

Service 3 de la PAC

Calorimétries et Analyses Thermiques

Bâtiment Recherche Balard / PAC / Pièces RJPA 31-33

Contacts

Responsable Technique

Amine Geneste / amine.geneste@umontpellier.fr / 04 48 79 21 57 / bureau RJPA23

Responsable Scientifique

Sabine Devautour-Vinot / sabine.devautour-vinot@umontpellier.fr / 04 48 79 21 06 / bureau N1E06

Gestionnaire

Jennifer Estrach / jennifer.estrach@umontpellier.fr / 04 48 79 22 13 / bureau RJLG09

Pour les questions plus générales

balard-pac@umontpellier.fr

Pour le plateau Technique ICGM

benedicte.prelot@umontpellier.fr

Les spectroscopies diélectriques

Les spectroscopies diélectriques, et plus particulièrement les Spectroscopies d'Impédance Complexe (SIC) et des Courants Thermiquement Stimulés (CTS), représentent des méthodes de choix pour l'étude de la dynamique des systèmes polaires et des phénomènes de transport de charges dans les solides et les liquides.

1 - Équipements

Le service Calorimétrie et Analyses thermiques de la PAC dispose de deux techniques de spectroscopie diélectrique pour lesquelles les caractéristiques techniques sont résumées ci-dessous.

1.1 - Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) : Modulab XM/SOLARTRON (HTDS)

L'impédancemètre dispose de deux modes :

- Temporel DC (I-V, pulse, rampe)
- Fréquentiel AC (C-V, Mott-Schottky, impédance, permittivité).

Les gammes de travail pour les différentes grandeurs caractéristiques sont :

- Fréquence de 10 μ Hz à 1 MHz
- Impédance de 0,01 Ω à 10¹⁴ Ω
- Capacité de 1 pF à 1 F
- Angle de perte de 10⁻⁴ – 10⁴
- Courant limite jusqu'au sub-fA

L'appareil dispose d'un module supplémentaire dédié à l'étude des matériaux conducteurs, i.e. pour une tension maximale de 100 V et un courant maximal de 2 A.

L'impédancemètre est relié à un cryostat dont la régulation thermique est assurée par un flux de diazote, selon les caractéristiques suivantes :

- Gamme de températures : -195°C à 330°C
- Précision $\Delta T = \pm 0,05^\circ\text{C}$

Le porte-échantillon inséré dans le cryostat (cf Figure 1) est adapté à l'étude de poudres pastillées ou de films (épaisseur < 20 mm, diamètre < 20 mm)

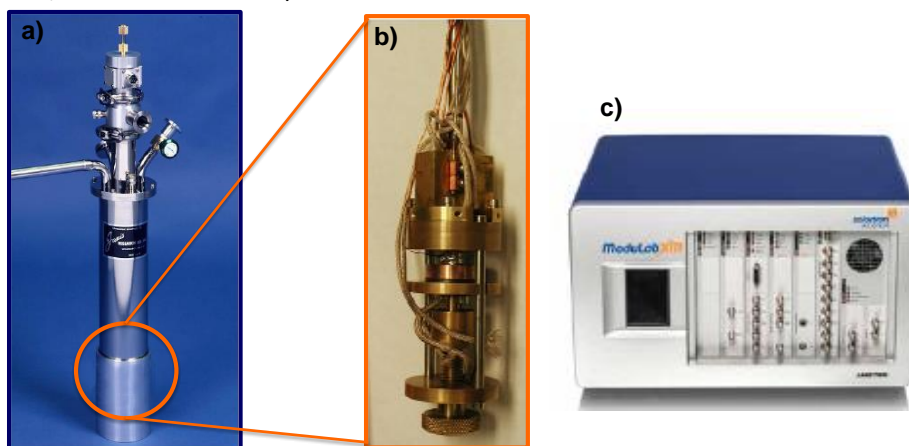


Figure 1 : Représentation du cryostat, du porte-échantillon et du module de mesure de l'impédancemètre Modulab XM.

1.2 - Courants Thermiquement Stimulés (CTS) : TSCII (SETARAM)

L'électromètre comporte les caractéristiques suivantes :

- Intensité du courant : $2 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-16} A, $\pm 0,1\%$ pour la gamme 20 mA et $\pm 1\%$ pour la gamme 20 pA
- Tension appliquée : 0 à 500 V dc, $\pm 0,15\%$ (100mV) et une résolution de 0,1 V.

L'appareil est régulé thermiquement par un flux de diazote, selon les caractéristiques suivantes :

- Gamme de températures de -150°C à 220°C
- Précision DT = $\pm 0,12\%$ d'erreur
- Vitesses de chauffe/refroidissement : $0,1$ à $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le porte-échantillon inséré dans le cryostat (cf figure 2) permet d'étudier :

- Des poudres pastillées ou des films (épaisseur < 1,5 mm, diamètre < 10 mm)
- Des liquides

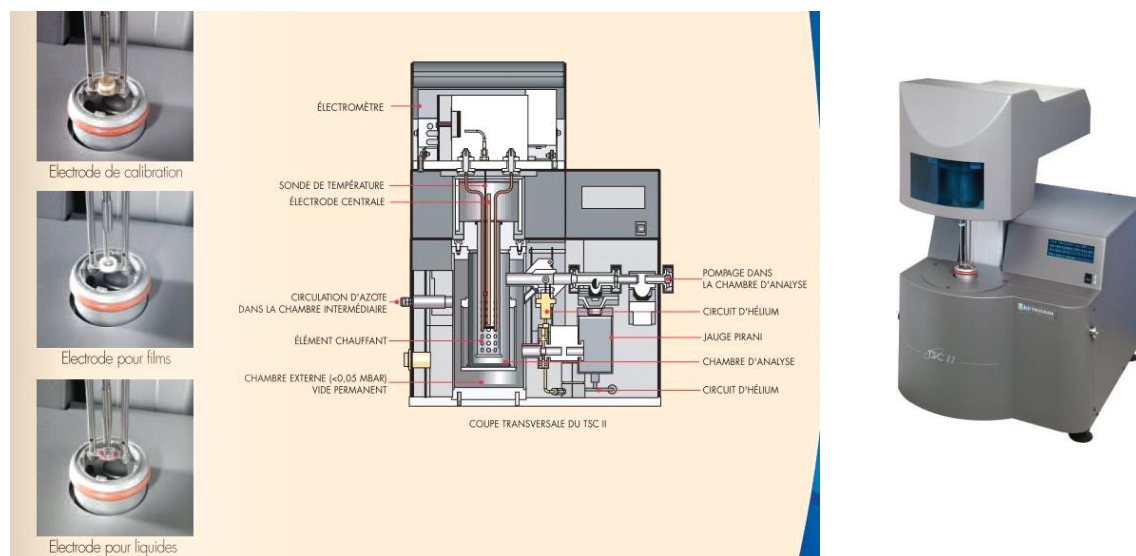


Figure 2 : Représentation du module de mesure TSCII et des différentes configurations de porte-échantillons.

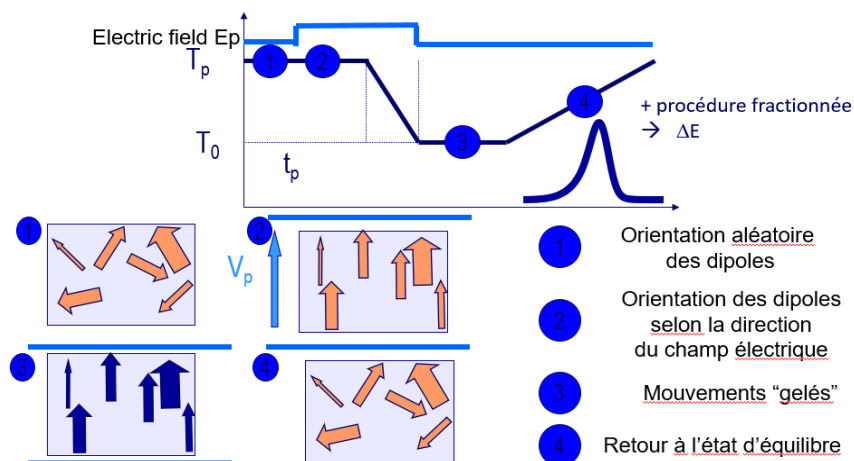
2 - Principe des spectroscopies diélectriques

En SIC, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. Pour chaque fréquence, on mesure le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système à un circuit équivalent, dont chacune des composantes conductrice et capacitive sont déterminées. En général, on suit l'évolution de ces composantes en fonction de la température. Les mesures peuvent être réalisées en conditions isotherme ou isochrone. Selon le type de dynamique étudié, i.e. phénomène de transport ou dynamique moléculaire/locale), différentes grandeurs caractéristiques sont extraites du signal électriques (cf tableau 1) :

Impédance Z^* , admittance Y^* , module électrique M^* <i>spectroscopie d'impédance complexe</i>	$Z^* = I/U$ $Y^* = 1/Z^*$ $M^* = 1/\epsilon^*$	Conduction dans les liquides ioniques, solides, polymères électrolytes, semi-conducteurs	Transport ionique/électronique
Conductivité électrique <i>spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	$\sigma^* = -i\omega\epsilon^*$	Conduction ionique dans les liquides, solides et semi- conducteurs.	
Permittivité <i>spectroscopie de relaxation diélectrique</i>	$\epsilon^* = -i\omega Y^*$	Relaxation diélectrique dans les liquides/solides/cristaux liquides dipolaires, polymères et liquides qui au refroidissement forment des verres	Dynamique moléculaire

Tableau 1 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures d'impédance complexe

Par la technique des CTS, on mesure le courant créé par le retour à l'état d'équilibre d'un diélectrique préalablement polarisé, selon la procédure décrite ci-dessous. L'analyse du signal électrique consiste à déterminer le temps de relaxation caractéristique de la dynamique étudiée.



3 - Informations obtenues

Les spectroscopies diélectriques permettent d'étudier au sein des solides et liquides

- les phénomènes de transport de charges
- la mobilité moléculaire des systèmes polaires et accéder ainsi à des informations sur les modifications structurales/chimiques des systèmes :
 - o Relaxations primaire (α), secondaire (β , δ , γ)

- Polymorphisme / transition de phases : T_g , T_c ...
- Taux de cristallinité
- Stabilité thermique / vieillissement

4 – Avantages / Limitations

Les spectroscopies diélectriques sont beaucoup plus sensibles que les techniques d'analyse thermique de type DSC.

Les spectroscopies diélectriques s'appliquent à des systèmes présentant des charges et/ou des dipôles. Une étude exhaustive du système nécessite le couplage de ces techniques à d'autres outils de caractérisation (DSC, DRX, RMN, QENS, IR/RAMAN...).

5 - Secteurs d'applications

5.1 Matériaux étudiés

- Matériaux amorphes (organiques et inorganiques) : Liquides moléculaires, liquides formant des verres au refroidissement, polymères amorphes, semi-conducteurs, électrolytes liquides, solides ou polymères, liquides ioniques, sels fondus et verres ioniques.
- Matériaux cristallins (organiques et inorganiques) : Cristaux ioniques tels que isolants, semi-conducteurs et électrolytes, cristaux moléculaires, tels que polymères cristallins, cristaux ferroélectriques, semi-conducteurs cristallins et photo-conducteurs.
- Systèmes composites
- Matériaux cristaux liquides

5.2 Domaines d'application

Pharmacie, biologie, chimie et physique des matériaux, électronique, énergie...

On peut citer en exemples, l'interaction entre principes actifs et excipients de produits pharmaceutiques, l'état de confinement de phases dans des systèmes poreux, la réticulation de polymères, la fonctionnalité / intégrité / vieillissement de tissus biologiques, la conduction ionique des électrolytes

6 - Compétences / Expertise

- Conseils sur la préparation des échantillons (prétraitement, métallisation, électrodes bloquantes...), les programmes de mesure (gammes de T /fréquence/vitesse de chauffe...),
- Analyse / traitement des données (identification et interprétation des phénomènes observés, etc.)
- Formation à l'utilisation des appareils

7– Références et exemples

- Impedance Spectroscopy, Theory, Experiments and Applications, E. Barsoukov and J.R. MacDonald, 2005, J. Wiley & Sons.
- Broadband Dielectric Spectroscopy, F. Kremer and A. Schönhal, 2003, Springer-Verlag Berlin
- Exemples d'application : <https://www.fed-chimiebalard.cnrs.fr/spip.php?article214> Les matinées de la Fédération de Recherche, « A quoi servent les spectroscopies diélectriques ? », 16 sept. 2019

8 - Procédure à suivre pour prise de rendez-vous :

Envoyer un mail à l'adresse suivante : amine.geneste@umontpellier.fr en précisant le type(s) d'analyse(s) souhaitée(s) et le nombre d'échantillon(s)