d'une décharge de faible puissance.

II.4. DISCUSSION ET CORRELATION ENTRE CHAMP DE RUPTURE SPECIFIQUE ET PERTES DIELECTRIQUES

II.4.1. Corrélation entre champ de rupture spécifique et pertes diélectriques

Au terme de cette étude nous avons mis en évidence une forte dépendance du champ de rupture spécifique en fonction des paramètres d'élaboration des films. Ceci tend à confirmer que G_c est une caractéristique intrinsèque du matériau.

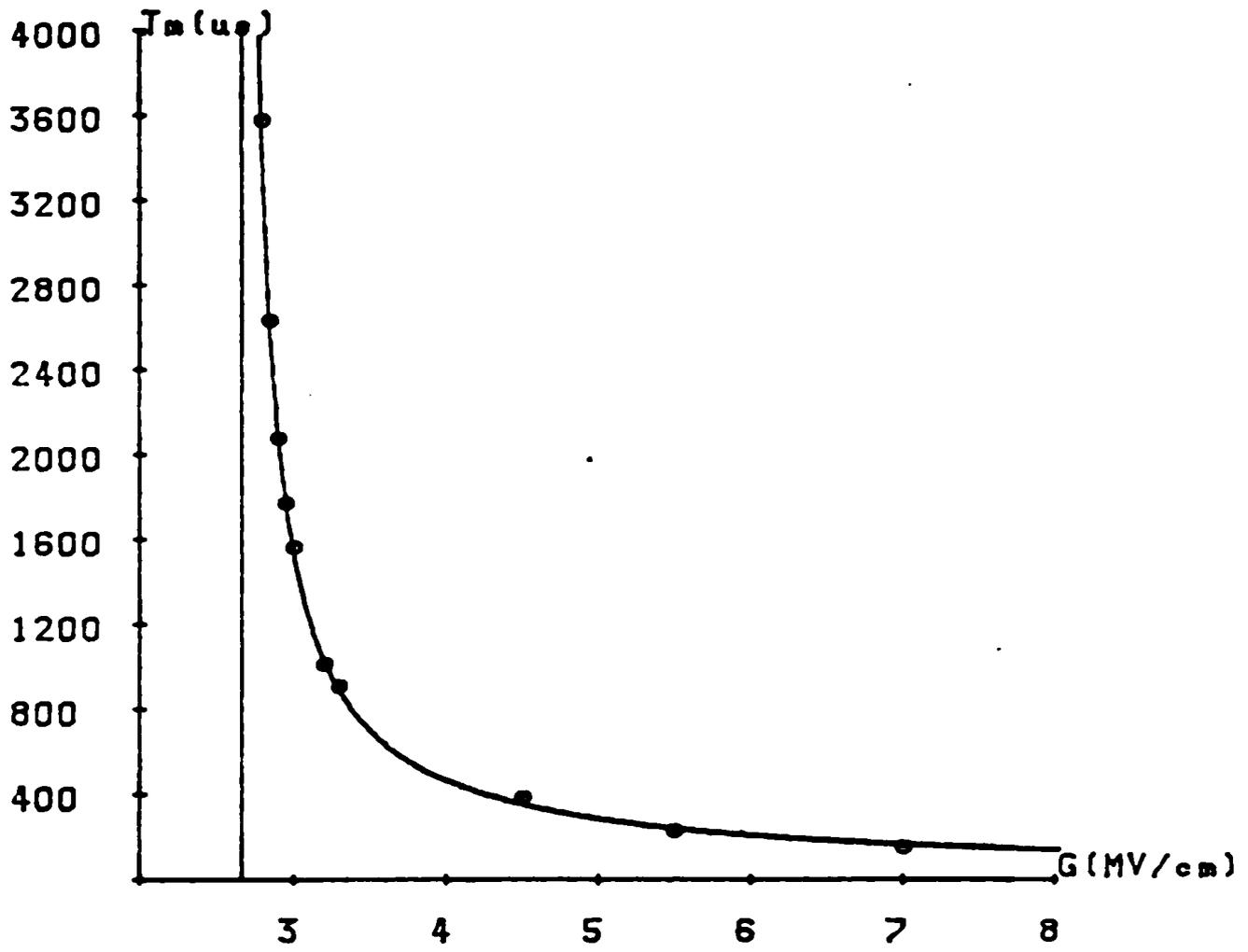


Figure II.17 : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

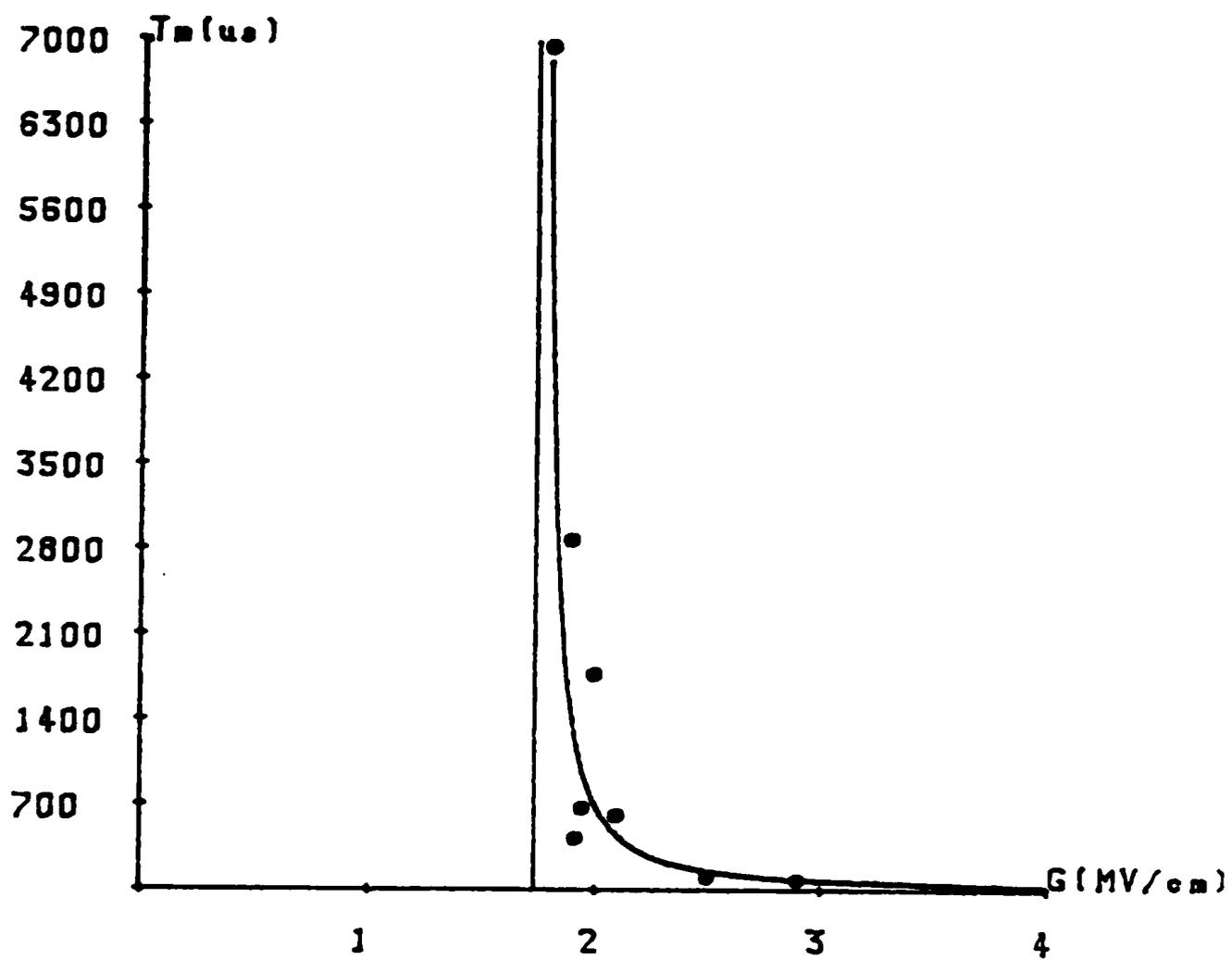


Figure II.18 : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

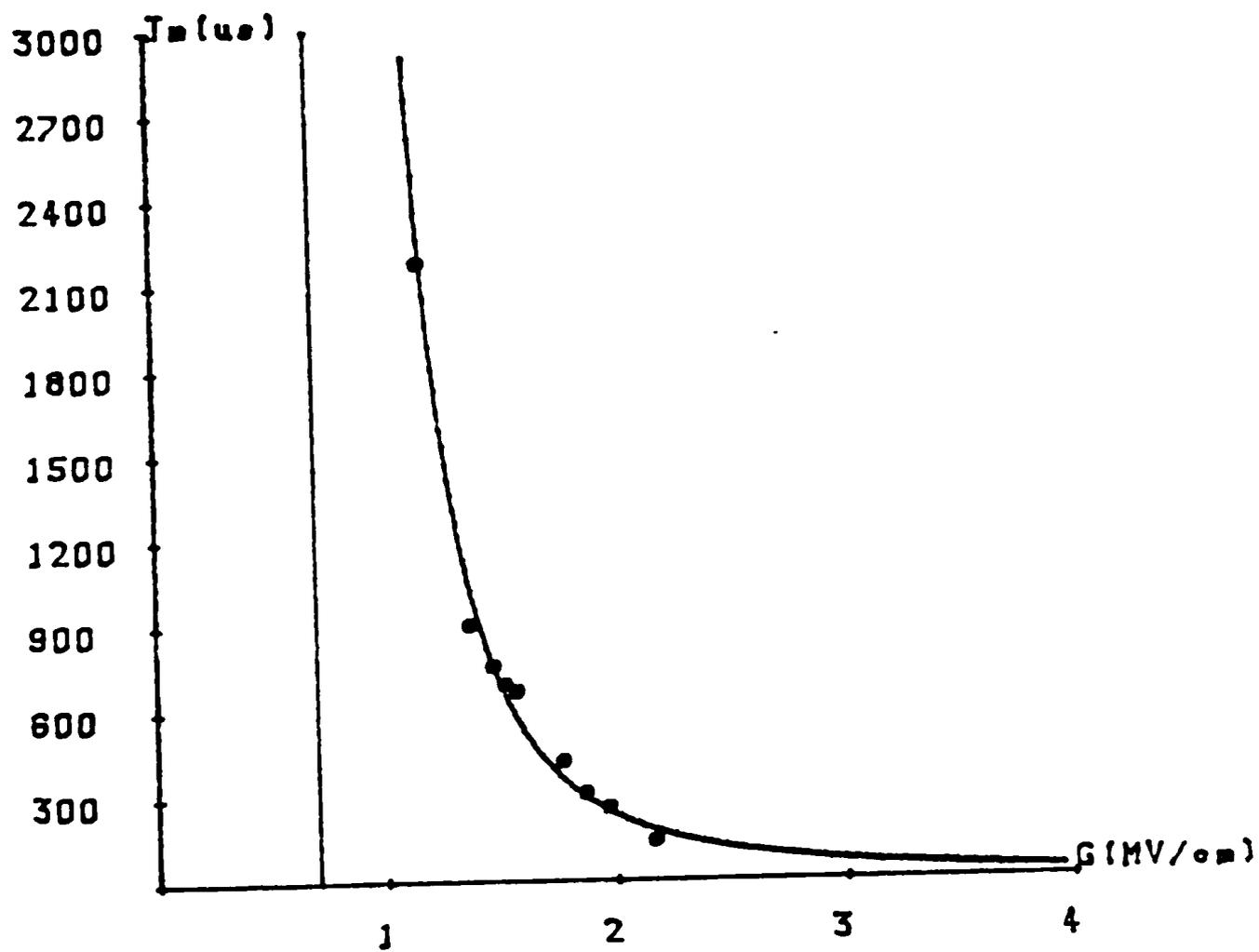


Figure II.19 : Polysiloxane - $T_m = f(G)$

L'évaluation du champ de rupture spécifique nous a conduit à une optimisation des paramètres d'élaboration : le "meilleur film" au sens de la tenue diélectrique est obtenu au moyen d'une décharge de faible puissance et un séjour sous-vide après dépôt.

L'étude des pertes diélectriques a révélé le même type de comportement :

- Les films élaborés à faible puissance présentent des valeurs de pertes diélectriques mesurées à 1 KHZ comprises entre 2,5 et $4 \cdot 10^{-3}$, alors que les films élaborés à forte puissance présentent des valeurs de pertes diélectriques plus importantes comprises entre 11 et $14 \cdot 10^{-3}$ (figures II.4. et II.6).

- Le retour à la pression atmosphérique immédiatement après extinction de la décharge affecte fortement les variations de l'angle des pertes diélectriques des films synthétisés au moyen d'une décharge faible puissance (figure II.20) alors qu'aucune variation notable n'a été enregistrée quant à la variation de l'angle des pertes diélectriques des films synthétisés à forte puissance et remis à l'air immédiatement après dépôt (figure II.21).

En conclusion, nous noterons donc une étroite corrélation entre champ de rupture spécifique et pertes diélectriques.

Ceci laisse supposer que des processus identiques pourraient conduire aux variations expérimentales des pertes diélectriques et de la tenue diélectrique.

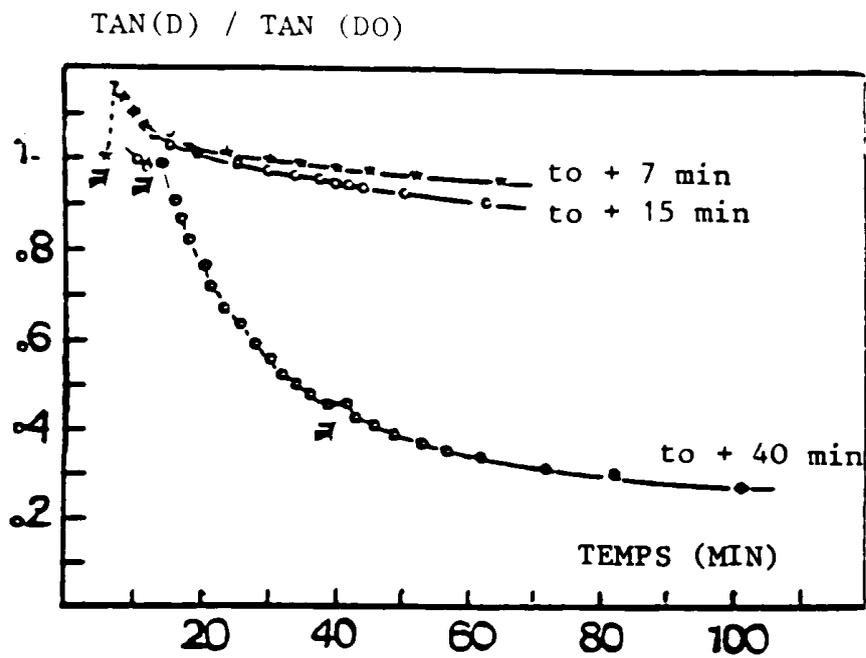


Fig II.20 Variation de tgs pour des remises à l'air à différents instants après extinction de la décharge pour un dépôt élaboré à faible puissance. (to étant l'instant d'extinction de la décharge).

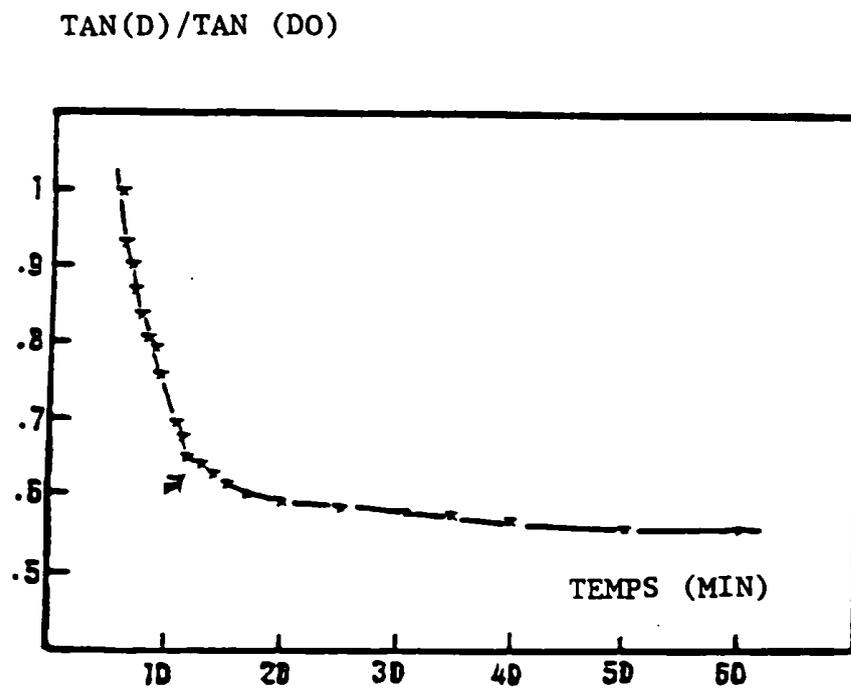


Figure II.21 : Variation de tgs pour une remise à l'air à to + 10 mn pour un dépôt élaboré à forte puissance.

II.4.2. Discussion

Une analyse par R.P.E. (résonance paramagnétique électronique) a permis d'établir que la densité en radicaux libres de nos films est fonction de la puissance de la décharge. Les films élaborés à forte puissance et possédant donc le champ de rupture spécifique le plus faible contiennent un nombre de radicaux beaucoup plus important que les couches élaborées à faible puissance.

La présence de radicaux dans les films élaborés par dépôt plasma a été constaté par de nombreux auteurs (/18/).

Nous avons ainsi établi une corrélation entre leur densité et le champ de rupture spécifique. Nous concluons donc que le processus de rupture est associé à la présence de radicaux libres piégés dans le polymère.

Afin de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant d'étudier les variations du champ de rupture spécifique des dépôts dont on fait varier volontairement la concentration en radicaux libres.

Une analyse R.P.E. de dépôts recuits a montré une diminution du nombre de radicaux libres présents dans le polymère lorsque la température de recuit était de l'ordre de 100°C.

Nous avons alors procédé à la détermination du champ de rupture spécifique de quatre dépôts à épaisseurs différentes synthétisés au moyen d'une décharge forte puissance et recuits pendant une heure à 100°C.

Nous avons reporté sur la courbe (E) de la figure (II.22) les valeurs du champ de rupture spécifique de ces films en fonction de l'épaisseur.

Sur la courbe (F) nous avons reporté les valeurs du champ de rupture spécifique en fonction de l'épaisseur des dépôts non recuits.

La comparaison de ces deux courbes montre une nette amélioration du champ de rupture spécifique des couches ayant été recuites.

Cependant un choix judicieux de la température de recuit est essentiel. En effet, au-delà d'une certaine température, l'énergie thermique apportée par le recuit va contribuer à la création de nouveaux "défauts" par rupture des liaisons chimiques.

Y. SEGUI (/19/) dans ses travaux sur le polysiloxane obtenu par polymérisation plasma a montré qu'un recuit à 300°C pendant plusieurs heures entraîne une dégradation importante du polymère.

Nous avons alors procédé à la détermination du champ de rupture spécifique de dépôts élaborés à forte puissance et recuits à 415°C. Ceci afin de savoir si les espèces résultant de la rupture de liaisons sont responsables de la création de nouveaux défauts qui seraient à l'origine d'une accélération du processus de claquage.

La courbe (G) sur la figure II.22 montre que le recuit des dépôts à 415°C entraîne une diminution du champ de rupture spécifique.

Au terme de cette étude nous sommes à même de conclure que les radicaux libres sont probablement les entités responsables de la défaillance de notre polymère élaboré à forte puissance.

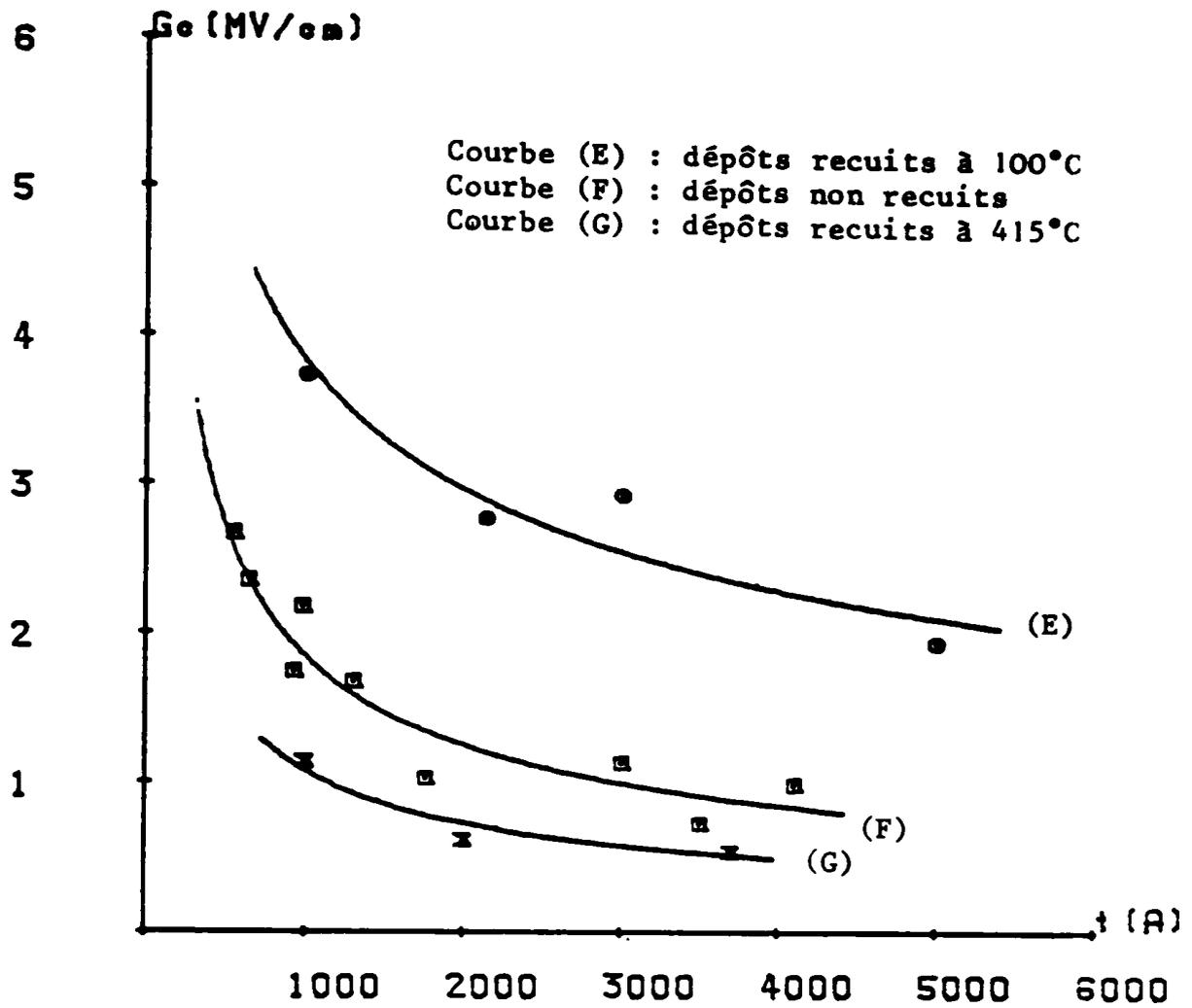


Figure II.22 : Variations du champ de rupture spécifique en fonction de l'épaisseur pour différentes températures de recuit.

En ce qui concerne les pertes diélectriques une nette amélioration a été enregistrée pour les dépôts recuits jusqu'à 120°C.

Une étude au-delà de 120°C se poursuit au laboratoire afin de conclure quant à la dépendance de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la densité des espèces résultant de la rupture des liaisons chimiques.

Contrairement à ce qui a été observé pour les dépôts forte puissance, un traitement thermique, de dépôts élaborés à faible puissance, n'entraîne aucune amélioration du champ de rupture spécifique. Il en est de même pour l'angle des pertes diélectriques.

Ceci laisse supposer que la plupart des radicaux ont été neutralisés et les radicaux restant jouent un rôle secondaire dans la création de défauts contribuant à déclencher le processus de rupture. Cependant nous avons mis en évidence qu'un contact de ces dépôts avec l'air conduit à une diminution de leur tenue diélectrique.

L'air semble donc faciliter le processus de claquage en créant de nouveaux "défauts". Cette dégradation du polymère au contact de l'air ambiant est certainement liée à son oxydation. Des études sur les polymères (/18/, /20/), ont montré qu'en présence d'espèces oxygénées les radicaux libres présents dans le matériau peuvent piéger l'oxygène et il en résulte alors des transformations de structure très compliquées.

Dans notre cas, c'est certainement l'oxygène de l'air qui en se combinant aux espèces radiculaire piégées dans le polymère, contribue à la création de nouveaux défauts responsables de la diminution du champ de rupture spécifique.

Afin de nous assurer de cette hypothèse, nous avons procédé à la détermination du champ de rupture spécifique de trois dépôts réalisés à faible puissance en présence de l'oxygène.

Sur la courbe (H) de la figure II.23 nous avons reporté les champs de rupture spécifique en fonction de l'épaisseur relatifs à ces trois dépôts. La comparaison des deux courbes (A) et (H) sur la figure II.23 montre que lorsqu'il subsiste des traces d'oxygène dans le réacteur, les films ne sont pas caractérisés par une bonne tenue diélectrique.

L'oxygène résiduel se combine aux espèces "non consommées" par le processus de polymérisation pour créer des "défauts" qui accélèrent le processus de rupture. Il est donc nécessaire d'établir un vide poussé avant la mise en fonctionnement du plasma afin d'obtenir un film aux meilleures propriétés diélectriques.

Nous avons noté pour les dépôts élaborés à faible puissance que le séjour sous un vide poussé améliore le champ de rupture spécifique. Ce résultat est certainement lié au fait que les espèces radicalaires qui peuvent facilement capturer l'oxygène de l'air disparaissent au cours du temps en atmosphère raréfiée par recombinaison.

Cette hypothèse est confirmée par une analyse RPE qui montre une diminution dans le temps de la densité des radicaux libres présents dans le polymère.

par contre pour les dépôts élaborés à forte puissance l'oxygène de l'air semble ne pas diffuser dans le matériau ou peu. Ce qui est probablement lié au fait

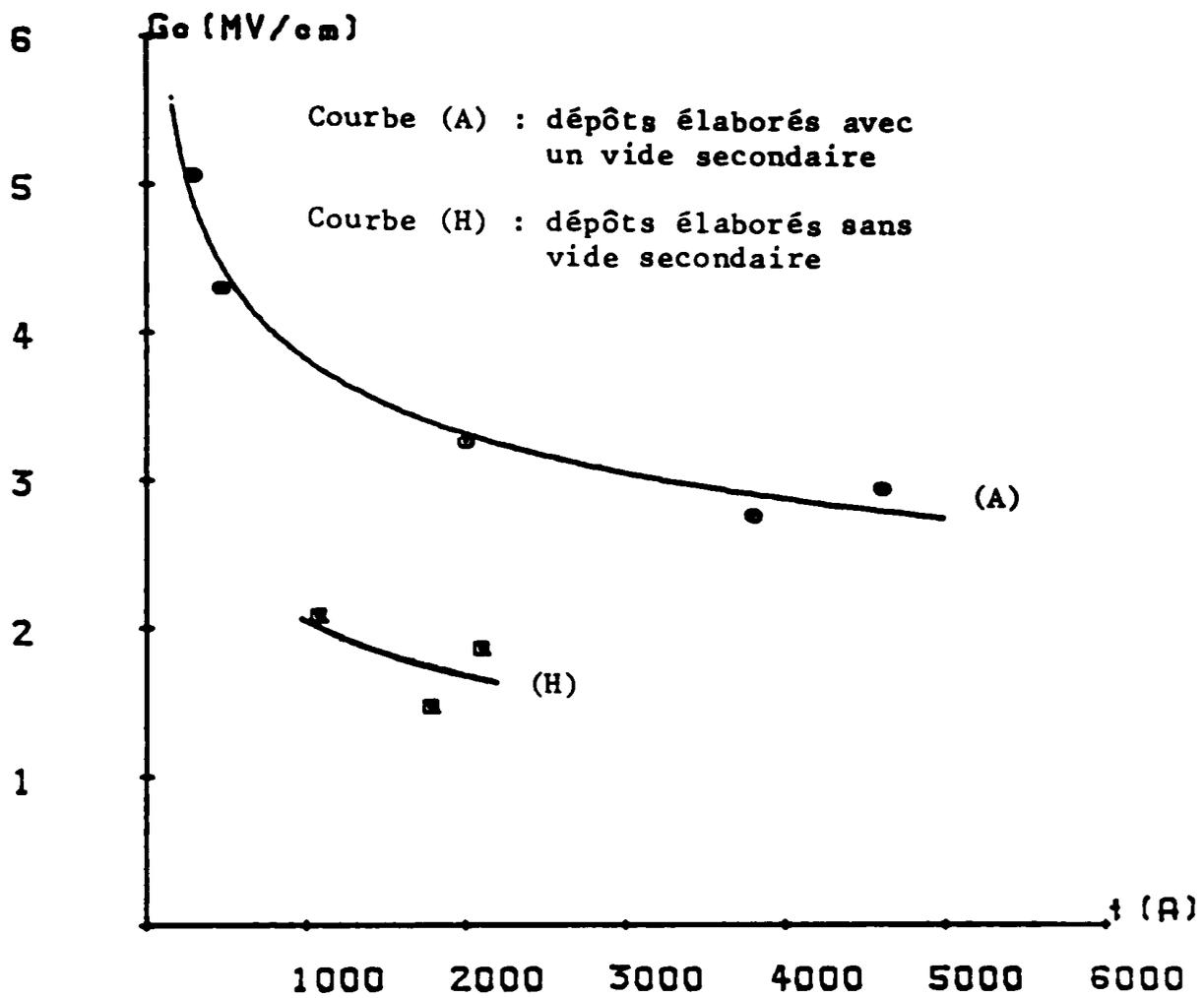


Figure II.23 : Influence de l'oxygène sur la tenue diélectrique du polysiloxane.

que le dépôt élaboré à forte puissance est très réticulé. En effet à la surface du film les réactions d'oxydation peuvent se faire facilement en présence de l'oxygène. Par contre, l'action en volume est fonction de la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau.

En conclusion, nous dirons que nous avons mis en évidence deux types de groupements susceptibles de se manifester comme des "défauts" :

- les radicaux libres piégés dans le polymère
- les radicaux ayant piégé de l'oxygène.

La grande concentration de ces "défauts" facilitent le processus de rupture.

Nous avons aussi observé quels que soient les paramètres de dépôt une évolution du champ de rupture spécifique G_c en fonction de l'épaisseur (t) suivant une loi de puissance :

$$G_c = Kt^{-\alpha}$$

avec des valeurs de α comprises entre 0,2 et 0,58. Cette variation est en accord avec des résultats publiés par ailleurs dans la littérature (/16/,/17/).

que le dépôt élaboré à forte puissance est très réticulé. En effet à la surface du film les réactions d'oxydation peuvent se faire facilement en présence de l'oxygène. Par contre, l'action en volume est fonction de la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau.

En conclusion, nous dirons que nous avons mis en évidence deux types de groupements susceptibles de se manifester comme des "défauts" :

- les radicaux libres piégés dans le polymère
- les radicaux ayant piégé de l'oxygène.

La grande concentration de ces "défauts" facilitent le processus de rupture.

Nous avons aussi observé quels que soient les paramètres de dépôt une évolution du champ de rupture spécifique G_c en fonction de l'épaisseur (t) suivant une loi de puissance :

$$G_c = Kt^{-\alpha}$$

avec des valeurs de α comprises entre 0,2 et 0,58. Cette variation est en accord avec des résultats publiés par ailleurs dans la littérature (/16/,/17/).

II.5. ESSAIS D'INTERPRETATION

Les couches minces de Polysiloxane étudiées suivent dans leur comportement aux "temps courts" le modèle proposé par le laboratoire :

$$\tau_m(G) = \frac{A}{(G - G_c)^B}$$

qui se traduit par l'existence d'un champ seuil G_c

Plusieurs auteurs dans leurs travaux sur la tenue diélectrique prévoient l'existence d'un champ au dessous duquel le processus de claquage ne peut se déclencher (/1/, /21/). Cependant aucun modèle donnant la valeur de ce champ n'a été développé.

Pour interpréter nos résultats expérimentaux nous allons rechercher parmi les théories qui existent celles qui rendent le mieux compte des phénomènes que nous avons observés.

Les processus de multiplication des porteurs qui sont à l'origine du claquage peuvent être d'origine électronique ou d'origine thermique, ce qui permet de distinguer deux grandes familles de théories de la rupture :

- les théories électroniques
- et - les théories thermiques.

Il est cependant important de préciser que la destruction du matériau est due à un échauffement local trop important, quel que soit le mécanisme à l'origine de l'augmentation du courant.

Une étude détaillée de ces théories a été effectuée par plusieurs auteurs. (/1/, /22/).

Seule la théorie dite d'avalanches localisées de Klein (/1/) semble être en mesure de rendre compte de nos résultats car elle intègre la distribution statistique des temps de retard au claquage. Nous donnerons ci-dessous un exposé rapide de ce modèle avant d'interpréter nos mesures.

II.5.1. Théorie de Klein

Klein a mis au point une théorie qui tente d'expliquer les trois premières étapes du claquage définies au chapitre I.

Cette théorie fait intervenir le caractère aléatoire de la rupture diélectrique en général contrairement à certaines autres théories.

Elle tient compte de plusieurs paramètres pouvant influencer le claquage : le champ électrique appliqué, la nature de l'électrode, l'épaisseur du film, la température. Elle est basée sur le fait qu'un électron injecté par la cathode dans la bande de conduction de l'isolant provoque une avalanche finie d'électrons libres.

Le claquage aura lieu s'il se produit une succession d'avalanches entraînant ainsi une instabilité locale et une augmentation de la conductivité.

Le modèle de Klein peut être résumé de la façon suivante :

Si un électron injecté dans la bande de conduction de l'isolant entraîne une avalanche, la charge positive laissée par l'avalanche va augmenter localement le champ à la cathode, entraînant une augmentation de la probabilité d'injection d'un électron.

A son tour ce deuxième électron injecté va créer une avalanche. La charge positive laissée par l'avalanche s'ajoutant à la première va augmenter le champ à la cathode ainsi que la probabilité d'injection d'un troisième électron.

Suivant le même processus l'injection locale augmente entraînant ainsi une probabilité de formation d'avalanches de plus en plus importantes. Des instabilités apparaîtront conduisant ainsi à une forte augmentation de courant et au claquage. Il en résulte que le claquage ne peut s'accomplir qu'après une certaine durée τ_s appelé temps de formation au claquage ou temps de retard statistique.

Pour évaluer τ_s Klein considère seulement les deux mécanismes suivants :

- injection par effet thermoélectronique
- injection Fowler-Nordheim.

A/ Injection thermoélectronique

Dans le cas où les électrons franchissent l'interface métal-isolant par effet thermoélectronique, le courant s'écrit :

$$(1) J_{ct} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi - bG^{1/2}}{kT}\right)$$

avec $A = 4\pi m^* ek^2/h^3$

et $b = (e^3 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r)^{1/2}$

G étant le champ appliqué,

T la température,

ϕ la hauteur de barrière à la cathode,

lorsque le champ n'est pas appliqué,

k la constante de Boltzmann,
 m la masse effective de l'électron,
 e la charge de l'électron,
 h la constante de Planck,
 ϵ_r la permittivité relative du matériau
 et ϵ_0 la permittivité absolue du vide.

Dans le cas d'un tel mécanisme d'injection le temps de retard statistique τ_m s'écrit :

$$(2) \tau_s = A(G, T) \exp(-b/kT G^{1/2}) (1 + \beta_1^{1/2} + \dots + \beta_{n-1}^{1/2})$$

Les β_i sont les facteurs d'accroissement du champ à la cathode lors des avalanches successives.

Ces facteurs tiennent compte des recombinaisons possibles des électrons pouvant créer des avalanches et donc ralentir le processus de rupture.

Le terme $A(G, T)$ est considéré comme constant devant les variations du terme exponentiel en fonction du champ.

En prenant le logarithme de l'expression (2) on trouve :

$$\log \tau_s = \text{cste} - b/kT G^{1/2} (1 + \beta_1^{1/2} + \beta_2^{1/2} + \dots + \beta_{n-1}^{1/2})$$

Si l'injection est du type thermoélectronique le tracé de la courbe $\log \tau_s = f(G^{1/2})$ est une droite dont la pente minimale en valeur absolue est égale à b/Kt :

k la constante de Boltzmann,
 m la masse effective de l'électron,
 e la charge de l'électron,
 h la constante de Planck,
 ϵ_r la permittivité relative du matériau
 et ϵ_0 la permittivité absolue du vide.

Dans le cas d'un tel mécanisme d'injection le temps de retard statistique τ_m s'écrit :

$$(2) \tau_s = A(G, T) \exp(-b/kT G^{1/2}) (1 + \beta_1^{1/2} + \dots + \beta_{n-1}^{1/2})$$

Les β_i sont les facteurs d'accroissement du champ à la cathode lors des avalanches successives.

Ces facteurs tiennent compte des recombinaisons possibles des électrons pouvant créer des avalanches et donc ralentir le processus de rupture.

Le terme $A(G, T)$ est considéré comme constant devant les variations du terme exponentiel en fonction du champ.

En prenant le logarithme de l'expression (2) on trouve :

$$\log \tau_s = \text{cste} - b/kT G^{1/2} (1 + \beta_1^{1/2} + \beta_2^{1/2} + \dots + \beta_{n-1}^{1/2})$$

Si l'injection est du type thermoélectronique le tracé de la courbe $\text{Log } \tau_s = f(G^{1/2})$ est une droite dont la pente minimale en valeur absolue est égale à b/Kt .

B/ Injection du type Fowler - Nordheim

Dans le cas où l'injection est régie par un effet Fowler - Nordheim, le courant a la forme suivante :

$$J_{CF} = C G^2 \exp(- D/G) \quad (3)$$

avec $C = e^3 / 8 \pi h E$

$$\text{et } D = 4(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2} / 3 e \mathcal{H} \quad (2)$$

Le temps statistique de retard au claquage prend la forme suivante :

$$\tau_s = B(G, T) \exp\left(\frac{D}{G}\right) \left(1 + \frac{1}{\beta_1} + \dots + \frac{1}{\beta_{n-1}}\right) \quad (4)$$

où les termes β_i sont comme précédemment les facteurs d'accroissement du champ à la cathode. Si l'on considère que les variations du terme $B(G, T)$ en fonction du champ G sont constantes devant celles du terme exponentiel, on peut écrire en prenant le logarithme de l'expression (4).

$$\log \tau_s = \text{cste} + D/G \left(1 + \frac{1}{\beta_1} + \dots + \frac{1}{\beta_{n-1}}\right)$$

si l'injection est du type Fowler-Nordheim, le tracé de la courbe $\log \tau_s$ en fonction de l'inverse du champ est une droite de pente au moins égale à D .

III.5.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie de Klein :

La théorie de Klein aboutit à une relation du temps de retard statistique τ_s en fonction du champ électrique appliqué G . Suivant le type d'injection considéré, nous avons vu que la relation $\tau_s(G)$ prend deux formes assez différentes.

Nous allons rechercher parmi ces deux formules celle qui représente les phénomènes que nous avons observés en ce qui concerne les temps de retard au claquage.

Pour cela nous allons identifier dans un premier temps le temps moyen de retard au claquage τ_m au temps de ce retard statistique τ_s .

Pour chaque type d'injection, on calculera la pente minimale théorique.

On procédera ensuite à la comparaison de cette pente minimale théorique avec la pente expérimentale déduite du tracé $\text{Log } \tau_m = f(G^{1/2})$ pour une injection thermoélectronique et du tracé $\text{Log } \tau_m = f(1/G)$ pour une injection de type Fowler-Nordheim. Les valeurs expérimentales des pentes que l'on peut trouver doivent être supérieures ou au moins égales en valeur absolue aux pentes minimales théoriques.

A/ Identification du temps de retard statistique τ_s au temps moyen de retard au claquage

* Cas d'une injection thermoélectronique

On désigne par P_{th_t} la valeur absolue de la pente minimale théorique pour une injection thermoélectronique.

On a :

$$Pth_t = b/kT = (e^3 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r)^{1/2} / kT$$

Dans le cas du polysiloxane on a $\epsilon_r = 2,5$.
On trouve pour la valeur de la pente minimale théorique

$$Pth_t = 9,48 (\text{cm/MV})^{1/2}$$

Les tracés des variations du logarithme de en fonction de la racine carrée du champ appliqué pour les différents échantillons étudiés montrent que les points expérimentaux ne suivent pas dans tous les cas les variations théoriques données par Klein. Nous donnons trois exemples de ces tracés sur les figures II.24, II.25 et II.26. Seul le cas de la figure II.25 pourrait satisfaire les variations théoriques malgré une déviation notable aux champs faibles. Nous en avons déduit la valeur expérimentale de la pente de la droite tracée selon la méthode des moindres carrés pour ce cas particulier. Nous avons trouvé une valeur de 22,74, ce qui correspond à un facteur d'accroissement du champ de 2,39.

Ceci reste cependant un cas isolé. Nous en concluons donc que le comportement général de nos échantillons ne peut être expliqué par une injection thermoélectronique lorsque τ_m est identifié à τ_s .

* Cas d'une injection de type Fowler-Nordheim

On désigne par Pth_F la valeur de la pente minimale théorique pour une injection de type Fowler-Nordheim.

$$Pth_F = 4(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2} / 3 e M$$

On a :

$$P_{th_t} = b/kT = (e^3 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r)^{1/2} / kT$$

Dans le cas du polysiloxane on a $\epsilon_r = 2,5$.
On trouve pour la valeur de la pente minimale théorique

$$P_{th_t} = 9,48 \text{ (cm/MV) }^{1/2}$$

Les tracés des variations du logarithme de en fonction de la racine carrée du champ appliqué pour les différents échantillons étudiés montrent que les points expérimentaux ne suivent pas dans tous les cas les variations théoriques données par Klein. Nous donnons trois exemples de ces tracés sur les figures II.24, II.25 et II.26. Seul le cas de la figure II.25 pourrait satisfaire les variations théoriques malgré une déviation notable aux champs faibles. Nous en avons déduit la valeur expérimentale de la pente de la droite tracée selon la méthode des moindres carrés pour ce cas particulier. Nous avons trouvé une valeur de 22,74, ce qui correspond à un facteur d'accroissement du champ de 2,39.

Ceci reste cependant un cas isolé. Nous en concluons donc que le comportement général de nos échantillons ne peut être expliqué par une injection thermoelectronique lorsque τ_m est identifié à τ_s .

* Cas d'une injection de type Fowler-Nordheim

On désigne par P_{th_F} la valeur de la pente minimale théorique pour une injection de type Fowler-Nordheim.

$$P_{th_F} = 4(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2} / 3 e K$$

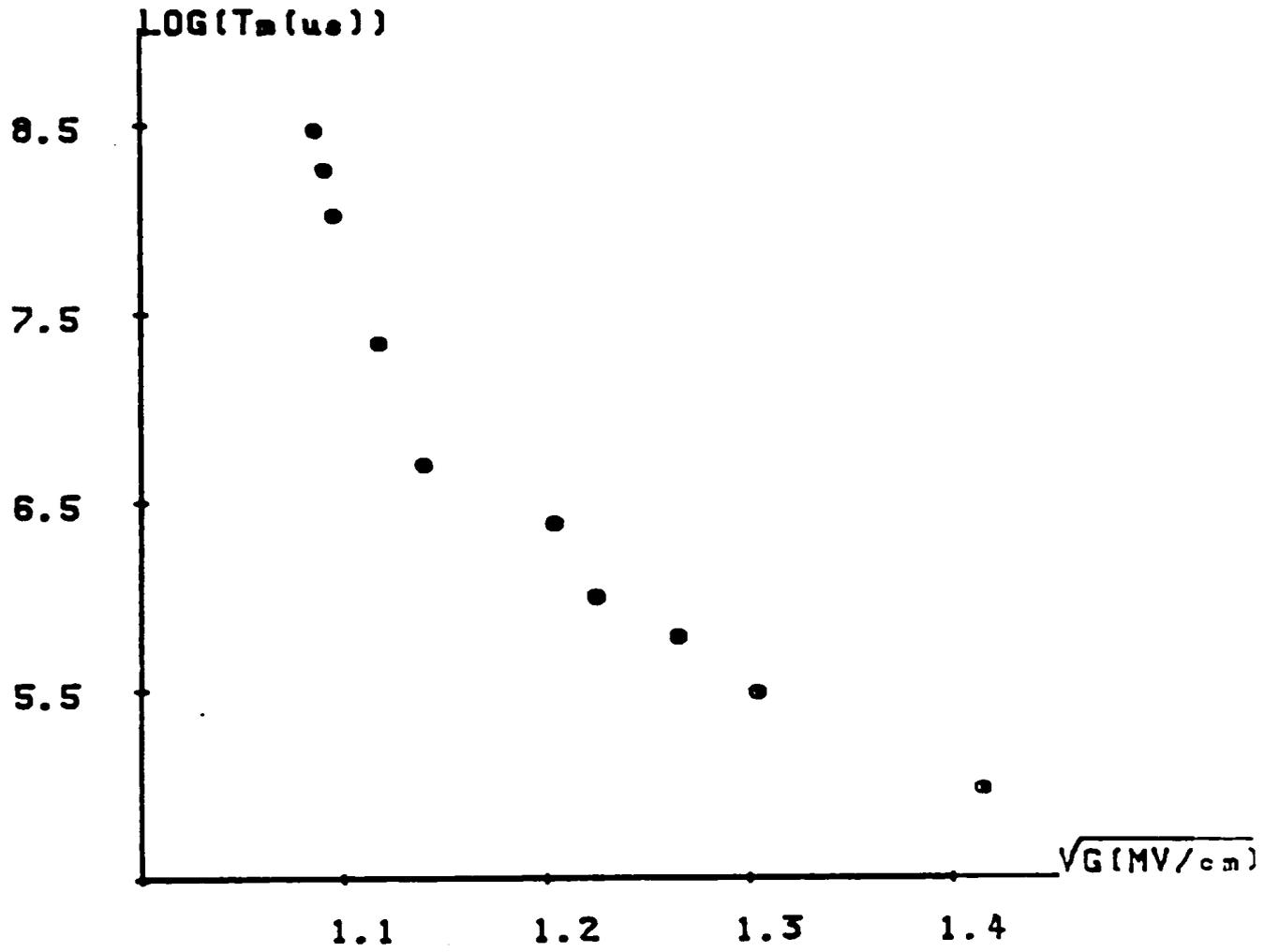


Figure II.24 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_m = \log \frac{1}{\tau_m}$

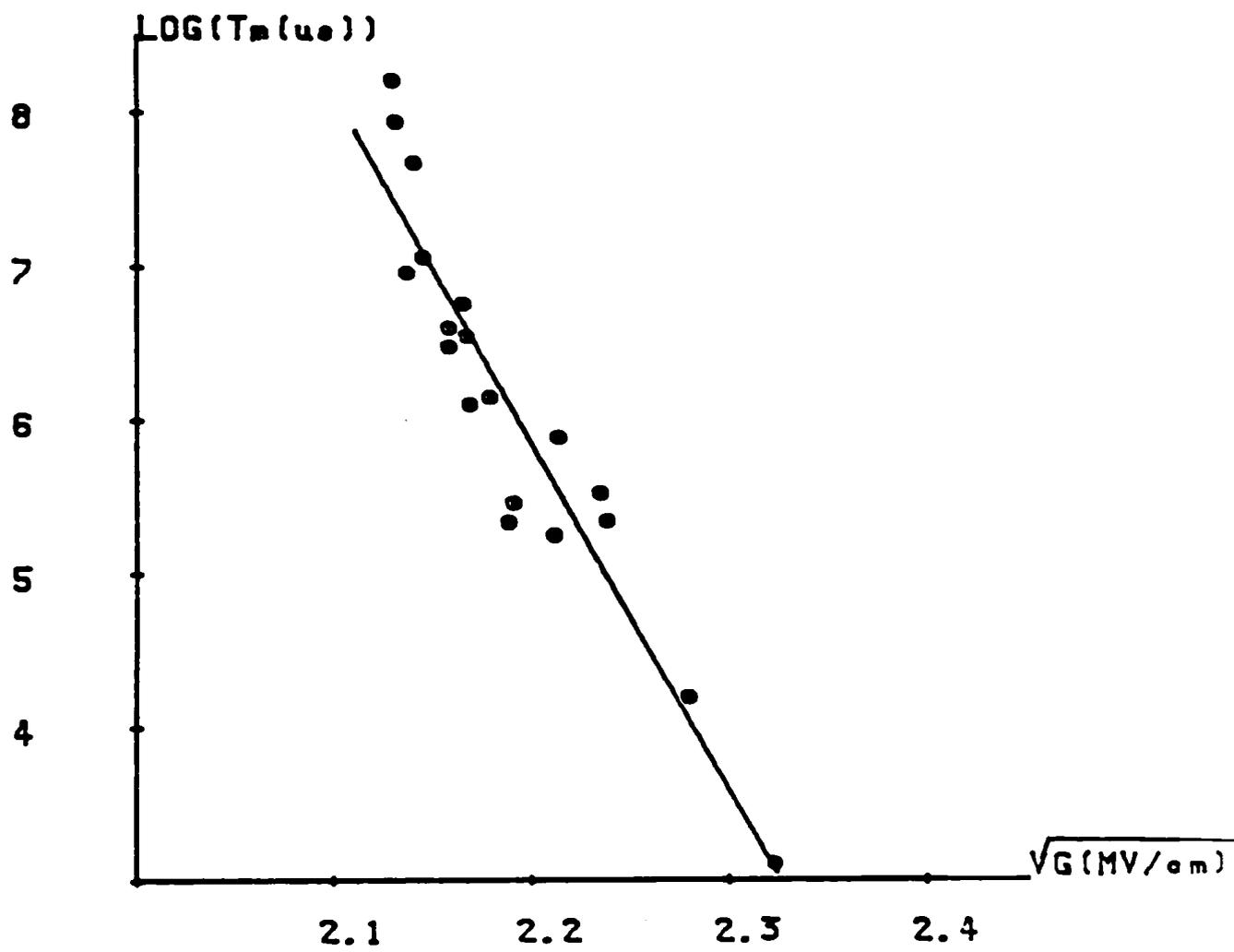


Figure II.25 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_m = f(\sqrt{V_G})$

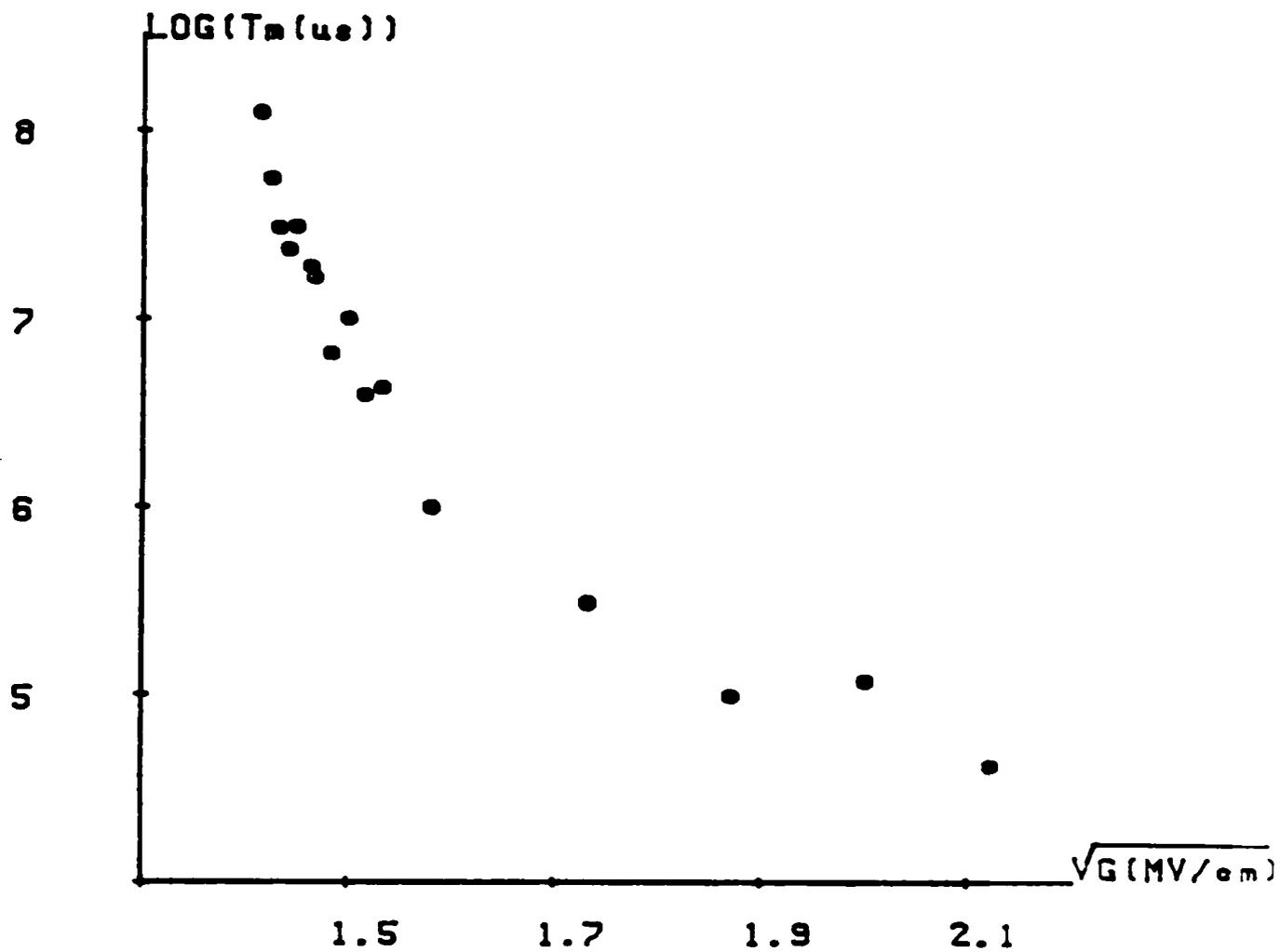


Figure II.26 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_m = f(\sqrt{G})$

Le calcul de cette pente paraît difficile car l'évaluation des paramètres m^* et ϕ est critique. Nous tenterons cependant d'en approcher l'ordre de grandeur en prenant les valeurs relatives à la silice SiO_2

La littérature (/5/) donne pour la masse effective de l'électron dans la silice

$$m^* = 0,4 m = 3,6 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

et pour la hauteur de barrière Al - SiO_2

$$\phi = 3,3 \text{ ev.}$$

on trouve pour $P_{th_F} : P_{ph_F} = 258 \text{ MV/cm}$ sous réserve de données plus exactes pour le polysiloxane.

Pour les différents échantillons étudiés, nous avons donc tracé $\log \tau_m$ en fonction de l'inverse du champ appliqué.

Les figures II.27, II.28 et II.29 nous donnent trois exemples de ces courbes $\log \tau_m = f(1/G)$. Les points expérimentaux semblent s'aligner sur un segment de droite.

Cependant les pentes expérimentales déduites de ces tracés sont nettement inférieures à la pente minimale théorique P_{th_F} , ce qui enlève toute signification physique aux facteurs d'accroissement du champ (β_1).

Echantillon	Pente expérimentale MV/cm
Figure II.27	123,74
Figure II.28	30,61
Figure II.29	11,99

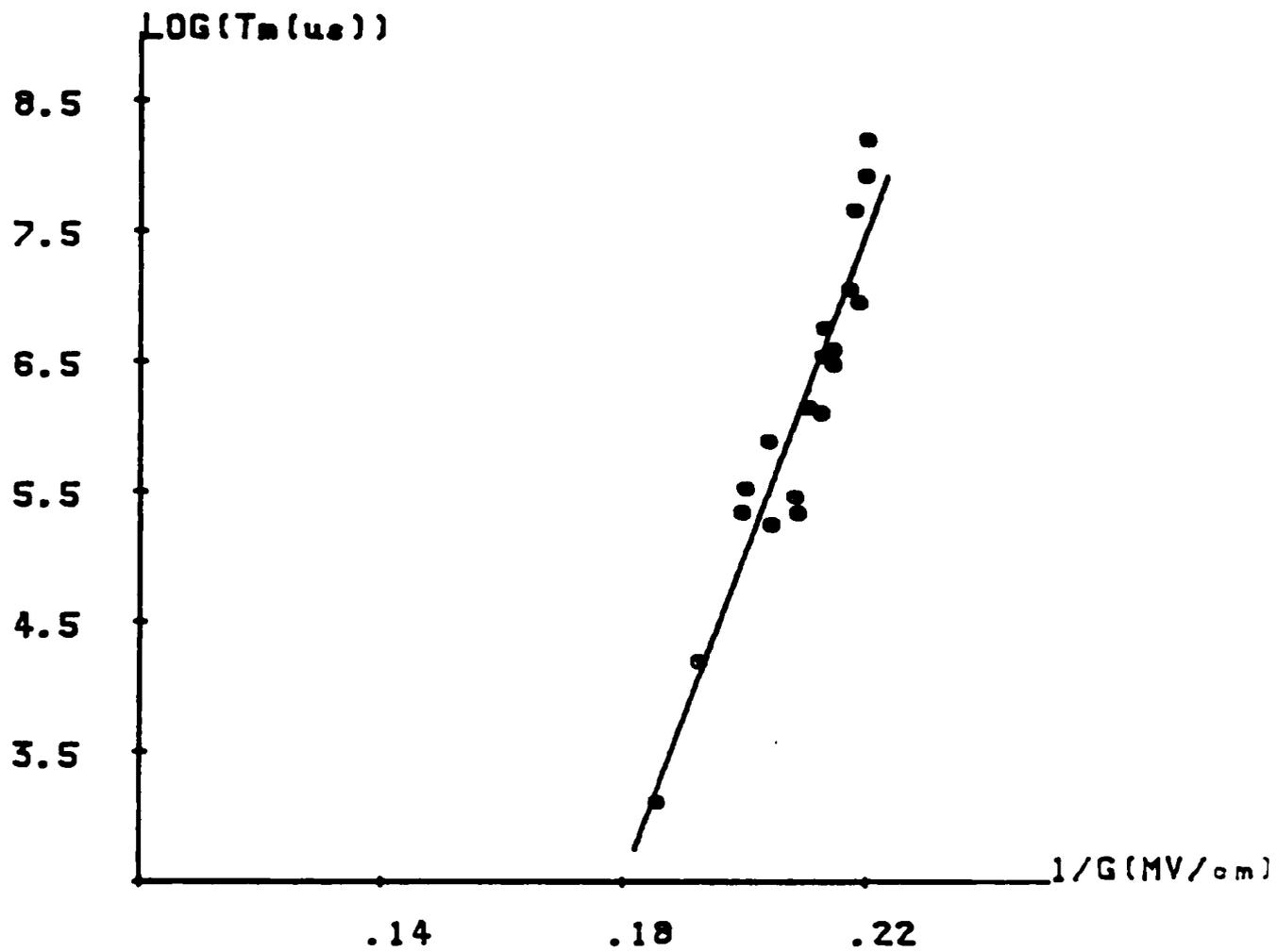


Figure II.27 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_m = f(1/G)$

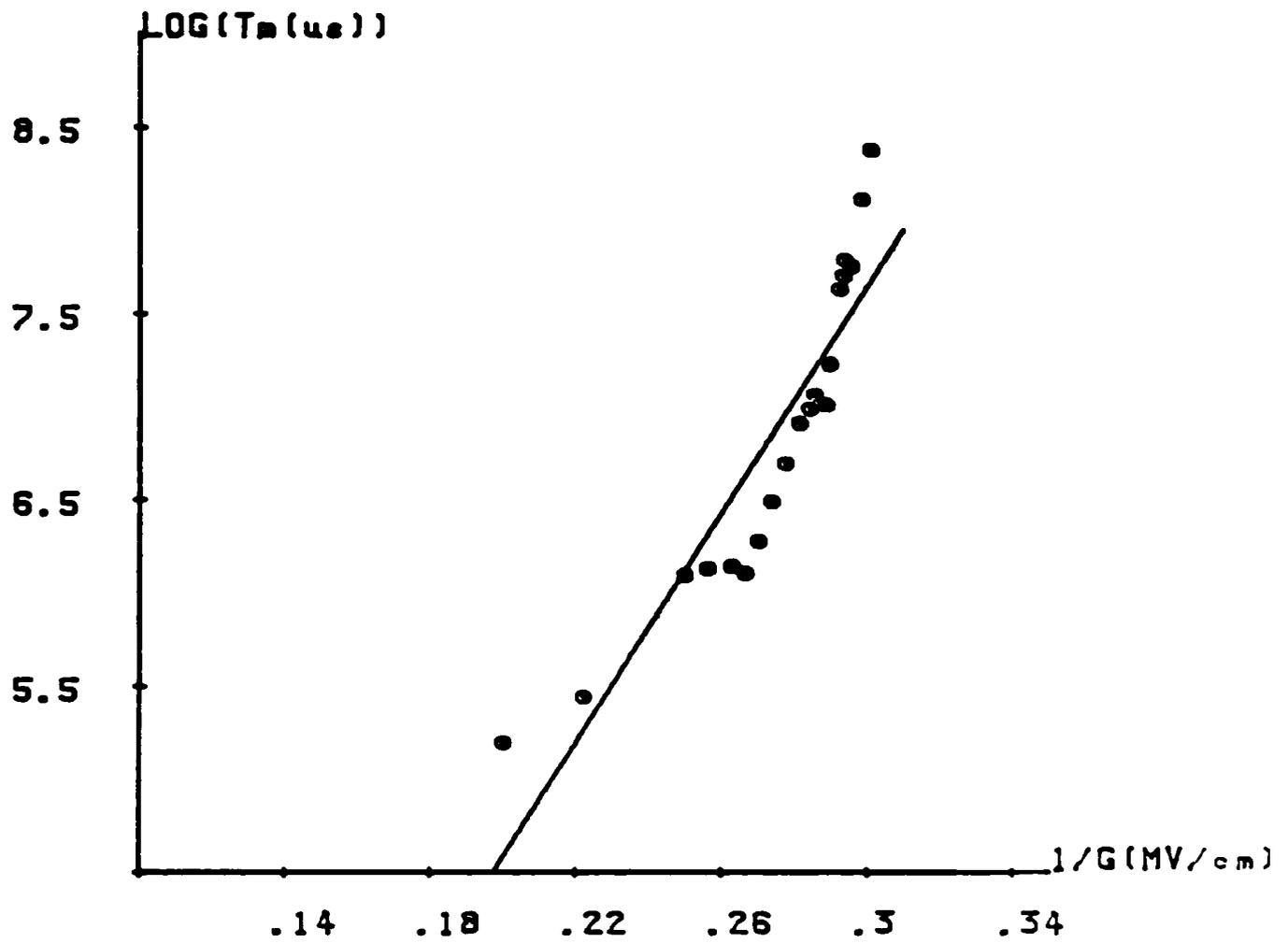


Figure II.28 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_m = f(1/G)$

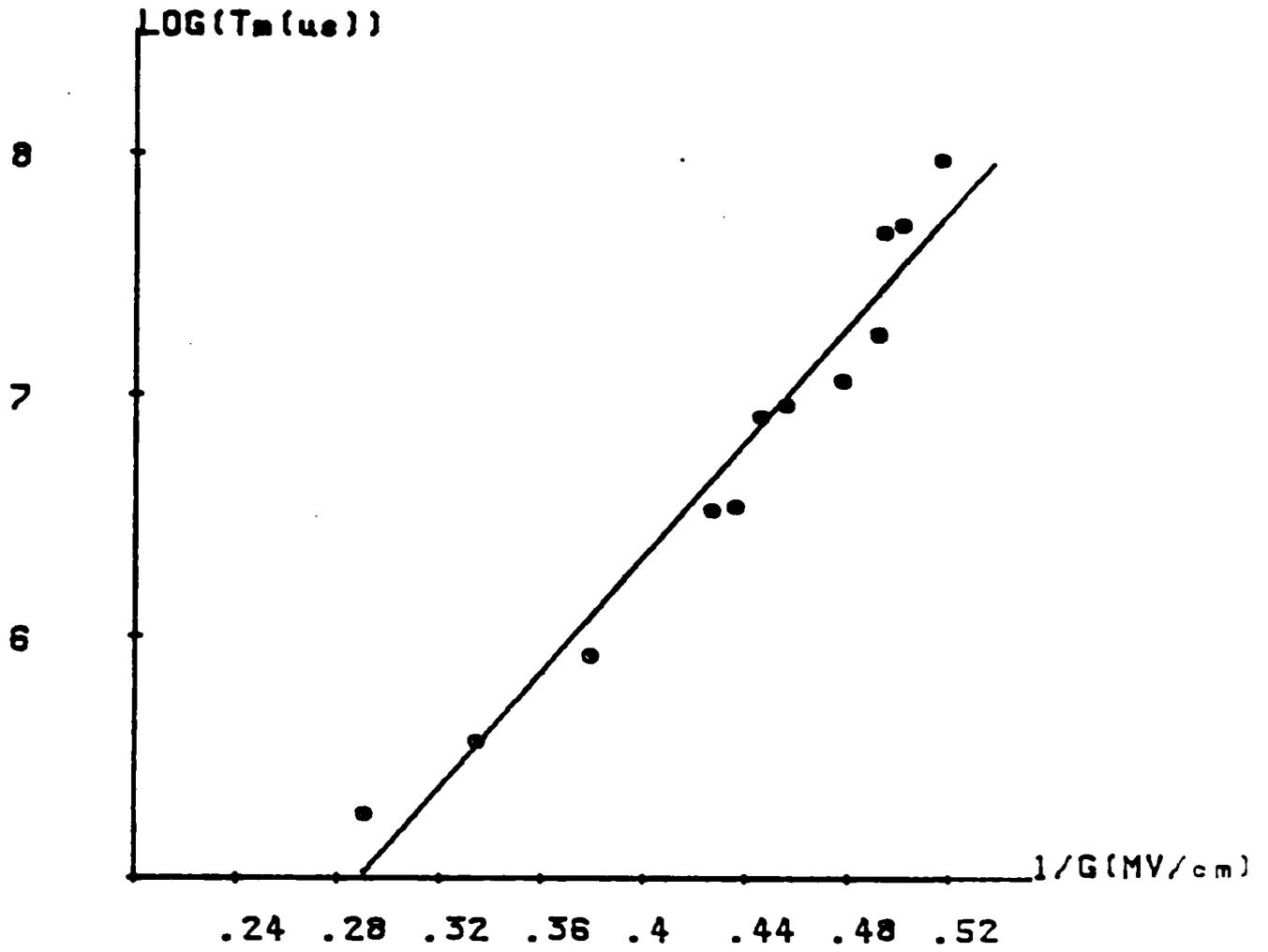


Figure II.29 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_m = f(1/G)$

Compte tenu de ces résultats nous pouvons conclure qu'une injection de type Fowler - Nordheim dans le modèle de Klein ne rend pas compte de nos résultats expérimentaux lorsqu'on identifie τ_m à τ_s .

* CONCLUSION

Il ne semble donc pas que le modèle de Klein puisse rendre compte de nos résultats lorsqu'on identifie le temps moyen séparant deux claquages consécutifs τ_m au temps de retard statistique.

Cependant cette identification qui pouvait apparaître tout d'abord satisfaisante n'est pas rigoureusement exacte.

En effet, on constate dans un grand nombre de cas que les claquages sont générés de façon aléatoire selon un processus de Poisson dans le temps et dans l'espace (/1/, /22/). Les intervalles de temps séparant les claquages suivent alors une loi exponentielle (/23/)

Plusieurs auteurs ont observé (/22/ /24/) que les temps de retard au claquage sont décrits par la loi suivante :

$$N(\tau) = N_0 \exp(-\tau/\tau_s) \quad (5)$$

où τ_s , le temps moyen statistique de retard au claquage, est la moyenne de la loi statistique, N_0 le nombre total de claquages observés pour un champ appliqué,

et $N(\tau)$ le nombre de claquages observés après le temps τ .

Si les phénomènes de claquages dans nos couches suivent une telle loi statistique, le tracé du $\log\left(\frac{N(\tau)}{N_0}\right)$ en fonction de τ doit être une portion de droite de pente $-1/\tau_s$.

C'est bien ce que nous constatons pour l'ensemble de nos expériences. Un exemple d'un tracé est porté à la figure II.30. La pente de la droite donne la valeur de τ_m .

Nous avons donc systématiquement déterminé le temps de retard τ par cette méthode et nous avons reporté ces valeurs dans les formules de la théorie de Klein, comme

Compte tenu de ces résultats nous pouvons conclure qu'une injection de type Fowler - Nordheim dans le modèle de Klein ne rend pas compte de nos résultats expérimentaux lorsqu'on identifie τ_m à τ_s .

* CONCLUSION

Il ne semble donc pas que le modèle de Klein puisse rendre compte de nos résultats lorsqu'on identifie le temps moyen séparant deux claquages consécutifs τ_m au temps de retard statistique.

Cependant cette identification qui pouvait apparaître tout d'abord satisfaisante n'est pas rigoureusement exacte.

En effet, on constate dans un grand nombre de cas que les claquages sont générés de façon aléatoire selon un processus de Poisson dans le temps et dans l'espace (/1/, /22/). Les intervalles de temps séparant les claquages suivent alors une loi exponentielle (/23/)

Plusieurs auteurs ont observé (/22/ /24/) que les temps de retard au claquage sont décrits par la loi suivante :

$$N(\tau) = N_0 \exp(-\tau/\tau_s) \quad (5)$$

où τ_s , le temps moyen statistique de retard au claquage, est la moyenne de la loi statistique, N_0 le nombre total de claquages observés pour un champ appliqué, et $N(\tau)$ le nombre de claquages observés après le temps τ . Si les phénomènes de claquages dans nos couches suivent une telle loi statistique, le tracé du $\log\left(\frac{N(\tau)}{N_0}\right)$ en fonction de τ doit être une portion de droite de pente $-1/\tau_s$. C'est bien ce que nous constatons pour l'ensemble de nos expériences. Un exemple d'un tracé est porté à la figure II.30. La pente de la droite donne la valeur de τ_m . Nous avons donc systématiquement déterminé le temps de retard τ par cette méthode et nous avons reporté ces valeurs dans les formules de la théorie de Klein, comme

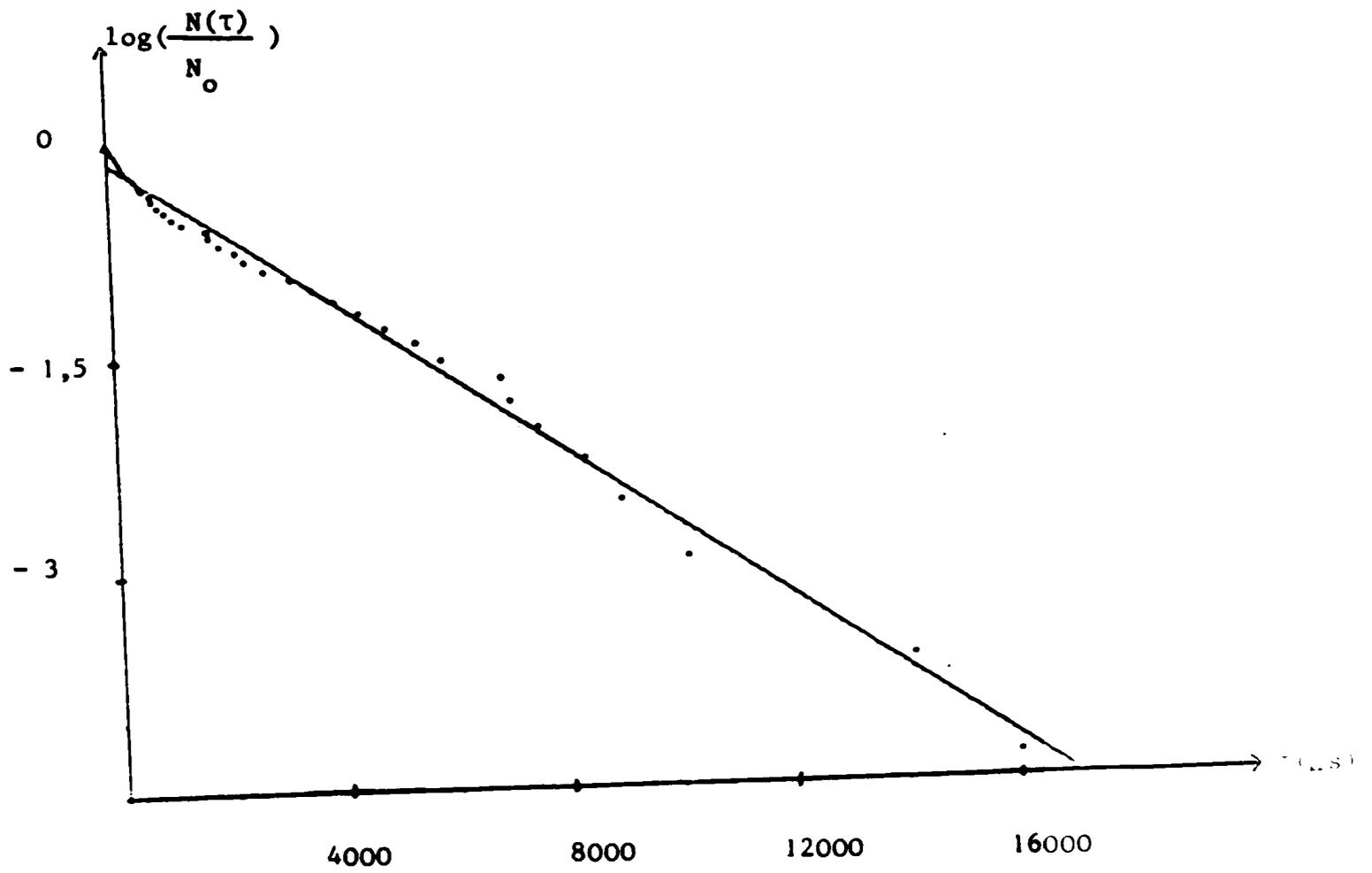


Figure II.30 : Détermination du temps statistique de retard

nous l'avions fait auparavant pour τ_m .

B/ Identification du temps de retard statistique τ_s à la moyenne d'une loi exponentielle

* Cas d'une injection thermoélectronique

Les figures II.31, II.32 et II.33 nous donnent trois exemples des variations de $\text{Log } \tau_s$ en fonction de v_G pour différents échantillons. Nous constatons, bien que la dispersion des données expérimentales soit importante, que les variations théoriques semblent satisfaites. Nous avons donc tracé les droites en utilisant la méthode des moindres carrés afin de comparer leur pente à la pente minimale théorique. Le tableau de la figure II.34 nous donne quelques valeurs de ces pentes expérimentales. Nous noterons que ces valeurs sont en accord avec la pente minimale théorique d'une injection thermoélectronique dans le modèle de Klein. Soulignons ici que l'ensemble de nos échantillons obéit à de telles variations.

* Injection de type Fowler-Nordheim

Les figures II.35., II.36 et II.37 nous donnent trois exemples des variations de $\text{Log } \tau_s$ en fonction de $1/G$.

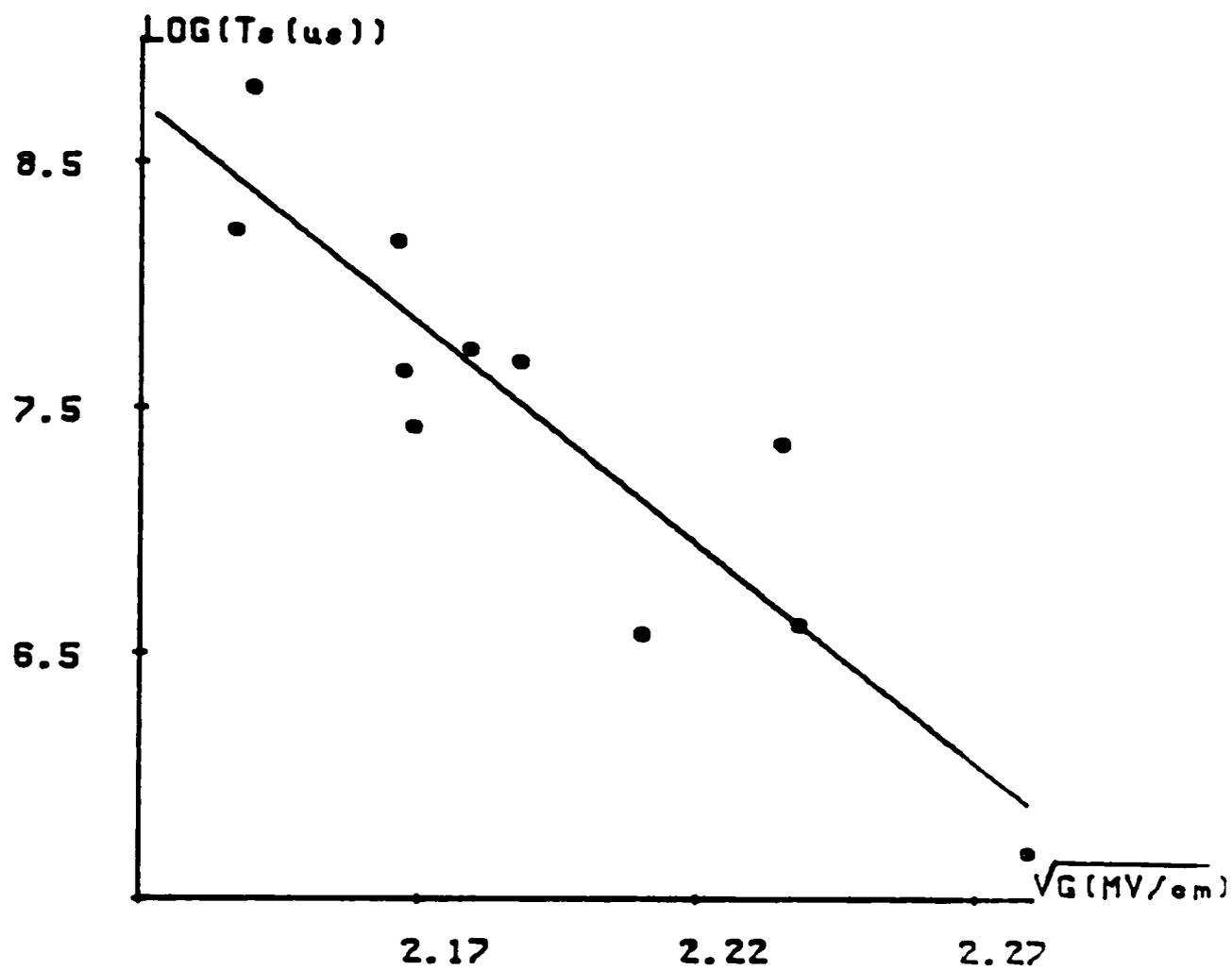


Figure II.31 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_s = f(\sqrt{V_G})$

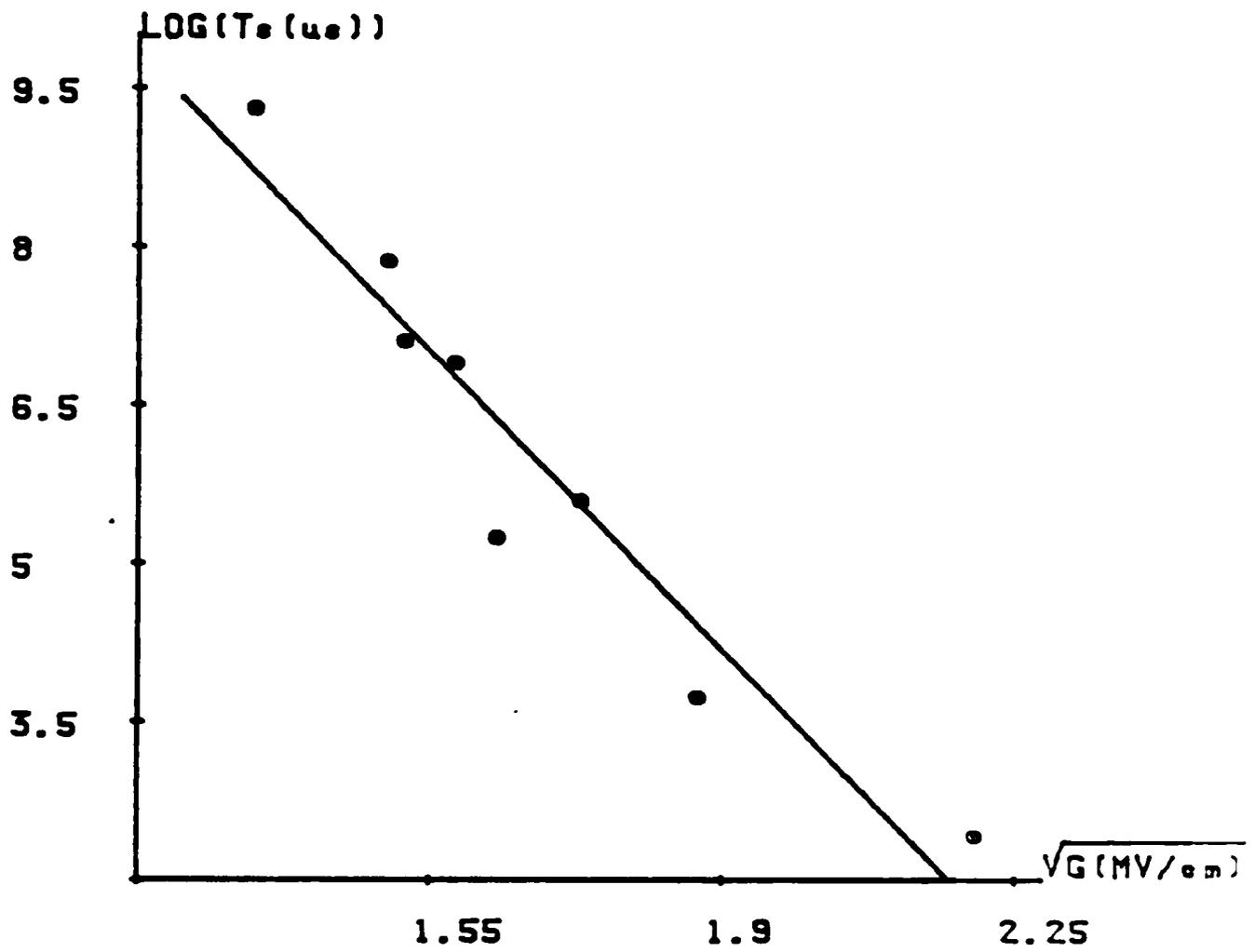


Figure II.33 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_s = f(G)$

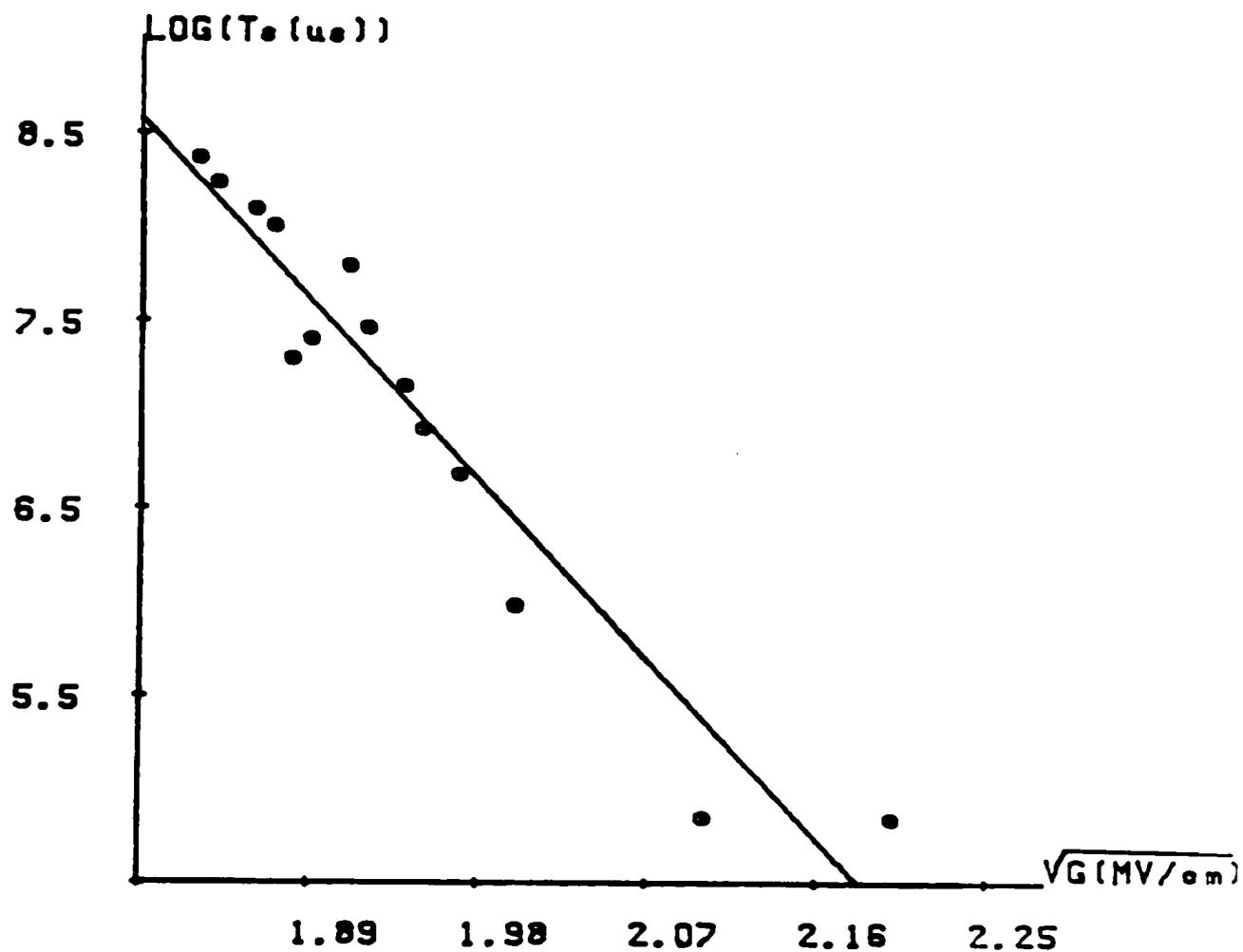


Figure II.32 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_s = f(G)$

Echantillon	Pente expérimentale injection thermoélectronique (cm/MV) ^{1/2}
1	- 17,93
2	- 10,66
3	- 9,33
4	- 8,10
5	- 9,59
6	- 12,41

Fig. II.34. Tableau résumant la valeur des pentes expérimentales des tracés $\log \tau_s = f(\sqrt{G})$.

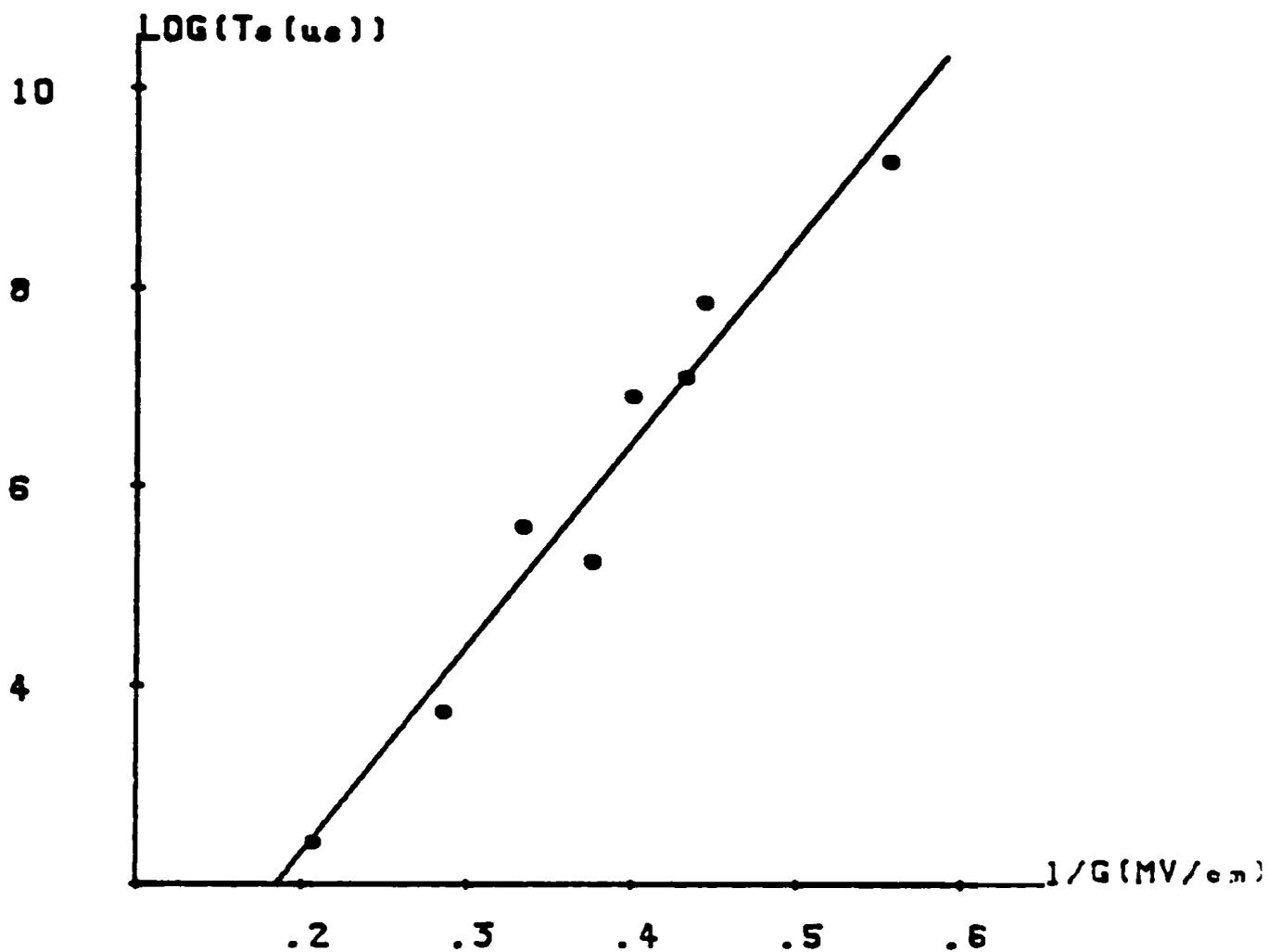


Figure II.35 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_s = f(1/G)$

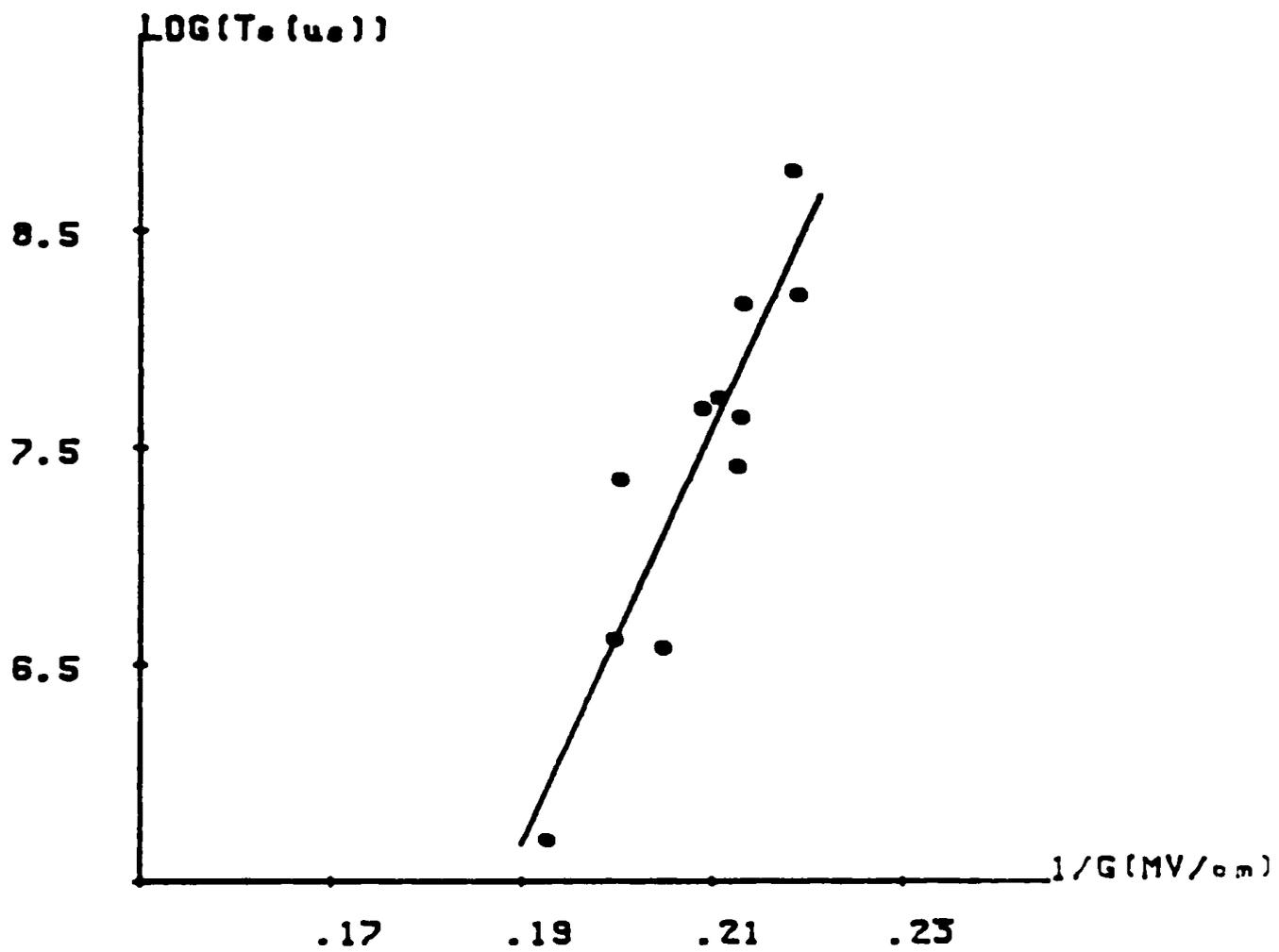


Figure II.36 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_s = f(1/G)$

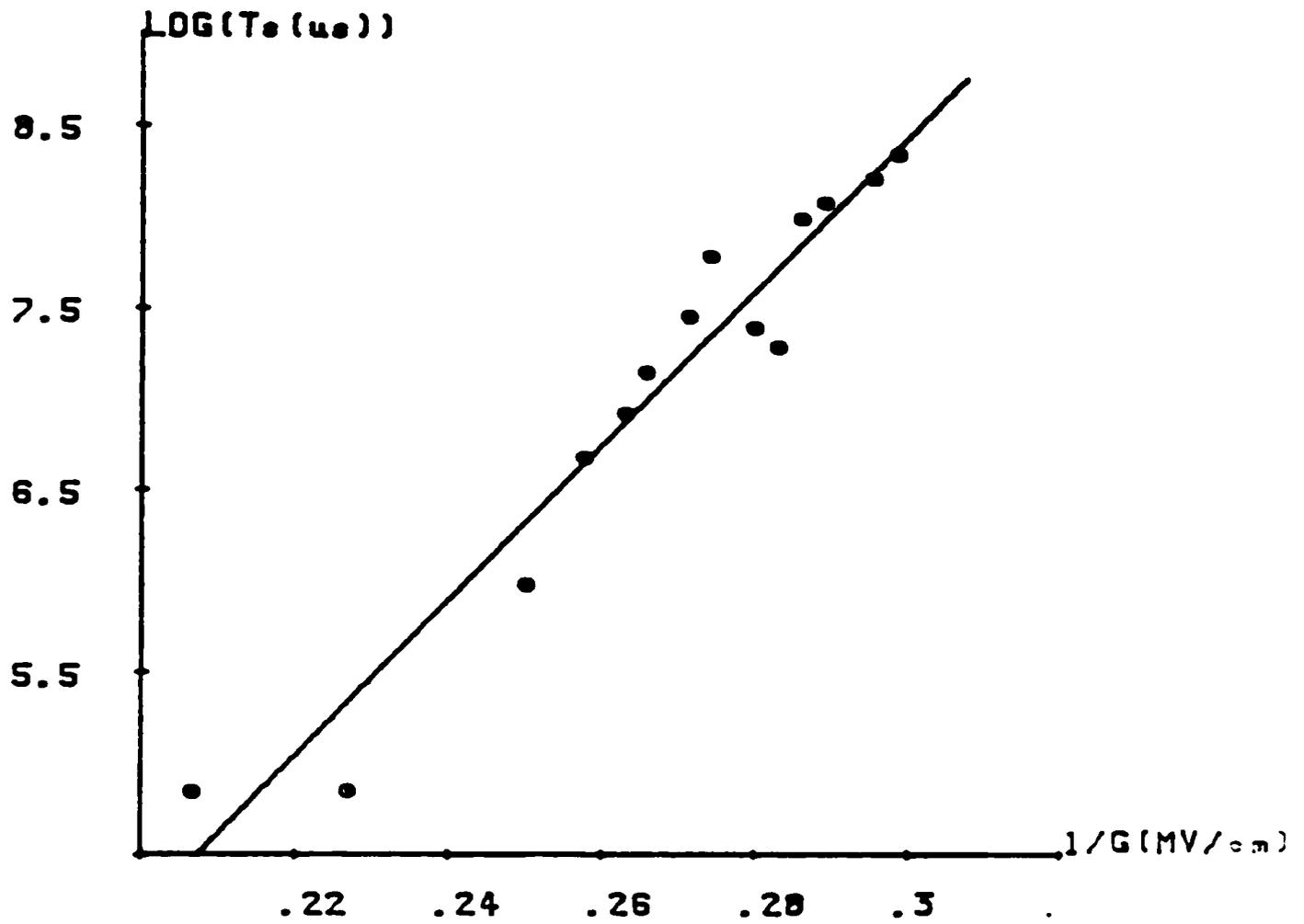


Figure II.37 : Application de la théorie de Klein : $\log \tau_s = f(1/G)$

Là encore les données expérimentales peuvent être représentées par des droites.

Le tableau ci-dessous résume les pentes expérimentales obtenues en traçant les droites $\text{Log } \tau_s = f\left(\frac{1}{G}\right)$ par la méthode des moindres carrés.

Echantillon	Pente expérimentale (MV/cm) Injection Fowler-Nordheim
Fig.II.35	20,53
Fig.II.36	95,82
Fig.II.37	42,64

Nous noterons que les pentes expérimentales sont nettement inférieures à la pente minimale théorique (sous réserve de données plus exactes).

Ce qui montre clairement qu'un transport de charges par effet Fowler - Nordheim ne saurait rendre compte des phénomènes observés.

* Conclusion.

Au terme de cette étude nous pouvons conclure que le modèle des claquages localisés de Klein appliqué à nos résultats expérimentaux montre que les phénomènes observés sont probablement d'origine électronique.

L'hypothèse d'une injection de porteurs d'origine thermoélectronique semble mieux rendre compte des phénomènes observés en ce qui concerne les temps de retard du claquage.

Dans sa théorie Klein considère une situation idéale. Il ne prend en compte que la charge d'espace créée par l'avalanche et dont le seul effet est d'augmenter le champ à la cathode. En parallèle avec la charge d'espace due à l'avalanche, il existe la charge d'espace due aux

électrons piégés dans le matériau.

En effet la combinaison d'une forte concentration en radicaux libres dans le plasma et la haute réticulation du polymère sont favorables à la formation des piégés dans le matériau.

Cette charge d'espace cause des distorsions du champ qui peuvent augmenter le nombre de claquages ou le diminuer. Ceci pourrait peut-être expliquer dans notre cas la diminution du nombre de claquages dans le temps

Si on renouvelle l'expérience plusieurs fois pour un même champ appliqué, au bout d'un certain temps, on n'observe plus de claquages.

Tout se passe comme si le diélectrique devient plus "résistant" durant l'application de la contrainte. Pour observer de nouveau des claquages, il faut augmenter le champ ou court-circuiter la structure pendant une durée assez longue (24 h).

Notons que cette observation est en contradiction avec une hypothèse couramment rencontrée dans la littérature (/17/) et qui concerne la localisation des premiers claquages qui s'effectueraient sur des défauts extrinsèques du matériau.

Nous avons observé dans le cas de nos échantillons que c'est bien l'accumulation d'une charge d'espace qui diminue le champ aux électrodes après l'application répétée d'une tension provoquant ainsi une diminution de la probabilité d'injection et donc une diminution du claquage dans le temps.

Ces observations nous conduisent à supposer que lorsqu'on soumet la structure à un champ constant, deux processus ont lieu :

- l'un cause le claquage
- l'autre le retarde.

Le premier processus (le claquage) se produit lorsqu'une certaine quantité de charges est injectée dans le matériau.

Lorsque des charges injectées sont piégées dans le diélectrique il y a formation d'une charge d'espace qui réduit le champ ; le taux d'injection est alors affecté ainsi que le nombre de claquages.

Cette hypothèse est en accord avec les travaux publiés par ailleurs dans la littérature (/ 5/). Il semble donc légitime d'avoir travaillé sur la distribution statistique des premiers claquages puisqu'ils sont peu influencés par la formation d'une charge d'espace et qu'il ne s'agit pas de ruptures liées à des défauts extrinsèques du matériau.

Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que nous ayons obtenu des variations systématiques de G_c en fonction des paramètres d'élaboration qui imposent la structure propre du matériau.

CHAPITRE III

RESULTATS RELATIFS AU POLYTETRAFLUOROETHYLENE :
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AGREGATS
METALLIQUES SUR LA TENUE DIELECTRIQUE DES COUCHES

RESULTATS RELATIFS AU POLYTETRAFLUOROETHYLENE : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AGREGATS METALLIQUES SUR LA TENUE DIELECTRIQUE DES COUCHES

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que la plus ou moins grande concentration d'espèces radicalaires dues au processus de polymérisation et d'espèces ayant fixé l'oxygène sont à l'origine de la défaillance de notre matériau. Nous avons relié le champ de rupture spécifique aux conditions de fabrication, ce qui nous a conduit à l'optimisation des paramètres d'élaboration.

Dans ce chapitre qui constitue la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes intéressés au cas particulier d'un matériau doté de "défauts" bien connus introduits volontairement.

Cette étude a été développée en collaboration avec le laboratoire d'I.B.M. San José où la synthèse des films a été réalisée.

Elle trouve un intérêt principal dans l'analyse des processus fondamentaux responsables du phénomène de rupture diélectrique. Le matériau sur lequel ont porté nos expériences est un polymère contenant des agrégats d'or.

La technique utilisée pour synthétiser ces films minces composites fait intervenir simultanément deux types de réaction :

- la polymérisation par plasma dans un gaz fluoré le tétrafluoroéthylène C_2F_4 .

RESULTATS RELATIFS AU POLYTETRAFLUOROETHYLENE : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AGREGATS METALLIQUES SUR LA TENUE DIELECTRIQUE DES COUCHES

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que la plus ou moins grande concentration d'espèces radicalaires dues au processus de polymérisation et d'espèces ayant fixé l'oxygène sont à l'origine de la défaillance de notre matériau. Nous avons relié le champ de rupture spécifique aux conditions de fabrication, ce qui nous a conduit à l'optimisation des paramètres d'élaboration.

Dans ce chapitre qui constitue la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes intéressés au cas particulier d'un matériau doté de "défauts" bien connus introduits volontairement.

Cette étude a été développée en collaboration avec le laboratoire d'I.B.M. San José où la synthèse des films a été réalisée.

Elle trouve un intérêt principal dans l'analyse des processus fondamentaux responsables du phénomène de rupture diélectrique. Le matériau sur lequel ont porté nos expériences est un polymère contenant des agrégats d'or.

La technique utilisée pour synthétiser ces films minces composites fait intervenir simultanément deux types de réaction :

- la polymérisation par plasma dans un gaz fluoré le tétrafluoroéthylène C_2F_4 .

- et la pulvérisation cathodique par un gaz neutre l'argon.

Les propriétés physiques et chimiques d'un tel matériau dépendent fortement de la fraction volumique de métal qu'il contient.

Ces particules d'or dans le polymère constituent autant de sites générateurs de porteurs de charge. Afin d'étudier l'influence des agrégats métalliques sur le processus de rupture, nous allons évaluer la tenue diélectrique du Polytétrafluoroéthylène contenant différentes fractions volumiques d'or.

Nous utiliserons pour cela les deux critères de tenue diélectrique à court-terme exposés au chapitre I.

III.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET CARACTERISATION

III.1.1. Synthèse des couches

Les films sont préparés dans une décharge lumineuse radiofréquence (13,56 MHz) basse pression (20 mTorr) dont l'une des électrodes (la cathode) est couplée capacitivement à l'alimentation haute tension.

Un mélange Argon-gaz monomère est introduit dans l'enceinte. La géométrie du réacteur utilisé, ainsi que les potentiels plasma et d'électrode sont représentés sur la figure III.1. Dans une telle configuration, l'électrode connectée à l'alimentation est soumise au bombardement des ions positifs du plasma accélérés par la chute cathodique.

Des atomes de cette cible (dans notre cas, de l'or) sont donc pulvérisés par transfert de la quantité du mouvement des ions positifs aux atomes d'or, tandis que

s'effectue la polymérisation du gaz monomère.

Le gaz monomère utilisé dans cette technique initialement mise au point par E. Kay et ses collaborateurs (/25/) est le perfluoropropane C_3F_8 .

La décomposition de ce gaz en phase plasma produit principalement les précurseurs de la polymérisation (CF_2 :), des atomes de fluor F et des ions CF_3^+

Les atomes de fluor sont des espèces qui de par leur grande réactivité chimique attaquent les dépôts de polymère et initient donc des réactions de gravure.

Dans le cas particulier d'un plasma de perfluoropropane, la densité des précurseurs (CF_2 :) est suffisamment grande pour que les réactions de polymérisation dominent sur toutes les surfaces non soumises à un bombardement ionique. On obtient donc une réaction de polymérisation sur l'anode porte échantillon tandis que les réactions de gravure dominent sur la cathode qui reste ainsi libre de tout dépôt polymérique, et les atomes d'or sont introduits dans le plasma par pulvérisation.

Dans le cas particulier de ce travail, nous avons utilisé une variante de cette technique. Le gaz monomère introduit n'était plus le perfluoropropane C_3F_8 mais le tétrafluoroéthylène C_2F_4 .

Le rapport F/C du nombre des atomes de fluor à celui du carbone étant plus faible pour le monomère C_2F_4 , la vitesse de polymérisation est alors plus importante que dans le cas de C_3F_8 (/26/).

Cependant, l'utilisation d'une puissance de décharge plus importante permet d'éviter le recouvrement de la cathode, puisqu'elle est alors soumise à un bombardement ionique plus énergétique, conséquence d'une augmentation de la tension d'autopolarisation V_{dc}

L'utilisation du tétrafluoroéthylène comme gaz monomère présente plusieurs avantages dont une vitesse de dépôt plus importante et une meilleure reproductibilité de la composition des couches. Les couches de polymère que nous avons utilisées ont été déposées suivant la procédure expérimentale suivante : sur une plaquette de verre 24 x36 mm métallisée à l'aluminium est placée sur l'anode. Un contact thermique est établi entre la métallisation et l'anode maintenue à une température constante de 15°C. Un vide de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr est établi dans le réacteur avant l'introduction du gaz monomère.

Les gaz Argon et monomère sont introduits dans le réacteur et la pression est stabilisée à 20 mTorr. Le générateur radiofréquence déclenche et entretient la décharge avec une puissance de 120 Watt qui correspond à une tension d'autopolarisation de la cathode de - 1,2 Kv. La vitesse de dépôt est estimée à 10 Å/s en moyenne. Après dépôt, le film est métallisé à l'or afin d'obtenir huit structures Al/Polymère/ Au de 20 mm² de surface chacune. Ces structures sont identiques à celles utilisées pour les dépôts de polysiloxane (confère figure II.3)

III.1.2. Détermination de la fraction volumique d'or contenue dans les couches déposées

La fraction volumique d'or x contenue dans chaque couche est donnée par la relation :

$$x = \frac{d(x) - d(CFn)}{d(Au) - d(CFn)}$$

où $d(x)$ représente la densité de la couche de polymère contenant de l'or.

$d(\text{Au})$ la densité d'un film d'or obtenu dans le réacteur par pulvérisation de la cible dans un plasma d'Argon, et $d(\text{CF}_n)$ densité d'un film de polymère ne contenant pas d'or.

La valeur des densités est déduite de la mesure de l'épaisseur des couches et de leur masse. La précision obtenue sur la détermination de la fraction volumique d'or est de l'ordre de 3%.

En fait, la fraction volumique d'or contenue dans les couches dépend de la composition du plasma. Le réacteur a donc été étalonné en fonction du rapport des pressions partielles du gaz monomère au gaz neutre. Par simple ajustement des pressions partielles, il est donc possible de synthétiser un échantillon contenant une fraction volumique d'or donnée.

III.1.3. Caractérisation des échantillons

A/ Analyse chimique de surface

Une analyse chimique quantitative de la surface de l'échantillon a été réalisée par E S C A.

Les spectres font apparaître les espèces O, Au, CF_3 , CF_2 , CF, C. Le calcul de la surface des pics relatifs à chaque espèce permet d'obtenir leur concentration relative.

Ainsi, on trouve que la stochiométrie de la phase polymérique est telle que $F/C \sim 1.3 \pm 0.05$. Il y a donc de nombreuses insaturations dans la chaîne carbonée comme le laisse prévoir la structure très réticulée des polymères déposés par plasma.

La présence de l'oxygène décelée dans nos échantillons avec un taux O/F ~ 3 % a été attribuée à l'oxydation du film lors de sa remise à la pression atmosphérique.

Enfin, l'or est présent sous sa forme métallique ce qui prouve qu'il n'est pas engagé de façon significative dans des liaisons chimiques avec d'autres éléments mais qu'il est présent sous forme d'agrégats métalliques.

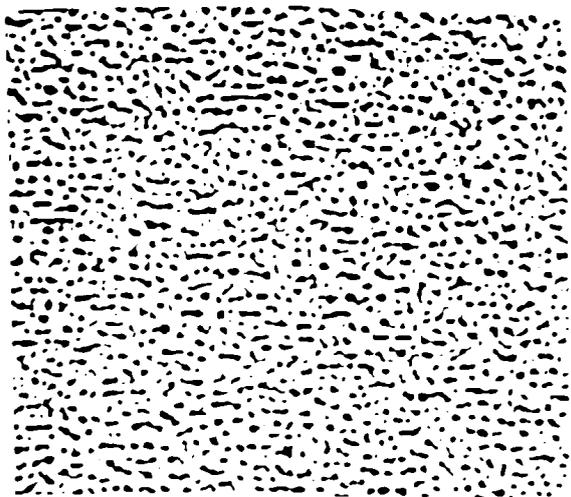
B/ Forme et dimension des particules métalliques

Une étude systématique de la forme et de la dimension des agrégats métalliques a été entreprise par microscopie électronique en transmission.

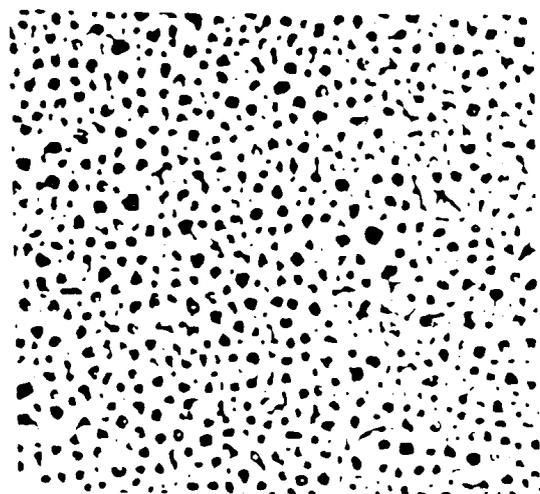
pour cette analyse, des couches de polymère d'épaisseur 100 Å ont été déposées sur une fine pellicule de carbone. Les clichés relatifs à des fractions volumiques d'or de 10, 20, 30 et 55 % sont représentés sur la figure III.2.

On constate que les particules d'or sont distribuées de façon homogène dans les couches. La distribution de la taille des particules est donnée figure III.3. La dimension moyenne des agrégats augmente avec la fraction volumique.

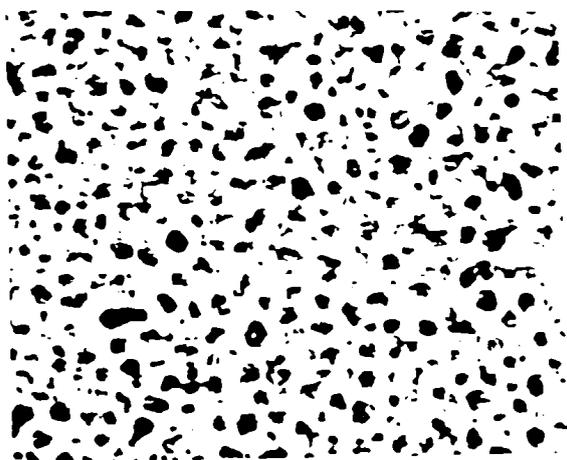
Comme nous le verrons au cours du prochain paragraphe, le seuil de percolation est atteint pour une fraction volumique d'or de 38 % environ.



cliché (a) $x = 10 \times$



cliché (b) $x = 20 \times$

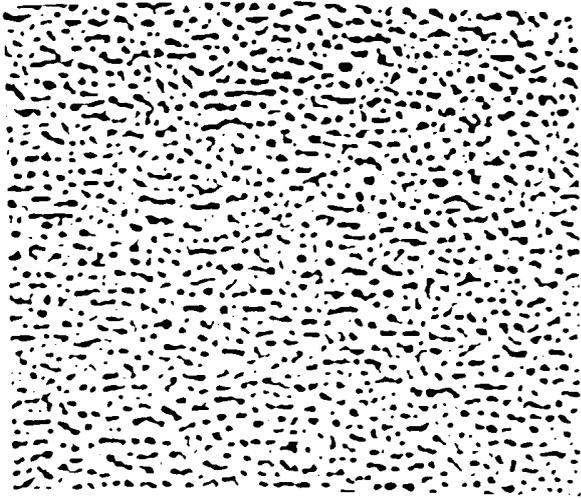


cliché (c) $s = 30 \times$

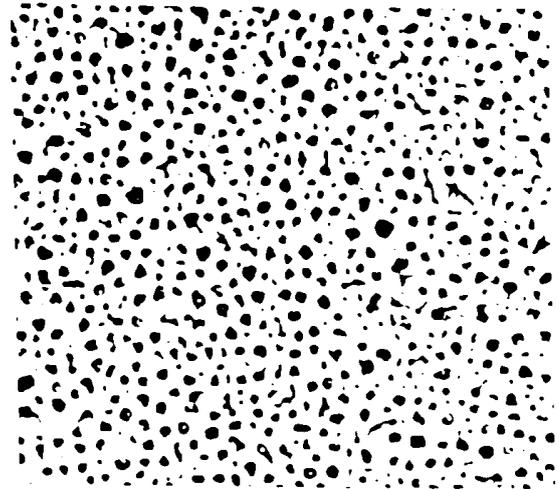


cliché (d) $x = 50 \times$

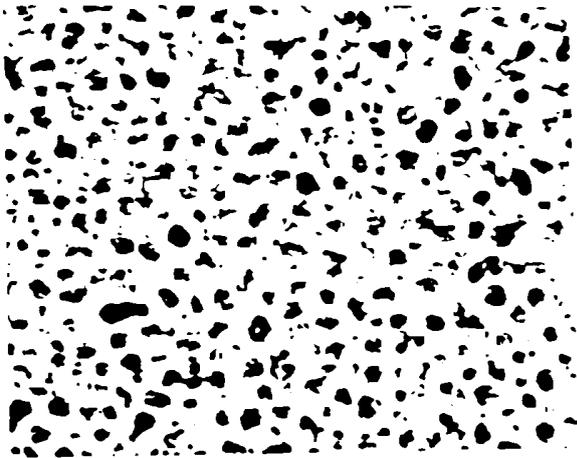
Figure III.2. Clichés de microscopie électronique relatifs à différentes fractions volumiques d'or.



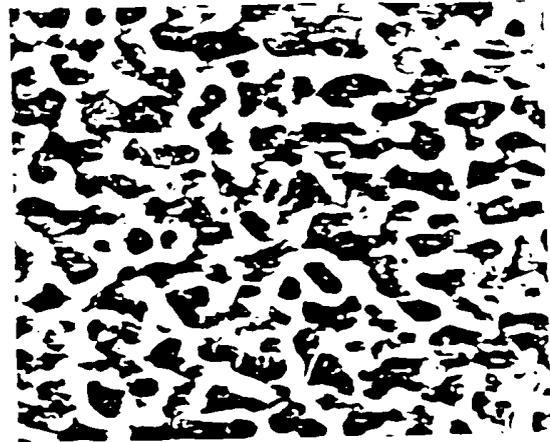
cliché (a) $x = 10 \times$



cliché (b) $x = 20 \times$



cliché (c) $s = 30 \times$



cliché (d) $x = 55 \times$

Figure III.2. Clichés de microscopie électronique relatifs à différentes fractions volumiques d'or.

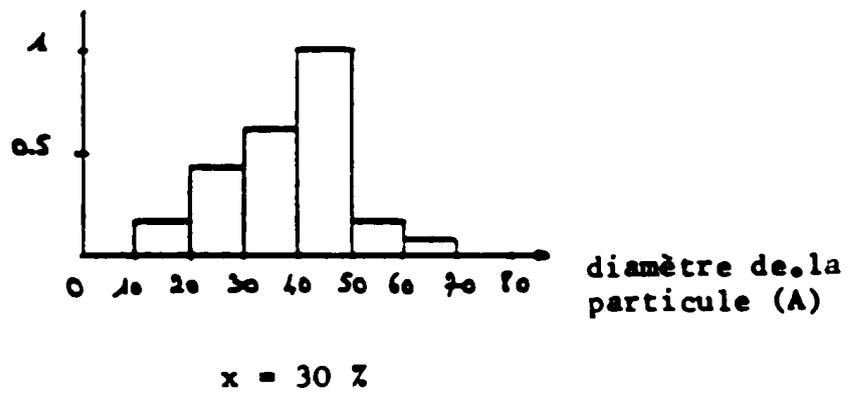
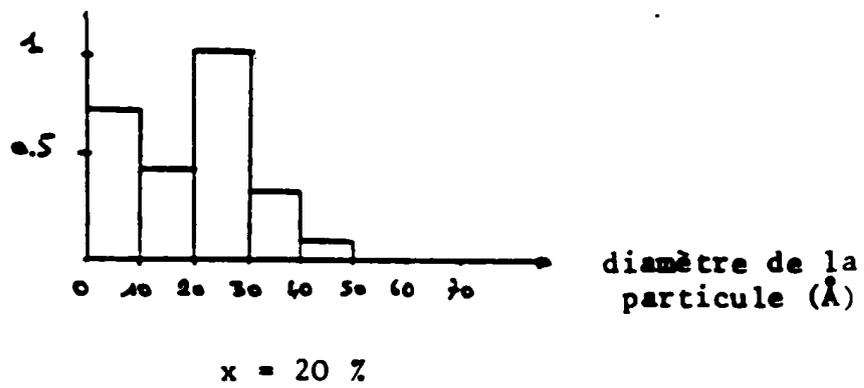
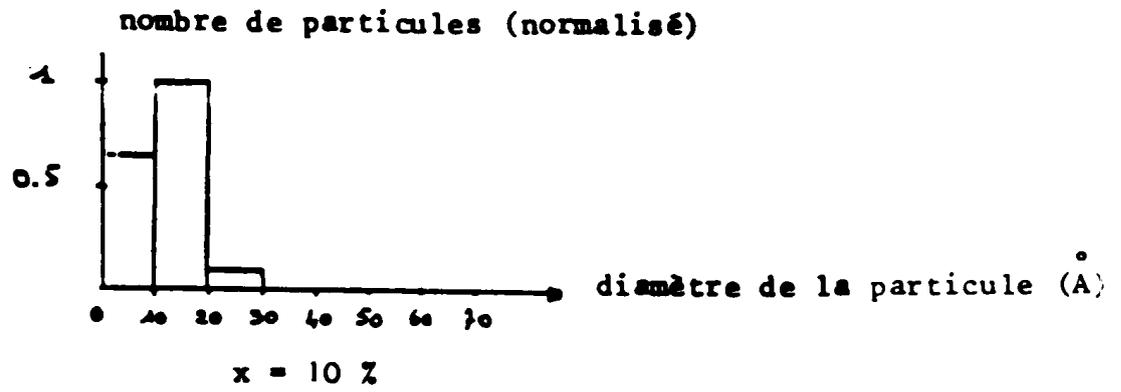


Figure III.3. Distribution de la taille des particules

III.2. PROPRIETES ELECTRIQUES

Un film composite de métal et d'isolant présente trois régimes distincts (/27/):

- un régime métallique : pour lequel la fraction volumique de métal est supérieure au seuil de percolation.

La structure du film est constituée d'une matrice métallique contenant des inclusions diélectriques isolées.

- un régime diélectrique : obtenu pour une fraction volumique de métal inférieure au seuil de percolation.

La structure du film est alors constituée d'une matrice isolante contenant des particules métalliques isolées entre elles.

C'est un régime inverse au régime métallique.

- un régime de transition : obtenu pour une fraction volumique de métal égale au seuil de percolation. La structure est alors composée de chemins métalliques dans une matrice isolante.

Des mesures de résistivité en fonction de la fraction volumique d'or contenue dans les films nous permettent de distinguer ces trois régimes dans le cas de nos échantillons.

III.2.1. Evolution de la résistivité en fonction de de la fraction volumique d'or

En fonction de la nature du régime - électrique ou diélectrique - deux méthodes de détermination de la résistivité électrique sont utilisées.

- Cas des régimes métallique et de transition

La résistivité a été déterminée par la méthode des quatre points qui donne des résultats convenables pour des valeurs de résistivité inférieure à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

- Cas d'un régime diélectrique

Les valeurs de résistivité ont été déduites des caractéristiques courant - tension.

Les variations de la résistivité des films en fonction de la fraction volumique d'or qu'ils contiennent sont représentées sur les courbes (A) et (B) de la figure III.4. pour une gamme de composition en or s'étendant de 0 à 100%. Nous noterons que l'échelle verticale couvre 24 ordres de grandeur depuis la valeur de la résistivité de l'or métallique jusqu'à celle d'une couche de polymère contenant 0 % d'or.

Nous noterons sur cette courbe que les variations de résistivités sont étroitement liées à la microstructure du matériau.

Dans la zone du régime métallique la résistivité décroît graduellement lorsque la fraction volumique de métal augmente.

Dans la zone du régime de transition obtenu pour une fraction volumique d'or voisine de $38 \pm 3\%$, la résistivité présente une chute brutale. Dans la zone du régime diélectrique la résistivité décroît graduellement lorsque la fraction volumique de métal augmente.

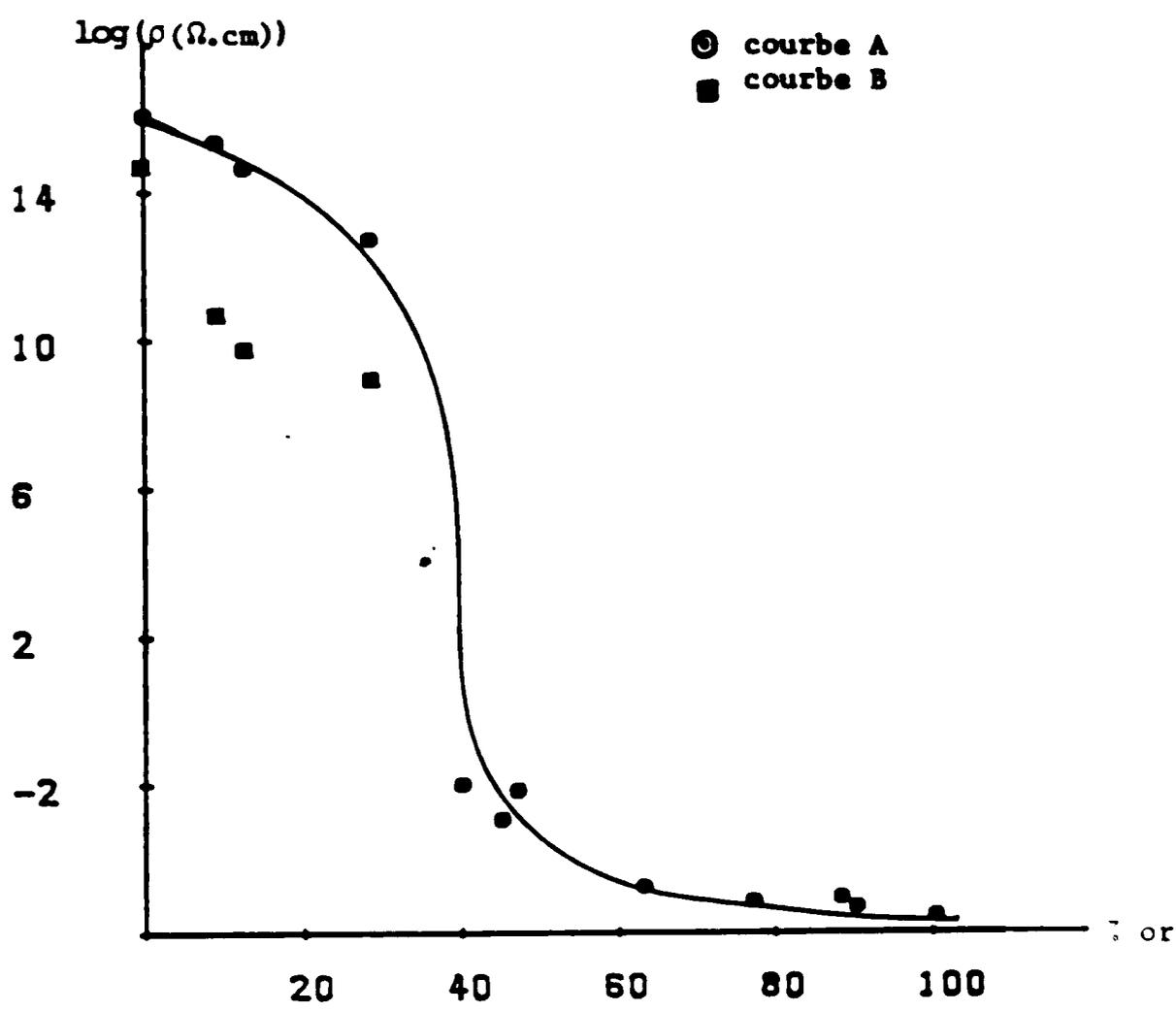


Figure III.4 : Evolution de la résistivité en fonction du pourcentage d'or

courbe A Faible champ

courbe B Fort champ

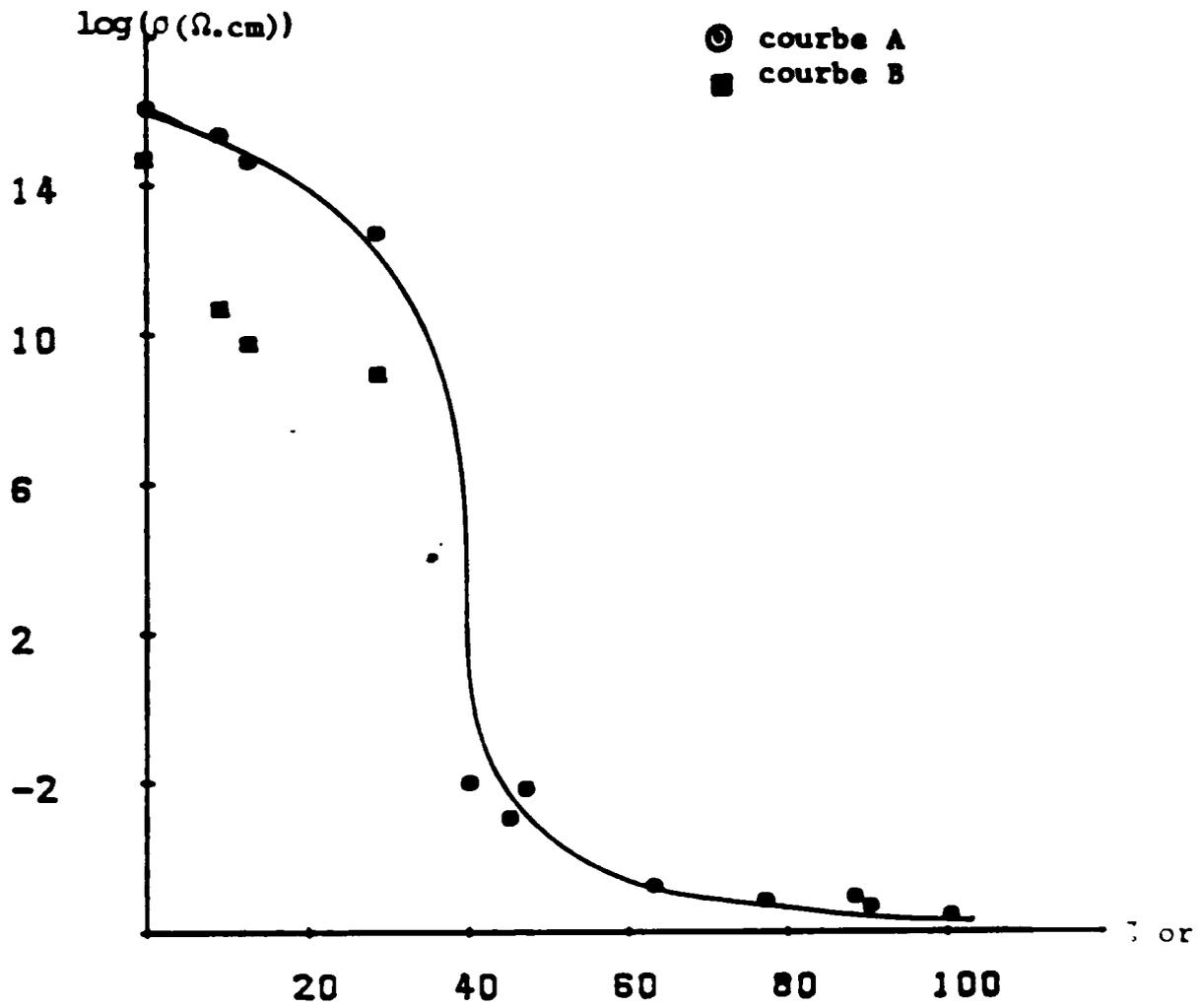


Figure III.4 : Evolution de la résistivité en fonction du pourcentage d'or

courbe A Faible champ

courbe B Fort champ

Dans la suite nous nous intéresserons au cas particulier d'un régime diélectrique dans lequel les films sont essentiellement isolants.

La présence des agrégats métalliques dans le polymère introduit de nouveaux mécanismes de conduction par rapport au polymère ne contenant pas d'or, comme nous le verrons dans ce qui suit.

III.2.2. Etude des caractéristiques courant - tension

Nous présenterons les caractéristiques courant tension obtenues pour des films contenant différentes fractions volumiques d'or 0, 9, 12, 5, et 28,5 %.

A/ Caractéristique courant - tension d'une couche de Polymère sans or

La figure III.5. montre un tracé typique dans un diagramme de Schottky $\text{Log } J = f(V^{1/2})$ d'une structure Au/Polymère/Al

La valeur de la résistivité à champ faible se situe autour de 10^{16} $\Omega \cdot \text{cm}$ ce qui est en parfait accord avec la valeur publiée dans la littérature et concernant le même polymère (/28/).

Ce diagramme de Schottky présente deux régions distinctes avec une portion de droite aux champs forts. Une telle linéarité de la courbe $\text{Log } J = f(V^{1/2})$ suggère que les mécanismes de conduction peuvent résulter soit d'un effet Poole - Frenkel, soit d'un mécanisme de Schottky. Dans ces deux cas, la densité de courant peut être exprimée par la relation suivante :

$$J = J_0 \exp \beta \frac{G^{1/2} - \phi}{kT} \quad (1)$$

Dans la suite nous nous intéresserons au cas particulier d'un régime diélectrique dans lequel les films sont essentiellement isolants.

La présence des agrégats métalliques dans le polymère introduit de nouveaux mécanismes de conduction par rapport au polymère ne contenant pas d'or, comme nous le verrons dans ce qui suit.

III.2.2. Etude des caractéristiques courant - tension

Nous présenterons les caractéristiques courant tension obtenues pour des films contenant différentes fractions volumiques d'or 0, 9, 12, 5, et 28,5 %.

A/ Caractéristique courant - tension d'une couche de Polymère sans or

La figure III.5. montre un tracé typique dans un diagramme de Schottky $\text{Log } J = f(V^{1/2})$ d'une structure Au/Polymère/Al

La valeur de la résistivité à champ faible se situe autour de 10^{16} $\Omega \cdot \text{cm}$ ce qui est en parfait accord avec la valeur publiée dans la littérature et concernant le même polymère (/28/).

Ce diagramme de Schottky présente deux régions distinctes avec une portion de droite aux champs forts. Une telle linéarité de la courbe $\text{Log } J = f(V^{1/2})$ suggère que les mécanismes de conduction peuvent résulter soit d'un effet Poole - Frenkel, soit d'un mécanisme de Schottky. Dans ces deux cas, la densité de courant peut être exprimée par la relation suivante :

$$J = J_0 \exp \beta \frac{G^{1/2} - \phi}{kT} \quad (1)$$

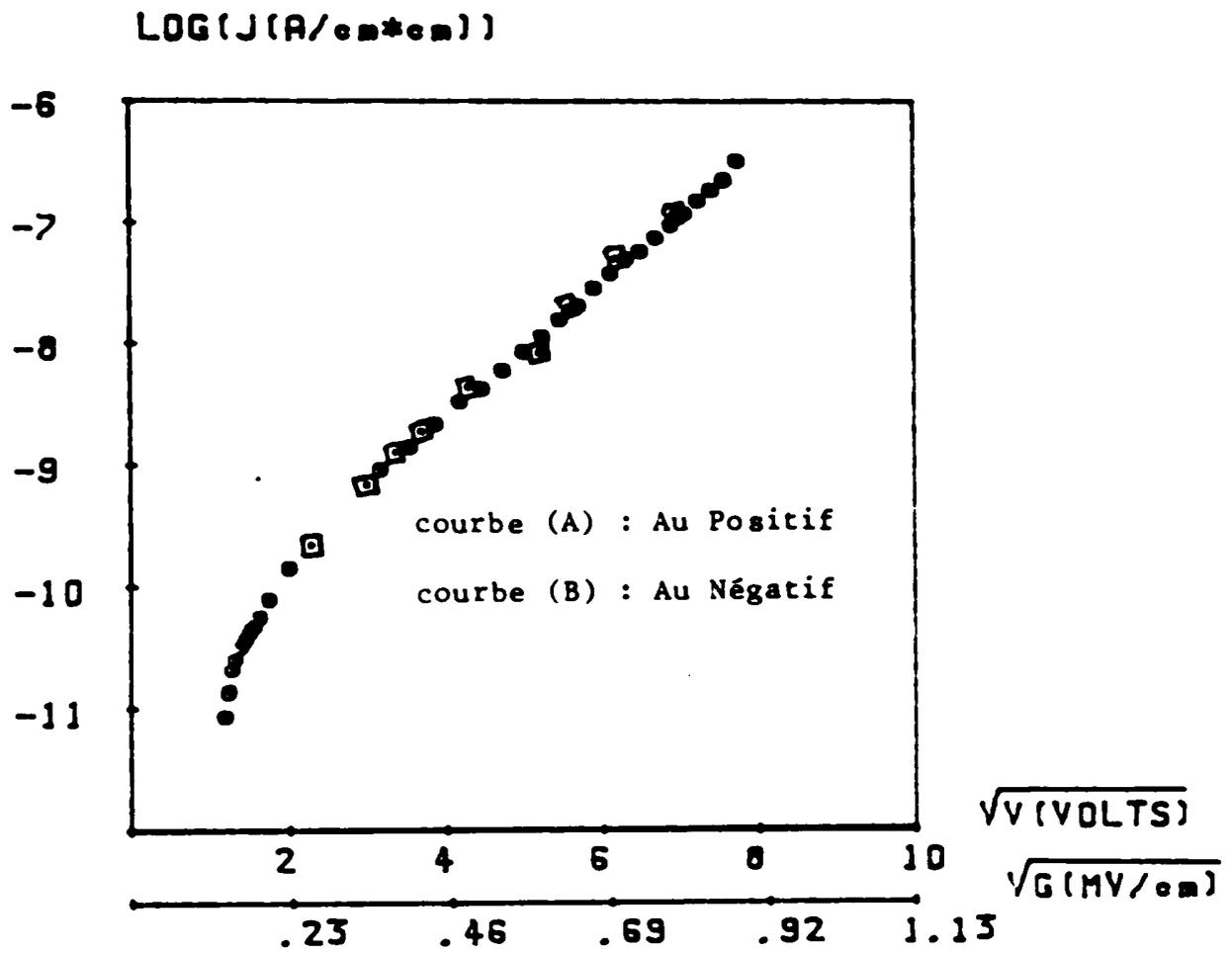


Figure III.5 : Caractéristique courant - tension d'un film ne contenant pas d'or.

Les termes de cette équation étant explicités au chapitre II, nous rappellerons simplement que :

- ϕ représente l'énergie d'ionisation des centres dans le cas d'un mécanisme de Poole-Frenkel et une hauteur de barrière métal - Polymère dans le cas d'un mécanisme de Schottky.

et β une constante qui est donnée par la relation suivante.

. dans le cas d'un mécanisme Poole-Frenkel $\beta_{PF} = \left(\frac{q}{r \epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{3/2}$

. dans le cas d'un mécanisme de Schottky $\beta_S = \frac{\beta_{PF}}{2}$

Un mécanisme de Schottky résulte d'une injection de porteurs de l'électrode dans la bande de conduction de l'isolant par dessus la barrière de potentiel, alors qu'un effet Poole-Frenkel est une émission de porteurs piégés de site à site par dessus la barrière de potentiel.

Un moyen simple pour différencier ces deux mécanismes consiste à comparer la valeur expérimentale de β qui n'est autre que la pente de la partie linéaire du diagramme de Schottky avec les valeurs théoriques de β_S et β_{PF}

Les valeurs expérimentales de β déduites des caractéristiques $J(V)$ obtenus sur plusieurs échantillons sont comprises entre $2,76 \cdot 10^{-5} \text{ ev m}^{1/2} \text{ v}^{-1/2}$ (confère figure III.5 (a) et $3,76 \cdot 10^{-5} \text{ ev m}^{1/2} \text{ v}^{-1/2}$

La valeur théorique de β calculée à partir de l'expression (1) et en utilisant une constante diélectrique $\epsilon_r = 2,35$ déduite des mesures de capacités, est :

. $\beta_S = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ ev m}^{1/2} \text{ v}^{-1/2}$ dans le cas d'un mécanisme de Schottky

. $\beta_{PF} = 4,94 \cdot 10^{-5} \text{ ev.m}^{1/2} \text{ v}^{-1/2}$ dans le cas d'un mécanisme de Poole-Frenkel.

Nous noterons que la valeur expérimentale de β est comprise entre les deux valeurs théoriques. Il n'est donc pas possible de conclure quant au mécanisme de conduction.

Un autre moyen pour différencier ces deux mécanismes est de prendre en compte les effets de polarité.

D'après l'équation (1) la densité de courant varie exponentiellement avec la hauteur de barrière ϕ dans le cas d'un mécanisme de Schottky.

Le fait de changer la polarité des électrodes dans le cas d'une structure dissymétrique Al/Polymère/Au, doit conduire à des variations de courant si le mécanisme de conduction est contrôlé par un effet de Schottky (la différence entre les travaux de sortie de l'Aluminium et de l'or étant de 0,9 ev (/5/)). Cependant les courbes de la figure III.5 montrent que les caractéristiques courant-tension restent essentiellement les mêmes quelle que soit la polarité appliquée aux électrodes. Ces résultats vont donc à l'encontre d'un mécanisme de Schottky.

Nous concluons que le mécanisme de conduction dans le polytetrafluoroéthylène ne contenant pas d'or est régi par un effet Poole-Frenkel. Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs publiés dans la littérature concernant le mode de conduction dans le même type de polymère (/28/).

B/ Mécanismes de conduction dans les films contenant de l'or

En ce qui concerne les caractéristiques courant-tension des échantillons contenant de l'or, des modifications substantielles sont à prévoir puisque les particules métalliques peuvent introduire de nouveaux mécanismes de conduction. Ceci est illustré par les tracés $\text{Log } J = f(\text{Log } v)$ de quatre échantillons contenant différentes fractions volumiques d'or 0, 9, 12, 5 et 28,5 % représentés sur la figure III.6.

Ces caractéristiques présentent une transition soudaine vers un état nettement plus conducteur pour les films riches en or (12,5 et 28,5%). Cette transition s'effectue sous des champs de l'ordre de 10^5 V/cm.

Nous avons constaté que cet effet est réversible. Il est connu sous le nom de "switching" et a déjà été rapporté dans la littérature. La première étude importante a été publiée par Ovshinsky (/29/). Ce phénomène a été mis en évidence dans différents types de semi-conducteurs amorphes. Ovshinsky en propose une interprétation purement électronique.

Plus tard d'autres chercheurs en donnent une interprétation purement thermique soulignant que l'effet de switching est toujours accompagné d'une transition de phase dans une partie filamentaire du matériau.

Des travaux théoriques (/30/) montrent que dans un tel mécanisme en général associé à une caractéristique à pente négative, il y a formation d'un courant filamentaire. Plus récemment des observations du phénomène de switching ont été rapportées dans des films contenant des agrégats métalliques préparés par copulvérisation d'un métal et d'un isolant (/27/).

B/ Mécanismes de conduction dans les films contenant de l'or

En ce qui concerne les caractéristiques courant-tension des échantillons contenant de l'or, des modifications substantielles sont à prévoir puisque les particules métalliques peuvent introduire de nouveaux mécanismes de conduction. Ceci est illustré par les tracés $\text{Log } J = f(\text{Log } v)$ de quatre échantillons contenant différentes fractions volumiques d'or 0, 9, 12, 5 et 28,5 % représentés sur la figure III.6.

Ces caractéristiques présentent une transition soudaine vers un état nettement plus conducteur pour les films riches en or (12,5 et 28,5%). Cette transition s'effectue sous des champs de l'ordre de 10^5 V/cm.

Nous avons constaté que cet effet est réversible. Il est connu sous le nom de "switching" et a déjà été rapporté dans la littérature. La première étude importante a été publiée par Ovshinsky (/29/). Ce phénomène a été mis en évidence dans différents types de semi-conducteurs amorphes. Ovshinsky en propose une interprétation purement électronique.

Plus tard d'autres chercheurs en donnent une interprétation purement thermique soulignant que l'effet de Switching est toujours accompagné d'une transition de phase dans une partie filamentaire du matériau.

Des travaux théoriques (/30/) montrent que dans un tel mécanisme en général associé à une caractéristique à pente négative, il y a formation d'un courant filamentaire. Plus récemment des observations du phénomène de switching ont été rapportées dans des films contenant des agrégats métalliques préparés par copulvérisation d'un métal et d'un isolant (/27/).

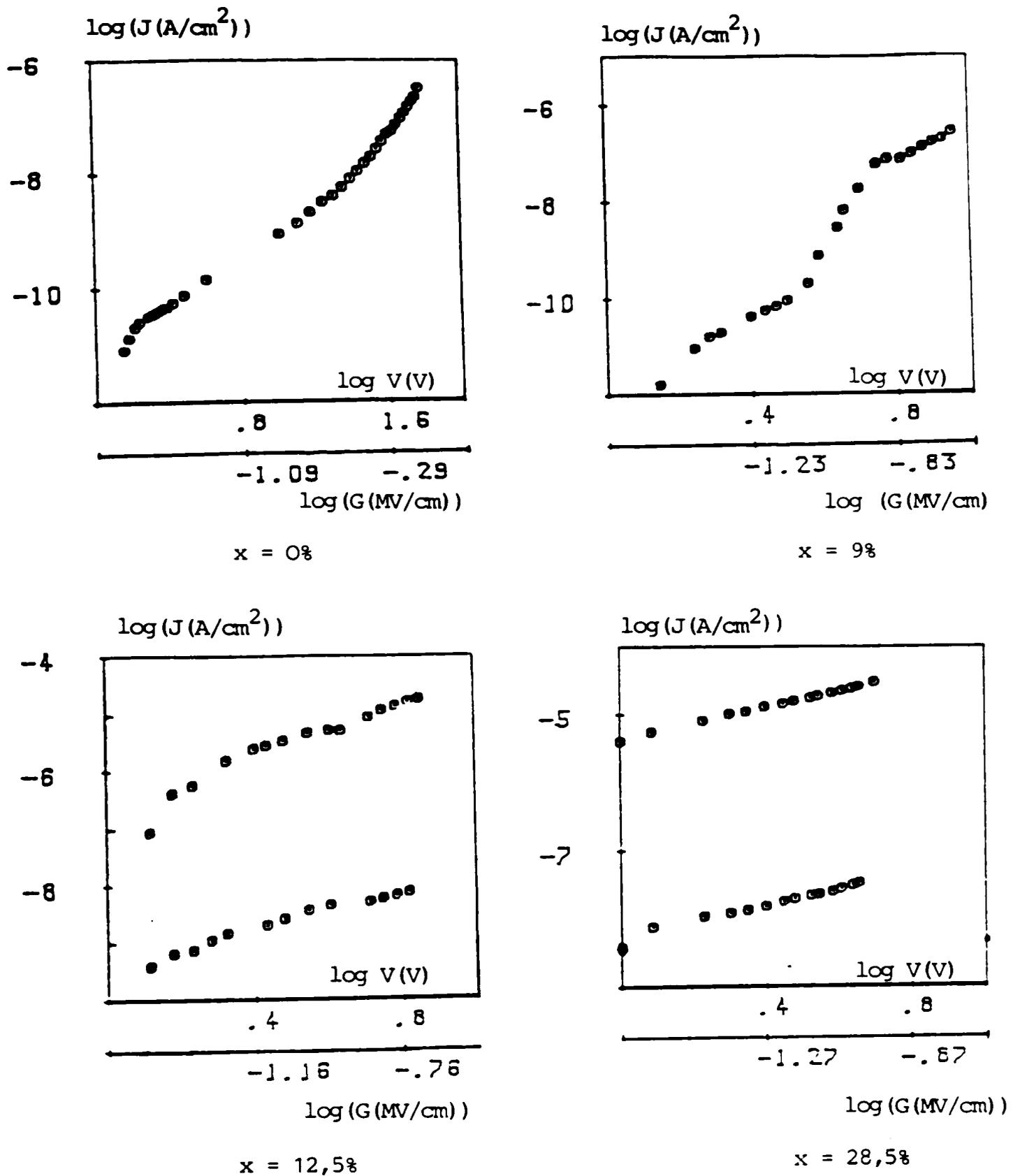
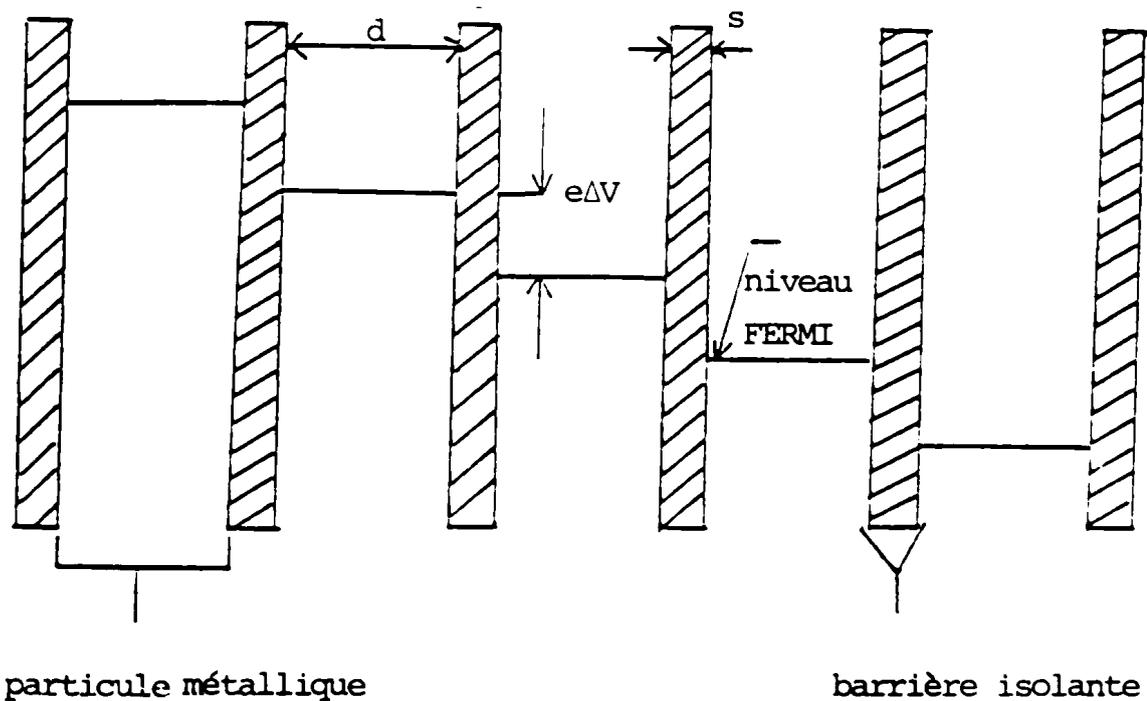


FIGURE III.6. : Caractéristiques courant-tension pour différentes fractions volumiques d'or

Une étude approfondie de la conduction électrique dans de tels matériaux montre que les mécanismes de conduction sont régis par un effet tunnel entre grains métalliques, puisque ceux-ci ne sont distants que d'une dizaine d'Angstroms environ (/27/).

Nous donnerons ci-dessous une illustration schématique des niveaux d'énergie d'une telle structure considérée comme uniforme.



où d représente la taille de la particule

s l'épaisseur de la barrière isolante entre deux grains voisins

et ΔV la chute de tension entre deux grains métalliques voisins.

Les mécanismes générateurs de porteurs de charge diffèrent suivant la valeur du champ appliqué. Ils se distinguent par la valeur du rapport $kT/e\Delta V$ (k étant la constante de Boltzmann et T la température).

* Champs faibles

Dans un régime à faible champ, la quantité est très inférieure à kT ($e\Delta V \ll kT$).

L'activation thermique est le mécanisme responsable de la génération de porteurs.

Le transport de charges s'effectue entre grains par un effet tunnel assisté thermiquement.

* Champs forts

Dans un régime à fort champ, la quantité devient comparable ou supérieure à kT ($e\Delta V \gtrsim kT$).

Les porteurs de charge sont alors activés par le champ.

Le transport de charges s'effectue entre grains par un effet tunnel induit par le champ.

Lorsque le champ devient suffisamment élevé (dans un régime prédesruptif) la quantité $e\Delta V$ devient comparable à la hauteur de barrière ϕ .

L'effet Fowler-Nadheim devient alors le principal mécanisme responsable de la conduction.

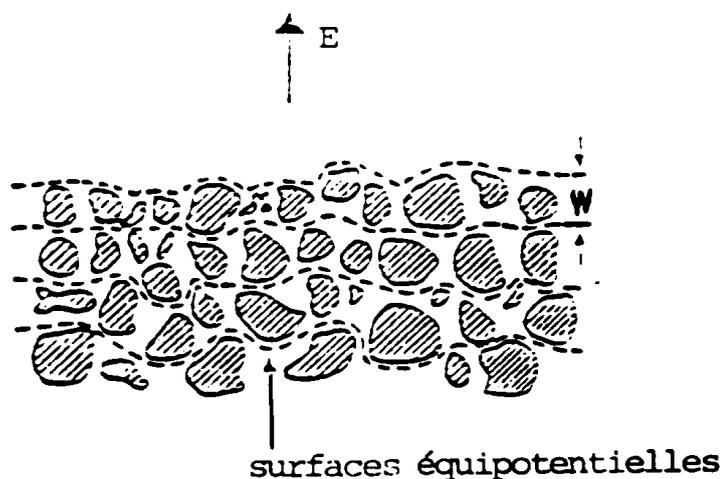
Les électrons sont alors injectés par un effet tunnel à travers une barrière triangulaire directement dans la bande de conduction de l'isolant, qui se traduit par une brusque augmentation de la conductivité. Le phénomène de Switching est alors observé sous ces champs.

Etant donné que la microstructure de nos films est identique à la structure des films (Au - Al_2O_3) étudiés par Abeles et ses collaborateurs (/27/) (même distribution de la taille des particules et même seuil de percolation électrique), un mécanisme similaire peut donc être évoqué afin d'expliquer le switching observé dans nos échantillons contenant 12,5% et 28,5% d'or.

En fait, le champ électrique nécessaire pour observer le phénomène de Switching (Gswitching) peut être évalué théoriquement en se basant sur les travaux d'Abeles. Tout se passe dans cette structure comme s'il existe un pseudogap d'énergie E_c au niveau de Fermi du métal, E_c étant l'énergie de charge (l'énergie nécessaire pour transférer un électron d'un grain à son voisin). Cette énergie est donnée par la relation suivante :

$$E_c = \frac{2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r d} \quad (27/, /31/)$$

Connaissant la constante diélectrique effective du milieu, on peut en déduire la valeur de l'énergie de charge en fonction du pourcentage d'or. D'autre part, l'effet de "switching" se produit lorsque la quantité $e\Delta V \sim \phi \sim E_c$, connaissant la quantité $\omega \sim s-d$, et en supposant une répartition des lignes équipotentiels en accord avec le schéma ci-dessous, on peut en déduire l'ordre de grandeur du champ de "switching".



Les valeurs de ω sont en fait difficiles à déduire des clichés des agrégats métalliques de nos couches. Nous avons donc utilisé les valeurs de ω calculées par Abeles (/27/) et relatives aux mêmes fractions volumiques.

Le tableau de la figure III.7 donne le récapitulatif de l'ensemble de ces paramètres.

La caractéristique $J(V)$ pour un échantillon contenant 9% d'or (figure III.5) ne présente pas d'effet de switching. Ceci peut être expliqué par le fait que le champ de switching (estimé théoriquement) de l'ordre de 8,4 mv/cm se trouve être nettement supérieur au champ de rupture de ce même matériau (les résultats de champ de rupture seront présentés par la suite).

Par contre les ordres de grandeur sont conservés pour les échantillons contenant 12,5% et 28,5% d'or. De plus, nous constatons expérimentalement une diminution du champ de switching avec une augmentation du pourcentage en or contenu dans ces films.

% OR	ϵ_r	E_c eV	ω ° A	$G_{\text{switching}} \approx \frac{E_c}{e\omega}$ V/cm
9	8,1	2,96	35	$8,4 \cdot 10^6$
12,5	65	$370 \cdot 10^{-3}$	38	$9,7 \cdot 10^5$
28,5	113	$71 \cdot 10^{-3}$	45	$1,57 \cdot 10^5$

Figure III.7. : Ordre de grandeur du champ de switching en fonction de la fraction volumique d'or.

III.3. INFLUENCE DES AGREGATS D'OR SUR LA TENUE DIELECTRIQUE A COURT TERME DU POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Dans cette partie nous allons étudier l'influence des agrégats métalliques sur le processus de rupture diélectrique.

Les échantillons sont des couches minces d'épaisseurs comprises entre 3 500 et 5 200 Å contenant une fraction volumique en or comprise entre 0 et 40%. Pour caractériser la tenue diélectrique de ces échantillons, nous allons les soumettre :

- à des créneaux de tension et en déduire le champ de rupture spécifique
- à des rampes de tension de vitesse de montée constante et en déduire les deux champs G_0 et G_s en appliquant le modèle statistique de Weibull.

III.3.1. Influence des agrégats d'or sur les variations du champ de rupture spécifique

Pour chaque structure métal-Polymère - métal caractérisé par une fraction volumique en or, nous avons procédé à la détermination du champ de rupture spécifique G_c selon la procédure expérimentale et les procédés de calcul décrits au chapitre I.

Nous donnons quelques exemples de tracés τ_m en fonction de G sur les figures III.7 à III.9.

Pour les échantillons contenant 40% d'or, nous n'avons pas pu effectuer des mesures de G_c et cela en raison de leur caractère très conducteur.

III.3. INFLUENCE DES AGREGATS D'OR SUR LA TENUE DIELECTRIQUE A COURT TERME DU POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Dans cette partie nous allons étudier l'influence des agrégats métalliques sur le processus de rupture diélectrique.

Les échantillons sont des couches minces d'épaisseurs comprises entre 3 500 et 5 200 Å contenant une fraction volumique en or comprise entre 0 et 40%. Pour caractériser la tenue diélectrique de ces échantillons, nous allons les soumettre :

- à des créneaux de tension et en déduire le champ de rupture spécifique
- à des rampes de tension de vitesse de montée constante et en déduire les deux champs G_0 et G_s en appliquant le modèle statistique de Weibull.

III.3.1. Influence des agrégats d'or sur les variations du champ de rupture spécifique

Pour chaque structure métal-Polymère - métal caractérisé par une fraction volumique en or, nous avons procédé à la détermination du champ de rupture spécifique G_c selon la procédure expérimentale et les procédés de calcul décrits au chapitre I.

Nous donnons quelques exemples de tracés τ_m en fonction de G sur les figures III.7 à III.9.

Pour les échantillons contenant 40% d'or, nous n'avons pas pu effectuer des mesures de G_c et cela en raison de leur caractère très conducteur.

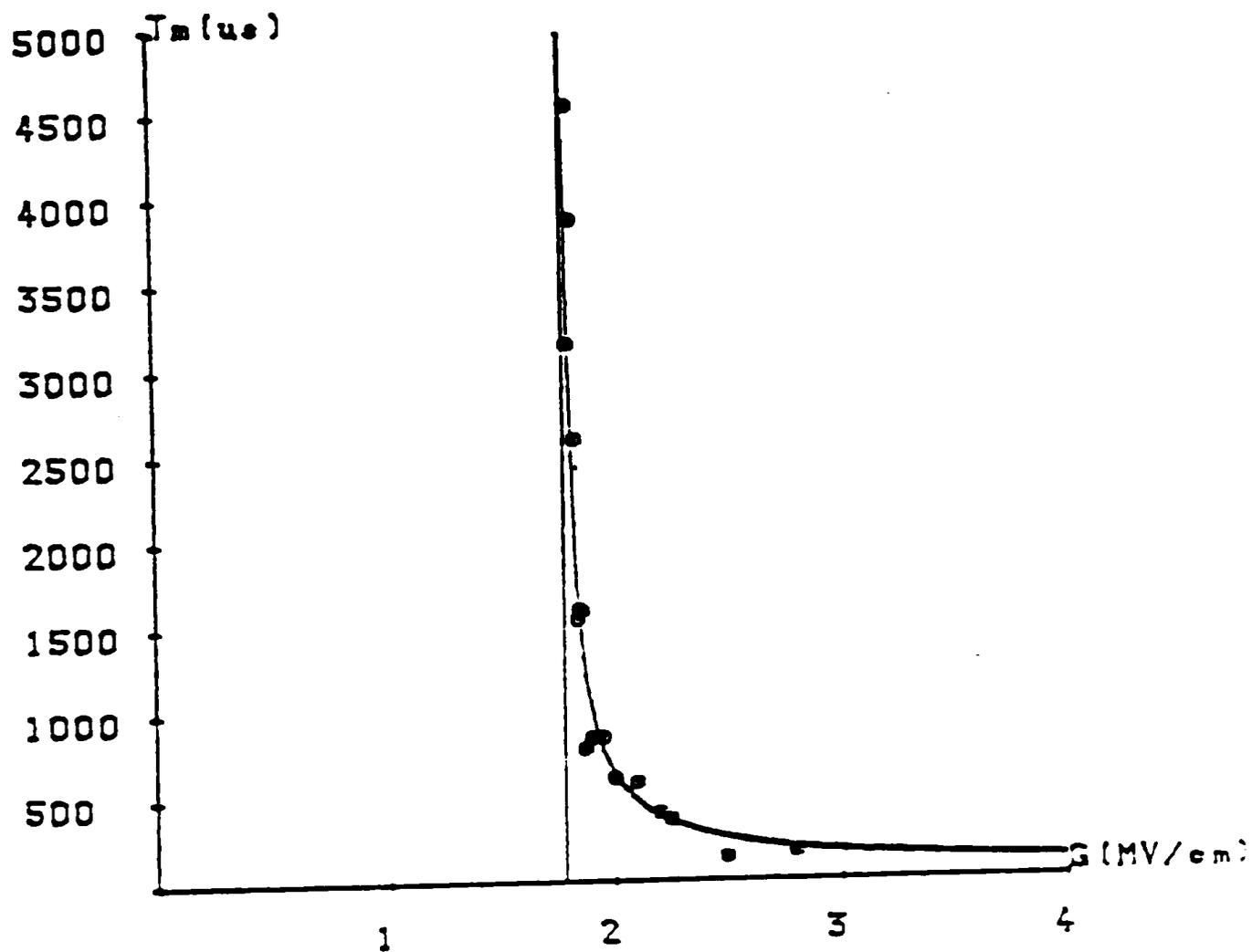


Figure III.7 : Polytetrafluoroéthylène $\tau_m = f(G)$
 $x = 0 \%$

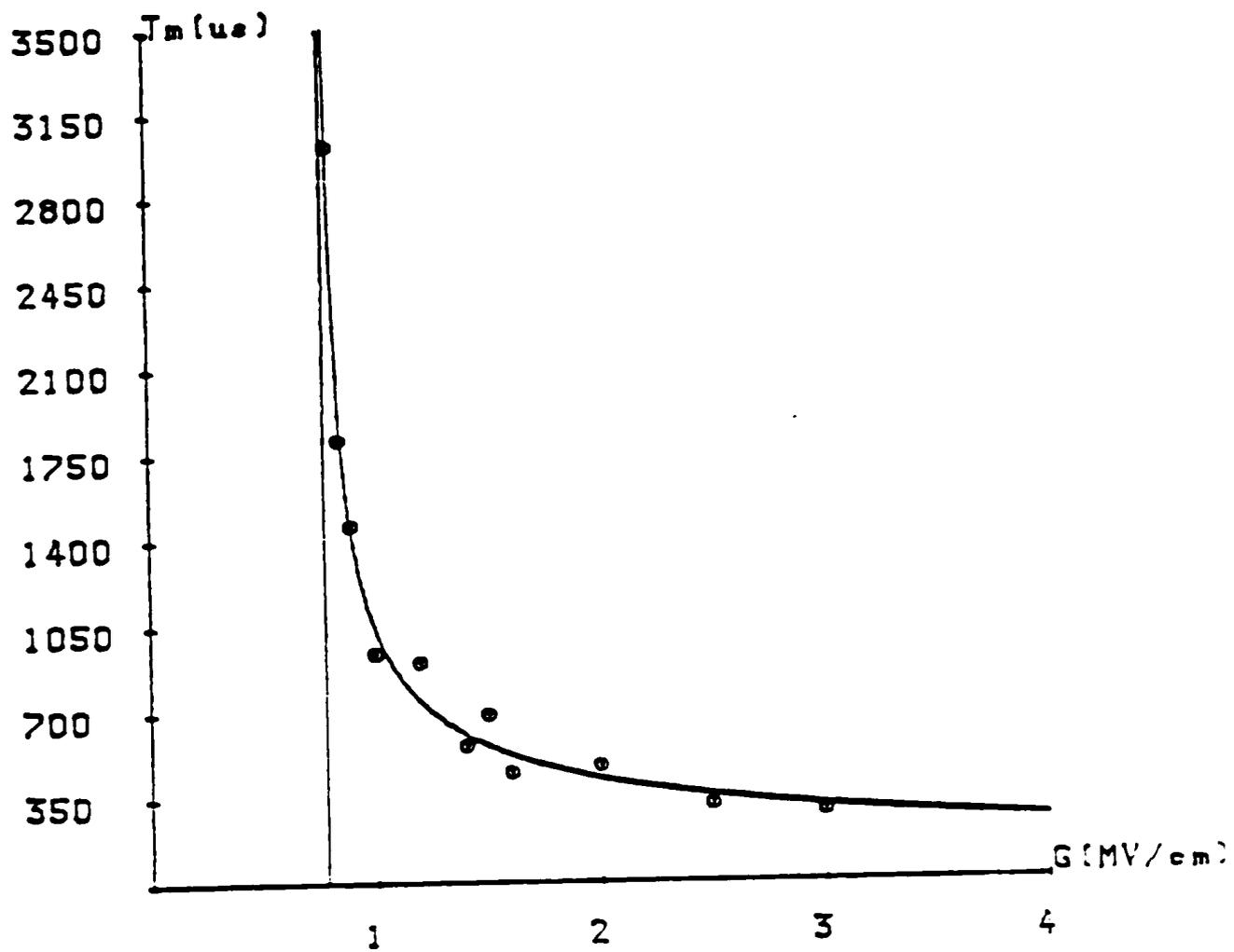


Figure III.9 : Polytétrafluoroéthylène - $T_m = f(G)$

x = 9 %

Sur la courbe (A) de la figure III.10, nous avons reporté les valeurs du champ de rupture spécifique en fonction de la fraction volumique d'or.

Les variations de G_c en fonction de la fraction volumique d'or présentent une chute brutale lorsqu'on passe d'une composition de 0% à une composition de 5% (G_c passe de 1,78 MV/cm à 0,87 MV/cm).

Comme on pouvait s'y attendre, un film sans or est caractérisé par une tenue diélectrique plus élevée qu'un film contenant de l'or. Ceci peut être expliqué par le fait que les agrégats métalliques constituent des générateurs de porteurs de charge qui contribuent à la diminution de la tenue diélectrique.

En effet la dégradation d'un matériau est liée à la présence des porteurs et donc à l'énergie nécessaire à leur apparition en nombre suffisant. Compte tenu de ce fait l'apparition d'une densité "suffisante" de porteurs nécessite une énergie plus faible dans le cas des films avec or d'où un champ de rupture spécifique plus faible.

III.3.2. Influence des agrégats d'or sur les champs G_o et G_s

Les échantillons sont soumis à des rampes de tension à vitesse de montée de 10 V/s selon la procédure expérimentale décrite au chapitre I. Les champs de rupture sont relevés puis traités statistiquement en appliquant le modèle de Weibull.

Pour une fraction volumique en or égale à 40% nous n'avons pas pu effectuer des mesures de champ de rupture et cela en raison de leur caractère très conducteur.

Pour chaque échantillon nous avons reporté les points expérimentaux (champs de rupture) dans un diagramme de Weibull et nous avons procédé à la détermination du champ nominal de rupture G_o et du gradient de seuil G_s .

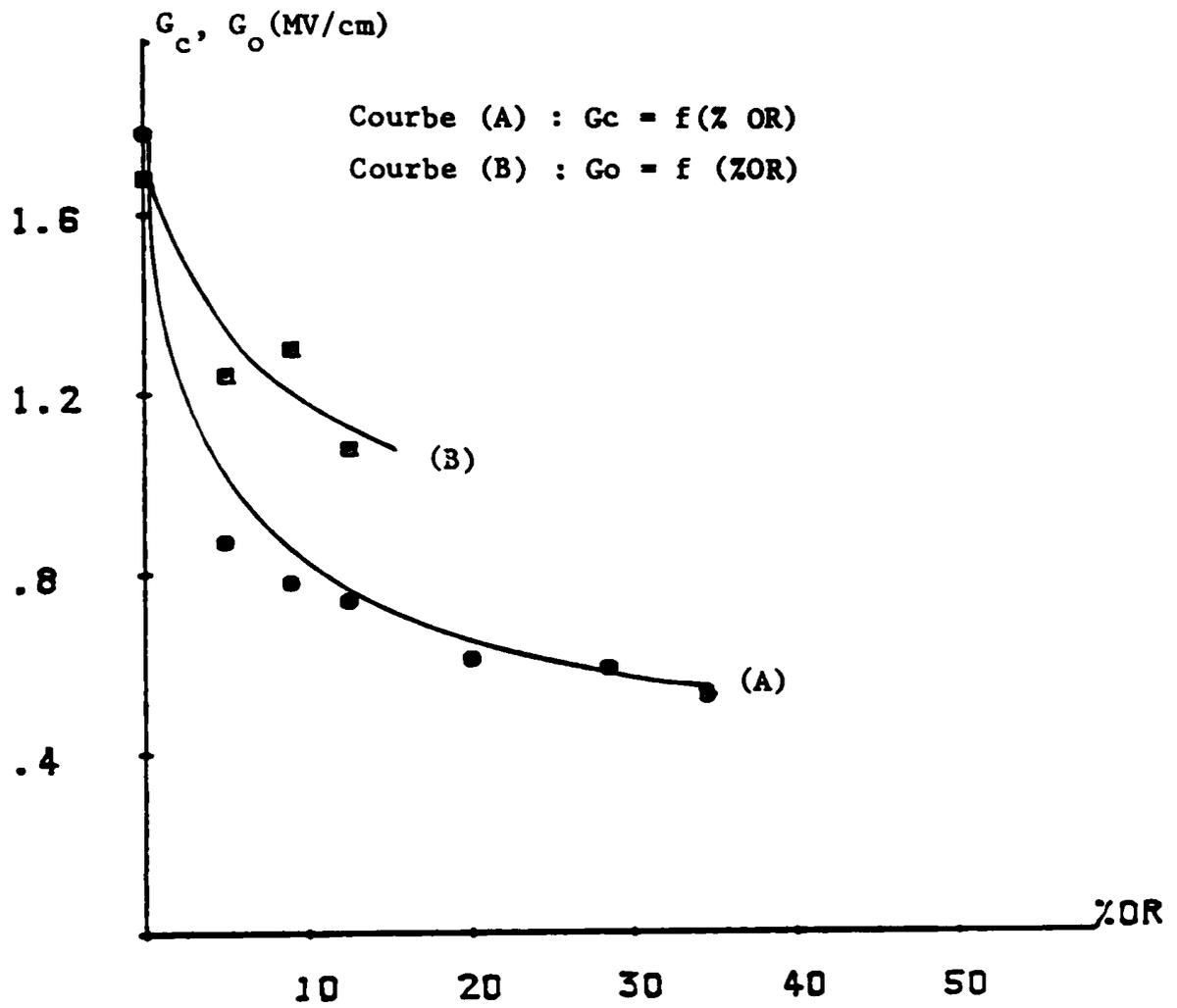


Figure III.10 Variations de G_c et G_o en fonction de la fraction volumique d'or.

Le champ G_0 a été déterminé sans ambiguïté ; par contre le champ G_s n'a pas pu être évalué pour tous les échantillons.

Ceci peut être expliqué par le fait que les mesures de tension de rupture sous rampes de tension ont été réalisées sur des échantillons qui avaient déjà servi pour les expériences précédentes de détermination de champ de rupture spécifique. Ils pouvaient de ce fait être le siège de gros défauts induits.

D'après les travaux antérieurs sur les couches épaisses (42), on sait que G_s qui dépend principalement des valeurs les plus faibles du champ de rupture est influencé par les défauts extrinsèques de l'échantillon.

Par contre le champ nominal G_0 qui se situe au coeur de la distribution et qui est donc moins influencé par les défauts occasionnels, caractérise bien la tenue diélectrique de ces échantillons.

Trois exemples des résultats donnés sur les figures III.11., III.12 et III.13 caractérisent les différents types d'observations qui ont été faites pour des rampes de tension de vitesse de montée égale à 10 v/s. Les points expérimentaux sont portés sur le diagramme de Weibull à deux paramètres avec pour abscisses $\log G$ et pour ordonnées $\log \text{Ln} \frac{1}{1-P(G)}$ où $P(G)$ désigne la probabilité de rupture pour le champ d'amplitude G .

La figure III.11 relative à l'échantillon contenant 12,5% d'or correspond au cas rencontré à peu près exclusivement à ce jour sur les matériaux les plus divers: le diagramme est correctement décrit par un polynôme du second degré à concavité négative. Il existe une valeur de G_s linéarisant le tracé lorsqu'on porte en abscisses, non plus $\log G$, mais $\log (G - G_s)$.

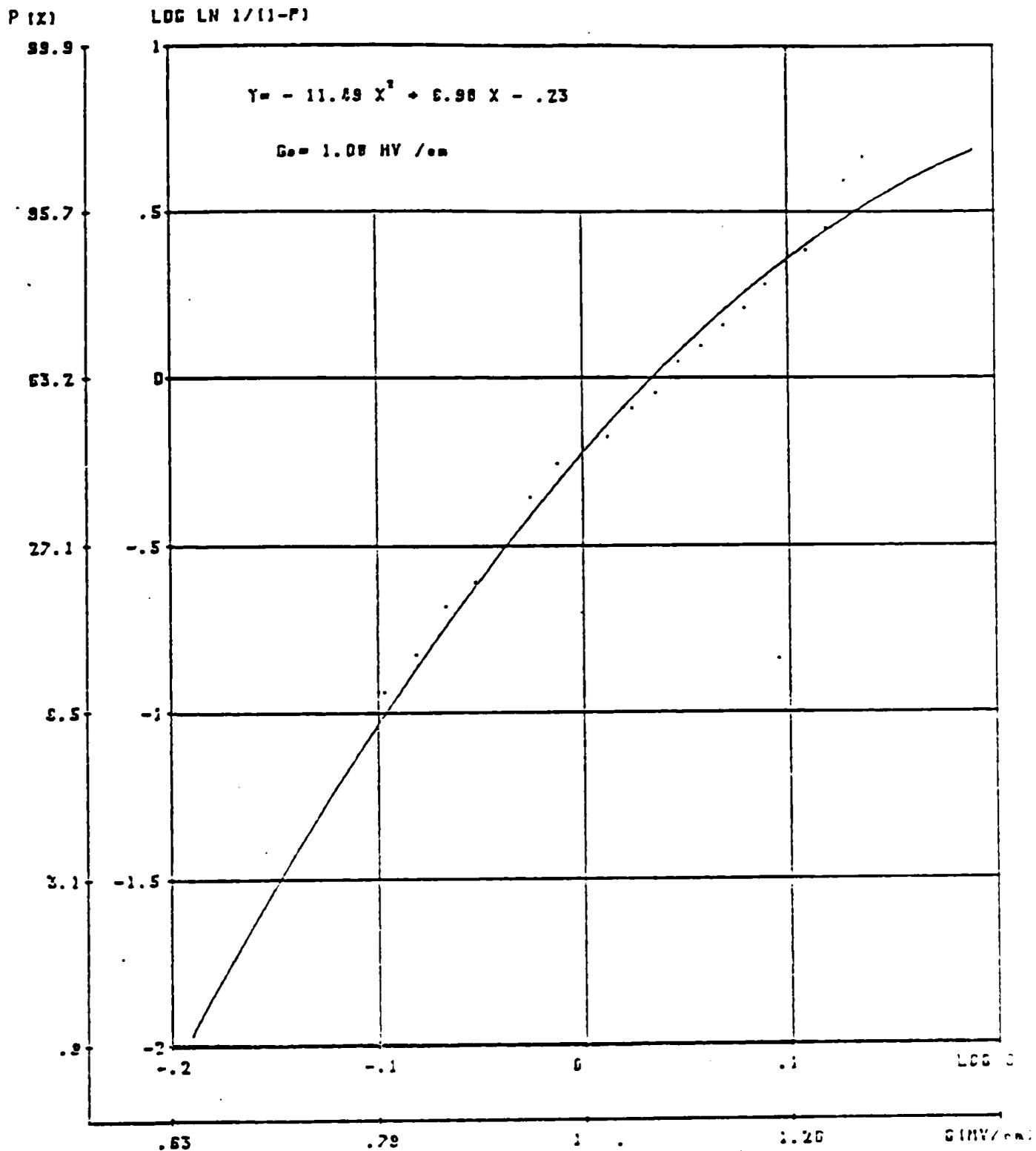


Figure III.11 - Diagramme de Weibull pour un échantillon contenant 12,50 % d'or.

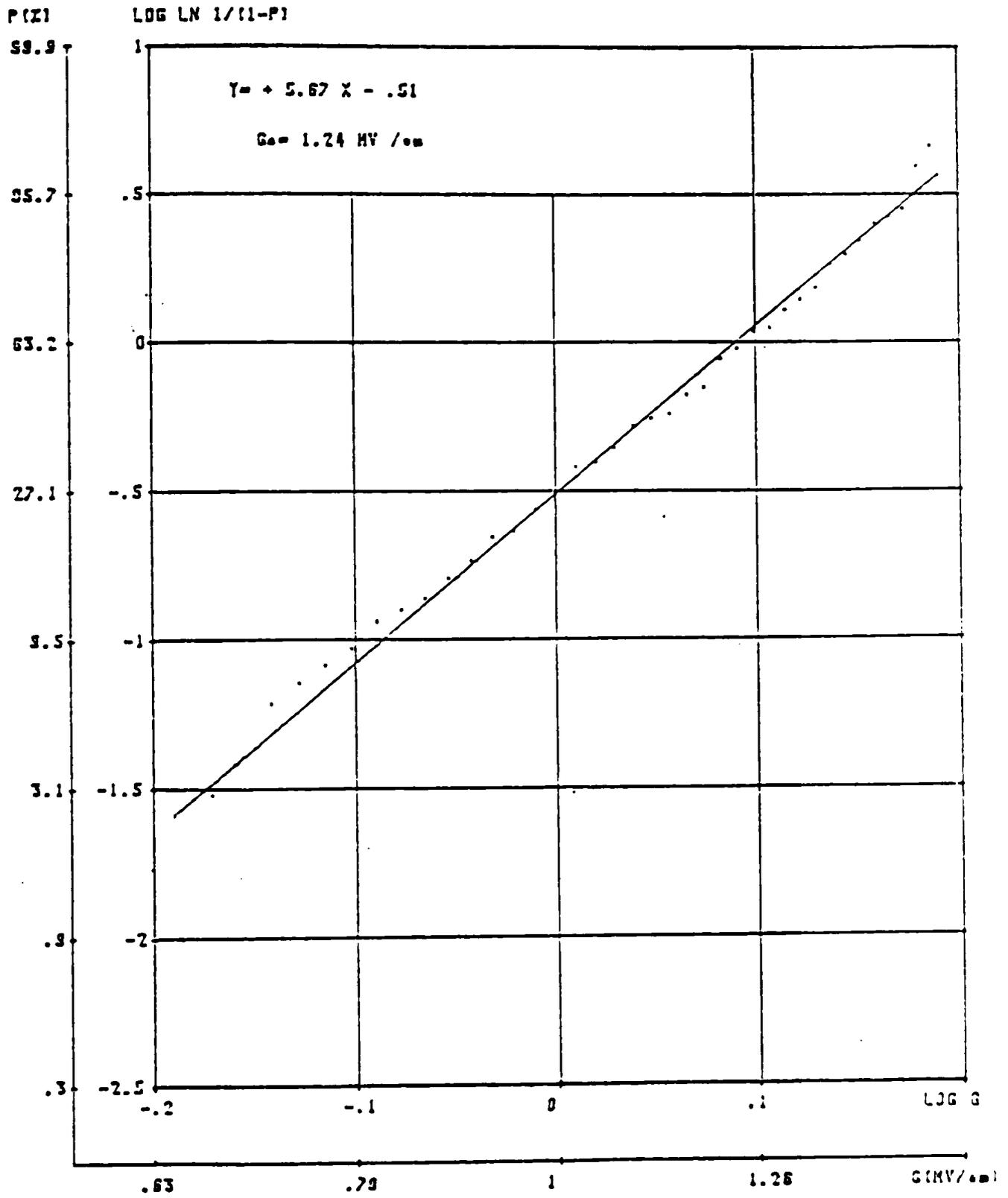


Figure III.12 - Diagramme de Weibull pour un échantillon contenant 5 % d'or.

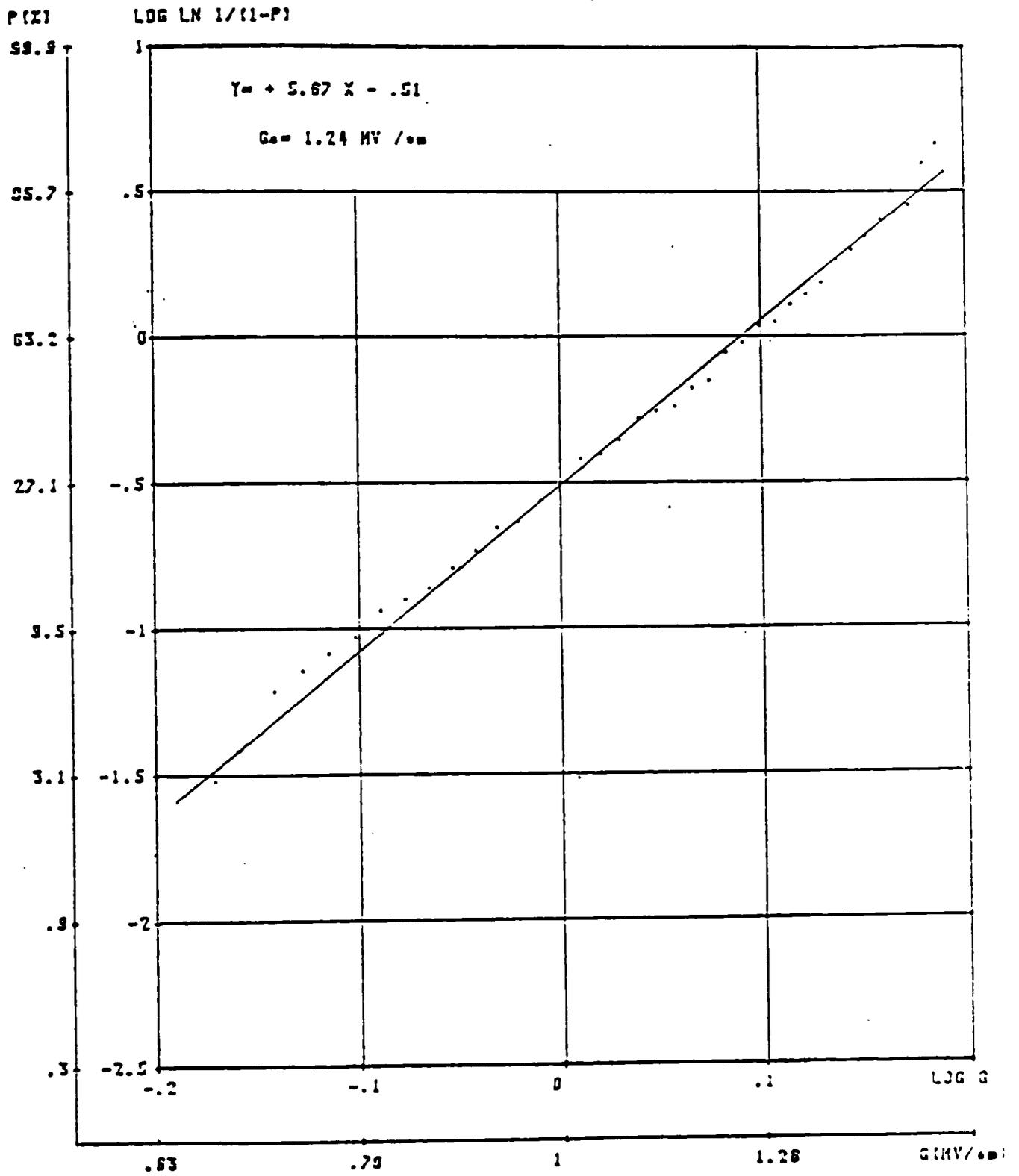


Figure III.12 - Diagramme de Weibull pour un échantillon contenant 5 % d'or.

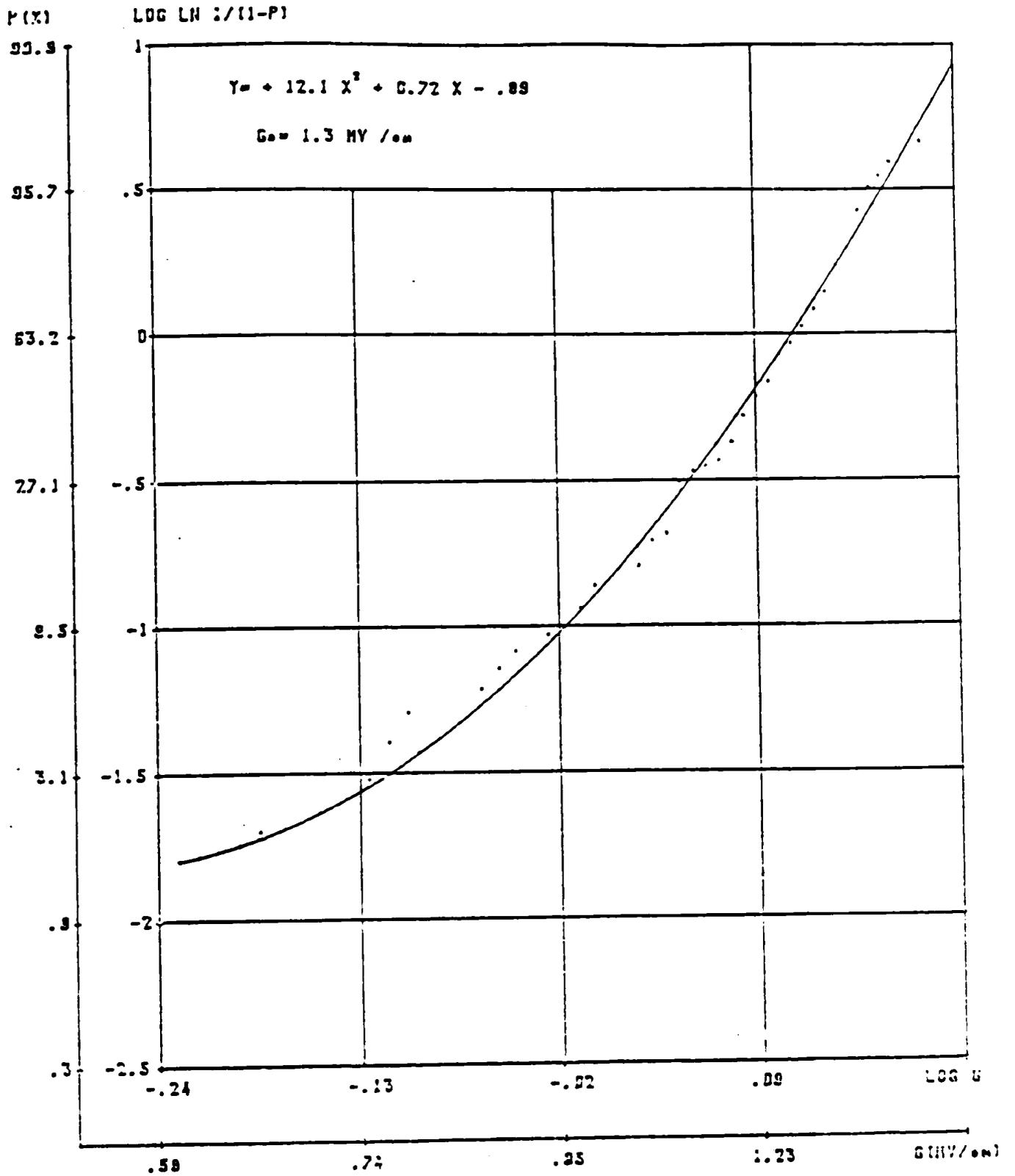


Figure III.13. Diagramme de Weibull pour un échantillon contenant 9 % d'or.

La figure III.12 traduit les résultats de l'échantillon contenant 5 % d'or, le meilleur lissage est linéaire, ce qui laisse penser que la correction à envisager pour l'améliorer demeure peu importante.

On trouve effectivement que la valeur de G_s est faible par rapport à G_o : 0,27 contre 1,24 MV/cm. Enfin, la figure III.13 fait apparaître pour l'échantillon contenant 9 % d'or une courbe du second degré à concavité positive. Il n'y a donc dans ce cas aucune linéarisation possible car G_s devrait être négatif.

Compte tenu de ces observations, on ne peut donc pas utiliser la notion de gradient de seuil pour caractériser la tenue diélectrique des échantillons de polytétrafluoroéthylène en fonction de la fraction volumique d'or qu'ils contiennent.

Il ne faut cependant pas en tirer de conclusion négative quant à l'utilisation de la notion de gradient de seuil pour caractériser la tenue diélectrique des couches minces.

Cependant ces résultats tendent à confirmer l'hypothèse d'une dépendance du gradient de seuil avec des défauts importants du matériau.

Sur la courbe (B) de la figure III.10 nous avons reporté les valeurs de G_o en fonction de la fraction volumique d'or. Au-delà d'une fraction volumique en or égale à 12,5%, nous n'avons pas pu effectuer de mesures de champs de rupture en raison de la dégradation des échantillons lors de l'application des créneaux de tension.

Nous notons cependant que G_o présente les mêmes variations que G_c .

Les valeurs numériques des deux critères étant évidemment différentes, G_0 se trouve être supérieur à G_c . Ceci est lié au fait que G_0 est un gradient au sein d'une distribution et G_c un gradient de seuil au dessous duquel aucun claquage n'est observé.

III.3.3. Essai d'interprétation

Nous avons vu lors de l'étude des propriétés électriques que les particules métalliques introduisent de nouveaux mécanismes de conduction (type switching). Compte tenu de ce fait, la théorie de Klein ne sera pas utilisée pour rendre compte des phénomènes que nous avons observés en ce qui concerne les temps de retard au claquage.

Cependant elle peut être appliquée au cas d'un film ne contenant pas d'or ; mais les paramètres tels que l'affinité électronique du polytétrafluoro-éthylène et la masse effective de l'électron dans ce matériau n'ont pas pu être évalués.

Nous nous limiterons donc à l'application de la théorie de Klein dans le cas d'une injection thermoélectronique.

Comme nous avons procédé dans le cas du polysiloxane, nous allons calculer la pente expérimentale de la droite $\log \tau_s = f(\sqrt{G})$ lorsque τ_s est identifié soit à τ_m soit au temps moyen au sens de la distribution exponentielle. Puis nous comparerons ces pentes à la pente minimale théorique P_{th_t} .

* Calcul de la pente minimale théorique

$$\text{Rappelons que } P_{th_t} = (e^3 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2} / kT$$

Dans le cas du polytétrafluoroéthylène sans or nous avons :

$$\epsilon_r = 2,5$$

On trouve

$$P_{th_t} = 9,48 (\text{cm/MV})^{1/2}$$

* Calcul de la pente expérimentale

Sur la figure II.14 nous avons reporté les points expérimentaux $\text{Log } \tau_m$ en fonction de \sqrt{G} . pour un échantillon contenant 0 % d'or.

Le tracé de la droite par la méthode des moindres carrés donne une pente de $12,53 (\text{cm/MV})^{1/2}$ qui se trouve être supérieure à la pente minimale théorique.

Ce résultat semble en accord avec les prédictions théoriques.

Dans le modèle de Klein, l'hypothèse d'une injection de porteurs d'origine thermoélectronique semble bien rendre compte des phénomènes observés.

Pour les films contenant de l'or, le transport de charges s'effectue par effet tunnel. entre grains métalliques. L'effet Fowler Nordheim peut être retenu pour expliquer la forte augmentation de la conductivité dans ce type de matériaux (/27/).

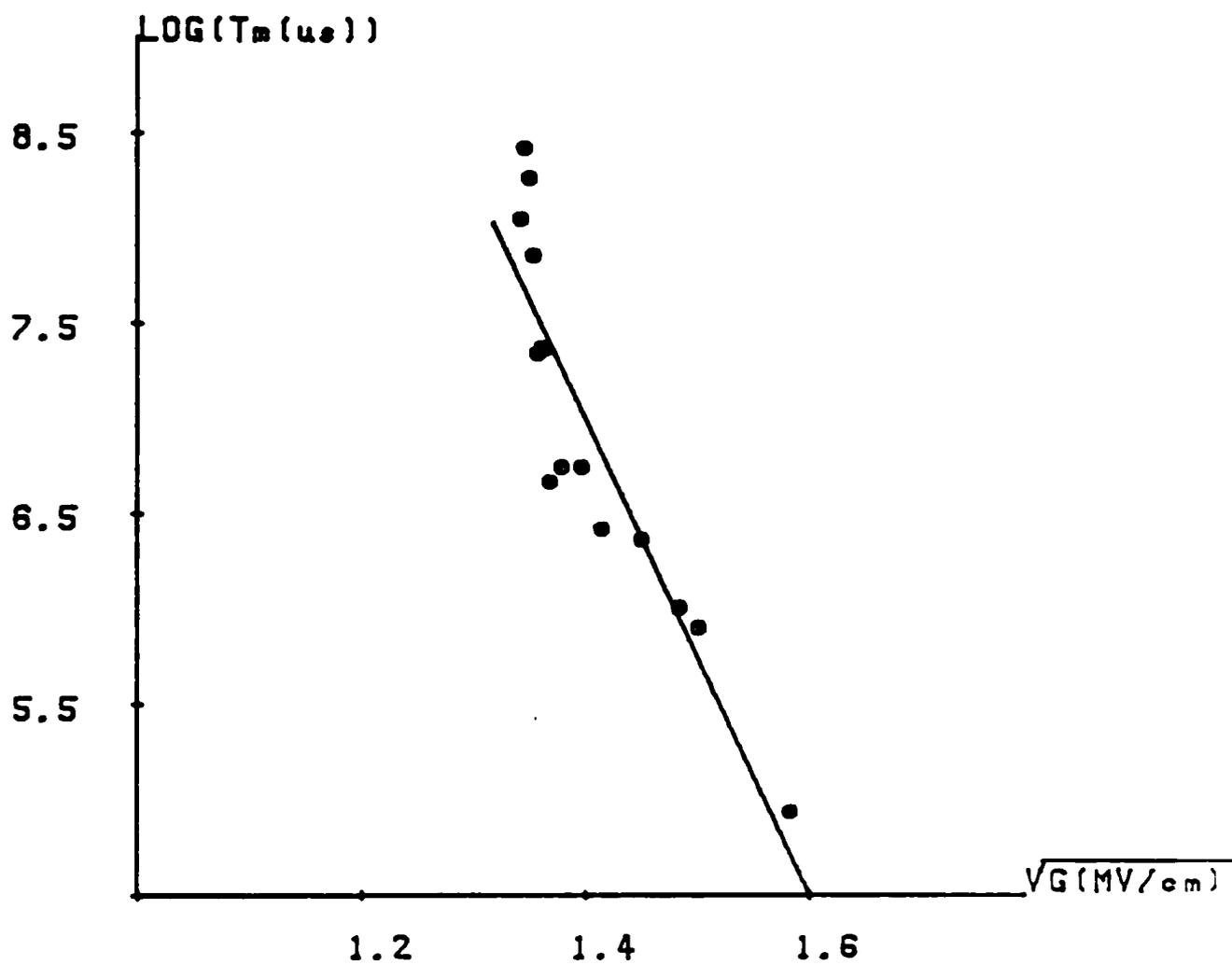


FIGURE III.14. : Application du modèle de Klein dans le cas d'une injection thermoélectronique

* Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence des mécanismes de conduction de type switching et de lier les propriétés électriques à la microstructure des couches. Les mécanismes de conduction dans ces films incluent aussi bien l'effet tunnel assisté thermiquement que l'effet tunnel induit par le champ entre grains métalliques.

L'effet Fowler-Nordheim est retenu pour expliquer la forte augmentation de la conductivité sous des champs prédesruptifs pour des films contenant de l'or. Le champ de rupture spécifique G_c a été mis en évidence dans ce type de matériaux.

Par contre le gradient de seuil G_s n'a pas pu être évalué et ce par faute d'échantillons. De tels matériaux composites sont maintenant synthétisés au laboratoire.

Une étude plus approfondie des mécanismes de conduction et de tenue diélectrique (en particulier le champ de seuil G_s), peut donc être envisagée pour la suite.

* Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence des mécanismes de conduction de type switching et de lier les propriétés électriques à la microstructure des couches. Les mécanismes de conduction dans ces films incluent aussi bien l'effet tunnel assisté thermiquement que l'effet tunnel induit par le champ entre grains métalliques.

L'effet Fowler-Nordheim est retenu pour expliquer la forte augmentation de la conductivité sous des champs prédesruptifs pour des films contenant de l'or. Le champ de rupture spécifique G_c a été mis en évidence dans ce type de matériaux.

Par contre le gradient de seuil G_s n'a pas pu être évalué et ce par faute d'échantillons. De tels matériaux composites sont maintenant synthétisés au laboratoire.

Une étude plus approfondie des mécanismes de conduction et de tenue diélectrique (en particulier le champ de seuil G_s), peut donc être envisagée pour la suite.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le travail que nous avons présenté dans ce mémoire trouve un intérêt principal dans l'étude des phénomènes de rupture diélectrique dans les polymères.

Il s'agit d'identifier la nature des défauts dont la présence au sein de la structure du matériau pourrait être à l'origine des processus de rupture et d'en comprendre les mécanismes d'action.

Nous avons travaillé sur des couches minces synthétisées par technique plasma puisqu'il est aisé de faire varier les paramètres d'élaboration des films, ainsi que leur composition. Notre approche du problème s'est faite selon deux axes :

- sur des couches de polysiloxane, nous avons identifié la nature de certains défauts critiques quant à la tenue diélectrique.

- nous avons ensuite volontairement introduit dans des couches de polytétrafluoroéthylène des agrégats métalliques en proportion variable afin de comprendre l'influence sur la tenue diélectrique de sites localisés générateurs de porteurs de charge.

L'influence des paramètres de dépôt des films de Polysiloxane (la puissance de la décharge et les conditions d'atmosphère dans le réacteur après le dépôt) sur la tenue diélectrique a été mise en évidence par l'étude des variations du champ de rupture spécifique G_c en fonction de l'épaisseur pour les différentes conditions d'élaboration. Une étroite corrélation a été trouvée entre champ de rupture spécifique et structure du film. Ainsi les entités responsables de la défaillance de notre polymère sont les radicaux libres piégés et les radicaux ayant piégé de l'oxygène.

Le meilleur film est obtenu dans les conditions suivantes :

- une faible puissance de décharge (faible densité des radicaux libres)

et - un séjour sous-vide du film après dépôt (faible densité d'espèces oxygénées).

Afin de rendre compte de la distribution des temps de retard au claquage, nous avons cherché à comparer les résultats expérimentaux avec le modèle de claquages électroniques localisés de Klein.

La représentation des temps de retard au claquage par leur moyenne arithmétique t_m ne nous conduit pas à une conclusion sur l'origine des phénomènes responsables du processus de rupture.

Par contre dans le cas d'une représentation des temps de retard par une loi exponentielle, ce que nous avons vérifié expérimentalement, le modèle de Klein pourrait être acceptable et l'injection thermoélectronique semble être à l'origine de la rupture des films.

Dans la deuxième partie de notre travail, les critères de tenue diélectriques proposés par le laboratoire ont été utilisés pour caractériser la tenue des films de polytétrafluoroéthylène en fonction de la densité des particules métalliques qu'ils contiennent.

Le champ de rupture spécifique G_c et le champ nominal de rupture semblent bien rendre compte des variations de la tenue diélectrique de ces films composites.

pour ce qui est du champ de seuil G_s , nous ne devons pas conclure quant à la non validité de ce critère, d'autres expériences sont alors nécessaires.

Les agrégats d'or qui constituent des sites générateurs de porteurs de charge contribuent à la diminution de la tenue diélectrique de tels films, mais celle-ci reste relativement élevée jusqu'au voisinage du seuil de percolation électrique.

Pour les films riches en or, un effet d'amorçage dit "switching" a été mis en évidence sous des champs "pré-desruptifs".

L'effet Fowler-Nordheim a été retenu pour expliquer la forte augmentation de la conductivité dans ce type de matériau composite.

La fabrication de tels films est maintenant possible au laboratoire. Il serait alors très intéressant de poursuivre cette étude, en particulier sur des films au voisinage de la percolation électrique.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

/1/ N. Klein

"A theory of localized electronic breakdown in insulating films".

Advances in Physics, 21, 92, p.605, 1972

/2/ P. Guerrin

Thèse de 3ème cycle, Toulouse, n° 3117, 1984

"Etude de la rigidité diélectrique et de la durée de Vie sous champ continu des films de Polyéthylène basse densité soumis aux fortes pressions hydrostatiques."

/3/ C. Laurent

Thèse d'Etat, Toulouse, n° 1176, 1984

"Contribution à l'étude des mécanismes de la rupture diélectrique à long terme des polymères".

/4/ A. K. Jonscher et R. Lacoste.

"On a cumulative model of dielectric breakdown in solids"

I.E.E.E. Trans. Elect. Ins. Vol. EI - 19, n° 6, 1984

/5/ G. Barbottin et A. Vapaille

"Instabilities in silicon devices"

Volume 1 - North Holland - 1986.

/6/ J. Kammermaier

"Gaz - Dynamic Phenomena during self-healing electrical breakdowns in an organic dielectric". Siemens Forsch. U. Entwickl. Bev. Bd.12. N° 3, 1983.

BIBLIOGRAPHIE

/1/ N. Klein

"A theory of localized electronic breakdown in insulating films".

Advances in Physics, 21, 92, p.605, 1972

/2/ P. Guerrin

Thèse de 3ème cycle, Toulouse, n° 3117, 1984

"Etude de la rigidité diélectrique et de la durée de Vie sous champ continu des films de Polyéthylène basse densité soumis aux fortes pressions hydrostatiques."

/3/ C. Laurent

Thèse d'Etat, Toulouse, n° 1176, 1984

"Contribution à l'étude des mécanismes de la rupture diélectrique à long terme des polymères".

/4/ A. K. Jonscher et R. Lacoste.

"On a cumulative model of dielectric breakdown in solids"

I.E.E.E. Trans. Elect. Ins. Vol. EI - 19, n° 6, 1984

/5/ G. Barbottin et A. Vapaille

"Instabilities in silicon devices"

Volume 1 - North Holland - 1986.

/6/ J. Kammermaier

"Gaz - Dynamic Phenomena during self-healing electrical breakdowns in an organic dielectric". Siemens Forsch. U. Entwickl. Bev. Bd.12. N° 3, 1983.

/7/ L. VOUMBO - MATOUMONA

Thèse de 3ème cycle, Toulouse, N° 195, 1984
 "Contribution à la détermination de la rigidité diélectrique d'isolants en couches minces. Champ de rupture spécifique".

/8/ M. Arief

Thèse de Docteur - Ingénieur, Toulouse n° 358, 1985
 "Détermination du champ de rupture spécifique sous tension continue de couches minces de Polystyrène".

/9/ A. N'Diaye

Thèse de 3ème cycle, Toulouse, N° 2759 , 1983,
 "Etude du phénomène de rupture diélectrique dans les films minces de polystyrène sous l'effet de fortes pressions hydrostatiques".

/10/ R. Lacoste, M. Arief, Y. Segui, L. Voumbo-Matoumona

"definition and use of a specific value to characterize the dielectric breakdown of thin insulating layers".
 I.E.E.E. Trans. Elect. In., vol. EI 19, n° 3, pp.234 - 240, 1984.

/11/ R. Lacoste E. Loudghiri, J. Meric

"Sur la notion de gradient de seuil dans le phénomène de rupture diélectrique des isolants soumis à des rampes de tension".
 R.G.E., n° 10 pp.769 - 775, 1985.

/12/ E. Loudghiri

Thèse de 3ème cycle, Toulouse, n° 3215, 1985.
 "Sur la notion de champ de seuil dans la tenue diélectrique aux temps courts des isolants solides".

/13/A. DARHOUANI

Thèse de 3ème cycle, Toulouse, n° 3215, 1985

"Sur la notion de champ de seuil dans la tenue diélectrique aux temps courts des isolants solides".

/14/ A. Pollard, C. Rivoire

"Fiabilité et statistiques prévisionnelles. La méthode de Weibull"

Editions Eyrolles - 1971

/15/ D. Montalan

Thèse de 3ème cycle, Toulouse, n° 3282, 1986

"Etude in situ des propriétés électriques des films minces de polysiloxane déposés par plasma froid."

/16/ A.K. Jonscher et R. LACOSTE

Communication personnelle.

/17/ T.S. Ramu et M.R. Wertheimer

"Diélectric properties of plasma polymerized hexamethyldisiloxane Films : II Dielectric Breakdown"

I.E.E.E. Trans., Electr. Ins., vol. EI - 21 n°4, 1986.

/18/ M. Shen

"Plasma chemistry of polymers"

Marcel Dekker, Inc. New-York and Basel

/19/ Y. Segui

Thèse de Docteur Es-Sciences Physiques, Toulouse n° 852, 1978.

"Contribution à l'étude des mécanismes de conduction dans les films minces de polymère. Application à la passivation des composants à semi-conducteurs".

/20/ P. Gomes de Limar

Thèse de Docteur de l'I.N.P., Toulouse, n° 26, 1985
 "simulation partielle d'un plasma froid, par combinaison de faisceaux ionique et électronique - effets sur un isolant solide".

/21/ R. Coelho

"Physics of dielectrics for the engineer".
 Elsevier 1979.

/22/ J.J. O'Dwyer

"The theory of electrical conduction and breakdown in solide dielectrics"
 Clarendon Press - Oxford 1973.

/23/ J.R. Green et D. Margerison

"Statiscal treatment of experimental data".
 Elsevier - 1978.

/24/ Masayuki Ieda

"Dielectric breakdown process of polymers"
 I.E.E.E. Trans. Electr. Ins. Vol. EI. 15, n°3, 1980

/25/ K. Kohler, J.W. Goburn, D.E. Horne, E. Kay, J.H. Keller

"Plasma potentiels of 13,56 MHz rf. Argon glow discharge in a plasma system"
 J. Appl. Phys. 57, 1, 1985.

/26/ E. KAY, A. DILKS

"Plasma polymerization of fluorocarbons in A.f. capacitively Coupled disol system"
 J. Vac. Sci. Techn. 18 (1), 1981

- /27/ B. Abeles, Ping Sheng, M.D. Coutts, Y. Aric
"Structural and electrical properties of granular
metal films"
Adv. Phys. 24, 407 (1975)
- /28/ V. Hetzler, E. Kay
"conduction mechanism in plasma - polymerized tetra-
fluoroéthylène films"
J. Appl. Phys., 49, 5617, (1978)
- /29/ S.R. Ovshinski
"Reversible electrical switching phenomena in desor-
dered structures".
Physical Review letters 21 - 1450 - 1968.
- /30/ B.K. Rideley
"Specific negative resistance in solids"
Proc. Phys. Soc. Vol. 82, 1963.
- /31/ J.V. Mantese, W.I. Goldberg, D.H.. Darling, H.G.
Graighead, V.J. Gibson R.A., Buhrman, W.W. Webb
"excess low frequency conduction noise in a granular
composite".
State communications, vol.37, pp.353 - 357. Press
Ltd. 1981.

ANNEXE

APPLICATIONS DE CRENEAUX

```
10 REM          CALCUL
20 REM          *****
30 REM          DE E(A) ET DE G(MV/CM)
40 REM          *****
50 HOME
60 PRINT "SUR QUEL ECHANTILLON ALLEZ-VOUS
   TRAVAILLER?": PRINT
70 PRINT "1-POLYSILOXANE": PRINT
80 PRINT "2-SILICE CVD PLASMA": PRINT
90 PRINT "3-TETRAFLUOROETHYLENE": PRINT
100 INPUT "TAPEZ LE NUMERO DE VOTRE CHOIX ";R
110 ON R GOTO 120,180,230
120 HOME : PRINT : PRINT "1-POLYSILOXANE"
130 PRINT
140 INPUT "C(NF)   =";C
150 E = 4420.971 / C: PRINT
160 PRINT "E(A)   =";E
170 GOTO 250
180 HOME : PRINT : PRINT "2-SILICE CVD PLASMA": PRINT
190 PRINT : INPUT "C(NF)   =";C
200 E = 7.214 * 1E + 3 / C: PRINT
210 PRINT "E(A)   =";E
220 GOTO 250
230 HOME : PRINT : PRINT "3-TETRAFLUOROETHYLENE"
240 PRINT : INPUT "E(A)   =";E
250 PRINT : INPUT "G(MV/CM)=";G
260 V = G * E * 1E - 2
270 PRINT : PRINT "V(V)   =";V
280 PRINT : PRINT "POUR FAIRE UN ESSAI TAPEZ RUN 1
   080 SINON": PRINT "TAPEZ RUN 310"
290 FOR I = 1 TO 5: CALL - 1052: NEXT I
300 END
310 REM *****
320 REM *   PROGRAMME   *
330 REM * D'ACQUISITION *
340 REM *****
350 HOME
360 D$ = CHR$(4):Z$ = CHR$(26)
370 INPUT "AVEZ-VOUS CHANGE D'ECHANTILLON?(O/N)":P
   $
380 IF R$ = "O" THEN 490
390 IF R$ < > "N" THEN 370
400 INVERSE : FOR I = 5 TO 10: VTAB I: HTAB 8: PRINT
   "
   ": NEXT I
410 VTAB 11: HTAB 8: PRINT " 1*LECTURE DES DONNEES
   "
420 FOR I = 12 TO 17: VTAB I: HTAB 8: PRINT "
   ": NEXT I
```

```

430 NORMAL
440 PRINT D$;"OPEN FICHER DONNEES"
450 PRINT D$;"READ FICHER DONNEES"
460 INPUT NM: INPUT N$: PRINT : PRINT "NOM DE L'EC
HANTILLON=";N$
470 PRINT D$;"CLOSE"
480 GOTO 510
490 PRINT : INPUT "NRE DE MESURES=";NM
500 PRINT : INPUT "NOM DU FICHER RESULTAT=";N$
510 PRINT : INPUT "TENSION(V)           =" ;V
520 PRINT : INPUT "HORLOGE(US)          =" ;H
530 PRINT : INPUT "CAPACITE(NF)         =" ;C
540 PRINT : INPUT "EPAISSEUR(A)         =" ;E
550 G = V / E * 1E2
560 FOR I = 1 TO 5: CALL - 1052: NEXT I
570 HOME : VTAB 10: HTAB 10: FLASH : PRINT "*** VE
RIFIER ***": VTAB 15: HTAB 5: PRINT "*": NORMAL
: HTAB 6: VTAB 15: PRINT "OSCILLOSCOPE": VTAB
17: HTAB 5: FLASH : PRINT "*": NORMAL : HTAB 6
: VTAB 17: PRINT "TENSION U(V)=";V
580 VTAB 19: HTAB 5: FLASH : PRINT "*": NORMAL : HTAB
6: VTAB 19: PRINT "HORLOGE(US)=";H: PRINT : PRINT
: PRINT "POUP CONTINUER TAPER SUR C": PRINT : PRINT
"POUR RECOMMENCER TAPER SUR R": INPUT A$
590 IF A$ = "R" THEN 510
600 IF A$ < > "C" THEN 570
610 PRINT D$;"OPEN FICHER DONNEES": PRINT D$;"WRI
TE FICHER DONNEES": PRINT NM: PRINT N$: PRINT
G: PRINT E: PRINT C: PRINT H
620 PRINT D$;"CLOSE FICHER DONNEES":D = 1024 * H *
1E - 3:D = D - D / 2
630 DIM C$(32)
640 REM COMMANDES ANALYSEUR
650 REM =====
660 HOME : INVERSE : FOR I = 5 TO 10: VTAB I: HTAB
8: PRINT " "; NEXT I
670 VTAB 11: HTAB 8: PRINT " 2*MANIPULATION EN COU
RS "
680 FOR I = 12 TO 17: VTAB I: HTAB 8: PRINT "
": NEXT I

690 NORMAL
700 PRINT D$;"IN £3": PRINT D$;"PR£3"
710 PRINT "RA"
720 PRINT "WT$"; CHR$(97);Z$;"S0;T0;C0;W1"
730 PRINT "WT$"; CHR$(97);Z$;"M"
740 FOR K = 1 TO 125: NEXT K
750 IM = PEEK (- 16320)
760 FOR I = 1 TO D: NEXT I

```

```

770 REM LECTURE RESULTAT
780 REM =====
790 FOR I = 0 TO 32: PRINT "RDD"; CHR$(197);Z$:
800 INPUT C$(I): NEXT I
810 PRINT D$;"PRÉ0": PRINT D$;"INÉ0"
820 FOR I = 1 TO 5: CALL - 1052: NEXT I
830 HOME : INPUT "VOULEZ-VOUS SAUVEGARDER LE RESUL
TAT?";R$
840 IF R$ = "N" THEN 1070
850 IF R$ < > "0" THEN 830
860 REM FICHER RESULTATS
870 REM =====
880 PRINT D$;"PRÉ0": PRINT D$;"INÉ0"
890 HOME : INVERSE : FOR I = 5 TO 10: VTAB I: HTAB
8: PRINT " "; NEXT
I
900 VTAB 11: HTAB 8: PRINT " 3*SAUVEGARDE DES RESU
LTATS "
910 FOR I = 12 TO 17: VTAB I: HTAB 8: PRINT "
": NEXT I

920 NORMAL
930 PRINT D$;"OPEN FICHER RESULTATS"
940 PRINT D$;"WRITE FICHER RESULTATS"
950 NORMAL
960 FOR I = 1 TO 32: PRINT C$(I): NEXT I
970 PRINT D$;"CLOSE FICHER RESULTATS"
980 FOR I = 1 TO 5: CALL - 1052: NEXT I
990 HOME
1000 VTAB 10
1010 PRINT "VOULEZ-VOUS PASSER AU PROGRAMME DE": INPUT
"CONVERSION?(O/N) ";R$
1020 IF R$ = "N" THEN 1070
1030 IF R$ < > "0" THEN 1010
1040 REM CONVERSION
1050 REM =====
1060 PRINT : PRINT D$;"RUN CONVERSION/2"
1070 END

```

CALCUL DE τ_m

```
10 REM *****
20 REM *      PROGRAMME      *
30 REM *      DE CONVERSION  *
40 REM *****
50 HOME
60 REM LECTURE FICHER DONNEES
70 REM =====
80 D$ = CHR$(4)
90 INVERSE : FOR I = 5 TO 10: VTAB (I): HTAB 6: PRINT
  "                               ": NEXT I
100 VTAB 11: HTAB 6: PRINT " 1*LECTURE DU FICHER
  DONNEES "
110 FOR I = 12 TO 17: VTAB I: HTAB 6: PRINT "
  " : NEXT I
120 NORMAL
130 PRINT D$;"OPEN FICHER DONNEES "
140 PRINT D$;"READ FICHER DONNEES "
150 INPUT NM: INPUT N$
160 INPUT G: INPUT E: INPUT C: INPUT H
170 PRINT D$;"CLOSE"
190 REM LECTURE FICHER RESULTAT
200 REM =====
210 DIM C$(32)
220 INVERSE : FOR I = 5 TO 10: VTAB I: HTAB 6: PRINT
  "                               ": NEXT I
230 VTAB 11: HTAB 6: PRINT " 2*LECTURE DU FICHER
  RESULTAT "
240 FOR I = 12 TO 17: VTAB I: HTAB 6: PRINT "
  " : NEXT I
250 NORMAL
260 PRINT D$;"OPEN FICHER RESULTATS"
270 PRINT D$;"READ FICHER RESULTATS"
280 FOR I = 1 TO 32: INPUT C$(I): NEXT I
290 PRINT D$;"CLOSE"
300 FOR I = 1 TO 5: CALL - 1052: NEXT I
330 REM CALCUL NOMBRE CLAQUAGES
340 REM =====
350 REM TEMPS RETARD CLAQUAGES
360 REM =====
370 HOME : INVERSE
380 FOR I = 5 TO 10: VTAB I: HTAB 5: PRINT "
  " : NEXT I
390 VTAB 11: HTAB 5: PRINT " 3*CALCUL DU NOMBRE DE
  CLAQUAGES "
400 FOR I = 12 TO 17: VTAB I: HTAB 5: PRINT "
  " : NEXT I
```

```

410  NORMAL
420  PRINT
430  DIM TC(500)
440  J = 1
450  N = 0
460  K = 4
470  FOR I = 1 TO 32
480  FOR K = K TO 64 STEP 2
490  IF MID$(C$(I),K,1) = "1" THEN 510
500  GOTO 600
510  I1 = I:K1 = K
520  IF I > 1 AND K = 2 THEN I = I - 1
530  IF K = 2 THEN K = 66
540  IF MID$(C$(I),K - 2,1) = "0" THEN N = N + 1
550  IF MID$(C$(I),K - 2,1) = "0" THEN PRINT TC(
    J) * H
560  IF MID$(C$(I),K - 2,1) = "0" THEN TM = TM +
    (TC(J) * H - T0)
570  IF MID$(C$(I),K - 2,1) = "0" THEN J = J + 1
580  K = K1:I = I1: NEXT K:K = 2: NEXT I
590  GOTO 630
600  TC(J) = TC(J) + 1:: NEXT K
610  K = 2: NEXT I
620  PRINT TAB( 10): PRINT "N =";N;" CLAQUAGES": PRINT

630  IF N = 0 THEN 660
640  TM = TM / N: PRINT : PRINT TAB( 10): PRINT "TM
    =";TM;" US"
650  FOR I = 1 TO 5: CALL - 1052: NEXT I
660  PRINT : PRINT "VOULEZ-VOUS SAUVEGARDER LE RESU
    LTAT?(O/N)"
670  INPUT R$
680  IF R$ = "N" THEN 990
690  IF R$ < > "O" THEN 660
700  PRINT : INPUT "DATE=";DAS
710  REM SAUVEGARDE DU RESULTAT
720  REM =====
730  PRINT : PRINT "AVEZ-VOUS CHANGE D'ECHANTILLON?
    (O/N)"
740  INPUT R$
750  IF R$ = "N" THEN 990
760  IF R$ < > "O" THEN 730
770  PRINT D$;"OPEN";N$
780  PRINT D$;"WRITE";N$
790  PRINT N$: PRINT NM
800  PRINT G

```

```

800 PRINT G
810 PRINT E: PRINT H: PRINT DA$
820 PRINT N
830 FOR J = 1 TO N
840 TC(J) = TC(J) * H
850 TC(J) = TC(J) - T0
860 PRINT TC(J)
870 NEXT J
880 GOTO 970
890 PRINT D$;"APPEND";N$
900 PRINT D$;"WRITE";N$
910 PRINT G: PRINT E
920 PRINT H: PRINT DA$
930 PRINT N
940 FOR J = 1 TO N
950 TC(J) = TC(J) * H: PRINT TC(J)
960 NEXT J
970 PRINT D$;"CLOSE";N$
980 HOME
990 PRINT "CHOISIR UN NUMERO DANS CE QUI SUIT:"
1000 PRINT
1010 FOR I = 1 TO 34: VTAB (2): HTAB (1): PRINT "→
": NEXT I
1020 D$ = CHR$ (4): PRINT : PRINT
1030 PRINT : HTAB (10): PRINT "<1>-ACQUISITION"
1040 PRINT : HTAB (10): PRINT "<2>-TRACEL"
1050 PRINT : HTAB (10): PRINT "<3>-TRAITEMENT"
"
1060 PRINT : HTAB (10): PRINT "<4>-QUITTER"
"

1070 PRINT
1080 FOR I = 1 TO 5: CALL - 1052: NEXT I
1090 INPUT "TAPEZ LE NUMERO CHOISI ";R1
1100 ON R1 GOTO 1110,1120,1130,1140
1110 PRINT D$;"RUN ACQUISITION"
1120 PRINT D$;"LOAD TRACEL"
1130 REM TRAITEMENT(TEMPS MOYEN)
1140 REM =====
1150 INPUT "NOM DU FICHIER A TRAITER:";N$
1160 PRINT D$;"OPEN";N$
1170 PRINT D$;"READ";N$
1180 INPUT N$: INPUT NM
1190 DIM TM(NM): DIM D(NM)
1200 DIM TC(500): DIM H(NM)
1210 DIM G(NM): DIM E(NM): DIM DA$(NM)
1220 FOR K = 1 TO NM
1230 INPUT G:G(K) = G
1240 INPUT E:E(K) = E

```

```

1250 INPUT H:H(K) = H
1260 INPUT DA$:DA$(K) = DA$
1270 INPUT N:D(K) = D(K) + N
1280 FOR J = 1 TO N
1290 INPUT TC(J):TM(K) = TM(K) + TC(J)
1300 NEXT J
1310 TM(K) = TM(K) / D(K)
1320 NEXT K
1330 REM IMPRIMANTE
1340 REM =====
1350 PRÉ 2
1360 PRINT : PRINT "ECHANTILLON           : " ; N$
1370 PRINT : PRINT "NBRE DE MESURES       : " ; NM
1380 FOR K = 1 TO NM
1390 PRINT : PRINT "DATE                               : " ; DA$(K)

1400 PRINT : PRINT "EPAISSEUR(A)                       : " ; E(K)
1410 PRINT : PRINT "CHAMP(MV/CM)                        : " ; G(K)
1420 PRINT : PRINT "HORLOGE(MICROSDE)                   : " ; H(K)
1430 PRINT : PRINT "TEMPS MOYEN(MICROSDE): " ; TM(K)
1440 NEXT K
1450 PRÉ 0
1460 END

```

- DETERMINATION DE G_c

- TRACE $\tau_m = f(G)$

```
0 REM *****
1 REM - RECHERCHE DE Gc -
2 REM *****
10 HOME : DIM YD(30),CP(30),XD(30),X(30),Y(30)
20 D$ = CHR$(4)
30 GOSUB 400
40 PRINT "EMIN=";X(1)
50 INPUT "VALEUR INITIALE DE XC:";X0
60 INPUT "VALEUR FINALE DE XC:";X1
70 INPUT "INTERVALLE DE CALCUL:";PA
80 FOR J = X0 TO X1 STEP PA
90 SX = 0:SY = 0:SS = 0:X2 = 0:Y2 = 0:T = 0:D = 0
100 FOR I = 1 TO N
110 XD(I) = LOG(X(I) - J):YD(I) = LOG(Y(I)):CP(I)
    I) = 1
120 SX = SX + CP(I) * XD(I):SY = SY + CP(I) * YD(I)
    :SS = SS + CP(I) * XD(I) * YD(I):X2 = X2 + CP(I)
    I) * (XD(I) ^ 2):Y2 = Y2 + CP(I) * (YD(I) ^ 2)
    :T = T + CP(I):NEXT I
130 SX = SX / T:SY = SY / T:SS = SS / T:X2 = X2 / T
    :Y2 = Y2 / T
140 R2 = ((SS - SX * SY) ^ 2) / ((X2 - SX * SX) * (
    Y2 - SY * SY))
150 B = (SS - SX * SY) / (SX * SX - X2):A = SY + B *
    SX
160 FOR I = 1 TO N:D = D + CP(I) * (YD(I) - A + B *
    XD(I)) ^ 2:NEXT I:A = EXP(A):C = J:DEF FN
    F(X) = A / ((X - C) ^ B)
170 FOR I = 1 TO N:D1 = D1 + (Y(I) - FN F(X(I))) ^
    2:NEXT I
180 PRINT CHR$(14)
200 PRINT "D=";D,"XC=";J:PRINT "A="A,"B="B:PRINT
    "R="R2,"D1=";D1
210 PRINT CHR$(15):PR# 0
220 GOSUB 250
230 NEXT J:END
240 DATA 2.5,1375,2.75,644.66,3.529.33,3.25,337.12
    ,3.5,171.45,3.6,177.77,3.75,58.37,3.9,36.02,4,
    65.09,4.15,47.27,4.25,39.98,4.35,18.99,4.5,24.
    29,4.75,13.79
250 DEF FN A(X) = 1400 * (X - XI) / (XS - XI) + 1
    00:DEF FN B(X) = 2000 * (X - YI) / (YS - YI)
    + 300:INPUT "TITRE :";T$:INPUT "XMAX,XMIN,G
    RAD:";XS,XI,GX:INPUT "YMAX,YMIN,GRAD:";YS,YI,
    GY:INPUT "PAS DE TRACAGE:";PA
```

```

260 PR# 1: PRINT "S3": PRINT "M1525,300": PRINT "F
E(MV/" CHR$ (99) CHR$ (109)"): PRINT "M1500,3
00": PRINT "D100,300,100,2300": PRINT "M95,232
5": PRINT "P" CHR$ (116)("" CHR$ (117)"S)": PRINT
"M400,50": PRINT "F" T$: PRINT "M100,300"
270 FF = (XS - XI) / GX:F = INT (1400 / FF):FF = INT
(FF): PRINT "X1,"F","FF:O1 = 85: FOR I = 1 TO
FF:O1 = O1 + F:: PRINT "M"O1",225": PRINT "P" I
* GX + XI: NEXT I:FF = (YS - Y1) / GY:F = INT
(2000 / FF):FF = INT (FF): PRINT "M100,300": PRINT
"X0,"F","FF
280 O1 = 0:O2 = 280: FOR I = 1 TO FF:O2 = O2 + F: PRINT
"M 0,"O2: PRINT "P" I * GY + Y1: NEXT I: PRINT
"S3": FOR I = 1 TO N:X = INT ( FN A(X(I))) :Y =
INT ( FN B(Y(I))) : PRINT "M"X","Y: PRINT "N3"

290 NEXT I: PRINT "M" INT ( FN A(J))",300": PRINT
"10,2000"
300 I = 0: FOR X = XI + PA TO XS STEP PA
310 IF X = J THEN 390
320 IF X < = J THEN 390
330 T = INT ((X - J) * 100000) / 100000: IF T = 0 THEN
390
340 Y = A / ((T) * B): IF Y > YS THEN 390
350 IF Y > YS THEN 390
360 Z1 = INT ( FN A(X)):Z2 = INT ( FN B(Y)): IF I
= 1 THEN 380
370 PRINT "M"Z1","Z2:I = 1
380 PRINT "D"Z1","Z2
390 NEXT X: PRINT "H": PR# 0: RETURN
400 INPUT "NOMBRE DE POINTS=";N
410 PRINT "OU AVEZ-VOUS LES DONNEES?": PRINT " 1
:NI EN DATA NI EN FICHER": PRINT " 2:EN DAT
A": PRINT " 3:EN FICHER"
420 INPUT K
430 ON K GOTO 440,510,e40
440 PRINT "ENTREZ LES DONNEES": PRINT "=====
===== "
450 FOR I = 1 TO N
460 PRINT : PRINT I:CU = PEEK (37): VTAB (CU): HTAB
(10)
470 INPUT "X=";X(I)
480 HTAB 10: INPUT "Y=";Y(I)
490 NEXT I

```

```
500 GOTO 530
510 FOR I = 1 TO N
520 READ X(I),Y(I): NEXT I
530 INPUT "VOULEZ-VOUS LES CONSERVER? O/N";R$
540 IF R$ = "N" THEN RETURN
550 IF R$ < > "O" THEN 530
560 INPUT "NOM DU FICHER:";F$
570 PRINT D$;"OPEN";F$
580 PRINT D$;"WRITE";F$
590 FOR I = 1 TO N
600 PRINT X(I): PRINT Y(I)
610 NEXT I
620 PRINT D$;"CLOSE"
630 RETURN
640 INPUT "NOM DU FICHER:";F$
650 PRINT D$;"OPEN";F$
660 PRINT D$;"READ";F$
670 FOR I = 1 TO N
680 INPUT X(I): INPUT Y(I): PRINT X(I),Y(I)
690 NEXT I
700 PRINT D$;"CLOSE"
710 RETURN
720 HOME
```

APPLICATION DES RAMPES

```
10 CLEAR
20 DIM V(500),T(500)
30 DIM E$(20)
40 T1=0 & V1=0
50 OUTPUT 710 USING "K",2000
60 DISPLAY "TENSION MAX"
70 INPUT V
80 DISPLAY "INCREMENTATION="
90 INPUT N
100 DISPLAY "NOMBRE D'ESSAIS "
110 INPUT E
120 DISPLAY "ECHANTILLON:"; & INPUT E$
130 PRINT & PRINT
140 PRINT "+++";E$;"***"
150 PRINT & PRINT
160 PRINT "TENSION MAX = ";V
170 V2=V
180 PRINT " INCREMENT = "; N
190 PRINT & PRINT
200 CLEAR
210 DISPLAY "      MANIP EN COURS      "
220 N=INT(N*1000/340)
230 V=CEIL(1999+V*1000/340)
240 OUTPUT 708; " FROM1V0 "
250 FOR J=1 TO E
260 D0=TIME
270 FOR I=2000 TO V STEP N
280 OUTPUT 710 USING " K ";I
290 NEXT I
300 D1=TIME
310 T=D1-D0
320 OUTPUT 710 USING " K " ; 2000
330 OUTPUT 708;" M4 "
340 ENTER 708; V(J)
350 T(J)=V(J)*T/V2
360 OUTPUT 708 ;" M1 "
370 T1=T1+T(J) & V1=V1+V(J)
380 WAIT 3000
390 IF V2<=100 THEN 410
400 WAIT 5000
410 NEXT J
420 T1=T1-(T(1)+T(2)) & V1=V1-(V(1)+V(2))
430 T1=T1/(E-2) & V1=V1/(E-2)
440 PRINT USING 560
450 IMAGE 10X, " ESSAI ", 2X," TENSION ", 3X, " DUREE "
460 IMAGE 11X , 3D , 2X , 3D , DDD , 2X , 3D , DD
470 FOR I=1 TO E
480 PRINT USING 570 ; I, V(I), T(I)
490 NEXT I
500 END
```

CREATION DU FICHIER DONNEES

```
1 D$ = CHR$(4):M = 1
5 HOME
30 INPUT "NOM DU FICHIER ";A$
32 INPUT "NOMBRE D'ECHANTILLONS = ";N
33 INPUT "NOMBRE DE MESURES=";M
35 INPUT "FACTEUR MULTIPLICATIF = ";F
40 DIM V(N,M),L(N),F(N)
50 FOR I = 1 TO N
60 PRINT "ENTREZ L(";I;")": INPUT L(I)
70 FOR J = 1 TO M
75 PRINT "ENTREZ V(";I;",";J;")": INPUT V(I,J): NEXT J,I
80 FOR I = 1 TO N:F(I) = F: NEXT I
110 PRINT D$;"OPEN";A$
130 PRINT D$;"WRITE";A$
140 FOR I = 1 TO N
150 PRINT L(I): PRINT F(I)
160 FOR J = 1 TO M
170 PRINT V(I,J)
180 NEXT J
190 NEXT I
200 PRINT D$;"CLOSE";A$
210 END
400 A$ = "A1/M6":D$ = CHR$(4):N = 1:M = 140
401 DIM L(N),F(N),V(N,M)
410 PRINT D$;"OPEN";A$
430 PRINT D$;"READ ";A$
440 FOR I = 1 TO N
450 INPUT L(I): INPUT F(I)
460 FOR J = 1 TO M
470 INPUT V(I,J)
480 NEXT J
490 NEXT I
500 PRINT D$;"CLOSE";A$
```

CALCUL DES PROBABILITES P(G)

```
30 D$ = CHR$(4):Z$ = CHR$(26)
35 HOME
40 INPUT "NOM DU FICHIER : ";A$
50 PRINT : INPUT "NOMBRE D'ECHANTILLONS=" ;N
60 PRINT : INPUT "NOMBRE DE MESURES/ECHA=" ;M
61 HOME : VTAB 10: INVERSE : PRINT "
      " : PRINT " CALCUL EN COURS " : PRINT
      " : NORMAL

65 N1 = N * M
70 DIM X(N1),Y(N1),CP(N1)
80 PRINT D$;"OPEN";A$
90 PRINT D$;"READ";A$
100 FOR I = 0 TO (N - 1)
105 INPUT L: INPUT F
110 FOR J = 1 TO M
115 M1 = I * M + J: INPUT X(M1)
120 X(M1) = X(M1) * F / L
170 NEXT J
180 NEXT I
190 PRINT D$;"CLOSE"
210 M = N1: FOR L = INT (N1 / 2) TO 1 STEP - 1:W =
      X(L): GOSUB 4000: NEXT L:L = 1
220 FOR M = N1 - 1 TO 1 STEP - 1:W = X(M + 1):X(M
      + 1) = X(1): GOSUB 4000: NEXT M
230 I = 1:J = 0:C = 1
240 IF X(I) < X(I + 1) THEN 270
250 C = C + 1
260 I = I + 1: IF I < N1 THEN 240
270 J = J + 1:Y(J) = LOG ( LOG (1 / (1 - I / (N1 +
      1)))) / LOG (10):X(J) = LOG (X(I)) / LOG (1
      0):CP(J) = C:C = 1
280 IF I < N1 THEN 260
290 A$ = A$ + "1RES"
300 PRINT D$;"OPEN";A$
310 PRINT D$;"WRITE";A$
320 PRINT J
330 FOR I = 1 TO J
340 PRINT X(I)
350 PRINT Y(I)
355 PRINT CP(I)
360 NEXT I
370 PRINT D$;"CLOSE"
375 END
4000 P = L
4010 J = P + P
4020 IF J > M THEN 4070
4030 IF J = M THEN 4050
4040 IF X(J + 1) > X(J) THEN J = J + 1
4050 IF W > = X(J) THEN 4070
4060 X(P) = X(J):P = J: GOTO 4010
4070 X(P) = W: RETURN
```

TRACE DU DIAGRAMME DE WEIBULL

```
10 HOME
11 REM POPOL
12 DIM AA(3,3),BB(3),PC(3),PL(3),CS(3)
20 D$ = CHR$(4)
30 INPUT "NOM DU FICHIER:";F$
35 INPUT "CORRIGÉES? O/N";Z$
36 IF Z$ = "O" THEN F$ = F$ + "CORR": GOTO 50
40 F$ = F$ + "1RES"
50 PRINT D$;"OPEN";F$
60 PRINT D$;"READ";F$
70 INPUT J1: DIM X(J1),Y(J1),CP(J1)
80 FOR I = 1 TO J1: INPUT X(I): INPUT Y(I): INPUT
  CP(I): NEXT I
90 PRINT D$"CLOSE"
95 INPUT "LISSAGE? (O/N) ";R$
96 IF R$ = "N" THEN 270
97 IF R$ < > "O" THEN HOME : GOTO 95
100 INPUT "DEGRE DU POLYNOME:";N1
121 FOR J = 0 TO N1: FOR K = 0 TO N1:AA(J,K) = 0: NEXT
  K:BB(J) = 0: NEXT J
130 FOR J = 0 TO N1: FOR K = J TO N1: FOR L = 1 TO
  J1
140 AA(K,J) = AA(K,J) + (X(L) ^ (K + J)) * CP(L): NEXT
  L
160 AA(J,K) = AA(K,J): NEXT K,J
180 FOR I = 0 TO N1: FOR J = 1 TO J1
190 BB(I) = BB(I) + ((X(J) ^ I) * Y(J)) * CP(J): NEXT
  J,I
210 GOSUB 730
220 HOME
224 IF N1 = 3 THEN DEF FN F(X) = BB(3) * (X ^ 3)
  + BB(2) * (X ^ 2) + BB(1) * X + BB(0): GOTO 2
  30
225 IF N1 = 2 THEN DEF FN F(X) = BB(2) * (X ^ 2)
  + BB(1) * X + BB(0): GOTO 230
226 DEF FN F(X) = BB(1) * X + BB(0)
230 GOSUB 1530
235 PRINT "VOICI LES COEFS DU POLY"
240 FOR J = N1 TO 0 STEP - 1
250 HTAB (5): PRINT BB(J)
260 NEXT J
270 PRINT "X1=";X(1),"X2=";X(J1): PRINT : PRINT "Y
  1=";Y(1),"Y2=";Y(J1)
280 INPUT "DEBUT: XMIN,YMIN=";XI,YI
290 INPUT "FIN : XMAX,YMAX=";XM,YM
300 LR = 1500:LG = 2000:PM = 150:GM = 350:I1 = 150:
  I2 = 150:A1 = LG + PM:A = A1 + I2:B = GM + I1:
  C = LR + B
```

```

310 INPUT "PAB X=";PX: INPUT "PAB Y=";PY:PA = PX /
10
320 X1 = X1:X2 = XM:Y1 = Y1:Y2 = YM:R = (Y2 - Y1) /
PY:R = INT (R + .0001):Q = LG / R:Q = INT (Q
+ .5)
325 R1 = (X2 - X1) / PX:R1 = INT (R1 + .0001):Q1 =
LR / R1:Q1 = INT (Q1 + .5)
330 PR# 1
335 PRINT "M"PM", "GM: PRINT "X1,"Q", "R: PRINT "D"A
", "GM", "A", "E: PRINT "X0,"Q1", "R1
340 PRINT "M"PM", "B: PRINT "X1,"Q", "R: PRINT "X0,"
Q1", "R1: PRINT "D"PM", "C", "PM", "B
350 FOR J = R TO 0 STEP - 1:E1% = LG * J / R + PM
:E1 = E1%
360 PRINT "M"E1", "C: PRINT "D"E1", "B
365 YK = Y1 + (R - J) * PY:NC = LEN ( STR$ (YK))
370 PRINT "S2": PRINT "Q1"
371 IF NC = 1 THEN PRINT "M"E1 + 10", " INT (GM +
I1 / 1.2): GOTO 380
375 IF NC = 2 THEN PRINT "M"E1 + 10", " INT (GM +
2 * I1 / 3): GOTO 380
376 IF NC = 3 THEN PRINT "M"E1 + 10", " INT (GM +
I1 / 2): GOTO 380
377 PRINT "M"E1 + 10", " INT (GM + I1 / 3)
380 PRINT "P"Y1 + (R - J) * PY
381 YP = INT ((1 - EXP ( - EXP ( LOG (10) * (Y1 +
(R - J) * PY)))) * 1000) / 10
382 IF YP = 0 THEN PRINT "M"E1 + 10", " INT (GM +
6 / 7): PRINT "P.0": GOTO 405
383 IF YP < 1 THEN PRINT "M"E1 + 10", " INT (GM +
6 / 7): GOTO 401
384 IF YP < 10 THEN PRINT "M"E1 + 10", " INT (GM +
8 / 10): GOTO 401
400 PRINT "M"E1 + 10", " INT (GM * 5 / 7)
401 PRINT "P"YP
405 NEXT J
410 FOR J = 0 TO R1:E1% = LR * J / R1 + B:E1 = E1%
411 IF J < 3 THEN PRINT "M"PM + Q", "E1: PRINT "D"
A1", "E1: GOTO 430
420 PRINT "M"PM", "E1: PRINT "D"A1", "E1
425 IF J = R1 THEN 455
430 PRINT "M" INT (A1 + 12 / 3)", "E1 - 25: PRINT "
P"X1 + J * PX
440 PRINT "M" INT (A + 12 / 3)", "E1 - 25: PRINT "P
" INT ((10 * (X1 + J * PX)) * 100 + .5) / 100
450 NEXT J
453 PRINT "M" INT (A1 + 12 / 3)", "E1 - 75: PRINT "
PLOG G"
455 PRINT "M" INT (A + 12 / 3)", "E1 - 100: PRINT "
PG(MV/cm)"

```

```

480 EX = X2 - X1: EY = Y2 - Y1
490 PRINT "M" INT (2 * PM / 3)", " INT (GM * 7 / 10
) : PRINT "PP(%)"
500 PRINT "M" INT (2 * PM / 3)", " INT (GM * 11 / 1
.2): PRINT "PLOG LN 1/(1-P)"
510 FOR I = 1 TO J1
515 IF (X(I) < X1 OR Y(I) < Y1) THEN 540
520 PRINT "M" INT ((Y1 - Y(I)) * LG / EY + .5) + A
1", " INT ((X(I) - X1) * LR / EX + .5) + B
530 PRINT "N1"
540 NEXT I: PRINT "H": PR# 0
545 IF R# = "N" THEN END
550 PR# 1: F = 0
560 FOR X = X1 + PA TO XM STEP PA
570 Y = FN F(X)
620 IF (Y < Y1 OR Y > Y2) THEN 680
630 Y1 = INT (LG * (Y1 - Y) / (Y2 - Y1) + .5) + A1
640 X1 = INT (LR * (X - X1) / (XM - X1) + .5) + B:
IF F = 1 THEN 660
650 PRINT "M"Y1", "X1:F = 1
660 PRINT "D"Y1", "X1
680 NEXT X
681 IF N1 = 3 THEN PRINT "M"PM + INT (Q / 3 + .5
)", " INT (B * 1.1): PRINT "S2": PRINT "PY= ": GOTO
684
683 PRINT "M"PM + INT (Q / 3 + .5)", "B + I1: PRINT
"S2": PRINT "PY= "
684 FOR J = N1 TO 0 STEP - 1
685 IF BB(J) > 0 THEN PRINT "P+ ": GOTO 687
686 PRINT "P- "
687 PRINT "P" INT ((ABS (BB(J)) + .005) * 100) /
100
688 IF J > 1 THEN PRINT "P X": PRINT "R-25.0": PRINT
"S1": PRINT "P"J: PRINT "R25.25": PRINT "S2": GOTO
692
691 IF J = 1 THEN PRINT "P X "
692 NEXT J
693 RA = INT ((10 * R4(0)) * 100 + .5) / 100
695 PRINT "M"PM + INT (2 * Q / 3 + .5)", " INT (1.
1 * B + I1): PRINT "PG" CHR$(111)"= "
696 IF RA - INT (RA) = 0 THEN PRINT "P"RA".0": GOTO
698
697 PRINT "P"RA
698 PRINT "P MU/cm"
699 PRINT "H"
700 PR# 0

```

```

710 PRINT "C'EST FINI"
715 INPUT "AUTRE LISSAGE? O/N ";P$
716 IF P$ = "O" THEN INPUT "DEGRE?";N1: GOTO 121
717 IF P$ < > "N" THEN HOME : GOTO 715
720 END
730 REM
740 DET = 1
750 FOR K = 0 TO N1:PV = AA(K,K):IK = K:JK = K:PAV =
    = ABS (PV)
790 FOR I = K TO N1: FOR J = K TO N1
810 IF ABS (AA(I,J)) > PAV THEN PV = AA(I,J):PAV =
    ABS (PV):IK = I:JK = J
820 NEXT J,I
840 PC(K) = JK:PL(K) = IK
850 IF IK < > K THEN DET = - DET
860 IF JK < > K THEN DET = - DET
870 DET = DET * PV
890 IF IK = K THEN GOTO 1000
900 FOR I = 0 TO N1:TT = AA(IK,I):AA(IK,I) = AA(K,
    I):AA(K,I) = TT: NEXT I
960 TT = BB(IK):BB(IK) = BB(K):BB(K) = TT
1000 IF JK = K THEN GOTO 1070
1010 FOR I = 0 TO N1:TT = AA(I,JK):AA(I,JK) = AA(I
    ,K):AA(I,K) = TT: NEXT I
1070 FOR I = 0 TO N1:CS(I) = AA(I,K):AA(I,K) = 0: NEXT
    I
1110 CS(K) = 0:AA(K,K) = 1
1120 FOR I = 0 TO N1:AA(K,I) = AA(K,I) / PV: NEXT
    I
1160 BB(K) = BB(K) / PV
1180 FOR J = 0 TO N1
1190 IF J = K THEN GOTO 1260
1200 FOR I = 0 TO N1:AA(J,I) = AA(J,I) - CS(J) * A
    A(K,I): NEXT I
1240 BB(J) = BB(J) - CS(J) * BB(K)
1260 NEXT J
1270 NEXT K
1280 FOR I = N1 TO 0 STEP - 1
1290 IK = PC(I)
1300 IF IK = I THEN GOTO 1410
1310 FOR J = 0 TO N1:TT = AA(I,J):AA(I,J) = AA(IK,
    J):AA(IK,J) = TT: NEXT J
1370 TT = BB(I):BB(I) = BB(IK):BB(IK) = TT
1410 NEXT I
1420 FOR J = N1 TO 0 STEP - 1
1430 JK = PL(J)
1440 IF JK = J THEN GOTO 1500
1450 FOR I = 0 TO N1:TT = AA(I,J):AA(I,J) = AA(I,J
    K):AA(I,JK) = TT
1490 NEXT I
1500 NEXT J
1510 RETURN

```

```

1580 PRINT "LIMITES DE L'INTERVALLE:"
1590 INPUT " A=";A
1600 INPUT " E=";B
1610 PRINT : INPUT "DECOUPAGE DE A,B EN PAS EGALE
A:";DX
1620 PRINT : INPUT "PRECISION DESIREE=";ER
1630 PRINT
1640 GOSUB 2500
1710 IF CI = 0 THEN PRINT "PAS DE RACINE!": RETURN

1715 PR# 2
1720 FOR I = 0 TO CI - 1
1730 PRINT " RACINE ";I + 1;"=";RA(I)
1740 NEXT I
1745 PR# 0
1750 RETURN
2500 CI = 0
2510 XFI = A:XIN = A
2520 IF FN F(A) = 0 THEN XC = A: GOTO 2690
2530 IF XIN > = B THEN RETURN
2540 XIN = XFI
2550 XFI = XFI + DX
2560 XA = XIN:XB = XFI
2570 Y1 = FN F(XIN)
2580 Y2 = FN F(XFI)
2590 IF Y2 = 0 THEN XC = XFI: GOTO 2690
2600 IF Y1 * Y2 > = 0 THEN GOTO 2530
2610 XC = (XA + XB) / 2
2620 TE = FN F(XC)
2630 T2 = XB - XC
2640 IF T2 < ER THEN GOTO 2690
2660 IF FN F(XA) * TE > 0 THEN XA = XC: GOTO 2610

2670 XB = XC
2690 RA(CI) = XC
2700 CI = CI + 1
2710 GOTO 2530

```

RECHERCHE DU GRADIENT DE SEUIL

```
10 HOME
20 D$ = CHR$ (4)
30 DIM X(1000),Y(1000),CP(1000),XD(1000)
40 INPUT "NOM DU FICHER:";F$
42 INPUT "CORRIGÉES?O/N";Z$
45 IF Z$ = "O" THEN F$ = F$ + "CORR": GOTO 60
50 F$ = F$ + "IRES"
60 PRINT D$;"OPEN";F$
70 PRINT D$;"READ";F$
80 INPUT N
90 FOR I = 1 TO N: INPUT X(I): INPUT Y(I): INPUT C
    P(I): NEXT I
100 PRINT D$"CLOSE"
110 PRINT "EMIN=";10 ^ X(1)
120 INPUT "VALEUR INITIALE DE XC:";X0
130 INPUT "VALEUR FINALE DE XC:";X1
140 INPUT "INTERVALLE DE CALCUL:";PA
150 FOR J = X0 TO X1 STEP PA
160 SX = 0:SY = 0:SS = 0:X2 = 0:Y2 = 0:T = 0:D = 0
170 FOR I = 1 TO N
180 XD(I) = LOG ((10 ^ X(I)) - J) / LOG (10)
190 SX = SX + CP(I) * XD(I):SY = SY + CP(I) * Y(I):
    SS = SS + CP(I) * XD(I) * Y(I):X2 = X2 + CP(I)
    * (XD(I) ^ 2):Y2 = Y2 + CP(I) * (Y(I) ^ 2):T =
    T + CP(I): NEXT I
200 R2 = ((SS - (SX * SY) / T) ^ 2) / ((X2 - (SX *
    SX) / T) * (Y2 - (SY * SY) / T))
210 B = (SS - (SX * SY) / T) / (X2 - (SX * SX) / T)
    :A = SY / T - B * SX / T
220 FOR I = 1 TO N:D = D + CP(I) * (Y(I) - A - B *
    XD(I)) ^ 2: NEXT I
230 REM PR&2
240 PRINT CHR$ (14)
250 PRINT "D=";D,"XC=";J: PRINT "A="A,"B="B: PRINT
    "R="R2
260 PRINT CHR$ (15): PR& 0
270 NEXT J
280 END
```

Autorisation de Soutenance accordée
TOULOUSE, le 22 JUIN 1987



Le Président,
de l'Université PAUL SABATIER,

Jean J. CONTE