



HAL
open science

Nanocalorimètre dynamique pseudo-différentiel à haute sensibilité pour l'étude thermodynamique et cinétique de la transition vitreuse

Mohcine Laarraj

► **To cite this version:**

Mohcine Laarraj. Nanocalorimètre dynamique pseudo-différentiel à haute sensibilité pour l'étude thermodynamique et cinétique de la transition vitreuse. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université Grenoble Alpes; Université Hassan II (Mohammedia, Maroc). Faculté des sciences et techniques, 2016. Français. NNT : 2016GREAY029 . tel-01495547

HAL Id: tel-01495547

<https://theses.hal.science/tel-01495547>

Submitted on 25 Mar 2017

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

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



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

**Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre
l'Université Grenoble Alpes et l'Université Hassan II
Mohammedia-Casablanca, Faculté des Sciences
Ben M'Sik**

Spécialité:

Physique de la matière condensée et du rayonnement.

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 -7 août 2006

Présentée par

« Mohcine / LAARRAJ »

Thèse dirigée par « **Rahma/ADHIRI** » et « **Jean-Luc/Garden** »

Préparée au sein des **Laboratoires ...** :

-Institut Néel, CNRS-Grenoble.

**-Laboratoire d'Elaboration et Analyse des Matériaux et des
Couches Minces-Casablanca.**

Dans les **Écoles Doctorales : Physique (Grenoble),
Physique (Casablanca)**

**Nanocalorimètre dynamique pseudo-différentiel à haute sensibilité
pour l'étude thermodynamique et cinétique de la transition vitreuse**

Thèse soutenue publiquement le « **03/03/2016** »,
devant le jury composé de :

M, Mohammed, ADDOU

Professeur, Faculté des Sciences et Techniques-Tanger, Rapporteur,
,Président.

M, Aziz, AMINE

Professeur, Faculté des Sciences et Techniques-Mohammedia, Membre

M, Jean, GRENET

Professeur, Université de Rouen, Rapporteur

M, Alain, SYLVESTRE

Professeur, Université de Grenoble Alpes, Membre

Mme, Rahma, ADHIRI

Professeur, Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca, Membre

M, Jean-Luc, GARDEN

Ingénieur de recherche, Institut Néel CNRS. Grenoble, Membre

M, Michel PEYRARD

Professeur, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Invité

M.SaidOuaskit

Professeur, Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca, Invité



A ma famille et mes amis

Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement l'ensemble des personnes qui ont accepté de consacrer du temps à évaluer ce travail et à faire partie de ce jury de thèse :

-Mr Mohammed ADDOU professeur à la Faculté des Sciences et Techniques-Tanger.

-Mr Jean, GRENET professeur à l'Université de Rouen.

-Mr Alain, SYLVESTRE professeur à l'Université de Grenoble Alpes.

-Mr Sai Ouaskit professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca.

-Mr Michel PEYRARD professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.

-Mr Aziz, AMINE professeur à la Faculté des Sciences et Techniques-Mohammedia.

Je remercie Mr Alain Schuhl, actuel directeur de l'institut de physique du CNRS.

et Mr Etienne Wolf , responsable du département Matière Condensée Basses Températures de m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du pôle de Capteurs Thermométriques et Calorimétrie et de l'équipe Thermodynamique et Biophysique des Petits Systèmes.

Je tiens à remercier vivement Jean-Luc Garden, ingénieur de recherche en sein du MCBT, pour m'avoir encadré lors de ma thèse, pour le temps qu'il a consacré. Je ne pourrai jamais assez le remercier de m'avoir toujours aidé à m'initier à la recherche.

Je n'oublierai pas son soutien et son optimisme durant la thèse, son esprit d'innovation et ses compétences ont grandement contribués à mon épanouissement intellectuel.

Je suis également reconnaissant à Madame Adhiri Rahma de l'aide qu'elle m'a apportée et la sympathie dont il a fait preuve afin de faciliter mon arrivée au sein de son équipe de recherche. J'ai une pensée pour chacun de ses membres qui m'ont accueilli chaleureusement et apporté leur aide chaque fois que nécessaire.

Table des matières

Introduction	8
Etat de l'art.....	12
I.1.Introduction.....	13
I.2.La physique des verres.....	13
I.2.1.Etat hors équilibre	13
I.2.2.Phénomène de relaxation ou de vieillissement (aging) :.....	14
I.2.3.Le mécanisme de transition du liquide vers le verre (LGT) :.....	15
I.3.La chaleur spécifique	16
I.4.Méthodes de mesure	18
I.4.1.Introduction.....	18
I.4.2.Calorimétrie adiabatique	18
I.4.3.Calorimétrie différentielle à balayage.....	19
I.4.4.Calorimétrie par oscillation de température.....	25
I.4.4.1.Calorimétrie différentielle à balayage à modulation de température (TMDSC) ..	26
I.4.4.2.Calorimétrie par oscillation de température (ac-calorimétrie).....	27
I.5.Chaleur spécifique complexe.....	31
I.5.1.La chaleur spécifique complexe en TMDSC	31
I.6.Conclusion	36
Nano-calorimètre dynamique quasi-différentiel.....	37
II.1.Introduction	38
II.2.la cellule de mesure micro-fabriquée.....	38
II.2.1.Thermométrie	38
II.2.2.La thermométrie résistive	39
II.2.3.Fabrication du nano-calorimètre.....	40
II.2.4.Pulvérisation cathodique assistée par magnétron	41

II.2.5.Elaboration de la cellule de mesure	42
II.2.5.1.Le procédé de fabrication	42
II.3.La cellule de mesure	53
II.3.1.l'ensemble mesuré	55
II.4.L'électronique de mesure	60
II.5.Le calorimètre.....	64
II.5.1.Description du calorimètre	64
II.5.2.Les différents étages de régulation de la température	65
II.6.Premières mesures et potentialités du calorimètre.....	66
II.6.1.Les plateaux adiabatiques	66
II.6.2.Résolution, rapport signal sur bruit	68
II.6.3.Exemple de mesures typiques en fonction de la température.....	70
II.6.4.Bruit, résolution sur la mesure.....	73
II.6.5.Répétabilité des expériences.....	75
II.7.Conclusion	79
Résultats.....	80
III.1.Introduction	81
III.2.Etude du PVAc par calorimétrie-AC.....	81
III.2.1. Le poly (acétate de vinyle)	81
III.2.2.Conditionnement de l'échantillon	82
III.2.3.Montage de l'échantillon dans le calorimètre	83
III.2.4. Premiers résultats : comparaison calorimétrie-AC et DSC	85
III.3.Effet de la vitesse de descente et du temps de vieillissement sur la mesure de la transition vitreuse par calorimétrie-AC.....	88
III.3.1.Effet de la vitesse de descente.....	88
III.3.2. Effet du temps de vieillissement	91
III.4.Nouveaux effets détectés par nanocalorimétrie-ac sur la transition vitreuse du PVAc	94
III.4.1. Relaxation de la capacité calorifique.....	94

III.4.2.Discussion	99
III.5.Double événement lors du dégel des degrés de libertés structuraux du PVAc	99
III.5.1.Effet de la vitesse de descente	100
III.5.2.Effet du temps de vieillissement	102
III.5.3.Discussion	105
III.6.Modèle thermique pour extraire C' et C''	109
III.6.1.Modèle thermique du nanocalorimètre	110
III.6.2.Résultats	114
III.7.Perspectives	118
Conclusion.....	121
Bibliographie:.....	123
Abstract	128
Résumé:.....	128

Introduction

Introduction

L'évolution des technologies dans les 30 dernières années a permis le développement d'expériences scientifiques plus sensibles, automatisées, et qui se basent sur des capteurs miniaturisés. La nanocalorimétrie traite de la mesure calorimétrique d'objets de taille dans les échelles du nanomètre, ou bien elle permet d'atteindre en terme de mesure les échelles du nanowatt, nanojoule, ou nanojoule par kelvin. La nanocalorimétrie repose principalement sur le développement de capteurs ultra-sensibles réalisés grâce aux technologies modernes de la microfabrication. Lorsque le capteur nanocalorimétrique est de très faible masse, sa contribution à la mesure étant faible elle aussi, permet la mesure d'objets de masse équivalente, ou d'évènements thermiques très fins. C'est ce dernier point qui est considéré dans ce travail de thèse. La calorimétrie étant une méthode de mesure universelle par excellence, elle permet d'accéder aux grandeurs thermodynamiques de tout type d'objet, ou lors de tout type de transformation de la matière. C'est cette universalité qui lui est préjudiciable puisque il est reconnu qu'elle manque de sélectivité. Comment peut-on accéder clairement à la signature d'un événement thermique à étudier sachant qu'en générale une multitude d'autres évènements sont aussi mesurés. Si l'on compare aux techniques spectroscopiques qui permettent de sonder la nature microscopique des phénomènes, la calorimétrie ne permet d'atteindre que des grandeurs physiques ou thermodynamiques qui sont des grandeurs moyennées sur une multitude d'évènements microscopiques. Parmi toutes les techniques calorimétriques, il en existe une sous-branche qui s'est bien développée dans les vingt dernières années. On parle de techniques calorimétriques à modulation de la température. Ces techniques calorimétriques fréquentielles permettent d'accéder, en plus des données habituelles, à la dynamique des événements thermiques en jeu. Comme pour les techniques de spectroscopie diélectrique, la quantité mesurée, qui est ici une température oscillante, est représentée par un nombre complexe avec une amplitude et une phase (ou une partie réelle et une partie imaginaire). Dans ce cas, il est possible d'augmenter la sélectivité des mesures calorimétriques en jouant sur la fréquence des oscillations thermiques. Si l'on peut coupler cet aspect fréquentiel avec la nanocalorimétrie, alors nous avons à notre disposition un nouvel outil expérimental original pour aborder l'étude thermodynamique et cinétique de phénomènes complexes et fins, comme par exemple dans le cas de la transition vitreuse.

La transition vitreuse est la transformation physique qui permet à un liquide en surfusion de se transformer en un solide désordonné que l'on appelle un verre. A l'inverse, un verre peut se retransformer en liquide visqueux au travers d'une transition vitreuse lors d'un réchauffement par exemple. Le processus de vitrification obtenu lors du refroidissement d'un liquide surfondu est différent de celui du dégel structural lors du chauffage. En effet, lors de la vitrification, le système s'écarte de l'équilibre thermodynamique pour atteindre, bien en dessous de la température de transition vitreuse, l'état vitreux qui est alors un état hors équilibre gelé. Le retour vers l'état d'équilibre thermodynamique du liquide surfondu ne suit en général pas le même chemin que lors du processus de vitrification. Parmi toutes les méthodes expérimentales pertinentes pour étudier ce phénomène, la calorimétrie est intéressante car elle permet de suivre le comportement de la chaleur spécifique lors du passage du liquide au solide et vice-versa, et elle permet d'accéder aux énergies mise en jeu comme la perte d'enthalpie ou d'entropie lors d'un processus de vieillissement d'un verre par exemple. Il existe maintenant un consensus pour considérer que cette transition vitreuse est un processus cinétique qui n'a lieu que par l'existence d'un temps de relaxation (ou d'une distribution de temps de relaxation) intrinsèque au système considéré. En fait, le couplage de l'échelle de temps expérimental avec ce temps intrinsèque est fondamental. La transition vitreuse dépend de l'échelle de temps de l'expérience, et c'est pourquoi avec des échelles de temps différentes, la transition vitreuse apparaît à des valeurs différentes de son propre temps de relaxation. Par exemple, plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la température de transition vitreuse est basse. L'aspect en fréquence des techniques calorimétriques à modulation de température revêt alors un intérêt majeur. En effet, dans ce cas la fréquence des oscillations de la température définit l'échelle de temps de l'expérience. La première méthode à oscillation de la température qui a été utilisée pour étudier la transition vitreuse est la méthode $3-\omega$ [1]–[3]. Un courant alternatif traverse un thermomètre résistif qui génère donc une puissance dans un échantillon, et grâce à ce même thermomètre, en mesurant à trois fois la fréquence d'excitation électrique, on a une composante qui dépend des propriétés thermiques (chaleur spécifique et conductivité thermique) du matériau. Sous certaines conditions, on peut en déduire une chaleur spécifique complexe avec une partie réelle et une partie imaginaire qui se comportent exactement comme la susceptibilité généralisée en spectroscopie diélectrique. Ensuite, depuis une vingtaine d'années est apparue la TMDSC (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry) ou calorimétrie différentielle à balayage à modulation de la température, qui consiste à ajouter une modulation basse fréquence aux rampes en température classiques des calorimètres DSC [4]–[7]. Cette

méthode est couramment utilisée dans l'étude de la transition vitreuse [8]–[13],[14]–[16]. D'un autre côté, il existe une calorimétrie à modulation de température qui existe depuis plus d'un siècle et qui a été remise au goût du jour par Sullivan et Seidel [17]. Cette technique, appelée calorimétrie-ac (AC-calorimetry en anglais) consiste à fournir une puissance oscillante dans un échantillon en faisant passer un courant alternatif dans un chauffage. Sous certaines conditions, la mesure à deux fois la fréquence d'excitation électrique de l'oscillation de température résultante nous donne directement la capacité calorifique de l'échantillon. Cette température oscillante est réalisée avec un thermomètre indépendant du chauffage. Cette fonction de réponse entre la puissance oscillante et la température oscillante nous permet aussi de définir la capacité calorifique complexe [18], [19]. Cette méthode est (et a été) très utilisée pour mesurer la capacité calorifique d'objets de faibles masses aux très basses températures, mais a été aussi exportée à température ambiante pour la mesure de transitions de phases dans les polymères ou des objets biologiques [20], [21]. Elle est adaptée à la mesure de la chaleur spécifique de petits échantillons, ou des échantillons très fins, pour satisfaire à la condition d'homogénéité de la température à l'intérieur de l'échantillon et du capteur. Le développement de micro-capteurs obtenus grâce aux technologies de la microélectronique permet d'améliorer d'autant la résolution des effets thermiques à détecter.

L'objectif principal de ce travail a consisté à utiliser la nanocalorimétrie-ac pour allier à la fois l'aspect dynamique fréquentiel et la haute sensibilité afin d'étudier un modèle de polymère vitreux, le poly(acétate de vinyle) (PVAc). Dans le chapitre I, nous effectuons brièvement un état de l'art sur le sujet. Dans le chapitre II, nous expliquons de manière détaillée la construction, la mise au point, et les premiers essais d'un nanocalorimètre dynamique quasi-différentiel adapté pour étudier la transition vitreuse du PVAc autour de la température ambiante. En particulier nous quantifions la résolution et la répétabilité de l'expérience sur l'amplitude et la phase de l'oscillation de température mesurée. Dans le dernier chapitre, nous présentons les premiers résultats obtenus concernant la mesure de la transition vitreuse du PVAc. Des résultats et comportements classiques ont été retrouvés par rapport aux mesures faites en DSC et en TMDSC. Mais grâce à la sensibilité de l'appareillage, et grâce aussi à sa stabilité, des résultats originaux ont pu être obtenus. Malgré tout, à ce stade nous ne sommes pas encore entrés dans l'explication physique des résultats obtenus. Un gros travail de dépouillement des données et de réflexion sur le lien qui existe entre les résultats obtenus et la physique fondamentale de la transition vitreuse reste à

effectuer. En fin du dernier chapitre, nous donnons des pistes de réflexions concernant ce futur travail.

Chapitre I : Etat de l'art

I.1.Introduction

Certains liquides (organiques, métaux, polymères,....) ont la particularité de ne pas cristalliser lorsqu'ils sont refroidis. Ils restent dans l'état liquide même si ils sont portés à une température en dessous de la température de cristallisation/fusion. Cet effet est d'autant plus facile à obtenir que la vitesse de refroidissement est élevée [22]. Ils deviennent des liquides surfondus. Ils sont dans un état métastable (par rapport au cristal correspondant) et peuvent cristalliser à tout moment. Si on continue à les refroidir, ils se figent en un état de solide désordonné, appelé verre. La température à laquelle se passe cette vitrification, qui correspond au passage du liquide surfondu au solide vitreux, est appelé température de transition vitreuse (T_g). Cette compétition entre deux effets (cristallisation d'un côté et vitrification de l'autre côté) est très bien décrite et expliquée en termes simples de barrières de potentiels dans l'article clé de Walter Kauzmann en 1948 [23]. Malgré tout, la transition vitreuse et le phénomène de relaxation des verres restent l'un des principaux mystères de la science des matériaux et l'un des problèmes non résolus en physique de la matière condensée. La température de transition vitreuse dépend de nombreux facteurs, dont la structure moléculaire du système considéré. Il existe de nombreux modèles et approches développés pour comprendre les mécanismes sous-jacents de la transition vitreuse. Weitz a déclaré que "*Il y a plus de théories de la transition vitreuse que des théoriciens qui les proposent*" [24] et sa déclaration humoristique résume la situation actuelle en physique des verres. Ce constat assez général justifie le développement de méthodes expérimentales nouvelles pour améliorer notre compréhension du phénomène et trancher en faveur d'une théorie plutôt qu'une autre.

I.2.La physique des verres

I.2.1.Etat hors équilibre

Les verres sont considérés comme des solides non-cristallins (désordonnés) hors-équilibres, non ergodiques [25]. Au sens statistique du terme, cela veut dire que pour un temps suffisamment grand le système tend vers un état limite dépendant de son état initial et de son histoire. En fait, lorsque le liquide surfondu commence à vitrifier, on observe un ralentissement cinétique de certains mouvements moléculaires jusqu'à l'arrêt total de ses mouvements propres au liquide. Le système est un solide vitreux dont les réarrangements

internes structuraux ont été complètement gelés. Ce gel progressif s'établit dans un intervalle de température plus ou moins large suivant le système considéré. La température de transition vitreuse est parfois définie comme la température médiane de cet intervalle. Thermodynamiquement le liquide surfondu est dans un état d'équilibre (même si c'est un équilibre métastable, i.e. que son niveau d'énergie est plus élevée que celui du cristal correspondant) alors que quand le gel commence, le système s'écarte progressivement de son état d'équilibre correspondant jusqu'à être complètement figé dans un état hors équilibre vitrifié. Cet état hors équilibre est souvent défini par un paramètre d'ordre supplémentaire qui vient s'ajouter aux variables thermodynamiques classiques caractérisant l'état d'équilibre [26]–[28]. Ce paramètre d'ordre structural est parfois remplacé par une température dite fictive caractérisant le verre obtenu [29], [30]. Il faut avoir à l'esprit qu'un système vitreux hors équilibre s'obtient non seulement suivant son histoire thermique mais aussi à partir de toute variation au cours du temps des variables d'états qui caractérisent le système, comme la pression, le champ électrique, etc....

I.2.2. Phénomène de relaxation ou de vieillissement (aging)

Lorsqu'il est maintenu à une température constante, en dessous de sa température de transition vitreuse, le verre continue malgré tout à évoluer au cours du temps. Plus le verre est maintenu à une température basse en dessous de T_g , plus cette évolution est lente. En effet le temps de relaxation moyen du système suit une loi exponentielle qui augmente quand la température diminue. C'est d'ailleurs la présence de ce temps caractéristique du système qui est la cause du phénomène de vitrification, les degrés de liberté internes du liquide ne pouvant plus suivre ce temps de relaxation, le système se fige à basse température. Lors de ce phénomène de relaxation à température constante, une baisse de l'enthalpie du système est observable, notamment par des techniques calorimétriques. D'autres propriétés physiques telles que, les propriétés diélectriques et mécaniques changent elles aussi en fonction du temps à température constante. Ces évolutions temporelles sont une indication claire de l'état hors-équilibre du verre qui tend à revenir vers son état d'équilibre (liquide) à cette température.

I.2.3. Le mécanisme de transition du liquide vers le verre (LGT)

La technique du refroidissement est l'approche la plus traditionnelle pour l'obtention d'un verre. Lorsque le liquide est refroidi (Fig.1), le temps d'observation, qui est une constante dépendant de l'expérience considérée, devient comparable au temps de relaxation moyen du système qui lui augmente drastiquement quand la température diminue. A ce stade, le verre commence à s'écarter de l'équilibre. Les propriétés physiques du système telles que l'enthalpie par exemple ne peuvent plus suivre les valeurs d'équilibre du liquide correspondant. La viscosité, et donc le temps des réarrangements structuraux, augmente. En dessous de T_g le système ne peut pas atteindre l'état d'équilibre pendant le temps d'observation correspondant. Il est complètement gelé, ou vitrifié, tout au moins tant que l'on ne stoppe pas le refroidissement (changement du temps d'observation). Les variables thermodynamiques telles que l'enthalpie ou le volume sont constantes.

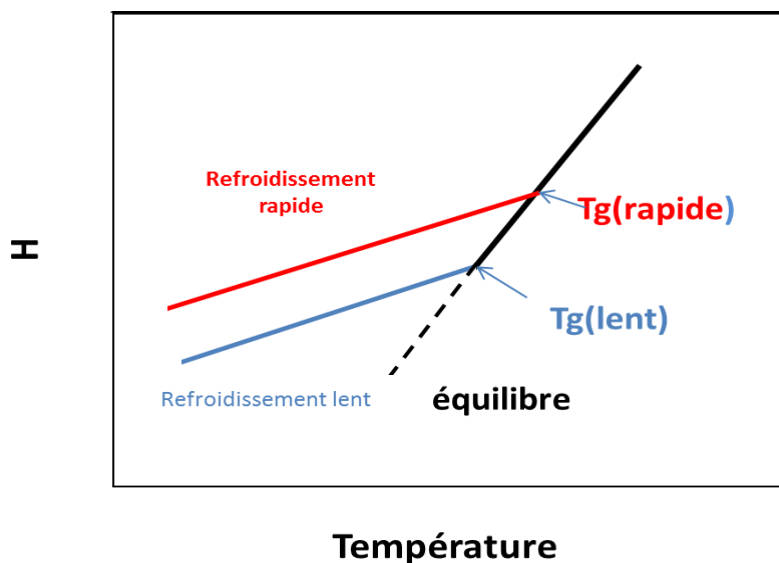


Fig.1. Variation de l'enthalpie en fonction de la vitesse de refroidissement.

On voit que plus la vitesse de refroidissement est rapide plus le système s'écartere de son état d'équilibre à haute température ($T_g(\text{rapide}) > T_g(\text{lent})$). Ceci s'explique simplement par le fait que la transition vitreuse est un phénomène cinétique qui dépend de la vitesse de refroidissement. En d'autres termes, à grande vitesse de refroidissement le système se gèle à une valeur du temps de relaxation plus faible.

La thermodynamique hors équilibre traite des systèmes qui ne sont pas en équilibre thermodynamique [31] . La plupart des systèmes qui existent dans la nature ne sont pas en équilibre thermodynamique car leurs propriétés changent au cours du temps, en échangeant de la matière et de l'énergie avec leur environnement. Un système vitreux est un système hors équilibre par définition. L'étude thermodynamique des systèmes hors équilibre nécessite l'introduction de concepts spécifiques pour traiter des grandeurs thermodynamiques telles que la capacité calorifique, l'entropie etc...[31], [32]. Notamment, l'introduction d'une ou plusieurs variables thermodynamiques supplémentaires par rapport aux variables classiques (température, pression,etc...) s'avère nécessaire pour décrire la thermodynamique de la transition vitreuse.

I.3.La chaleur spécifique

Comme nous le verrons tout au long de ce travail, la calorimétrie peut amener des informations quantitatives sur la thermodynamique et la cinétique du phénomène de transition vitreuse. Le principal paramètre thermodynamique mesuré par calorimétrie est la capacité calorifique de l'échantillon considéré. La capacité calorifique d'un corps permet de qualifier son aptitude à contenir ou restituer de l'énergie par échange thermique pendant une transformation. Elle est définie par le rapport de la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu environnant au changement de température qui lui est associé. Elle dépend des conditions dans lesquelles sont effectués les échanges de chaleur :

$$C = \frac{\delta Q}{dT} (J \cdot K^{-1}) \quad (1)$$

La capacité thermique massique (chaleur spécifique) et l'énergie qu'il faut rapportée à l'unité de masse d'un corps pour augmenter sa température d'un kelvin :

$$C = \frac{\delta Q}{dT.M} (J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}) \quad (2)$$

La chaleur spécifique de l'eau est de 4,186 J/g K (à 0° C, conditions de pression normale). La capacité calorifique C_v est égale à la variation à volume constant de l'énergie interne de système en fonction de la température (transformation isochore) :

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V (3)$$

La capacité calorifique C_p (transformation isobare) est égale à la variation de l'enthalpie du système lors d'une variation de la température :

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p (4)$$

Les quantités de chaleur échangées à volume constant et à pression constante sont différentes. Pour cette raison on trouve que $C_p > C_v$ car lors d'une transformation à volume constant aucun travail n'est échangé.

Dans le cas des solides, la chaleur spécifique peut se décomposer en plusieurs termes :

$$C = C_{\text{él}} + C_{\text{pho}} + C_{\text{magn}} + \dots (5)$$

Les principales contributions sont liées aux électrons, aux phonons, et aux couplages magnétiques dans les solides. Pour les gaz, les contributions à la chaleur spécifique proviennent de l'énergie de translation (énergie cinétique), de l'énergie de rotation (molécules multi-atomique), et de l'énergie de vibration. Pour les liquides, l'état est intermédiaire entre l'état solide et gazeux : un liquide se comporte comme un solide pour une température proche de T_f (fusion) et ressemble à un gaz pour une température proche de T_e (ébullition).

Notons enfin que les mesures de la chaleur spécifique sont des indicateurs précieux pour l'étude des transitions de phase. Le saut ou le pic de chaleur spécifique permet, lors d'une transition de phase du premier ou du deuxième ordre, de remonter par exemple aux chaleurs latentes dans les échantillons étudiés, ou aux exposants critiques dans le cas des supraconducteurs.

En résumé, la connaissance du comportement de la chaleur spécifique nous renseigne sur l'évolution globale d'un corps lors d'un changement d'état, d'un changement d'ordre ou d'un mouvement moléculaire [33].

I.4.Méthodes de mesure

I .4.1.Introduction

La calorimétrie est l'unique méthode de mesure susceptible d'accéder aux grandeurs thermodynamiques lors des changements d'états de la matière. En l'occurrence le calorimètre en tant que système de mesure doit être généralement isolé du milieu extérieur. On parle d'adiabaticité. En pratique cette condition n'est jamais parfaitement réalisée. De point de vue thermodynamique, cela se traduit par l'absence d'échange de travail ou de chaleur ($\delta W=0$ et $\delta Q=0$: parois indéformables et adiabatiques). La Figure 2 présente un schéma thermique de base qui va nous aider à présenter les différentes méthodes de mesure calorimétriques les plus utilisées [34].

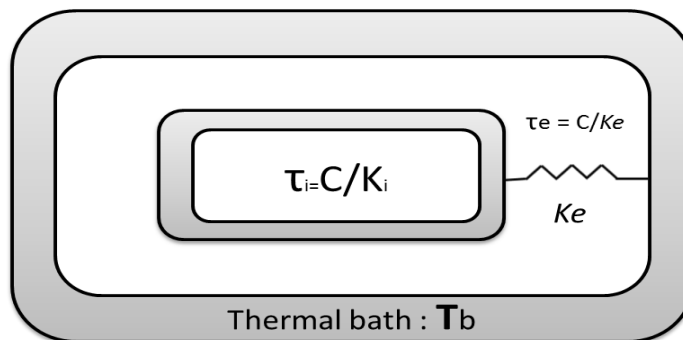


Figure.2.Schéma thermique simplifié du calorimètre.

K_e : Conductance thermique entre l'échantillon et le bain thermique

τ_e : Temps de relaxation externe.

τ_i : Temps de relaxation interne.

T_b : Température du bain thermique.

I.4.2.Calorimétrie adiabatique

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la chaleur spécifique. La plus simple à comprendre (bien que difficile à mettre en œuvre) est la calorimétrie dite adiabatique. Lors de la mesure, l'échantillon est considéré comme étant parfaitement isolé si son temps de relaxation thermique est suffisamment grand par rapport au temps pendant lequel on effectue la mesure. Le principe de cette méthode consiste donc à fournir une puissance calorifique P à un

échantillon pendant cet intervalle Δt et à mesurer sa variation de température en fonction du temps:

$$C = \frac{P}{(dT/dt)} = \frac{(\frac{\delta Q}{dt})}{(\frac{dT}{dt})} \quad (6)$$

Ou

$$C_{moy} = \frac{\delta Q}{\Delta T} \quad (7)$$

Où l'on a intégré l'équation différentielle précédente en considérant une capacité calorifique moyenne $C_{moy}(T_{moy})$ autour de l'intervalle de variation de la température ΔT .

I.4.3. Calorimétrie différentielle à balayage

La méthode la plus connue et utilisée dans les laboratoires de recherche et dans l'industrie est la calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry, DSC en anglais) [35], [36]. Le système est différentiel avec une cellule échantillon et une cellule référence, et une rampe de température est effectuée au niveau de ces deux cellules. Dans cette méthode, le coefficient d'échange thermique joue un rôle contrairement à la calorimétrie adiabatique.

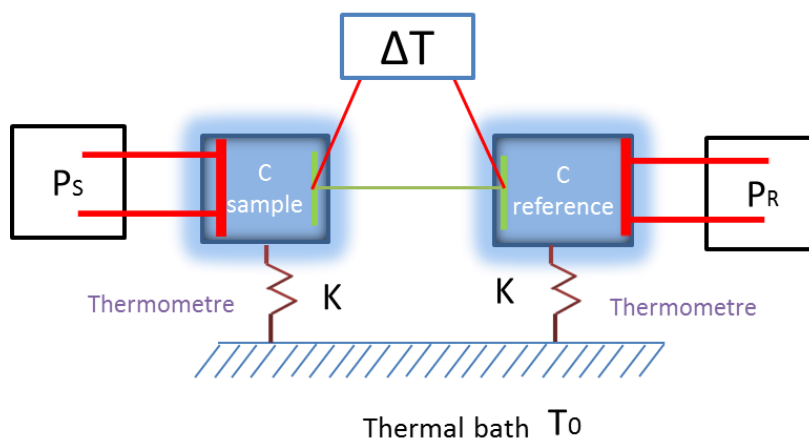


Figure.3. Schéma de principe de la DSC.

Soit S la cellule de mesure et R la cellule référence (figure 3). Au niveau de la cellule échantillon :

$$P_s = C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) + K(T_s - T_0) \quad (8)$$

P_s : Puissance au niveau de l'échantillon

T_s : Température au niveau de l'échantillon

K : conductance thermique

T_0 : Température du bain

Au niveau de la cellule de référence :

$$P_R = C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + K(T_R - T_0) \quad (9)$$

P_R : puissance au niveau de l'échantillon

T_R : température au niveau de la référence

C_R : capacité calorifique de la référence

On posant : $\Delta C = C_R - C_s$, $\Delta T = T_R - T_s$, $\tau = \frac{C_s}{K} = \frac{C_R}{K}$ et $\beta = \frac{dT_R}{dt}$

Où :

τ : Temps de relaxation et β : la vitesse du chauffage .

Après soustraction des deux équations précédentes on obtient :

$$P_s - P_R = C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) + K(T_s - T_0) - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + K(T_R - T_0) \quad (10)$$

Comme en général (en tous les cas en mode DSC à flux de chaleur), il n'y a pas de puissance au niveau de l'échantillon et de la référence, on a donc $P_s = P_r = 0$.

$$P_s - P_R = C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) + K(T_s - T_0) - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + K(T_R - T_0) = 0 \quad (11)$$

On remplace $C_R = C_s + \Delta C$, et $\beta = \frac{dT_R}{dt}$ et en posant $\Delta P_{mesure} = K\Delta T$ on obtient :

$$\frac{C_s}{K} \times \frac{d(\Delta P_{mesure})}{dt} + \frac{\Delta C dT_R}{dt} + \Delta P_{mesure} = 0 \quad (12)$$

Finalement la capacité calorifique différentielle est :

$$\Delta C = \frac{-\Delta P_{mesure}}{\beta} - \frac{C_s}{(K \times \beta)} \frac{d\Delta P_{mesure}}{dt} \quad (13)$$

En général, le deuxième terme du membre de droite de l'équation peut être négligé si le signal différentiel ne varie pas trop rapidement sur un intervalle de temps (température) donné. On peut poser $\Delta P_{mesure} = K\Delta T$ pour les calorimètres utilisant un système de thermopiles montées en opposition (calorimètres de type Calvet par exemple) pour lesquels le coefficient d'échange thermique K a été mesuré par étalonnage à toute température (en envoyant une puissance connue dans l'une des deux cellules par exemple). Pour les autres calorimètres différentiels (par exemple basés sur une mesure directe de la température des deux cellules avec des thermomètres), on garde comme mesure de base la différence de température entre les deux cellules et non plus un flux de chaleur.

La calorimétrie différentielle à balayage a été et est très utilisée pour l'étude calorimétrique de la transition vitreuse. Le saut de capacité calorifique lors de la vitrification durant le refroidissement est mesurable, et le pic enthalpique lors du réchauffement dû à la récupération de la baisse d'énergie du système lors du refroidissement précédent (ou lors d'une expérience de recuit) est bien visible.

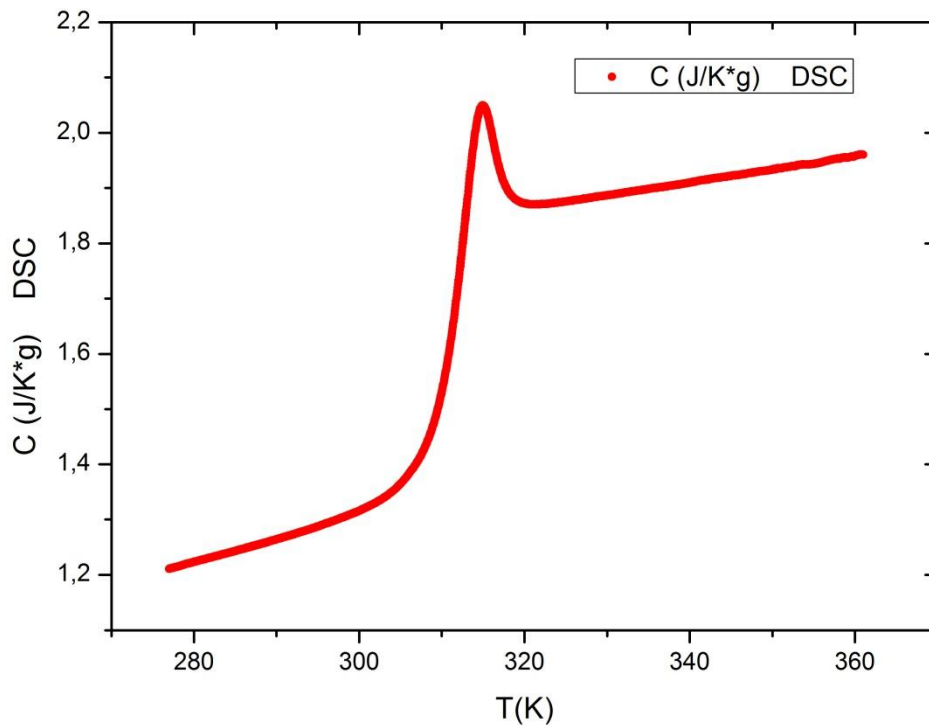


Fig.4. Une mesure de la chaleur spécifique du PVAc en DSC montée avec une vitesse de $V_m = +1,2^\circ\text{C}/\text{min}$ après une descente de $V_d = -1,2^\circ\text{C}/\text{min}$, $m = 337,8$ mg, la T_g est d'environ 36°C .

Un autre atout de la DSC réside dans la possibilité de changer la vitesse des rampes de température. Comme nous l'avons mentionné, la température de transition vitreuse dépend de l'échelle de temps de l'expérience. Cette température caractéristique bouge en fonction des vitesses de rampes en température. Dans ce cas, on peut remonter à l'énergie d'activation thermique du processus en jeux.

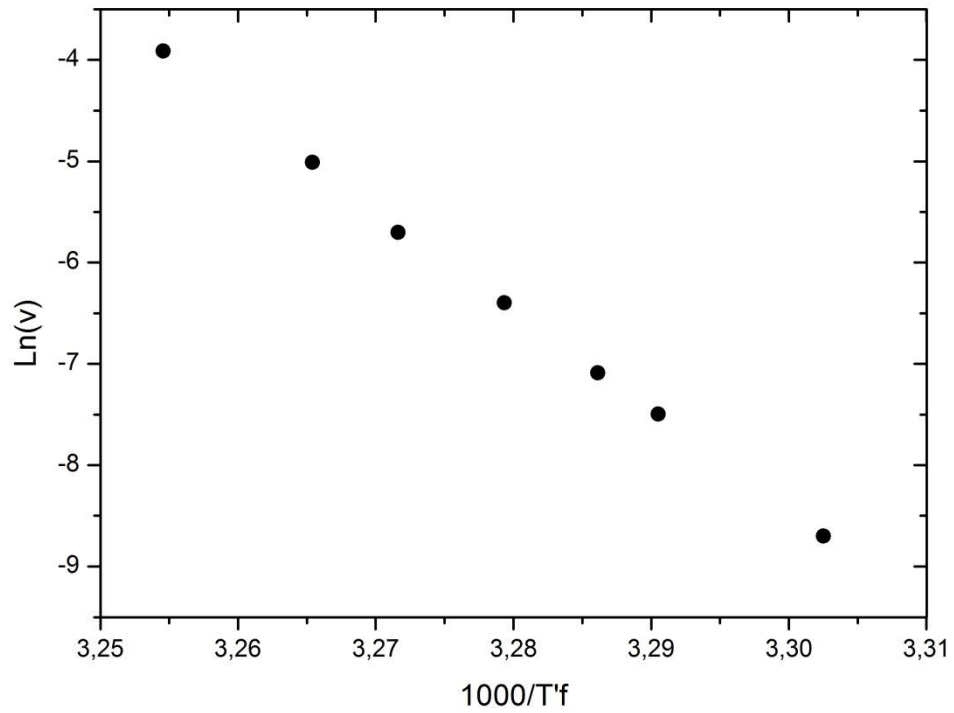


Fig.5. $\ln v = f(1000/T'f)$ en DSC pour calculer l'énergie d'activation du PVAc .

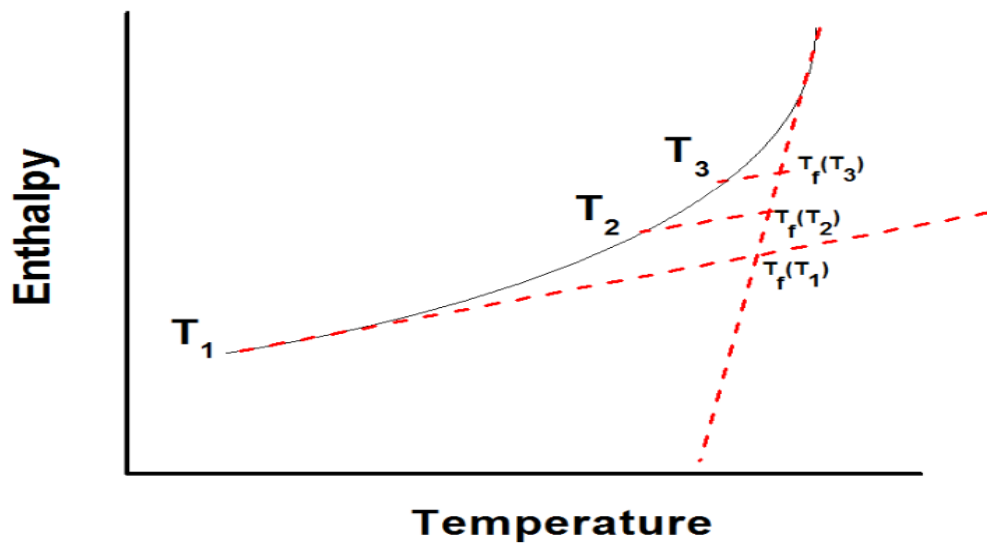


Fig.6. Schéma représentant la dépendance de la température fictive avec la vitesse de refroidissement.

On calcule T'_f (la température fictive limite) à partir de l'équation suivante :

$$\int_{T^*}^{T'_f} (C_{pe} - C_{pg}) dT_f = \int_{T^*}^{T'_f} (C_p - C_{pg}) dT \quad (14)$$

T'_f : la température fictive limite.

T^* : est n'importe quelle température en dessus de l'intervalle de transition correspondant à la valeur d'équilibre du liquide C_{pe} .

T' : est une température en dessous de la température de transition .

C_{pe} : chaleur spécifique à l'équilibre (liquide).

C_{pg} : la chaleur spécifique à l'état vitreux .

La valeur de la pente $d(\ln(q))/d(1/T'_f) = -\Delta(h^*)/R = -99.4 \text{ kK}$ (kilo degré). Donc $\Delta(h^*) = 826 \text{ kJ/mole}$. Cette valeurs est à comparer à celle obtenue par Svoboda qui trouve 91 kK [37] .

Néanmoins, malgré tous ces avantages, cette méthode ne permet pas de comparer la dynamique des événements sous-jacents à la transition vitreuse dans toutes les gammes de fréquences possibles. Par exemple, une des questions fondamentales serait : sonde-t-on la même dynamique des évènements thermiques avec la DSC que lors d'une expérience de spectroscopie diélectrique par exemple ? A priori, comme la transition vitreuse est une transition cinétique, l'échelle de temps de l'expérience est fondamentale. Les expériences de spectroscopie diélectrique sur un matériau vitreux donnent des T_g beaucoup plus élevés (sur un même échantillon) que ceux obtenus par DSC. Néanmoins, les degrés de libertés sondés en spectroscopie diélectrique (relaxation des dipôles) ne sont pas forcément les mêmes que tous ceux impliqués dans les changements structuraux induits par une variation de la température.

I.4.4. Calorimétrie par oscillation de température

Pour les raisons ci-dessus, le développement d'une autre technique calorimétrique fréquentielle était nécessaire pour accéder à ces informations. Par conséquent, la calorimétrie différentielle à modulation de température (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry, TMDSC en Anglais) a été développée comme une technique complémentaire à la DSC [38]. L'aspect fréquentiel de la méthode de mesure utilisée fait que l'on peut sonder l'aspect dynamique des systèmes étudiés [39]. En particulier, avec cette méthode la chaleur spécifique mesurée devient une quantité dynamique complexe comme une susceptibilité généralisée [40]. Le premier article original sur la DSC modulée en température a été publié deux décennies avant la première mise en œuvre expérimentale de l'idée en 1971. Gdobrecht et al [4]. ont suggéré de moduler le profil de chauffage de DSC en appliquant un courant alternatif au courant de référence qui génère les rampes. Aujourd'hui les instruments commerciaux de TMDSC sont couramment utilisés, et en particulier pour l'étude de la transition vitreuse [5]. D'un autre côté, une méthode expérimentale similaire avait été développée bien avant cela, au début du siècle dernier [41], [42]. Une oscillation de température est directement produite au niveau de l'échantillon grâce à une puissance oscillante. Lorsqu'un chauffage indépendant du thermomètre produit cette puissance, on parle de calorimétrie par oscillation de la température (ac-calorimetry en anglais) [34]. La détection se fait à deux fois la fréquence excitatrice du courant à cause de l'effet joule. Quand l'oscillation est produite directement par le passage d'un courant dans le thermomètre lui-même, on parle aussi de calorimétrie par oscillation de la température, mais ici la détection se fait à la troisième harmonique de la fréquence excitatrice du courant (méthode $3-\omega$). Cette dernière méthode a été mise au goût du jour par Birge et Nagel, et a été particulièrement utilisée dans l'étude fréquentielle de la transition vitreuse [1]. La calorimétrie AC par contre a été particulièrement utilisée dans le domaine des très basses températures [43]. En effet, c'est une méthode quasi-adiabatique qui est adaptée à la mesure de la chaleur spécifique de très petits échantillons, ou d'échantillons ayant des très faibles chaleurs spécifiques comme aux très basses températures. En 1968, dans un article majeur, P.F. Sullivan et G. Seidel ont proposé une version moderne de cette méthode qui est toujours utilisée de nos jours aussi bien dans le domaine des basses températures que sur des échantillons à température ambiante [17].

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons d'une façon détaillée le principe de fonctionnement des méthodes TMDSC et calorimétrie AC et les conditions imposées pour réaliser les mesures. Nous discuterons ensuite le concept de capacité calorifique complexe et sa séparation en deux parties réelle et imaginaire [44].

I.4.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage à modulation de température (TMDSC)

La rampe de chauffage linéaire moyenne utilisée en DSC peut s'écrire :

$$T(t) = T_0 + qt \quad (15)$$

où T_0 est la température initiale, t est le temps et q est la vitesse d'échauffement ou de refroidissement. Par conséquent, la fonction d'entrée, qui est la vitesse de chauffage linéaire, peut être définie comme $\frac{\partial T}{\partial t} = q$.

Dans une expérience de TMDSC, une oscillation sinusoïdale de la température est superposée à la rampe de chauffage linéaire et elle peut être exprimée sous la forme suivante :

$$T(t) = T_0 + qt + AT\sin(\omega t) \quad (16)$$

où A est l'amplitude et ω est la fréquence angulaire. La fonction d'entrée est donné par:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = q + AT\omega \cos(\omega t) \quad (17)$$

Et la fonction de sortie est une fonction sinusoïdale modulée du flux de chaleur [45] $\frac{\partial H}{\partial t} =$
flux de chaleur .

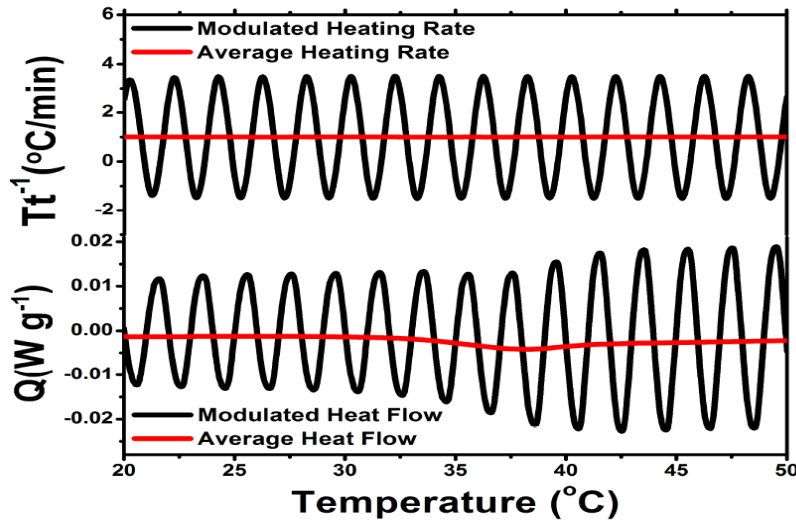


Figure.7.Fonctions d'entrée et de sortie en TMDSC [16].

Les courbes en rouges montrent le flux de chaleur moyen. Les courbes en noires montrent la perturbation modulée et la réponse sinusoïdale du système [16]. L'une des approches proposées implique la séparation de la capacité calorifique en deux parties : une partie réelle correspondant à un comportement réversible lié au stockage et une partie imaginaire non réversible liée à la perte. C'est l'approche préconisée par Reading [46], et reformulée par Schawe qui a introduit le concept plus physique de capacité calorifique complexe que nous discutons dans un prochain paragraphe [47].

I.4.4.2. Calorimétrie par oscillation de température (ac-calorimétrie)

En calorimétrie-AC on ne considère généralement pas le mode différentiel, et le système de mesure est constitué en général d'une seule cellule [48]. L'échantillon étudié est soumis à une rampe en température ou bien la température moyenne est maintenue constante, avec une modulation sinusoïdale de faible amplitude directement provoquée au niveau de l'échantillon. En mesurant à l'aide d'un thermomètre l'oscillation de la température on pourra remonter à la capacité calorifique du matériau. Comme l'amplitude ainsi que la phase de la température oscillante sont mesurées, on mesure comme en TMDSC une capacité calorifique complexe [49]. Ainsi plus le matériau aura une capacité calorifique importante plus les oscillations de température seront de faibles amplitudes et inversement.

Le courant qui traverse le chauffage est de la forme $i = i_0 \cos(\omega t + \varphi)$. Dans ce cas, la puissance oscillante au niveau de l'échantillon est $P = Ri^2$ avec $\cos^2 a = \frac{1}{2}(\cos(2a) + 1)$, alors $P_{dc} = \frac{Ri_0^2}{2}$ et $P_{ac} = \frac{Ri_0^2}{2} \cos(2(\omega t + \varphi))$.

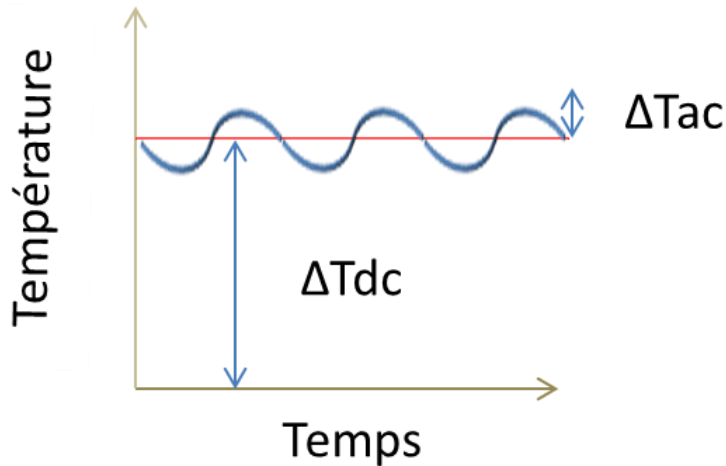


Figure.8.Évolution de la température de l'échantillon par rapport à celle du bain en fonction du temps.

La puissance thermique, $P(t) = P_{dc} + P_{ac}$ constituée par le terme continu dc et le terme sinusoïdal ac, est fournie à l'échantillon par un système de chauffage. Par conséquent, en régime linéaire, la température enregistrée par le thermomètre est une somme de deux termes. $T = T_{dc} + T_{ac}$ où T_{dc} , est la température moyenne du système et T_{ac} la température oscillante.

En régime stationnaire on obtient les équations suivantes :

$$\Delta T = \Delta T_{dc} + \delta T_{ac} \cos(\omega t - \varphi) \quad (18)$$

$$\Delta T_{dc} = T_{dc} - T_0 \quad (19)$$

$$T_{ac} = \delta T_{ac} \exp[i(\omega t - \varphi)] \quad (20)$$

Avec T_{dc} : Température moyenne de l'échantillon

T_0 : Température du bain

δT_{ac} : l'amplitude de l'oscillation de la température

ω : la fréquence angulaire.

φ : le déphasage entre la puissance thermique fournie (excitation) et les oscillation de la température du système (réponse).

$$P_{ac} = P_0 \exp(i\omega t - \varphi) \quad (21)$$

Lorsque le dispositif expérimental satisfait à quelques exigences particulières qui sont discutées ci-dessous, on peut montrer que l'amplitude de l'oscillation de température est inversement proportionnelle à la capacité calorifique du système :

$$\delta T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C} \quad (22)$$

Ces exigences sont, d'une part, la condition d'adiabaticité , et d'autre part, la condition d'homogénéité de la température à l'intérieur du système. La première implique que la période de modulation de la température doit être inférieure au temps de relaxation

$$\tau_{ext} = \frac{C}{K_B} \quad (23)$$

Physiquement, cela signifie qu'il n'y a pas perte de chaleur oscillante (P_{ac}) sur une période de la température oscillante. La deuxième implique que la période de modulation de la température doit être supérieure au temps de relaxation intrinsèque du système. Ce temps de relaxation tient compte de la géométrie de l'échantillon, sa diffusivité thermique et tous les contacts thermiques qui peuvent limiter la diffusion de la chaleur à l'intérieur de l'ensemble du système. Expérimentalement, et en particulier à basse fréquence, la mesure n'est pas adiabatique ou quasi-adiabatique et à haute fréquence la température de l'échantillon n'est pas homogène non plus. Cela veut dire qu'il faut tenir compte du temps de relaxation $\tau_{ext} = \frac{C}{K_B}$, et du temps de diffusion $\tau_{int} = L^2 / (D * 90^{\frac{1}{2}})$.

D : la diffusivité thermique de l'échantillon.

L : l'épaisseur de l'échantillon.

C : la capacité calorifique.

Dans ce cas l'amplitude de l'oscillation de la température est :

$$\delta T_{AC} = \frac{P_0}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau_{ext})^2} + (\omega \tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_s} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Et la phase d'oscillation de la température est :

$$tg \varphi = \frac{\omega C}{K_b} \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau_{ext})^2} + (\omega \tau_{int})^2 + \frac{2K_b}{3K_s} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

Avec

φ : phase de l'oscillation de la température .

K_b : conductance qui relie l'échantillon au bain thermique.

K_s : conductance interne de l'échantillon.

Pour que cette équation puisse prendre sa forme simple $C = \frac{P_0}{(\omega \delta T_{ac})}$ il est obligatoire que les trois conditions suivantes soient satisfaites :

- Inégalité de base :

$$(\omega \tau_{int})^2 \ll 1 \ll (\omega \tau_{ext})^2 \quad (26)$$

La condition de quasi-adiabaticité ($\omega \tau_{ext} \gg 1$) n'est par principe pas respectée en TMDSC car la puissance oscillante fournie à l'échantillon provient directement du bain thermique. C'est pourquoi en TMDSC les fréquences utilisées sont en général assez basses (bien en dessous de 1 Hz). Nous verrons malgré tout qu'avec notre dispositif de calorimétrie-AC c'est aussi le cas, car l'isolation thermique de la zone de mesure est grande (temps de relaxation de l'ordre de la dizaine de secondes). La condition d'homogénéité de la température dans l'échantillon :

$$\omega \tau_{in} \ll 1 \quad (27)$$

Il faut que le temps de réponse de l'ensemble (thermomètre et chauffage), ainsi que temps de relaxation interne l'échantillon soient plus petits que la période d'oscillation de la puissance thermique appliquée sur l'échantillon. Cette condition implique l'homogénéité de la

température dans l'échantillon. Plus précisément il faut que les oscillations des températures de l'échantillon, du chauffage et du thermomètre soient en phase [34]. Ces deux conditions définissent la bande de fréquence sur laquelle on peut effectuer les mesures de la capacité calorifique de l'échantillon.

-la troisième condition $\frac{2K_b}{3K_s} \sim 0$ signifie que la conductance thermique de l'échantillon vers le bain doit être négligeable devant la conductance thermique au sein de l'échantillon ce qui est indépendant de la fréquence.

Nous allons décrire ultérieurement la mise au point de notre cellule de mesure qui a permis de respecter les conditions décrites précédemment.

I.5. Chaleur spécifique complexe

I.5.1. La chaleur spécifique complexe en TMDSC

Quand une propriété intensive d'un système est perturbée et qu'elle s'écarte de sa valeur d'équilibre, une propriété extensive peut être mesurée en guise de réponse (et vice versa). Dans les cas de la TMDSC et de la calorimétrie-AC la propriété intensive est la température et la propriété extensive l'enthalpie du système (ou l'entropie). Pour la TMDSC, quand la perturbation est au voisinage de l'équilibre, la théorie de la réponse linéaire est appliquée [47]. Ceci implique qu'en TMDSC, l'amplitude d'oscillation et la vitesse de chauffage doivent être assez petites pour satisfaire les conditions de la réponse linéaire. Le changement des propriétés extensives peut être défini par une fonction de retard $\psi(t)$, qui représente les fluctuations moléculaires. L'enthalpie peut alors être exprimée comme :

$$\partial H = \int_{-\infty}^t \psi(t) \partial T dt \quad (28)$$

Donc

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \int_{-\infty}^t \psi(t) \frac{\partial T}{\partial t} dt \quad (29)$$

Et

$$\frac{\partial T}{\partial t} = q + A_T \omega \cos(\omega t) \quad (30)$$

Alors

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \omega A_T \int_0^t \psi(t) \cos(\omega t) dt \quad (31)$$

La capacité calorifique complexe est donnée par :

$$C^* = \int_0^\infty \psi(t) e^{-i\omega t} dt \quad (32)$$

A partir des deux dernières équations

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \omega A_T |C(\omega)| \cos(\omega t - \varphi) \quad (33)$$

Avec ϕ le déphasage entre la vitesse du chauffage est le flux de chaleur et $|C(\omega)|$ le module de la chaleur spécifique complexe défini par :

$$|c(\omega)| = \sqrt{C'^2 + C''^2} \quad (34)$$

Ce qui implique que la partie réelle et la partie imaginaire peuvent être calculées en utilisant le déphasage φ :

$$C' = |C(\omega)| \cos(\varphi) \quad (47) \quad \text{et} \quad C'' = |C(\omega)| \sin(\varphi) \quad (35)$$

$$C_{p \text{ non-reversing}} = C_{p \text{ moyenne}} - |C_P^*| \quad (36)$$

Avec

$$C_{p \text{ moyenne}} = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (37)$$

Le module de la capacité calorifique complexe est également appelé la capacité calorifique réversible [46].

$$C_{P\text{ reversible}} = |C_p| \quad (38)$$

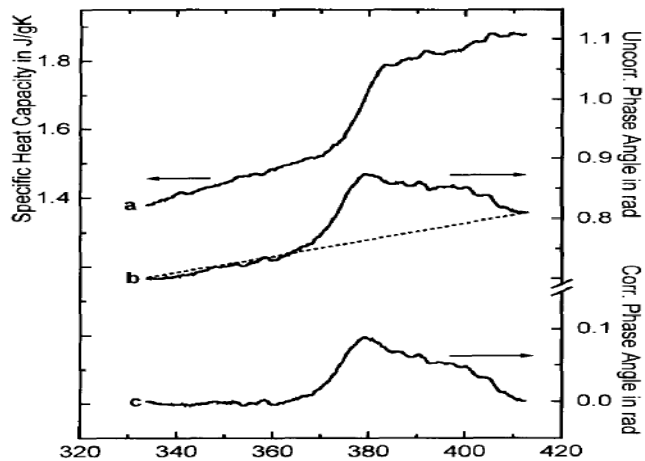


Figure.9. Mesure par TMDSC de polystyrène-granulat ; a) module de la chaleur spécifique complexe, b) la phase non-corrigée, c) phase corrigée [50].

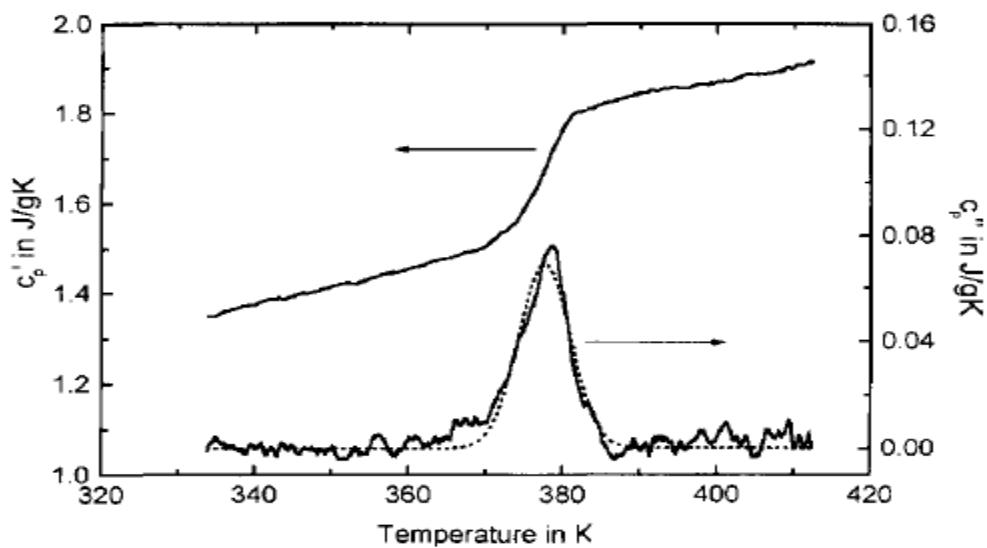


Figure.10. (C') partie réelle et (C'') partie imaginaire de la chaleur spécifique complexe (C^*p) de polystyrène. Les pointillés décrivent un fit gaussien avec $T_0=377.6\text{K}$ et $\sigma=3.3\text{K}$ [50].

En calorimétrie-AC, exactement le même raisonnement peut s'appliquer. Comme l'amplitude et la phase de l'oscillation de la température sont enregistrées, la capacité calorifique complexe est définie de la façon suivante :

$$C^* = \frac{P_{ac}}{T_{ac}} = C' - iC'' \quad (39)$$

En TMDSC ou en calorimétrie-AC, la signification physique de cette quantité complexe peut être retrouvée grâce à la physique des processus irréversibles proche de l'équilibre [19]. La théorie de la réponse linéaire ou la thermodynamique hors équilibre proche de l'équilibre sont deux approches théoriques équivalentes pour traiter de la capacité calorifique complexe. La partie imaginaire de la capacité calorifique est reliée directement aux processus irréversibles qui ont lieu lors d'une expérience [51]. Physiquement, elle est reliée à l'entropie nette produite sur une période du cycle de température. Mais ces effets irréversibles peuvent avoir lieu soit en raison des caractéristiques thermiques de l'appareil ou peuvent être liés aux processus irréversibles qui se produisent lors d'un événement physique particulier [52]. Lorsqu'on arrive à retirer les effets de déphasage de la température mesurée en raison du temps de relaxation thermique en utilisant un modèle approprié (voir chapitre le modèle thermique), la capacité calorifique complexe peut s'écrire de la manière suivante (dans le cas d'un processus avec relaxation de type simple de Debye avec un seul temps caractéristique de relaxation), $C^* = C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + i\omega\tau}$.

Dans le cas de la transition vitreuse, une distribution de temps de relaxation doit être prise en compte car elle modifie généralement l'expression précédente de la capacité calorifique complexe.

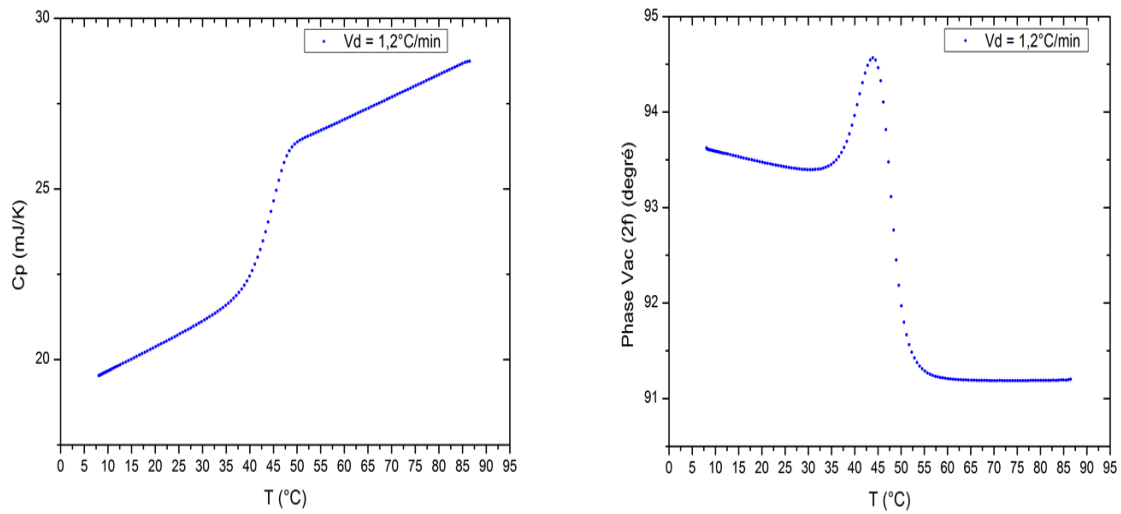


Figure.11.la mesure du module de C_p et de la phase du PVAc en Ac-calorimétrie (refroidissement).

Il est impératif de mentionner que la capacité calorifique devient une valeur complexe seulement dans l'intervalle de transition autour de T_g . En dehors de cet intervalle de la transition ; l'angle de phase $\varphi = 0$ ($\sin(0) = 0$) et la chaleur spécifique imaginaire est nulle. La partie réelle de la capacité calorifique complexe est liée au stockage d'énergie à travers les mouvements moléculaires. La partie imaginaire de la capacité calorifique complexe est attribuée à différentes quantités telles que la production d'entropie [51], l'échange d'entropie, la dissipation d'énergie et de perte d'énergie au cours des processus dépendant du temps [53]. Cependant, il n'y a pas un consensus sur la signification thermodynamique de la capacité thermique imaginaire. L'angle de phase (et la capacité calorifique imaginaire) est en relation direct avec la mobilité moléculaire (temps de relaxation) du système et la fréquence de l'oscillation [54]. Au cours d'une expérience TMDSC ou AC-calorimétrie, trois étapes sont sondées, en dessous de T_g , le temps de relaxation du verre est beaucoup plus longue que l'échelle de temps de l'expérience. La mobilité moléculaire est trop lente et la contribution au transfert thermique est négligeable par rapport à ceux de la vibration. Par conséquent, la chaleur est transférée par des vibrations atomiques qui ont des échelles de temps de l'ordre de 10^{-13} secondes, ce qui est beaucoup plus rapide que le temps d'oscillation. Par conséquent, il n'y a pas de décalage de phase entre la fonction d'entrée et la fonction de sortie, et la capacité thermique imaginaire est égal à zéro.

Au-dessus de la transition vitreuse, le mouvement moléculaire domine le transfert de chaleur et le temps de relaxation moyen est beaucoup plus petit que le temps d'observation dans ce cas aussi C_p'' est égale à zéro. Au voisinage de la transition vitreuse, le système commence à avoir plus ou moins de mobilité moléculaire ce qui se manifeste par un déphasage entre l'excitation et la réponse ce qui implique que c'' est plus grande que zéro. La figure (11) présente la capacité calorifique et la phase mesurées avec notre Nanocalorimètre.

I.6. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons brièvement abordé le champ de recherche de la transition vitreuse ainsi que les différentes méthodes de mesures calorimétriques pouvant amener des informations nouvelles dans la compréhension fondamentale de ce phénomène. En particulier, des questions importantes restent encore en suspens sur la dynamique de la transition vitreuse. Le système est dépendant d'une distribution des temps de relaxation. Cette distribution continue à évoluer dans le temps même si la température du système est constante. Le temps de relaxation moyen suit-il une loi de type Arrhenius avec divergence à $T = 0K$, ou bien une loi de type VFT [55] avec une divergence à une température finie $T = T_0$? Les différentes méthodes expérimentales utilisées pour sonder le phénomène ont-elles une influence sur le résultat de la mesure, par exemple sur la valeur de la température à laquelle le système se vitrifie lors d'un refroidissement ? Les degrés de libertés internes du liquide surfondu sondés via ces méthodes sont-ils tous les mêmes, et ont-ils tous la même dynamique ? La calorimétrie dynamique par oscillation de température, via la méthode $3-\omega$, la TMDSC ou la calorimétrie-AC peuvent apporter des informations nouvelles sur la thermodynamique et la dynamique du phénomène de transition vitreuse. Nous avons définis et discuté la notion non-évidente de capacité calorifique complexe que l'on peut obtenir via ces méthodes fréquentielles. Du fait de sa forte résolution de mesure et de sa forte stabilité, la calorimétrie-AC est particulièrement adaptée pour cette étude car elle permet de remonter à des évènements thermiques très faibles et qui dépendent faiblement du temps à température constante. Dans le prochain paragraphe nous exposons en détails le développement d'un nouveau nanocalorimètre dynamique pseudo-différentiel qui nous a permis de commencer à aborder ces questions.

Chapitre II : Nanocalorimètre dynamique quasi-différentiel

II.1.Introduction

Comme discuté dans le premier chapitre, la calorimétrie-AC est une méthode de mesure fréquentielle de la capacité calorifique d'un échantillon [17]. L'utilisation de système électronique de mesure par détection synchrone ou transformée de Fourier directe permet en général d'obtenir une très grande résolution sur la mesure [54]. Cette méthode est donc particulièrement adaptée à la détection de très faible variation de la capacité calorifique d'un échantillon comme par exemple pour les sauts de capacité calorifique associés à la vitrification. De plus, l'utilisation des technologies modernes de la microélectronique et microfabrication permet de développer des capteurs thermiques dont la masse est tellement faible que les événements thermiques propres à l'échantillon sont parfaitement détectables [34]. La résolution sur la mesure de la capacité calorifique de l'échantillon lui-même est donc d'autant plus élevée [54]. Dans ce chapitre, nous décrivons les trois développements technologiques qui nous ont permis d'obtenir une expérience de nano-calorimétrie dynamique, pseudo différentielle ultra-sensible. Tout d'abord, le procédé de fabrication du microcapteur est décrit en détail. Ensuite, la chaîne électronique de mesure associée au microcapteur est discutée. Finalement, le calorimètre qui permet un conditionnement thermique adéquat pour le micro-capteur est présenté. Les premières mesures sur un échantillon de PVAc (polymère vitreux) nous ont permis de déterminer la résolution du nano-calorimètre et de s'assurer de la répétabilité de la mesure obtenue dans des conditions identiques mais décalées dans le temps. En dernière partie de ce chapitre, nous décrivons le modèle thermique adapté au nanocalorimètre qui nous a permis de passer de la mesure de l'amplitude et la phase de la température oscillante à la détermination de la partie réelle et imaginaire de la capacité calorifique.

II.2.la cellule de mesure microfabriquée

II.2.1.Thermométrie

La base de la mesure de la capacité calorifique revient à une mesure de la température. Pour obtenir une mesure sensible de la température il faut accéder à une quantité physique X qui

varie avec la température. La variation de X avec la température est caractérisée par ce qui est appelé le coefficient de température [34] :

$$\alpha = \frac{1}{X} \left[\frac{dX}{dT} \right] \quad (40)$$

Une mesure avec un thermomètre à grand coefficient de température nous permettra un accès direct à une très petite variation d'énergie.

II.2.2.La thermométrie résistive

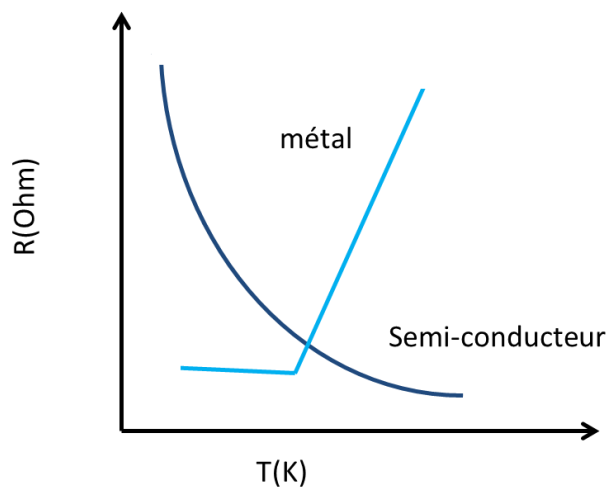


Figure 12.Variation de la résistance en fonction de la température.

Une des quantités physiques la plus utilisée pour la mesure de la température est la résistance électrique. La résistivité des métaux change linéairement pour des températures plus grandes que 30 K. Donc ces métaux sont de parfaits thermomètres dans cet intervalle de température [34]. Le thermomètre le plus connu est le thermomètre à résistance de platine. Ce métal, lorsqu'il est élaboré en film mince, a un coefficient de température plus petit que sa valeur du platine massif qui est d'environ $4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Dans notre cas, nous trouvons (Cf. Fig. 13) :

$$\alpha = \frac{1}{R} \left[\frac{dR}{dT} \right] \sim 3,3 \times 10^{-3} \times \text{K}^{-1} \quad (41)$$

D'autres matériaux résistifs comme les semi-conducteurs ont une plus grande variation relative de la résistance quand la température varie (elle diminue dans ce cas à l'inverse des métaux). Ces matériaux sont utilisés comme thermomètres à basse température avec un coefficient de température très élevé (environs 1 K^{-1}) en dessous de 40 K. Une température plus petite que le millikelvin peut être mesurée avec ce type de thermomètre [21].

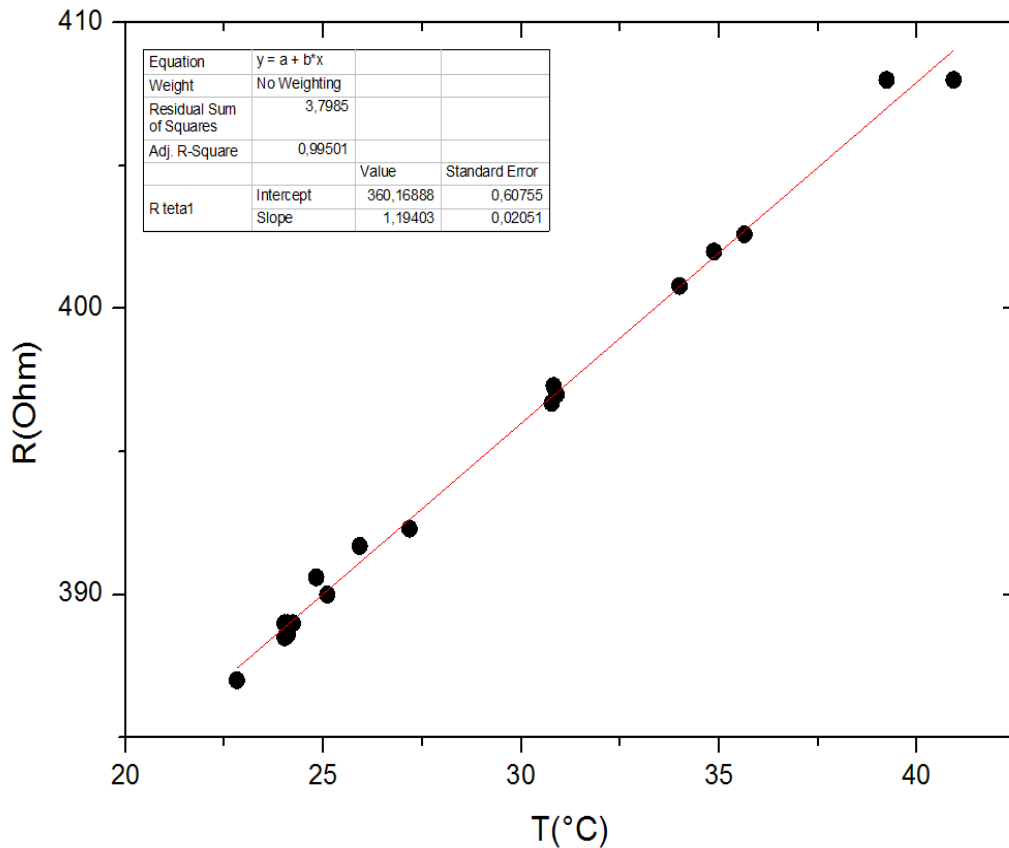


Figure 13. Courbe d'étalonnage R(T) d'une couche mince du platine.

La figure 13 ci-dessus représente l'étalonnage d'un des thermomètres en couche mince de platine utilisé sur notre microcapteur. La résistance de la couche est mesurée en même temps que la température d'un thermomètre de platine de 100 Ω (société Heraeus) directement en contact avec elle. La valeur de la résistance suit une droite de pente $\frac{dR}{dT}$ égale à 1,194 Ω/°C. Ceci nous ramène à un coefficient de température d'environ $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à 0°C.

II.2.3.Fabrication du nanocalorimètre

Le cœur du calorimètre-AC est constitué d'un thermomètre et d'un chauffage en très bon contact thermique avec un porte échantillon. Chacun d'eux est constitué de couches minces métalliques déposées par pulvérisation cathodique assistée par magnétron et lithographiées de façon à déterminer une résistance électrique mesurable comme nous allons le voir tout au long de ce chapitre.

II.2.4. Pulvérisation cathodique assistée par magnétron

La pulvérisation cathodique assistée par magnétron est un sous-procédé de la pulvérisation cathodique simple [56], par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'une cible solide lors du bombardement de cette surface par des particules énergétiques, en générale des ions d'argon. La méthode consiste à appliquer une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur contenant les précurseurs à déposer au sein d'une atmosphère raréfiée à basse pression (mbar). Ceci permet la création d'un plasma constitué essentiellement d'ions, d'électrons et d'atomes ou molécules neutres. La cathode dite magnétron est un aimant permanent permettant d'appliquer un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode et par conséquent à la surface de la cible. Dans l'espace entre la cathode et la cible les électrons sont donc soumis à un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires entre eux. La trajectoire des électrons s'enroule donc autour des lignes de champ magnétique, conduisant ainsi au confinement du plasma en augmentant sa densité près de la cible. Ceci a pour effet d'augmenter le taux de pulvérisation en augmentant la fréquence des collisions avec les atomes d'argon et donc le taux d'ionisation de ces derniers. Sous l'action du champ électrique, les ions positives sont attirées par la cathode (cible) et entrent en contact avec elle, lui communiquant ainsi leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes neutres qui se condensent sur la surface du substrat.

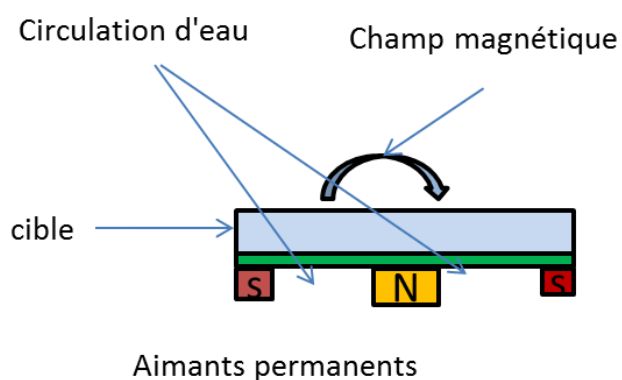


Figure 14. Configuration d'une Cathode magnétron.

Cette technique ne diffère donc de la pulvérisation classique que sur ces quelques points. Grâce à ce procédé, on a également la possibilité de pulvériser et donc de déposer différents types de matériaux autres que les métaux. On peut déposer des isolants par exemple, mais

dans ce cas on utilise un champ alternatif pour éviter les accumulations de charges sur la cible.

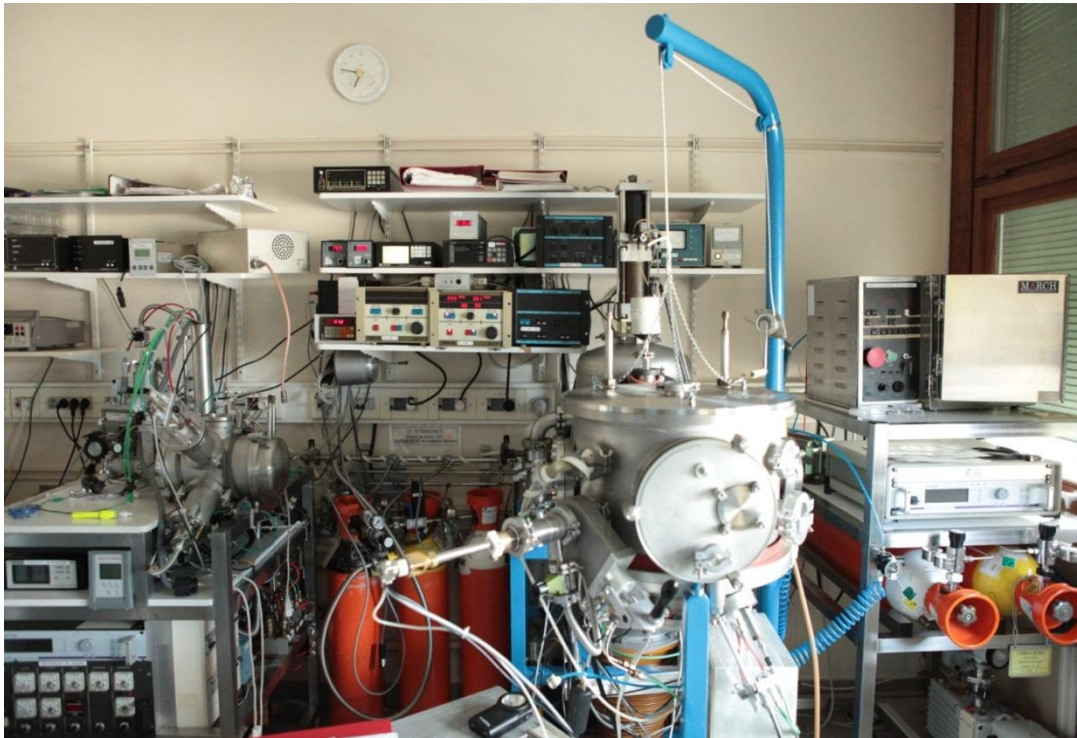


Figure.15. Bâti de dépôts magnétron : une source RF et deux sources magnétrons DC.

II.2.5. Elaboration de la cellule de mesure

La cellule de mesure est composée d'une fine membrane de polymère (polyimide, Upilex®) collée sur une bague de cuivre. Cette membrane isolante servira de porte échantillon sur laquelle seront déposés par pulvérisation assistée par magnétron soit le chauffage soit le thermomètre.

II.2.5.1. Le procédé de fabrication

Nous décrivons ci-dessous le procédé de microfabrication mis au point pour élaborer le micro-capteur nanocalorimétrique .

-Le collage de la membrane en polyimide sur la rondelle de céramique :

Dans un premiers temps on va préparer la membrane de polyimide (Upilex®) de telle sorte que lors de l'étape suivante le dépôt du métal se passe dans les meilleures conditions. Pour

cette raison on choisit une feuille d'Upilex® (épaisseur 25 µm) nettoyée préalablement à l'éthanol pour qu'elle ne comporte pas de poussières et on la découpe à l'emporte-pièce pour obtenir une rondelle de diamètre $\varnothing = 22$ mm. On choisit comme support pour cette membrane une rondelle de Macor® ($\varnothing=36$ mm). Le Macor est une céramique qui peut être utilisée à haute température.

-La réalisation du collage se déroule en plusieurs étapes :

- Découpe d'un échantillon circulaire dans un ruban d'Upilex® (épaisseur de 25µm)
- Étalement à l'aide d'une spatule de la colle P102 (EPOTECNY).
- On le place après sur une plaque chauffante à 110 °C pendant 2 minutes.
- A l'aide d'un scalpel, on élimine la colle dépassant sur le contour.
- On place l'échantillon d'Upilex® en contact avec la rondelle de macor dans une presse composée d'une vis qui va exercer une pression et de petites vis papillons.
- La presse est ensuite placée sur une plaque chauffante à 170°C durant 10 min puis à 275°C durant 1h.
- A la fin on retire l'échantillon de la presse et on découpe éventuellement au scalpel l'Upilex® dépassant de la rondelle.
- L'ensemble de la cellule est ensuite nettoyé à l'acétone dans un bac à ultrasons puis rincé à l'éthanol afin d'éliminer tout résidu de colle sur la membrane.

Rondelle en macor

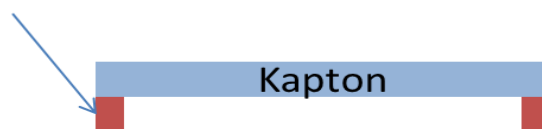


Figure.16.Schéma de l'Upilex® collé sur la bague en macor de 28 mm de diamètre.



Figure.17.Photo de l'Upilex® collé sur la bague en macor.

-Réalisation du thermomètre ou du chauffage :

Avant tout dépôt, chaque cellule est nettoyée par gravure à plasma d'oxygène pour éliminer toutes espèces réactives organiques à la surface du substrat. Cette opération se fait durant 200 secondes à une puissance de 400 W sous une pression de $3 \cdot 10^{-4}$ bar (avec une proportion de 5% d'O₂ et 2% Ar). Après cette étape qui va éliminer toutes les impuretés qui pourraient affecter les étapes suivantes, on va déposer le matériau souhaité (Pt ou CuNi) par pulvérisation cathodique assistée par magnétron sur le substrat en Upilex®. Dans une deuxième étape, à travers l'opération de micro-photolithographie, on effectuera le transfert des motifs imprimés sur les masques lithographiques et la gravure ionique permettant d'éliminer la partie métallique ne faisant pas partie du motif souhaité.

-Dépôt du platine :

Au cours de cette étape on va déposer du platine sur notre membrane en Upilex®. Cependant, auparavant on dépose une couche dite d'accroche composée d'un alliage de tungstène et de titane (WTi). A l'aide du bâti de dépôt sous vide de couches minces métalliques par pulvérisation magnétron nous déposons une première couche de 0,01 μm de Tungstène Titane (WTi) puis 0,15 μm de Platine. Le dépôt se fait à 300°C sous une pression d'environ 10^{-2} mbar dans le cas du Pt et $8 \cdot 10^{-3}$ mbar dans le cas du WTi.



Figure.18.Schéma de la cellule après le dépôt.



Figure.19.Photo de la cellule après le dépôt.

Substrat	Upilex®
T(°C)	300
Cible	Pt
Gaz	Argon
Épaisseur (Å)	1500
Vitesse (Å/s)	5

Tableau .1. Paramètres pour le dépôt de platine.

-La lithographie :

Avant d'entamer le procédé de la lithographie, il est très important de s'assurer que la surface de la cellule est complètement sèche. En effet l'humidité est l'un des facteurs les plus polluants lors des procédés microphotolithographiques. L'opération de lithographie doit s'effectuer dans une salle très propre et anti UV (à cause de la résine utilisée). Le pôle de Capteurs Thermométriques et Calorimétrie dispose d'une salle prévue à cet effet. La micro photolithographie doit être réalisée selon les étapes suivantes :

- Etallement de la résine photosensible positive S1818 sur la cellule ($e = 1,8 \mu\text{m}$).
- Recuit à 115°C durant 1 minute pour évaporer le solvant.
- Insolation à l'aide de l'aligneur de masque durant 22 secondes (aligneur KARL SUSS modèle MJB3).
- Développement durant 1 minute et révélation du motif.

- Recuit à 130°C durant 5 minutes pour durcir la résine avant la gravure ionique.

Après l'achèvement de l'étape de micro photolithographie, on obtient donc le motif de notre masque protégé par la résine protectrice. On observe le motif au microscope et on vérifie s'il ne contient pas de défaut (poussière, rayure, cassures ...) qui pourrait amener des futurs dysfonctionnements électriques. On utilise pour cela un microscope optique doté d'un appareil photographique permettant l'observation des imperfections.

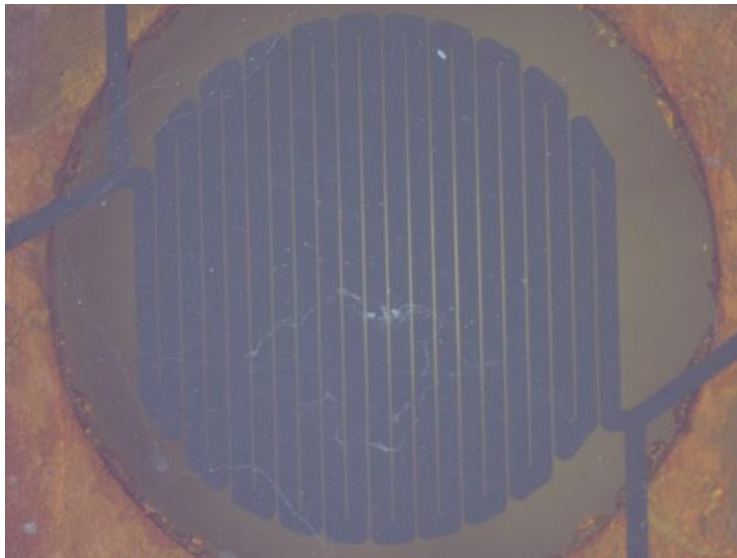


Figure.20. Poussières entre 2 pistes.

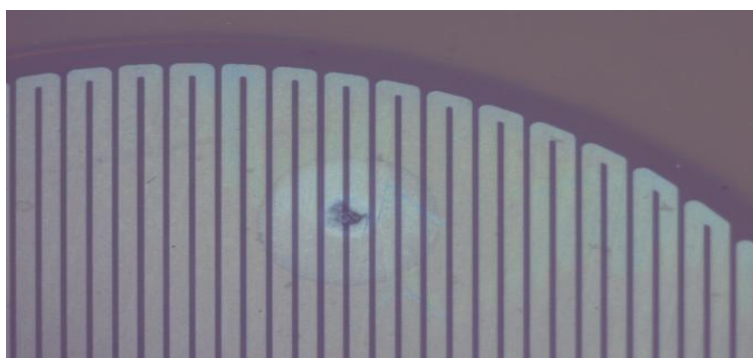


Figure .21. Rayure et cassure dans le circuit lithographié.

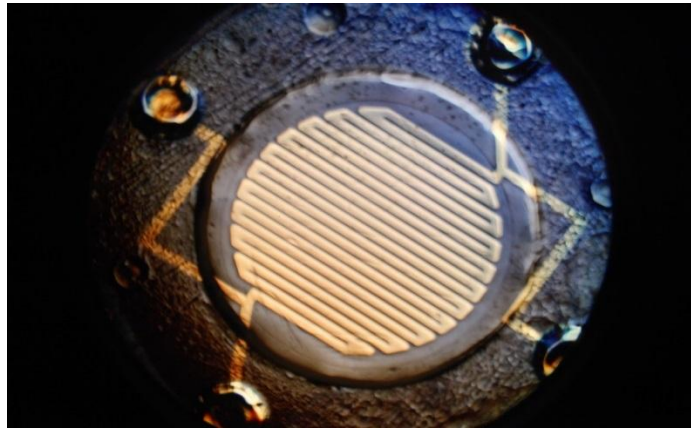


Figure.22. Photographie optique d'un circuit lithographié parfait

-La gravure ionique :

Le but de cette étape est d'éliminer la couche métallique superflue (le Platine et le Tungstène-Titane) de la surface de la cellule. Alors en utilisant un bâti de gravure ionique et par l'intermédiaire d'une grille d'accélération à un potentiel d'environ 300 eV, des ions argon (positifs) viennent bombarder la couche. Ce qui permet d'éjecter la matière superflue par transfert de quantité de mouvement. La gravure s'effectue durant 15 minutes en moyenne sous une pression d'environ 3.10^{-4} mbar. Pendant tout le temps de la gravure ionique, l'échantillon est refroidi grâce à une circulation d'eau. La couche de platine en dessous de la résine durcie par le recuit est masquée alors que le reste est gravé (figure 23).

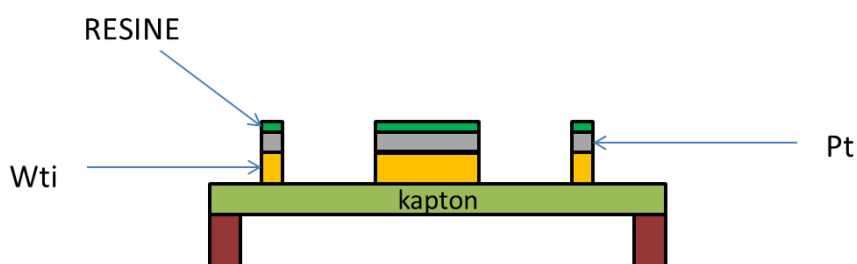


Figure .23. Schéma de la cellule après la gravure ionique

-La gravure chimique :

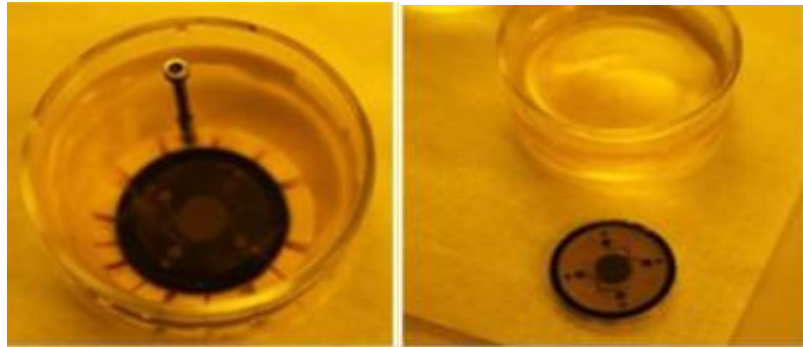


Figure.24.Photo de la cellule après la gravure chimique

On élimine aisément la résine durcie en mettant la cellule dans un bécher rempli d'acétone. On place ce dernier dans un bac à ultrasons puis, muni d'un coton tige, on enlève délicatement les résidus sans trop appuyer sur la membrane. A la fin on utilise le nettoyeur plasma d'oxygène pour éliminer le reste de la résine brûlée sans enlever la couche métallique du Platine. A ce stade, on effectue un test électrique qui nous renseigne sur la valeur de l'impédance des résistances lithographiées. On détectera ainsi si la résine photosensible a bien été complètement retirée (dans le cas contraire on obtiendra une très grande valeur d'impédance) ou tout autre problème comme la coupure d'une piste (valeur d'impédance infinie). Ce test se réalise au moyen d'un testeur sous pointes en plaçant les pointes sur les points de contact de manière à mesurer l'impédance aux bornes de la résistance lithographiée.

-Etalement de résine protectrice :

Une fine couche de résine photosensible à base de polyimide (AP2210) va être épanchée à la tournette sur la cellule. Cette couche servira de protection au thermomètre et au chauffage. Le procédé à suivre est proche de celui de la résine S 1818 avec toutefois une cuisson plus longue :

- Etalement de la résine sur la cellule ($e = 5\mu\text{m}$).
- Recuit de 3 minutes à 120°C .
- Insolation durant 220 secondes (avec masque lithographique des contacts cf. figure26)

- Développement durant 90 secondes.
- Recuit final dans un four sous injection d'azote : 170°C (30 min) 250°C (30 min) et 320°C (60 min). Les rampes de température sont fixées à 1°C/min.

On termine, après la cuisson, par des tests électriques via le testeur à pointe pour vérifier que les contacts sont correctement « dégagés ».

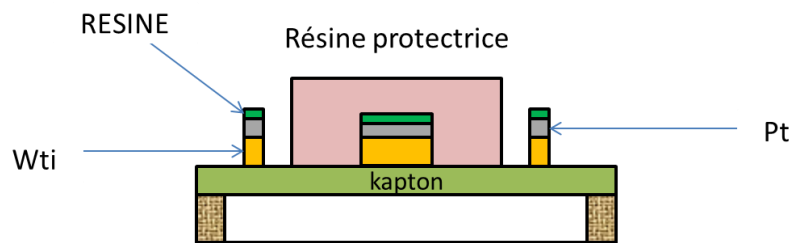


Figure.25. Schéma de la cellule après le dépôt de PWDC.

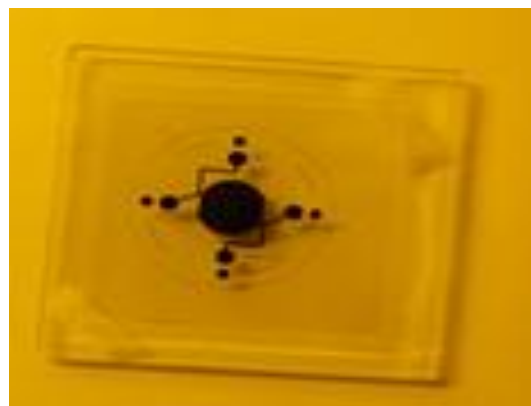


Figure.26. Masque lithographique des contacts.

-Elaboration d'un chauffage :

Tout comme pour la cellule « thermomètre », le chauffage est constitué par une résistance métallique lithographiée dans une couche mince de cupronickel (CuNi). Les opérations de

microfabrication étant très similaires à celles décrites précédemment, on s'attachera, afin d'obtenir un rapport plus allégé, à ne décrire que les différences marquantes existantes avec le procédé précédent. En premier lieu les opérations de collage de la membrane et de dépôt sont parfaitement identiques à celles des chapitres précédents. La pulvérisation magnétron s'effectue comme pour le platine à une température de 300°C sous une pression de 10^{-2} mbar. Signalons que nous ne déposons pas de couche d'accroche dans ce cas mais directement l'alliage de cuivre/Nickel ($ep = 0,59 \mu m$). Le processus de microphotolithographie est ici encore le même qu'auparavant, excepté le recuit final que nous n'effectuons pas dans ce cas car la gravure du métal se fait par gravure humide

-Dépôt de CuNi :

Substrat	Upilex®
T (°C)	300
Cible	CuNi
Gaz	Argon
Epaisseur (Å)	5900
Vitesse (Å/s)	5

Tableau.2. Paramètres pour le dépôt du CuNi.

-Lithographie :

- dépôt de la résine photosensible S1818 (chauffage sur plaque chauffante 118°C)
- gravure de la résine à l'aide de « Développer Microposit » avec une concentration de 50%.
- Gravure chimique du CuNi.
- Retrait de la résine.

Après, nous mesurons la variation de la résistance électrique de la couche de CuNi lithographiée et gravée en fonction de la température pour des températures allant de 45°C à 125°C. La figure suivante illustre cette variation qui est linéaire avec un coefficient de température de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-4} \cdot K^{-1}$, ce qui est beaucoup plus faible que dans le cas du platine (20 fois) garantissant ainsi une puissance de chauffe qui ne varie pas beaucoup sur toute la plage de température balayée par le capteur.

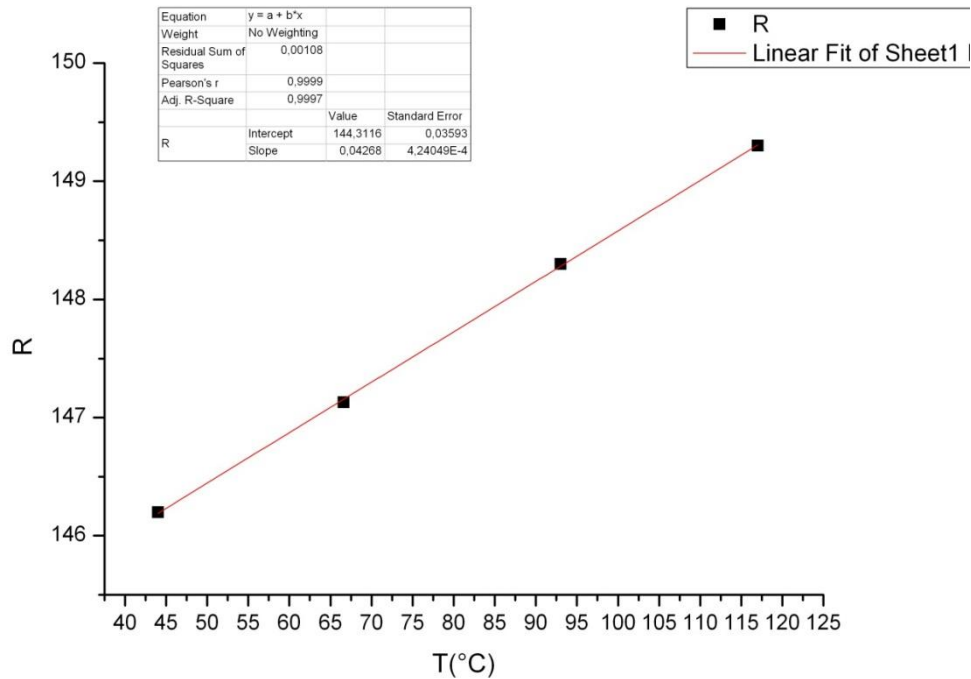


Figure .27. Variation de la résistance en fonction de la température pour le dépôt de CuNi.

-Protection des contacts par dépôt de platine :

Pour des problèmes d'oxydation de la couche de cupronickel, les soudures des contacts (fils de cuivre avec de l'alliage plomb/étain) sont impossibles à réaliser. Nous allons donc déposer une couche d'accroche de tungstène/titane et ensuite une couche de platine uniquement au niveau des contacts pour leur soudure avec les amenées de courant et de tension en cuivre.

Substrat	Upilex®	
T(°C)	150	
Gaz	Argon	
Cible	PT	WT
Epaisseur (Å)	2000	200
Vitesse (Å/s)	7.8	1.2

Tableau.3. Le dépôt de platine pour protéger les contacts.

-Soudures des fils de contact et collage de la bague en cuivre :

Une fois le chauffage et le thermomètre réalisés sur chaque membrane, il ne reste plus qu'à effectuer un transfert (par collage) des membranes sur les bagues de cuivre correspondantes avec en même temps la soudure des fils d'amenées de courant et de tension.

- Découpe d'un fil de cuivre de diamètre $\varnothing = 0,18 \text{ à } 0,3 \text{ mm}$ ($l = 5 \text{ cm}$).
- Dépose de l'alliage plomb/étain sur les contacts à l'aide du fer à souder et étamage du fil.
- Soudure du fil.

On préférera par la suite utiliser des fils de plus gros diamètres ($\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) car plus robustes. On usine une bague en cuivre de diamètre $\varnothing = 28 \text{ mm}$ qui va servir de support à la membrane.

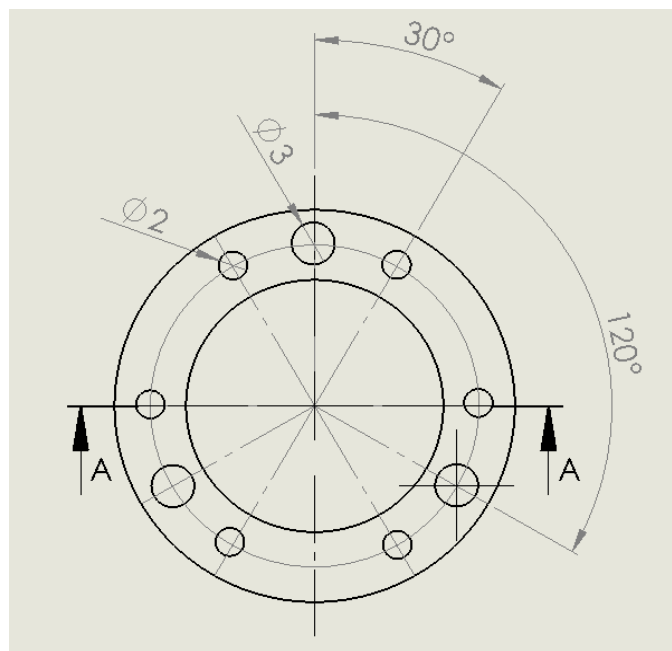


Figure.28. Vue de dessus de la bague en cuivre.

On effectue ensuite le collage de la bague à l'aide d'une presse et de la colle M 610 (Vishay company) sur la face avant de la cellule en prenant garde de bien centrer les contacts dans les trous prévus à cet effet pour éviter tout risque de court-circuit. On prendra garde à n'exercer aucune contrainte sur les fils qui sont, à ce stade, particulièrement fragiles. La cuisson

s'effectue durant 10h à une température de 120°C. Arrivés au terme du recuit, les contacts sont noyés dans du Stycast (Henkel Adhesives company) afin de solidifier et protéger les soudures. On dépose pour cela la cellule sur une plaque chauffante à 60°C afin que la colle se dépose bien au fond du contact. Une fois le trou complètement rempli on laisse recuire pendant 2h à 100°C. Le Stycast durci permet au fil d'être beaucoup plus résistant et à la soudure de ne pas arracher la couche mince au niveau du contact.

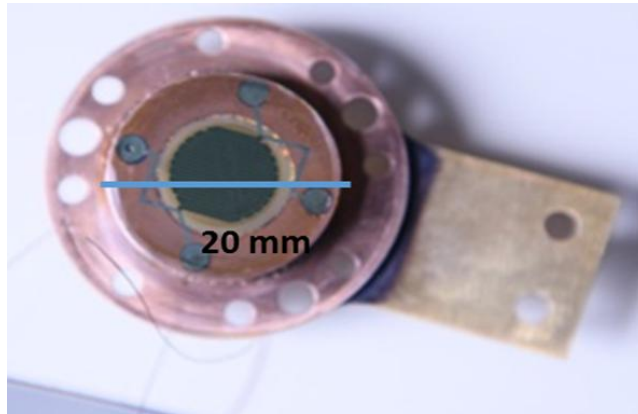


Figure.29. Photographie optique d'une demi-cellule comportant un chauffage lithographié en cupronickel.

On peut à l'issue du collage détacher la bague. On utilise pour cela un scalpel en suivant le contour de la bague (figure 29). La soudure des fils et le collage de la bague s'effectuent généralement dans la même journée. La réalisation d'une cellule de mesure prend entre 2 et 3 mois.

II.3.La cellule de mesure

Après avoir détaillé le procédé de microfabrication du microcapteur, dans le paragraphe précédent, nous allons maintenant rentrer dans le détail de son fonctionnement pour la mesure nanocalorimétrique. Le capteur entier (ou cellule de mesure) est constitué de deux demi-cellules représentées sur la Fig.30.

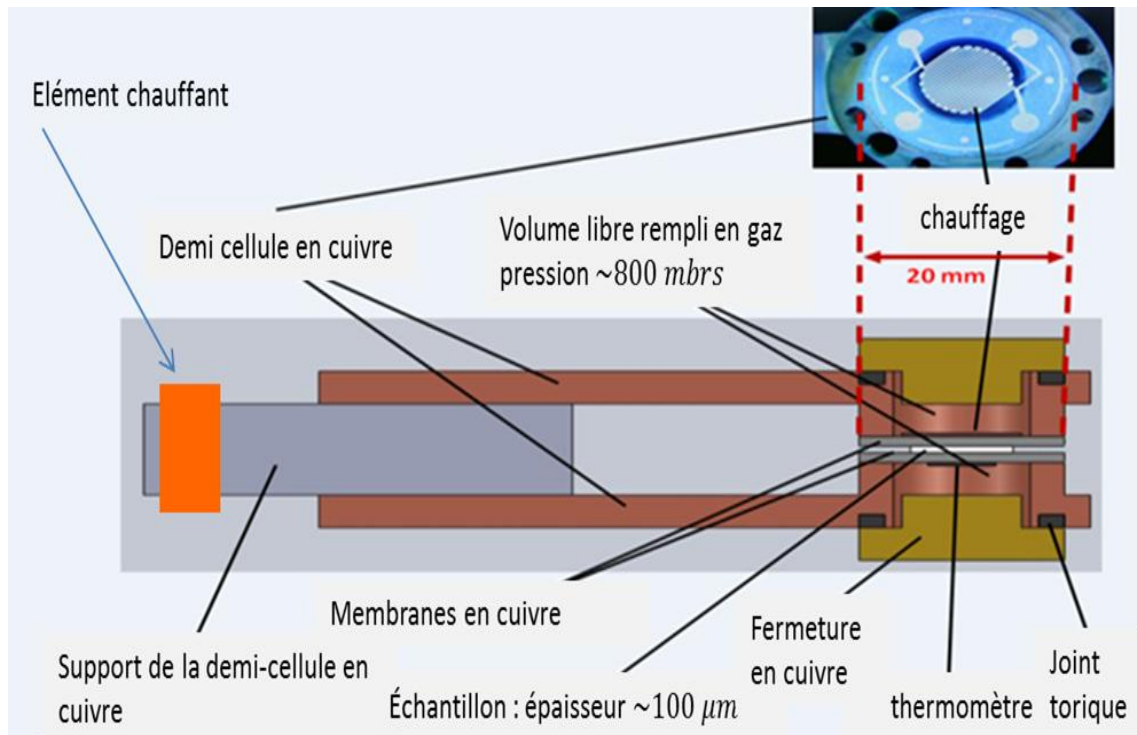


Figure.30. Vue en coupe du capteur nanocalorimétrique.

Une première demi-cellule contient le chauffage alors que la seconde contient le thermomètre. L'échantillon qui est constitué par un film fin (d'épaisseur comprise entre 50 μm et 100 μm) est comprimé entre les deux demi-cellules. Il y a donc un contact thermique important entre le chauffage et l'échantillon d'un côté et entre le thermomètre et l'échantillon de l'autre côté. Comme nous l'avons vu dans le procédé de microfabrication, chaque demi-cellule est composée d'une fine membrane (25 μm d'épaisseur) de polyimide (Upilex®) pour l'isolation thermique de la zone sensible. Ces membranes sont collées sur la bague en cuivre qui définit le bain thermique de la mesure. Sur une demi-cellule (membrane/pièce de cuivre), un chauffage constitué d'une couche mince en alliage cuivre-nickel est déposé par pulvérisation assistée par magnétron. Son épaisseur est d'environ 500nm (cf. paragraphe précédent). Une étape de microphotolithographie suivie d'une gravure chimique dans un bain de chlorure ferrique permet de structurer le film afin d'obtenir un méandre avec une résistance mesurable de l'ordre de 250 Ω . Le film en cuivre-nickel ayant un coefficient de température de l'ordre de quelques 10^{-4} K^{-1} (cf. figure 27 du paragraphe précédent) assure que la puissance fournie peut être considérée comme constante sur l'intervalle de température de mesure. Quatre fils relient la résistance chauffante de telle sorte que au cours d'une expérience la tension aux bornes de la résistance et le courant la traversant soient connus de façon permanente. De cette manière, la puissance dissipée par le chauffage est connue avec précision même lors d'une rampe de

température. Sur l'autre demi-cellule, un thermomètre de platine en couche mince est déposé par le même procédé de pulvérisation assistée par magnétron (épaisseur d'environ 100 nm). Une première couche d'adhérence d'épaisseur 10 nm d'un alliage de tungstène/titane est déposée préalablement sur la membrane de polyimide. Une étape de micro-photolithographie suivie par une gravure ionique permet de structurer un méandre avec des fils de 30 μm de largeur, sur une surface circulaire d'environ 0,5 cm^2 (avec un diamètre de 8mm). La résistance est d'environ 500 Ω . Le procédé de microfabrication est détaillé dans le paragraphe précédent.

II.3.1.1'ensemble mesuré

Dans nos expériences, l'échantillon est constitué d'un disque de PVAc d'une épaisseur d'environ 100 μm et d'un diamètre de 8mm (Cf. le chapitre III dans lequel le conditionnement de l'échantillon de PVAc est présenté). L'échantillon est tout d'abord placé entre deux disques minces d'or (10 μm d'épaisseur) de même diamètre. Ce sandwich est ensuite positionné sur la surface délimitée par le thermomètre (surface d'environ 0,5 cm^2) puis comprimé entre les deux membranes (Cf. figure.31ci-dessous). Ces deux disques d'or assurent l'homogénéité de la température à l'intérieur de l'assemblage (addenda et échantillon) sur une surface de 0,5 cm^2 . La capacité thermique totale mesurée correspond à l'ensemble constitué de l'échantillon et des addenda. Ces derniers sont composés des deux membranes de polymère, du chauffage, du thermomètre, et des deux disques d'or sur la surface de 0,5 cm^2 de la zone sensible (Cf. figure. 31). La valeur absolue de la capacité calorifique d'un tel ensemble est de l'ordre de 17mJ/K (Cf. Tableau 4).

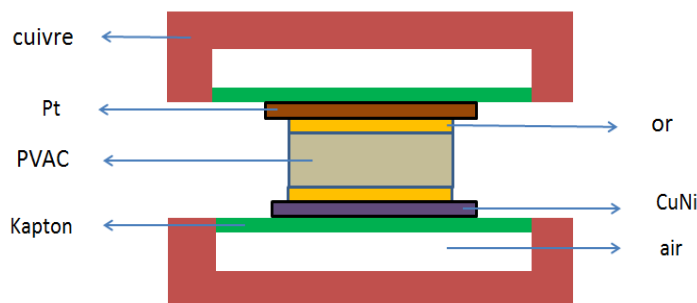


Figure.31. Dessin de principe de l'ensemble mesuré.

On estime l'ordre de grandeur à la température ambiante des capacités calorifiques des addenda et de l'échantillon en prenant les valeurs des chaleurs spécifiques données dans la littérature :

Or : $m(\text{or}) = 17.01 \text{ mg}$, $c_p(\text{or}) = 0.129 \text{ J/g.k}$

$$C_{\text{or}} = m \times C_p(\text{or}) = 2.2 \text{ mJ/k}$$

Chauffage : CuNi : $\rho = 8.96 \text{ g/cm}^3$, $S = \pi.D^2/4 = 0.785 \times 64 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 = 0.5 \text{ cm}^2$

$$V(\text{CuNi}) = \text{épaisseurs} \times S = 0.57 \cdot 10^{-4} \cdot 2.85 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 ,$$

$$C_{\text{CuNi}} = 8.96 \times 2.85 \cdot 10^{-5} \times 0.37 = 0.096 \text{ mJ/k} \approx 0,1 \text{ mJ/k}$$

Avec le même calcul on trouve l'ensemble des capacités calorifiques.

milieu	Capacité calorifique estimée (mJ/K); T = 298K
Or	2,2
Cuivre Nickel	0,1
Platine	0,05
Upilex®	4,16
PVAc	10,4

Tableau .4. Valeurs estimées de la capacité calorifique des éléments participant à la mesure.

Nous pouvons remarquer que la valeur de la capacité calorifique des addenda est de 6,5 mJ/K environ, c'est-à-dire moins que la valeur de 10,4 mJ/K de l'échantillon seul. La capacité calorifique des addenda contribue donc pour moins de 50% à la capacité calorifique totale du système de mesure. Cet aspect, très rare en calorimétrie, vient de l'utilisation des techniques de microfabrication qui permettent par le développement de ces capteurs de petites masses de pouvoir mesurer des petits échantillons tout en gardant une résolution maximum sur la mesure de la capacité calorifique de l'échantillon lui-même. Pour des addenda contribuant à 50% de la capacité calorifique totale, la résolution sur la mesure de l'échantillon n'est divisée que par deux environ, alors que pour des addenda contribuant à 90% de la capacité calorifique totale la perte de résolution est de pratiquement un facteur 10. De même on estime la valeur à

température ambiante de la conductance thermique des éléments qui conduisent la chaleur entre la zone sensible et le bain thermique :

Milieu	Conductance thermique estimée ($mW \cdot K^{-1}$)	Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
Upilex®	0,14	1,46
Air	1,2	0,025

Tableau.5. Valeurs estimées de la conductance thermique et la conductivité thermique des éléments qui conduisent la chaleur.

La valeur de la conductance thermique à travers l'épaisseur des deux membranes entre l'ensemble échantillon/addenda et le bain thermique est faible, de l'ordre de 0,14mW/K (Cf. tableau5). Dans ce cas, afin de définir une valeur appropriée de fuite thermique adaptée à la méthode de calorimétrie-AC, deux bouchons (fermetures) en cuivre (un pour chaque demi-cellule) enferment des volumes libres à l'arrière de chaque membrane (cf Figures 30 et 31). Ces volumes libres sont remplis de gaz (air) sous pression. De ce fait, la valeur de la conductance thermique par conduction au travers le gaz est d'environ 1,2 mW/K (pour une distance zone sensible/cuivre de environ 1 mm). La perte thermique par rayonnement est négligeable pour les surfaces considérées. Par conséquent, le temps de relaxation thermique du système composé de l'échantillon est de ces addenda est :

$$\tau = \frac{C_{total}}{K_{air}} = \frac{16.9}{1.2} = 14.08 \text{ s} \quad (42)$$

$$2 \times \pi \times f \times \tau \gg 1 \quad (43)$$

$$f \gg 0.012 \text{ Hz} \quad (44)$$

Cette valeur définit la limite minimale de la fréquence avec laquelle on peut travailler tout en respectant les conditions de quasi-adiabaticité. En effet, dans ce cas la condition $\omega \times \tau \gg 1$ implique une fréquence minimale de travail égale à 0.012 Hz. Nous verrons qu'expérimentalement en réalisant des mesures de plateaux adiabatiques, la fréquence de coupure réelle est en fait un peu plus élevée (Cf. prochain paragraphe). Les joints toriques sur les bouchons représentés sur la figure 30 assurent une étanchéité entre les volumes de gaz à l'intérieur de la cellule et l'extérieur sous vide. Le gaz (air) emprisonné par les bouchons à l'arrière de chaque cellule est sous une pression comprise entre 700m bar et 800 mbar. Un réservoir de gaz de volume d'environ 10 L (volume supérieur aux volumes à l'arrière des cellules), est placé dans la pièce à l'extérieur du calorimètre .Il maintient la pression à une valeur constante au moyen de petits tubes et de trous dans les bouchons de cuivre (non représentés sur la figure 30). Dans ces conditions, la pression différentielle entre l'avant et l'arrière des deux membranes permet de maintenir les disques d'or et l'échantillon ainsi que les deux membranes contenant les éléments thermométriques et chauffant en très bon contact thermique. Cela renforce le contact thermique entre tous les différents éléments de la zone de mesure en assurant une meilleure homogénéité de la température. Les contacts thermiques générés, ainsi que la diffusivité thermique dans les membranes et l'ensemble de l'échantillon définissent une limite supérieure pour la fréquence utilisable lors des expériences (cf. chapitre 1). Les calculs d'ordre de grandeur donnent une valeur de fréquence de coupure haute de quelques Hz seulement (cf. les plateaux adiabatiques plus loin dans ce chapitre). Les pièces en cuivre (demi-cellule) sur lesquelles les deux membranes sont collées, ainsi que les deux bouchons en cuivre, définissent le bain thermique (réservoir thermique) de la mesure. Les quatre prises de contacts électriques de chacun des films métalliques (chauffage et thermomètre) sont situées au niveau de ces pièces en cuivre. Les effets thermoélectriques possibles qui peuvent affecter la mesure de la température moyenne continue sont alors réduits. Une résistance de platine de 10 $K\Omega$ à 0°C, (de la société Heraeus) est collée sur l'une des deux demi-cellules pour contrôler la température du bain thermique. Un élément chauffant de quelques centaines de watts de puissance est positionné dans un trou dans le support en cuivre des deux demi-cellules (Cf. figure 30). Ce chauffage permet d'obtenir des vitesses de balayage en température comprises entre de 0,1K/min et 10K/min. Le support en cuivre des demi-cellules (Cf. Fig.30) est en contact thermique direct avec la source froide définie par un module thermoélectrique à effet Peltier (TEM). Avec ce TEM et le dispositif de chauffage/thermomètre décrit ci-dessus, la température du micro-capteur peut être commandée en mode de chauffage ou de refroidissement dans l'intervalle de température

comprise entre -20°C et $+150^{\circ}\text{C}$. Des mesures en mode quasi-isotherme peuvent aussi être obtenues lorsque cette température est asservie à une valeur constante. En calorimétrie-AC une contribution de la température continue est mesurée en même temps que la contribution de la température oscillante. Il est en général intéressant de compenser électroniquement cette contribution afin d'être capable d'amplifier seulement la partie oscillante qui est généralement très faible par rapport à la valeur continue (on parle d'oscillation de la température d'amplitude de quelques centaines de mK par rapport à plusieurs degrés d'échauffement DC entre la zone sensible et le bain thermique). Dans ce but, un autre thermomètre en couche mince de platine, représenté sur (la figure 32), identique à celui sur la membrane, est déposé sur un film mince d'Upilex® (le même que celui utilisé pour le micro-capteur) collé sur un autre support en cuivre.

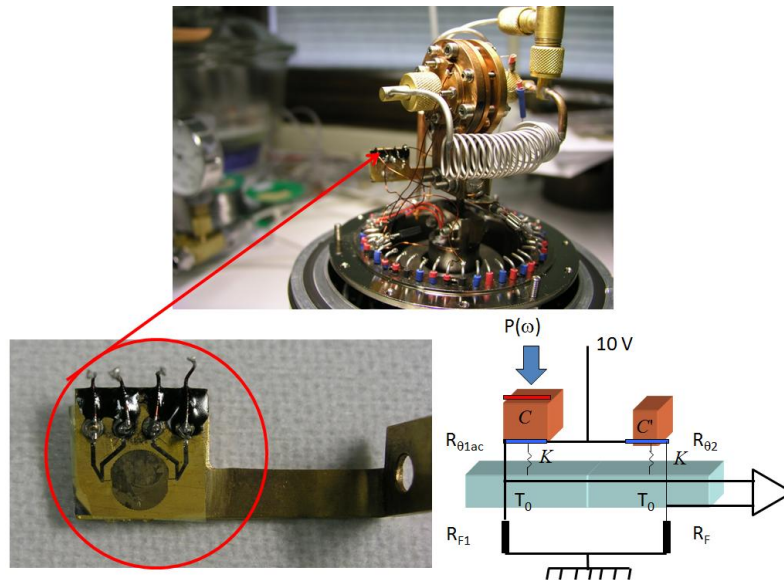


Figure.32. Couche mince de platine déposée sur un film d'Upilex® collée sur un support.

Les deux queues des cellules de mesure sont vissées sur ce support en cuivre et viennent serrer la queue du support en cuivre du deuxième thermomètre (cf. Fig.32). Grâce à ce second thermomètre identique à celui situé au cœur du microcapteur, on peut effectuer une mesure quasi-différentielle de la température. En effet, un montage en pont de Wheatstone permet de mesurer directement la différence de température entre l'intérieur du microcapteur et celle donnée par ce second thermomètre. Puisque les deux thermomètres sont reliés au bain thermique à partir duquel sont effectuées les rampes en température, on peut annuler complètement cette contribution DC (par équilibrage d'une des résistances fixes du pont). Seule la température de l'intérieur du micro-capteur oscille, et donc la sortie du pont de Wheatstone nous donne directement cette contribution AC sans la contribution DC. On parle

de mesure quasi ou pseudo-différentielle car on annule de ce fait uniquement la contribution DC alors qu'une mesure différentielle pure permettrait aussi d'annuler la partie oscillante de la température.

II.4.L'électronique de mesure

La figure 33 est une représentation schématique de la chaîne électronique de détection. Certaines parties thermiques du nanocalorimètre sont aussi représentées.

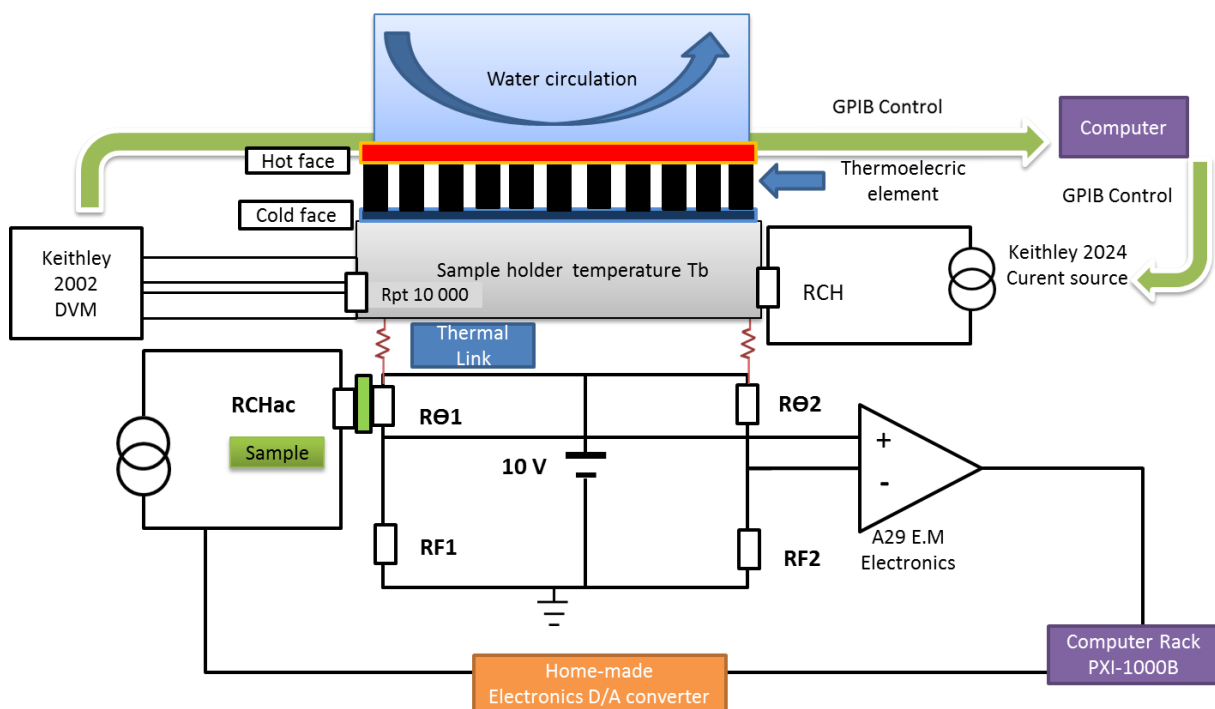


Fig.33.Représentation schématique de la chaîne électronique de détection.

Comme précisé précédemment, les deux thermomètres en couche mince de platine sont montés en pont de Wheatstone. Le premier, appelé $R\theta_1$ mesure la contribution de la température oscillante de l'échantillon et des addenda. Le second, appelé $R\theta_2$, déposé sur un film d'Upilex® lui-même collé sur un support en cuivre, est relié au support des demi-cellules (Cf. Fig. 32). Il mesure la température de ce support. Les deux résistances fixes du pont, appelées Rf_1 et Rf_2 sont de haute qualité (Vishay RCK02) avec un coefficient de température de seulement quelques ppm/°C. Comme la température DC de l'ensemble échantillon/addenda à l'intérieur du capteur est en général différente de celle du second thermomètre sur le support en cuivre, la valeur de ces résistances fixes est choisie de façon à annuler la composante

continue de sortie du pont. En pratique une résistance fixe appelée R_{Feq} est ajoutée en parallèle d'une de ces deux résistances pour équilibrer le pont. Les valeurs de toutes ces résistances peuvent être changées facilement dans une boîte située à l'extérieur du calorimètre. Cela doit être fait chaque fois que la puissance thermique dissipée dans la résistance R_{CHac} est modifiée, pour fixer l'amplitude des oscillations de la température à une valeur convenable pour chaque fréquence. En effet, cette puissance contribue pour une grande part à la valeur ΔT_{dc} entre l'échantillon et le bain thermique, et donc contribue au déséquilibre DC du pont. Le pont de Wheatstone est polarisé en tension (10V) avec une alimentation de tension fabriqué eau pôle électronique du laboratoire. Cette alimentation basée sur une Zener VRE310 (Thaler société, 6Vp-p (0,1 à 10 Hz), 0,6ppm/°C) de haute qualité, possède une grande stabilité thermique. Après l'équilibrage de la composante continue du pont, la tension oscillante est amplifiée grâce à un amplificateur DC bas bruit de haute stabilité (A29 de l'entreprise EMelectronics). Le bruit de tension d'entrée de l'amplificateur est de l'ordre du bruit Johnson de la résistance thermométrique, c'est-à-dire de quelques $nV/(Hz)^{1/2}$ (RMS) seulement. Comme il est indiqué dans les sections suivantes, la fréquence de fonctionnement maximale est de l'ordre de 10Hz. La dynamique de l'amplificateur DC est suffisamment élevée pour ne pas supprimer une partie du signal sinusoïdal à une telle fréquence. Le signal amplifié est alors enregistré (numérisé) grâce à des cartes NI-DMM-PXI-4071 incluse dans un Rack-PXI de la compagnie National Instrument. Le logiciel Labview est utilisé pour le traitement des données. Une FFT (Fast Fourier Transform) numérique permet d'obtenir l'amplitude et la phase du signal oscillant à l'harmonique choisie. En général, au minimum trois périodes d'oscillations du signal sont utilisées pour effectuer cette FFT. A la fréquence 1Hz ou plus, un plus grand nombre de périodes peuvent être utilisées afin de réduire encore plus le bruit. En général, le nombre de périodes est choisi de façon à enregistrer un point d'acquisition toutes les minutes. Aux basses fréquences (par exemple à une fréquence autour de 10mHz), quand une période dure plus d'une minute, cette règle n'est évidemment plus respectée. Le signal continu moyen est obtenu sous forme d'une moyenne numérique sur plusieurs périodes. D'un côté le Rack-PXI est utilisé pour l'acquisition du signal avant le traitement des données avec le logiciel Labview. De l'autre côté, il est utilisé pour contrôler (via une carte Digitale/Analogique fabriquée au pôle électronique du laboratoire, elle-même pilotée par une carte NIPXI-6534), une source de courant qui génère le courant passant à travers le dispositif de chauffage oscillant de la résistance du capteur nano-calorimétrique (appelée R_{CHac} ; Cf. la Fig.33). Une opération de déclenchement numérique réalisée à l'aide du logiciel Labview permet la synchronisation du courant oscillant du chauffage avec la tension oscillante résultant de

l'oscillation de température. Par conséquent, il existe une synchronisation « software » de la phase de l'entrée (tension aux bornes du chauffage) et celle de la sortie (tension aux bornes du thermomètre). Dans ces circonstances, il n'y a pas de différence de phase supplémentaire entre l'entrée et la sortie liée à la chaîne électronique de mesure. En calorimétrie-AC, la fréquence du courant oscillant est notée F_{el} . Par conséquent, la fréquence de la puissance thermique d'entrée due à l'effet Joule est $F_{th} = 2 \times F_{el}$. Dans ces conditions la FFT de l'oscillation de température est par conséquent effectuée à la deuxième harmonique $2 \times F_{el}$. La première harmonique F_{el} peut être utilisée pour détecter l'existence ou non d'une composante continue dans le courant oscillant fourni. Grâce au logiciel Labview nous pouvons mesurer la composante de la FFT du signal à toutes les harmoniques. Par exemple, la quatrième harmonique $4 \times F_{el}$ peut être mesurée. Sa contribution peut éventuellement donner des informations physiques concernant la non linéarité de la mesure thermique (proportionnelle au carré de la puissance oscillante). Lors d'un événement thermique ou d'une transition de phase, le signal différentiel continu du pont peut être obtenu soit par simple calcul de la moyenne sur plusieurs périodes d'oscillations de la tension, ou grâce à la mesure de la FFT à fréquence nulle (harmonique zéro). Ce signal continu pourrait être utilisé sous certaines conditions pour remonter au signal de DSC classique comme c'est le cas en TMDSC. Dans la figure 33, le thermo-élément à effet Peltier (Thermoelectric Cooling CP1.4-127-045L de MELCOR thermoelectric Company) est représenté schématiquement avec des rectangles noirs. La face froide du thermo élément permet d'atteindre facilement une température basse autour de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette température est lue avec un capteur à résistance de Platine de valeur $10\text{ k}\Omega$ à 0°C (RTD Pt10000 de la société Heraeus) collé sur l'une des demi-cellules. Un voltmètre numérique Keithley 2002 est utilisé à cette fin en mode de mesure quatre fils. Une source de courant (Keithley 2024) est utilisée pour générer un courant d'intensité jusqu'à 3 A à travers un chauffage de puissance 30 W (de la Société Hotwatt) afin de contrôler la température de la cellule de mesure en mode de balayage ou en mode isotherme. Le contrôle de la vitesse des balayages en température est indépendant (géré par un deuxième ordinateur) du système de génération/acquisition du rack-PXI. La vitesse des balayages de température est comprise entre $0,01\text{K/min}$ et 10K/min et l'intervalle de température couvert est compris entre -20°C et 200°C maximum. Pendant la mesure, cette température est régulée à quelques $0,1\text{mK}$ près (bruit pic à pic). La mesure des tensions aux différents nœuds du pont de Wheatstone permet d'accéder, en plus de la température différentielle, à la température absolue de l'échantillon données par la résistance de Platine $R\theta_1$. L'étalonnage des thermomètres est simplement réalisé au moyen d'une étape préliminaire

en mettant un thermomètre de platine étalonné (société Heraeus) en contact thermique direct avec les couches minces thermométriques. Lors de cet étalonnage, la température est réglée à différentes valeurs tandis que les résistances $R\theta_1$ et $R\theta_2$ sont mesurées. Cet étalonnage simple permet d'obtenir la température absolue au niveau des thermomètres avec une précision de quelques pourcents. De même, le coefficient de température des deux thermomètres est aussi connu à quelques pourcents près (cf. la figure des courbes d'étalonnage des résistances de Pt montrée au début de ce chapitre dans la partie procédé de fabrication). Cela permet d'avoir une précision de quelques pourcents sur la capacité calorifique mesurée (échantillon + addenda). La valeur absolue de la chaleur spécifique de l'échantillon est limitée par cette calibration, par l'étalonnage de toute la chaîne électronique de mesure (étalonnage des voltmètres numériques, des sources de courant, etc...), ainsi que par la mesure de la masse de l'échantillon et celle des addenda. Bien sûr, l'erreur que l'on peut faire sur la chaleur spécifique des addenda influe aussi sur la précision finale de la valeur absolue de la chaleur spécifique de l'échantillon lui-même. Il est intéressant de préciser ici que le principal avantage de la calorimétrie-AC ne réside pas dans la grande précision des mesures, mais dans sa très haute sensibilité (résolution $\Delta C/C$ sur la mesure de la capacité calorifique de l'échantillon de l'ordre de 10^{-5}), dans sa stabilité et sa reproductibilité, comme nous le verrons dans le prochain chapitre. Le plus gros avantage de la calorimétrie-AC est donc sa capacité à détecter des petits événements thermiques avec une grande reproductibilité (plutôt répétabilité) et stabilité, même si la valeur réelle de la capacité calorifique de l'échantillon est éloignée de plusieurs pourcents de la valeur réelle. Ceci constitue un avantage certain dans l'étude d'événements thermodynamiques et dynamiques associés à la transition vitreuse.

II.5.Le calorimètre

II.5.1.Description du calorimètre

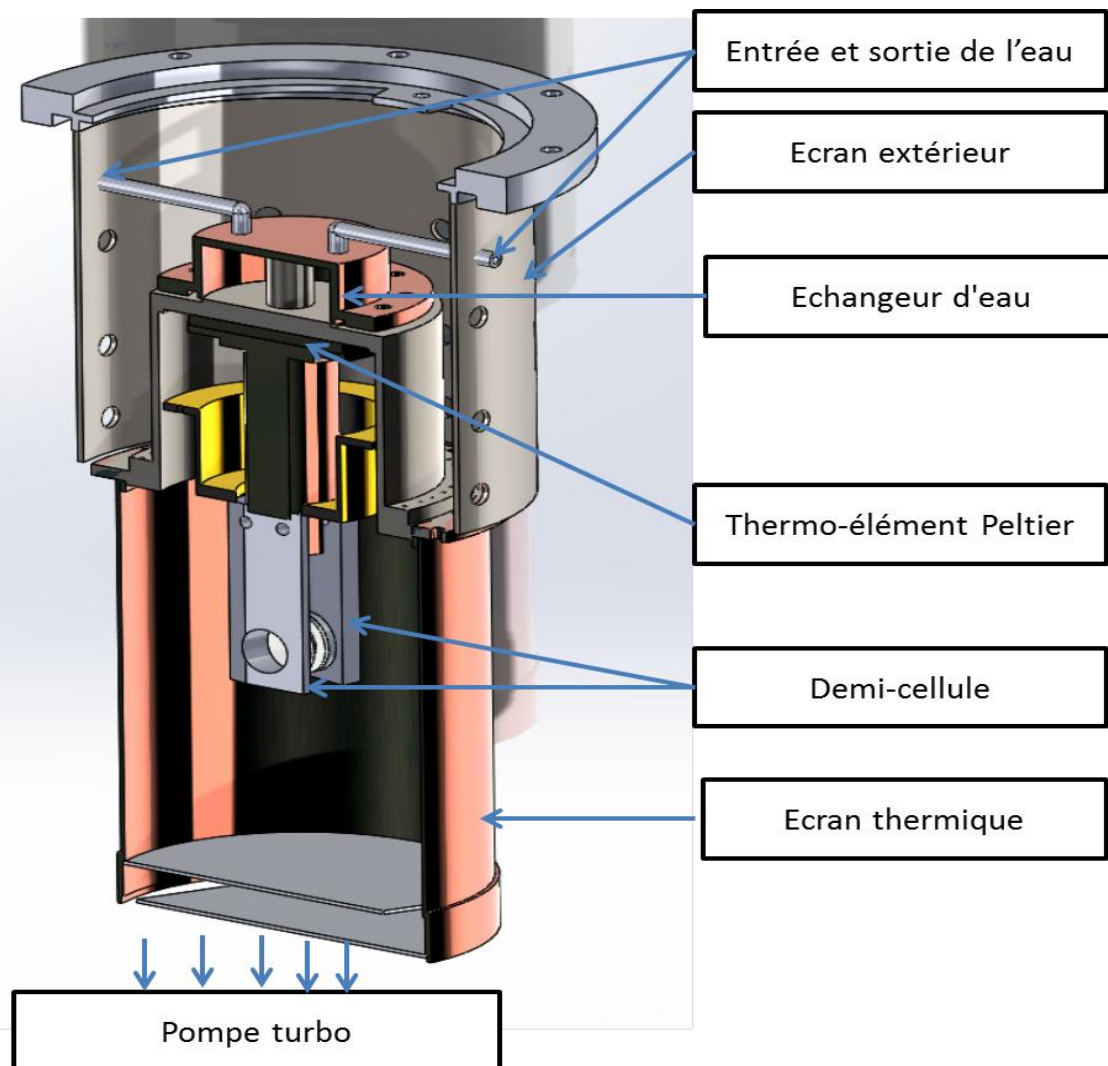


Figure.34.Dessin en coupe du calorimètre.

Le calorimètre est constitué d'une enceinte externe en acier inoxydable dont l'intérieur est maintenu sous vide secondaire grâce à un groupe de pompage constitué d'une pompe turbo moléculaire. Les différentes connexions électriques entre l'intérieur du calorimètre et la chaîne de mesures sont réalisées par des connecteurs étanches (non représentés sur la figure 34) comblant les trous dans la paroi de l'enceinte conformément à la figure 34. La plupart de

ces connecteurs sont de type BNC, mais pour les mesures de tension continue ils sont de type LEMO, qui eux, sont connus pour leur utilisation à faible effets thermoélectriques. Deux autres passages étanches sont dédiés à la circulation d'eau et de gaz à l'intérieur du calorimètre. Au centre du calorimètre, un thermo-élément à effet Peltier (TEM) dont la face chaude en contact thermique avec le système à circulation d'eau est utilisé pour l'évacuation de l'excès de chaleur au-dessus de l'échantillon. La face froide quant à elle est en contact thermique avec un barreau en cuivre dont l'extrémité constitue le support des demi-cellules décrites précédemment. Ce lien thermique permet le transfert de la chaleur entre la source froide et la cellule en cuivre. Un ressort impose une force conséquente (803 N) qui serre l'ensemble de façon à ce que les deux faces du TEM soient en contact thermique important (faible résistance thermique) avec l'échangeur à eau d'un côté, et le lien thermique de l'autre côté. L'écran thermique en cuivre entourant la cellule nanocalorimétrique est en contact thermique avec l'échangeur à circulation d'eau (JulaboMW-12). Sa température est ainsi régulée à quelques dizaines de mK près. Il permettant de réduire les échanges par rayonnement entre la cellule de mesure et l'environnement extérieur. Une fois que la cellule est vissée sur le barreau de cuivre, les contacts électriques entre les différents éléments de la cellule et les connecteurs dans la paroi du calorimètre sont effectués via des fils de cuivre ou de constantan grâce à des soudures à base de plomb/étain.

II.5.2. Les différents étages de régulation de la température

Lors d'une expérience typique de mesure calorimétrique, il y a plusieurs boucles de régulation de la température :

1. La température de la pièce, dans laquelle sont situés le calorimètre et l'électronique de mesure, est contrôlée à environ 1 K près au moyen d'un climatiseur.
2. La température de la face chaude du thermo élément à effet Peltier est contrôlée par un bain à circulation d'eau (Julabo MW-12). Ce bain a deux fonctions principales:
 - *Évacuer la quantité de chaleur produite sur la face chaude du thermo-élément.
 - *Réguler jusqu'à quelques dizaines de mK près la température de cette face chaude et de l'écran thermique qui est couplé à celle-ci.
3. La face froide du thermo élément à effet Peltier est régulée, quant à elle, à l'aide d'une alimentation (Modèle LFI-3751 de la société Wavelength Electronics) avec un système PID (Proportionnel, Intégrale, Dérivée) intégré. Elle est régulée jusqu'à quelques mK près.

4. La température de la cellule en cuivre est contrôlée (en mode isotherme ou en mode balayage) au moyen d'un jeu chauffage/thermomètre tel que décrit précédemment. Cette température qui sert de référence pour la mesure (température du bain thermique) est régulée à quelques dixièmes de mK près.

5. Un second bain à circulation d'eau, identique au premier, est utilisé pour réguler la température d'une boîte de volume d'environ 1m^3 . Cette boîte possède des parois en cuivre sur lesquelles sont soudés des échangeurs. Elle est isolée de l'extérieur de la pièce par des plaques en polystyrène d'épaisseur 10 cm collées sur toutes ses surfaces. Dans cette boîte, on installe le rack d'acquisition PXI et une partie de l'électronique de mesure la plus sensible aux variations de température (préamplificateur, sources de courant, boîte avec les résistances fixes du pont). Dans ces conditions, la dérive thermique de cette partie de l'électronique de mesure est réduite environ d'un facteur 100 par rapport aux variations de température de la pièce.

II.6. Premières mesures et potentialités du calorimètre

II.6.1. Les plateaux adiabatiques

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent, la calorimétrie-AC donne une réponse en fréquence (température) suite à une perturbation extérieure (puissance) du système de mesure contenant l'échantillon et les addenda. Pour extraire uniquement la réponse fréquentielle de l'échantillon lui-même, il faut connaître le plus exactement possible la réponse en fréquence du capteur et plus généralement de tout le système de mesure. Traditionnellement, en calorimétrie-AC il est d'usage de mesurer l'amplitude et la phase de l'oscillation de température à température fixe, mais à différentes fréquences (spectre fréquentiel). La réponse du capteur nous donnera la gamme de fréquences utilisable pour la mesure respectant les conditions d'adiabaticité et d'homogénéité de la température telles que décrites au chapitre 1. La figure 35 représente la réponse en fréquence (amplitude et phase) de l'oscillation de température :

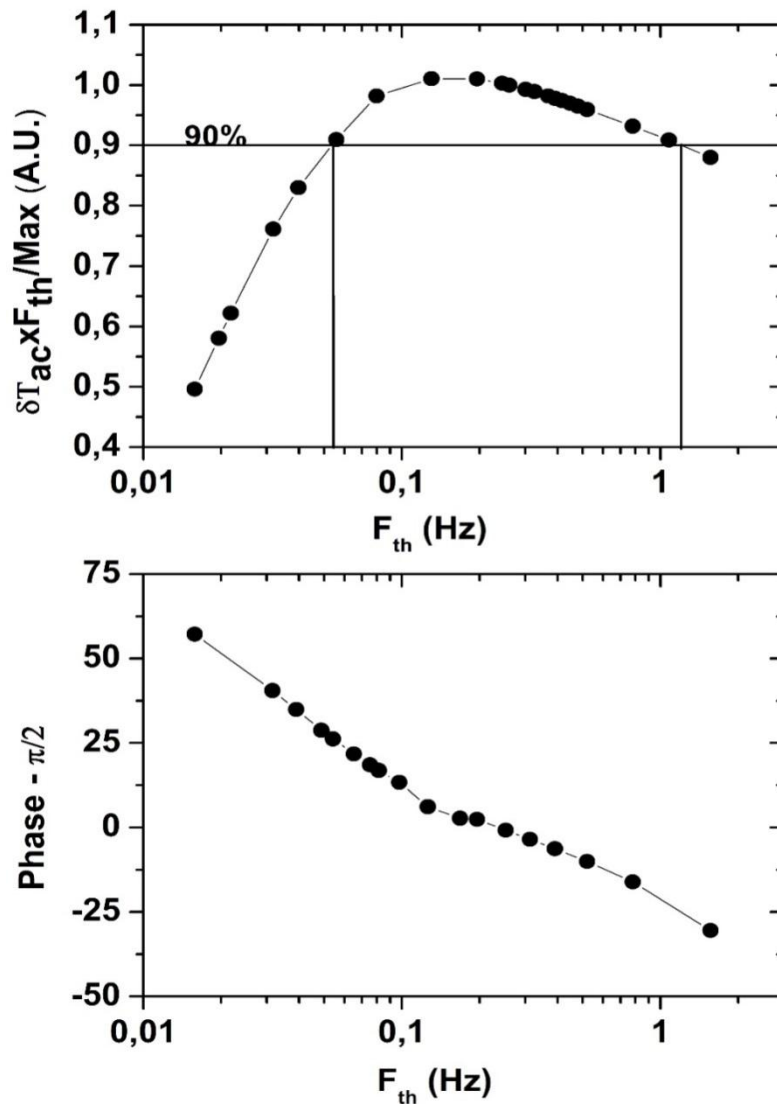


Figure.35. Amplitude et phase de l'oscillation de température en fonction de la fréquence d'excitation thermique.

Dans la figure 35, le graphe du haut représente la réponse $\delta T_{ac} \times f_{th}$ normalisée par rapport au maximum en fonction de la fréquence d'oscillation thermique. En principe, cette courbe décrit un plateau sur lequel la capacité calorifique de l'ensemble mesuré est strictement égal à $C = \frac{P_0}{\omega \delta T_{ac}}$. En d'autres mots, le graphe suit la fonction fréquentielle donnée par l'Eq. 24 multiplié par la fréquence thermique angulaire. C'est sur une bande de fréquence faible, centré autour de 0,1 Hz, 0,2 Hz, que $\omega \times \delta T_{ac}$ est constant est égal à $\frac{P_0}{C}$. Ce plateau doit aussi se retrouver sur la phase de l'oscillation de température (donnée par l'Eq. 25) avec une partie constante :

$\varphi = \frac{\pi}{2}$. Pour rappel, aux basses fréquences la réponse du système n'est plus adiabatique et une partie de la chaleur oscillante s'écoule vers le bain. Aux fréquences élevées la température n'est plus homogène dans l'ensemble mesuré, et un déphasage apparaît entre la puissance et la température oscillante. Cependant, comme nous le verrons dans le dernier chapitre de ce mémoire, la connaissance de la réponse fréquentielle du système de mesure peut nous aider, grâce à un modèle thermique approprié, à élargir la gamme de fréquence dans laquelle la capacité calorifique complexe de l'échantillon peut être obtenue. Cette gamme s'étend alors de 8 mHz jusqu'à 3 Hz. Pour conclure cet aspect de la calorimétrie-AC, nous rappelons que cette problématique d'obtention de la chaleur spécifique de l'échantillon avec une grande précision à différente fréquence, tout en s'affranchissant des caractéristiques thermiques propres au système (comme le coefficient d'échange thermique ou la diffusivité thermique de l'échantillon) se retrouve aussi en TMDSC et en méthode 3- ω [57]. En TMDSC le coefficient d'échange thermique K entre l'ensemble mesuré et le bain thermique doit être connu précisément, alors qu'en méthode 3- ω la conductivité thermique de l'échantillon ainsi que le contact thermique entre le thermomètre et l'échantillon doivent être connus précisément pour chaque fréquence et chaque température.

II.6.2. Résolution, rapport signal sur bruit

La calorimétrie-AC est connue pour être une méthode calorimétrique très sensible, alors que cela est moins vrai pour la mesure de la valeur absolue de la chaleur spécifique d'un échantillon. La résolution sur la capacité calorifique mesurée du nanocalorimètre est : $\frac{\Delta C}{C} \approx \pm 10^{-5}$. Cette résolution est une mesure de la possibilité pour l'appareillage de détecter de très faibles variations de la capacité calorifique de l'échantillon par rapport à la capacité calorifique totale mesurée [54]. Cette résolution correspond à l'inverse du rapport signal sur bruit du système. Le signal physique mesuré T_{ac} (oscillation de la température) dépend de la puissance P_0 moyenne dissipée dans la résistance chauffante, de la valeur absolue de la capacité calorifique mesurée et de la fréquence. Le signal réel mesuré par notre dispositif est une tension qui a pour expression en sortie de pont de Wheatstone:

$$\delta V_{ac} = A(T)V_0\alpha\delta T_{ac}(45)$$

Où V_0 est la tension de polarisation du pont, α est le coefficient de température du thermomètre, $\delta T_{ac} = |T_{ac}|$ est le module de l'oscillation de température, et $A(T)$ est un coefficient en unité qui dépend de la température ($A(T)$ est une fonction qui dépend des valeurs des résistances du pont de Wheatstone). Ce signal oscillant est enregistré à une fréquence déterminée, ce qui nécessite l'utilisation de système à détection synchrone, ou de transformée de Fourier numérique. Cette détection à une fréquence déterminée, couplée à un amplificateur bas bruit avec des filtres appropriés, permet de réduire le bruit à son niveau minimum. Lorsque la chaîne électronique de mesure est adaptée à l'impédance de la sonde thermométrique, cette limite est donnée par le bruit blanc (bruit Johnson) [58] de ce capteur résistif:

$$V_N = \sqrt{4k_B T R_N \Delta f} \quad (46)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, Δf est la largeur de la bande de fréquence sur laquelle la mesure est effectuée (filtre, moyenne, etc ...), et R_N le bruit de la résistance équivalente de bruit du pont de Wheatstone [59] polarisé en tension. Le rapport signal sur bruit est donc donné par la formule suivante:

$$\frac{S}{N} = A(T) \sqrt{\frac{P_w}{P_N}} \alpha \delta T_{ac} \quad (47)$$

où

$P_w = \frac{(V_0)^2}{R_N}$ est la puissance dissipée dans le pont de Wheatstone.

$P_N = \frac{(V_N)^2}{R_N}$ est la puissance de bruit dans la bande de fréquence Δf . En conséquence, pour une puissance dissipée donnée dans le pont de Wheatstone, qui elle-même est limitée physiquement par la puissance maximale qui peut être dissipée dans le capteur thermométrique, la résolution de la mesure de la capacité calorifique ne dépend que du coefficient de température du thermomètre. Un deuxième point important, est que pour un signal oscillant, les forces électromotrices parasites sont supprimées. De plus, la dérive thermique de la température continue n'a que peu d'influence sur le signal oscillant mesuré. Enfin, autour d'une température dc constante, ou lors de rampes lentes, le signal oscillant peut être moyenné (réduction de la largeur de bande de fréquence) sur des temps assez longs, ce qui permet d'augmenter encore plus le rapport signal sur bruit. Enfin, un point d'une

importance cruciale pour une mesure à très haute résolution, vient de la réduction de la capacité calorifique des addenda. En effet, plus la capacité calorifique des addenda est petite par rapport à la capacité calorifique de l'échantillon, plus le dispositif permet la détection d'une fine variation de la capacité calorifique de l'échantillon seul. Dans notre cas, c'est grâce à l'utilisation des technologies de la microfabrication que nous avons pu développer un micro-capteur de très faible masse. La capacité calorifique des addenda de notre dispositif participe pour moins de 50% à la capacité calorifique totale mesurée (cf. table 4). La précision sur la mesure de la chaleur spécifique de l'échantillon dépend de la calibration des différentes parties de la chaîne électronique, de l'étalonnage du thermomètre, ainsi que de l'erreur faite sur la mesure de la masse de l'échantillon et de la masse des addenda. De plus, en calorimétrie-AC, le contrôle et la mesure de la phase de la tension oscillante est un facteur qui est à prendre en compte dans la précision de la chaleur spécifique de l'échantillon. Un exemple de réalisations illustrant la différence entre grande précision et haute résolution en calorimétrie-AC est donnée dans les références [60], [61]. Dans notre cas, nous avons surtout choisi de concentrer nos efforts sur la résolution plutôt que sur la précision. Le coefficient de température de notre thermomètre en platine est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (cf. figure 13). Notons qu'il existe des couches minces de matériaux semi-conducteurs pouvant avoir des coefficients de température jusqu'à 10 fois supérieur au platine. Cependant, le platine est connu pour être l'un des matériaux métalliques les plus stables pour la thermométrie. On a donc opté pour le platine qui est doté d'une grande inertie chimique et mécanique. Ce choix est dû à la nature des échantillons dont nous voulons mesurer les propriétés thermiques comme les verres. Ces matériaux vitreux étant des systèmes hors-équilibre, ils évoluent lentement dans le temps. Aussi, il ne faut pas que les dérives propres du thermomètre soient supérieures aux dérives physiques entraînant des dérives thermiques du système dont nous voulons mesurer les propriétés (cf. les résultats de l'étude des relaxations temporelles au chapitre III).

II.6.3.Exemple de mesures typiques en fonction de la température

Sur les deux figures suivantes (N° 36 et 37), nous présentons des résultats bruts typiques du module de la capacité calorifique mesurée et de la phase de l'oscillation de température en fonction de la température suivant différents protocoles. Le module $|C_p|$ est calculé via la formule $|C_p| = \frac{P_0}{\omega \delta T_{ac}}$ où δT_{ac} est le module de l'oscillation de température mesurée (demi-

amplitude). Comme discuté au chapitre précédent cette formule n'a un sens physique que sur le plateau adiabatique. Elle n'a pas de sens physique aux basses et hautes fréquences puisque dans ce cas la contribution fréquentielle du dispositif de mesure joue un rôle. Néanmoins, une grosse partie des résultats présentés ici utilisera cette forme de présentation. Ainsi, même aux fréquences pour lesquelles c'est la formule générale (Eq. 24 du chapitre I) qui est valide, nous représenterons $|C_p|$ par la formule simplifiée précédente. Nous faisons cela pour que à différente fréquence, nous puissions facilement comparer ce $|C_p|$ (dépendant du dispositif) avec le C_p habituellement mesuré en DSC. Dans le prochain chapitre, nous présenterons le modèle thermique qui nous permet de passer du module de l'oscillation de température mesuré δT_{ac} à la valeur physique de la capacité calorifique complexe (partie réelle et imaginaire) [53] du PVAc pour toute les fréquences.

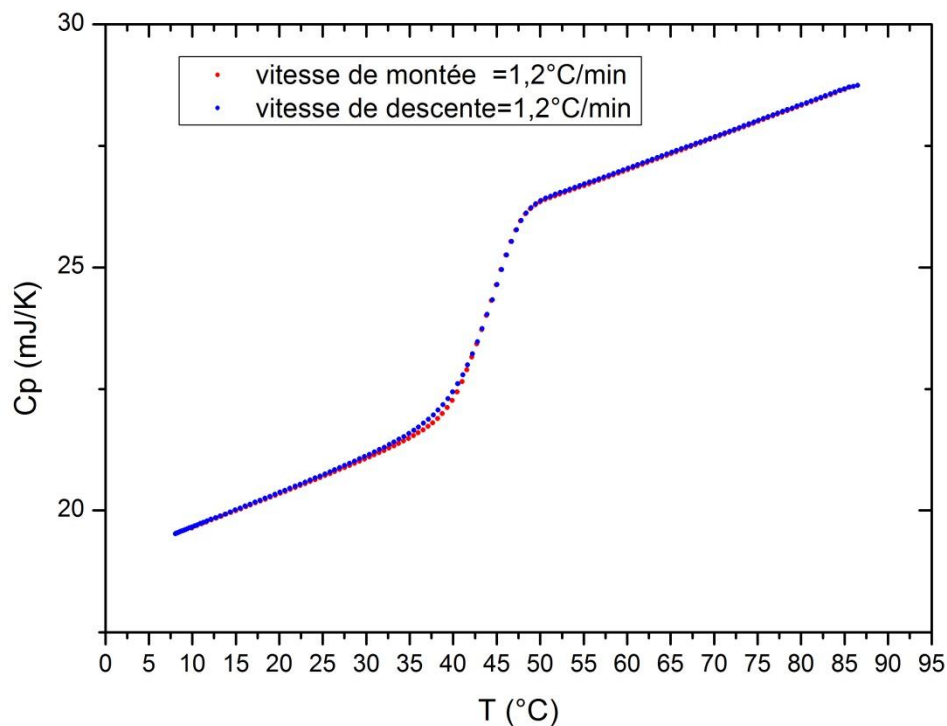


Figure.36. $|C_p|$ à la fréquence $F_{th}=0,1954$ Hz lors d'une descente suivie d'une montée en température.

Sur la figure 36, $|C_p|$ est mesuré à partir de $T = 90^\circ\text{C}$ jusqu'à environ 7°C lors d'un refroidissement à la vitesse de $1,2^\circ\text{C}/\text{min}$ (courbe bleue) directement suivi par un réchauffement à la même vitesse jusqu'à 90°C (courbe rouge). La fréquence d'oscillation

thermique est de 0,1954 Hz et un point de mesure correspond à 3 périodes d'oscillation ($\Delta t = 30.72$ s). Une légère différence entre la montée et la descente est visible dans la gamme de transition vitreuse du PVAc. L'effet de mémoire thermique du matériau au cours de la descente est visible sur la montée successive par une tendance pour le PVAc à transiter vers une température plus haute qu'à la descente. Puis, la courbe rejoint rapidement celle de la descente. Ce qu'il faut retenir à ce stade, c'est que la transition vitreuse du PVAc est bien observable sur le module de $|C_p|$ lors d'un refroidissement et d'un chauffage successif. On peut aussi noter que à la différence de la DSC, il n'y a pas de pic enthalpique visible lors de la montée successive (cf. un exemple de mesure du PVAc en DSC sur la figure 4).

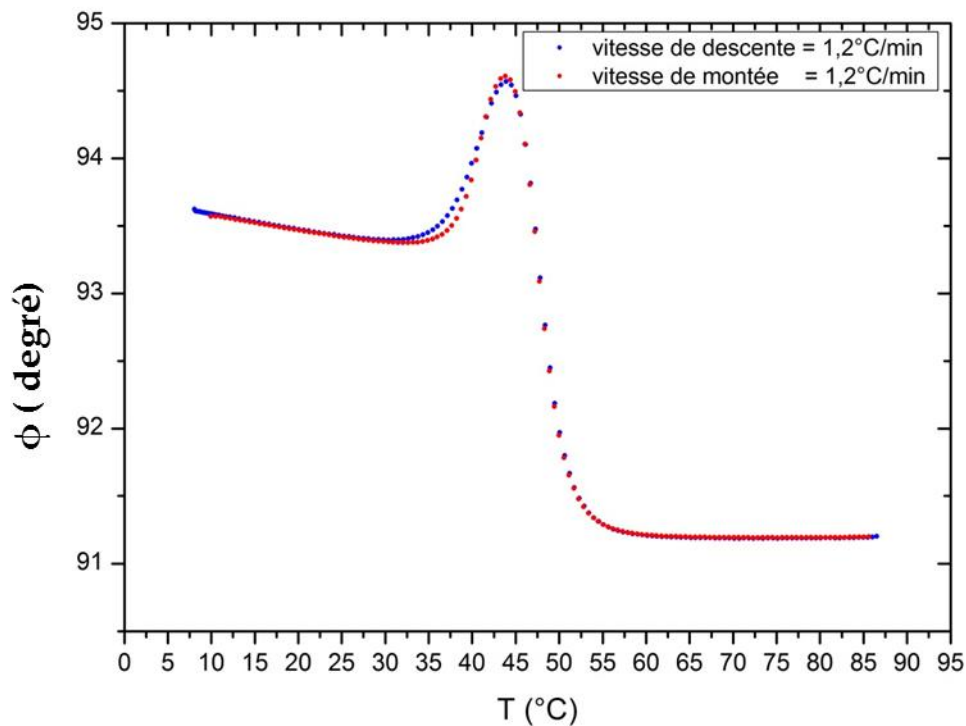


Figure.37.Phase ϕ lors d'une descente suivie d'une montée en température à la fréquence $F_{th} = 0.1954$ Hz.

La phase est enregistrée en fonction de la température suivant le même protocole que précédemment. Que ce soit lors du refroidissement ou du chauffage, la phase présente un pic

superposé à un saut. Ce pic, qu'il ne faut pas confondre avec le pic enthalpique mesuré par DSC lors du degel des degrés de liberté internes du verre, est lié au pic de la partie imaginaire de la capacité calorifique complexe du PVAc, comme nous le verrons par la suite. L'effet de mémoire thermique avec une stabilisation du système est bien visible aussi sur la phase entre 35°C et 40°C.

II.6.4. Bruit, résolution sur la mesure

Par la suite, le système est maintenu autour de 90°C pour effacer sa mémoire thermique, après quoi il est alors refroidit à la vitesse de 1,2 °C/min jusqu'à la température de 66°C, température à laquelle il est maintenu pendant 100 min. Nous observons alors une décroissance aussi bien du module $|C_p|$ et de la phase φ de l'oscillation de température au cours du temps visibles sur les graphes des figures 38 et 39 suivantes.

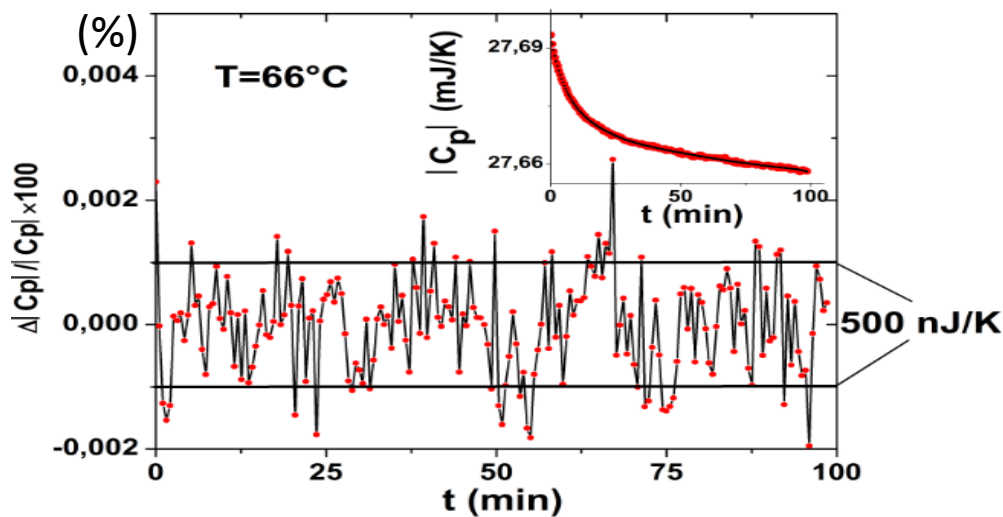


Figure.38. Résolution en % du module $|C_p|$ mesuré à température constante.

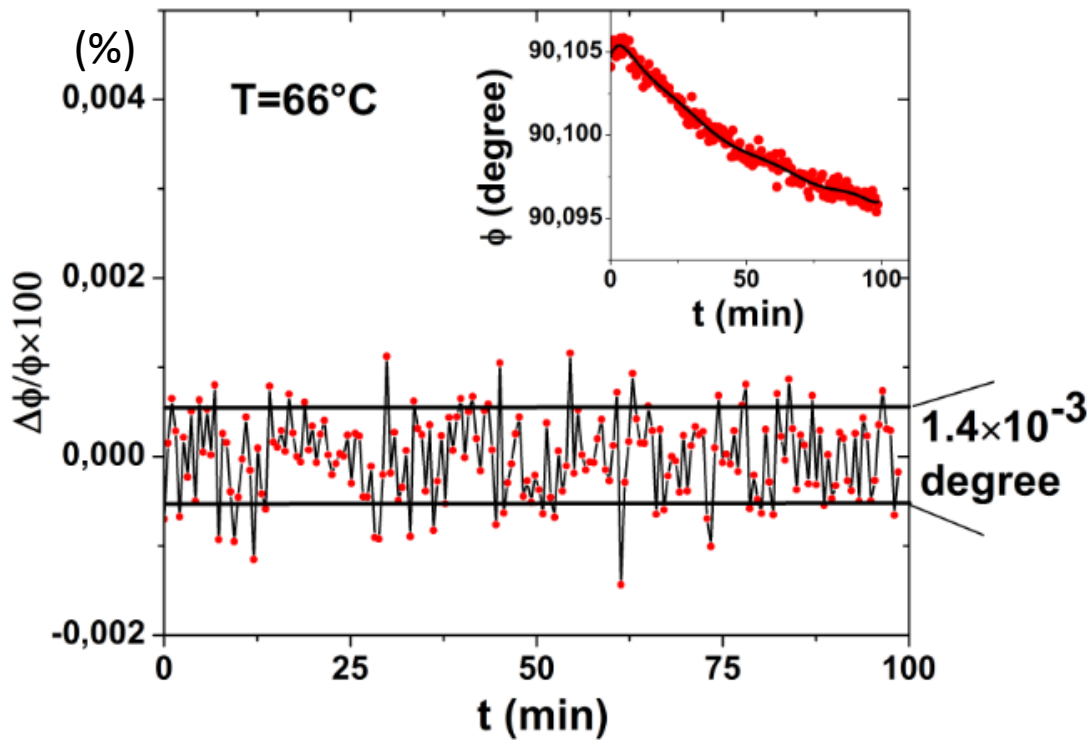


Figure.39. Résolution en % de la phase ϕ mesurée à température constante.

Cet effet de décroissance est lié à la physique du vieillissement de l'échantillon au cours du temps comme discuté dans le chapitre suivant. Pour faire ressortir le bruit du nanocalorimètre, un fit polynomial d'ordre 9 est réalisé avec les points expérimentaux, puis ce polynôme est soustrait à chaque point de mesure pour donner les graphes des figures 38 et 39. Cette différence est divisée par la valeur absolue de chaque point expérimental donnant directement la résolution sur le module de C_p et la phase en pourcent. Les deux figures sont à la même échelle. Pour le module $|C_p|$ on obtient une résolution de $\frac{\Delta|C_p|}{|C_p|}$ d'environ $\pm 10^{-3}$ % ou $\pm 10^{-5}$ alors que pour la phase nous avons $\frac{\Delta\phi}{\phi}$ environ égal à $\pm 5 \times 10^{-4}$ % ou $\pm 5 \times 10^{-6}$. Sur ces graphes, nous voyons que le bruit pic à pic sur le module de la capacité calorifique est de 500 nJ/K (d'où le terme de nanocalorimétrie). Pour la phase, la limite de détection est de seulement 1,4 millidegré. Nous présentons la résolution en pourcentage pour faire ressortir la différence avec les calorimètres dynamiques commerciaux (TMDSC) qui ont une résolution proche de 1%. Pour insister sur ce point, et mettre en avant les performances de notre nanocalorimètre, nous voyons qu'avec un calorimètre de type TMDSC commercial, les décroissances observées ici au cours du temps ne seraient pas visibles. En effet, par exemple

sur le module $|C_p|$ (insert de la figure 38) la décroissance relative est d'environ une partie pour mille.

Vitesse de chauffage et refroidissement	De l'isotherme jusqu'à 10K/min
Masse d'échantillon	Quelques mg
Fréquence d'oscillation	10 mHz ≤ Fth ≤ 10H
Intervalle de température	-20°C ≤ T ≤ 150°C
Résolution	$\Delta\phi/\phi = \pm 5 \times 10^{-4}\%$ $\Delta C_p / C_p = \pm 10^{-3}\%$

Tableau.6. récapitulatif des performances du Nanocalorimètre.

II.6.5.répétabilité des expériences

Dans l'étude de la matière molle, il est connu que la mesure d'une propriété physique à différents moments ne fournit jamais exactement la même valeur. C'est particulièrement vrai dans l'étude des verres pour lesquelles les propriétés physiques dépendent de l'histoire thermique des systèmes. Pour certains systèmes vitreux comme les polymères, leurs propriétés physiques subissent une évolution temporelle liée à la dégradation chimique ou à l'interaction avec l'environnement. C'est aussi le cas ici, où deux mesures effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, mais à des périodes différentes, donnent des résultats légèrement différents. En particulier, il est connu que pour le PVAc, la transition vitreuse dépend de la quantité d'eau absorbée [62]. Dans notre cas, pendant deux ans d'expériences, l'échantillon a été mis dans des conditions atmosphériques différentes et à nouveau pompé sous vide. Nous avons remarqué que cette probable lente absorption ou désorption de l'eau produit une légère dérive de la température de la transition vitreuse Tg. Dans les deux figures ci-dessous (40,41), deux expériences identiques réalisées à quelques jours d'intervalle sont représentées dans le but de mettre en évidence la répétabilité des résultats. Dans chaque figure, le module de la capacité calorifique complexe et la phase de la température oscillante sont présentés en fonction de la température. Les figures (40,41) représentent deux expériences effectuées suivant le même protocole expérimental, mais prises à deux jours d'intervalle. Dans la figure 40, les expériences correspondent à un refroidissement à partir

d'une température de 90°C (température à laquelle le système est maintenu pendant 20 min) avec une vitesse de refroidissement de 1,2°C/ min jusqu'à une température de 10°C à la fréquence thermique de 0,1954 Hz. La puissance moyenne P_0 donne une oscillation de température dont la demi-amplitude est d'environ 450 m°C. Dans la figure 41, les deux expériences consistent en un échauffement de 10°C jusqu'à 90°C avec une vitesse de 0,2°C/min mesuré juste après le refroidissement précédent. A cette échelle, la répétabilité des résultats semblent de bonne qualité avec une différence entre les deux courbes dans l'état liquide de seulement quelques $\mu J/K$ environ. Dans les figures 40 et 41, un zoom sur les courbes est focalisé à l'intérieur de la gamme de transition vitreuse. Nous constatons que le module a subi une petite dérive $\Delta T_g = 0,2^\circ C$ de la température de transition vitreuse, alors qu'une dérive $\Delta T_g = 0,15^\circ C$ est observée entre les deux courbes mesurées pendant le chauffage. Pour les phases, des dérives verticales et horizontales sont visibles. Nous allons nous focaliser maintenant sur les dérives de T_g qui sont identiques à celles observées pour le module, mais une dérive verticale est aussi visible dans l'état vitreux ainsi que dans l'état liquide surfondu. Pour donner un ordre de grandeur, pour les deux échauffements à une vitesse de 0,2°C/min, une différence d'environ $\Delta \phi \sim 15 \times 10^{-3}$ degrés est visible dans l'état liquide surfondu, tandis que cet écart est deux fois plus grand dans l'état vitreux. Cette petite différence pourrait s'expliquer par le fait que les 20 min d'attente à la température de 90°C ne sont pas suffisants pour effacer complètement toute l'histoire thermique du PVAc. A ce stade, nous pouvons dire que la physique que l'on peut extraire des mesures effectuées à l'aide de ce nanocalorimètre doit produire des effets plus larges que ces petites dérives. On peut aussi préciser que la notion de répétabilité des mesures avec un instrument sur des systèmes complexes comme les verres ou les molécules biologiques est rarement discutée de manière quantitative dans la littérature.

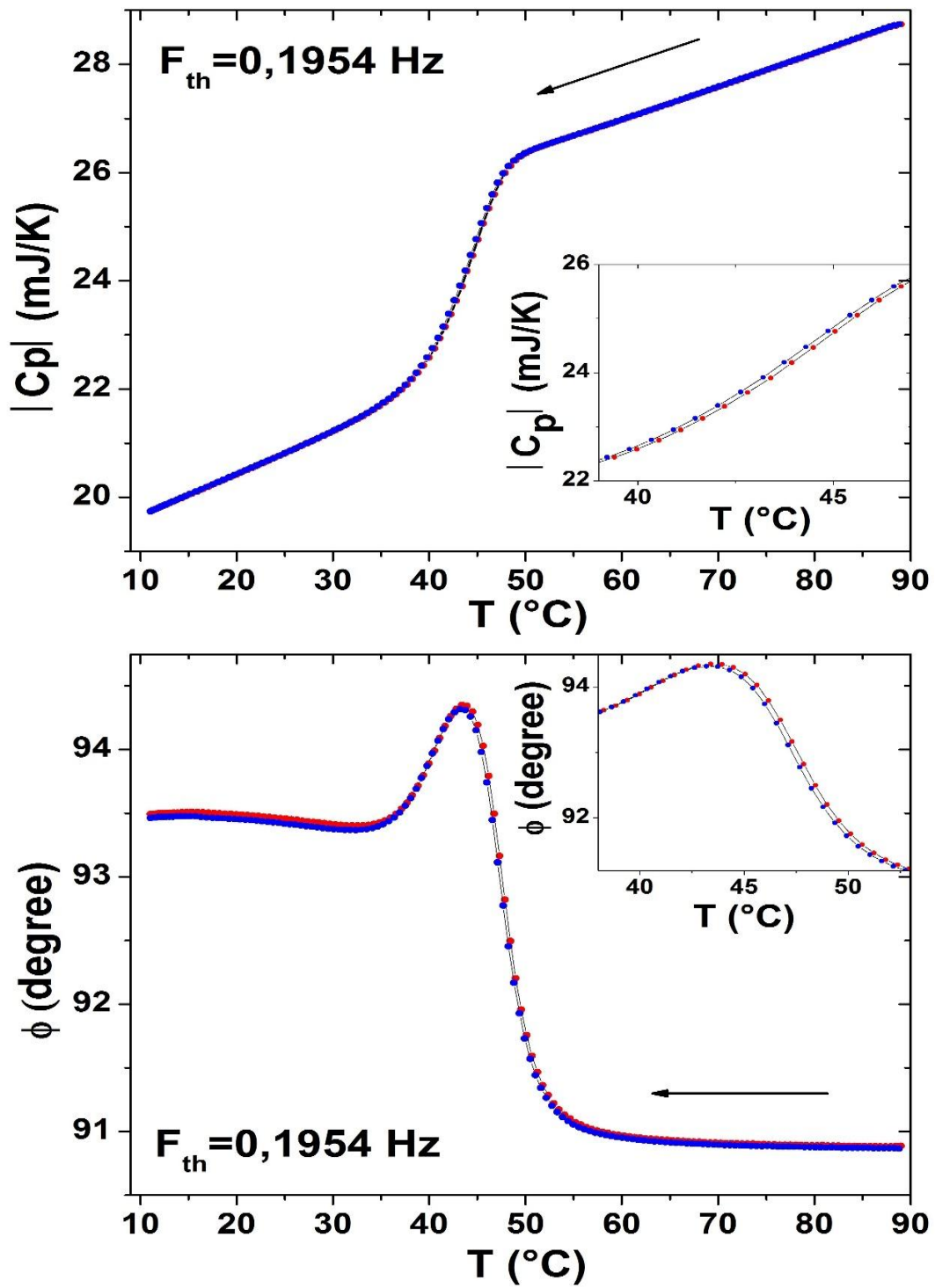


Figure.40. Module et phase dans le cas de deux refroidissements distincts.

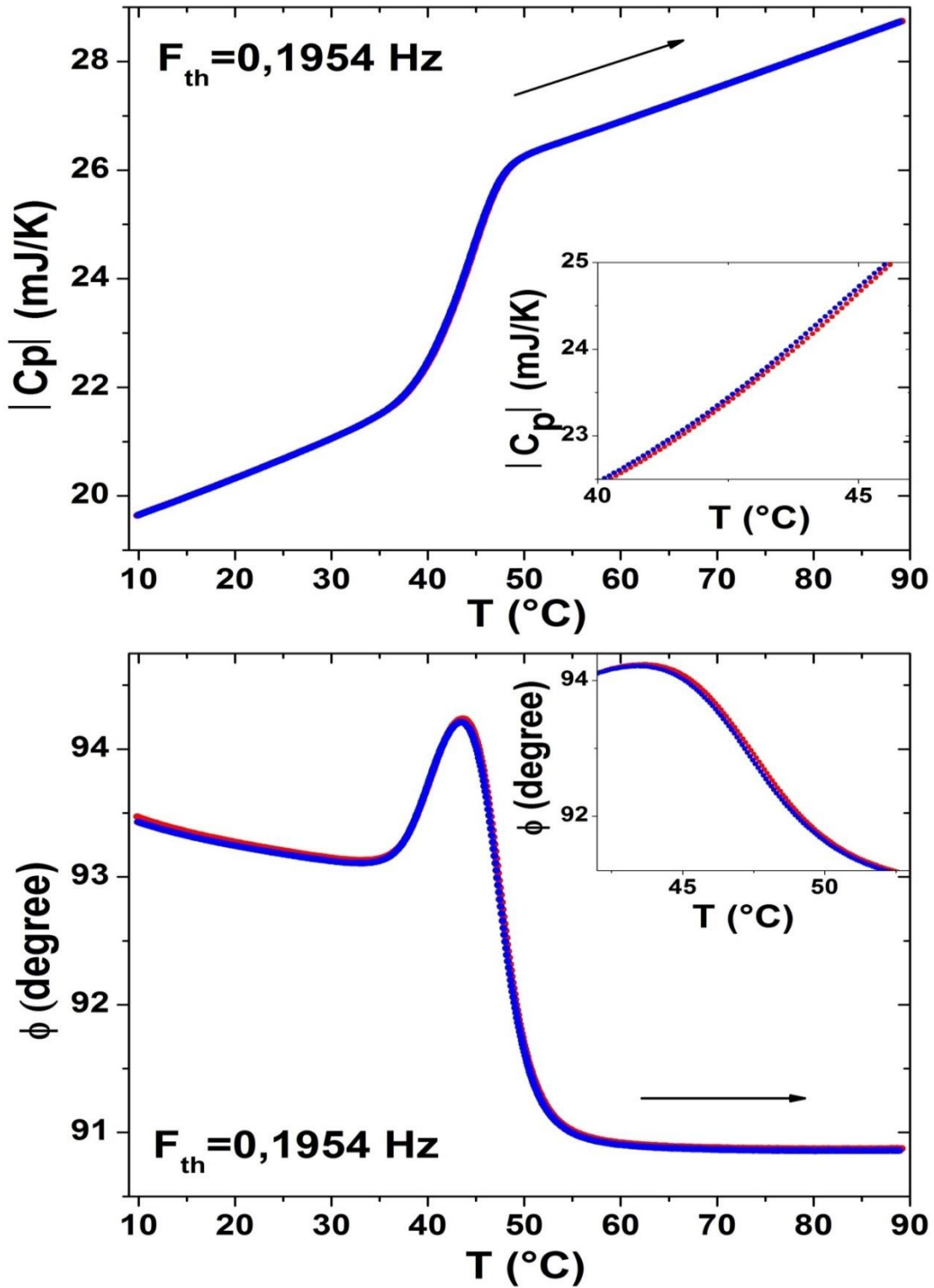


Figure.41. Module et phase dans le cas de deux échauffements distincts.

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les caractéristiques principales d'un nouveau nanocalorimètre dynamique pseudo-différentiel basé sur la méthode de calorimétrie-AC. Toutes les caractéristiques techniques de cette instrumentation développée au cours de ce travail ont été présentées. Le cœur du nanocalorimètre est constitué par un microcapteur réalisé grâce aux techniques de la microfabrication. Le procédé de fabrication du capteur a été décrit en détail. La chaîne électronique de mesure bas bruit et faible dérive a été discutée. Le conditionnement mécanique et thermique du capteur a été présenté. Notamment, les différents étages de régulation thermique sont essentiels pour obtenir les performances du nanocalorimètre en termes de résolution et répétabilité des expériences sur un même échantillon. Des premières mesures sur un échantillon de PVAc ont permis de présenter quantitativement ces performances. Le prochain chapitre sera dédié à la présentation de résultats physiques originaux obtenus concernant la thermodynamique et cinétique de la transition vitreuse d'un modèle de polymère vitreux le PVAc.

Chapitre III : Résultats

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés thermodynamiques et dynamiques d'un système modèle de polymère vitreux le PVAc (acétate de vinyle) [63]. La capacité calorifique complexe de ce polymère lors de la transition vitreuse a été mesurée avec la nanocalorimètre dynamique décrit dans le chapitre précédent. Différents protocoles expérimentaux ont été utilisés en jouant sur la vitesse de refroidissement, la vitesse de chauffage, le temps de recuit à différente température ainsi que sur la fréquence d'excitation thermique. Ces expériences ont mis en évidence des phénomènes connus et d'autres moins connus qui n'ont pu être observés que grâce à la grande résolution et la grande stabilité du nanocalorimètre [54].

III.2.Etude du PVAc par calorimétrie-AC

III.2.1. Le poly (acétate de vinyle)

Le poly (acétate de vinyle) est un polymère vinylique thermoplastique, produit par polymérisation radicalaire en émulsion, qui a pour formule semi-développée :

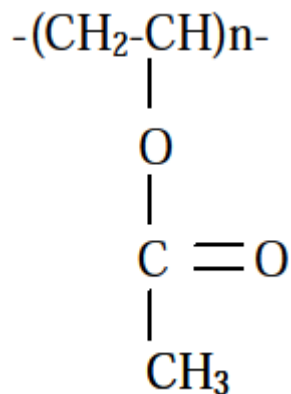


Figure.42.Formule chimique du PVAc.

Les échantillons de PVAc ont été aimablement donnés par le Pr. G. McKenna. Ils ont la forme de billes de masses proche de 100 mg. Dans un premier temps, nous chauffons une bille de PVAc pour observer à l'œil nu son comportement en température. Nous recherchons en particulier à partir de quelle température ce dernier devient mou, collant comme du chewing-gum. Cette première manipulation simple nous permettra de voir jusqu'à quelle température

nous pourrions chauffer les échantillons sans un risque de détérioration de la cellule de mesure. On observe le matériau sur une plaque chauffante : il commence à coller à 58°C et devient mou et colle bien à la température de 77°C. Ensuite, il se déforme complètement et colle complètement à la plaque à la température de 95°C. Donc pendant nos futures expériences, il faudra éviter de monter la température au-dessus de 95 °C.

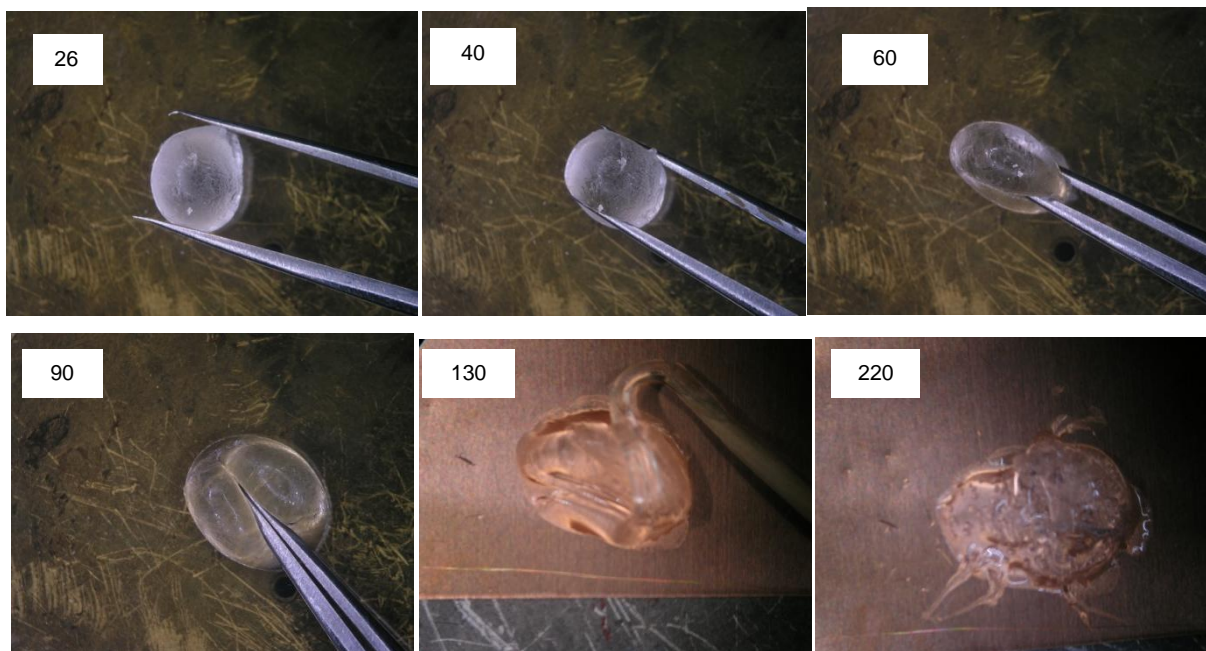


Figure.43.Etude par microscopie optique en température du PVAc.

III.2.2. Conditionnement de l'échantillon

Le but de cette nouvelle manipulation est d'arriver à extraire toutes les bulles de gaz qui se trouvent à l'intérieur de l'échantillon de PVAc et qui sont visibles à haute température. L'échantillon de PVAc est mis dans le four sous vide pendant 20h à la température de 150 °C. Lorsque l'échantillon sort du four, nous observons un liquide transparent sans aucune bulle de gaz à l'intérieur. Pour nos mesures, nous avons besoin d'échantillons vitreux sous la forme de disque de diamètre de 8 mm et d'épaisseur 100 μm (cf. chapitre II). Par conséquent, après 20H sous vide à 150°C le liquide visqueux récupéré est placé dans une presse sur une plaque chauffante dont la température est maintenue à 95 °C de telle façon à obtenir après un refroidissement jusqu'à 50 °C un disque d'épaisseur à peu près égale à 100 μm . Nous découpons finalement ce disque à l'emporte-pièce pour obtenir le diamètre souhaité (cf. Figure 44).

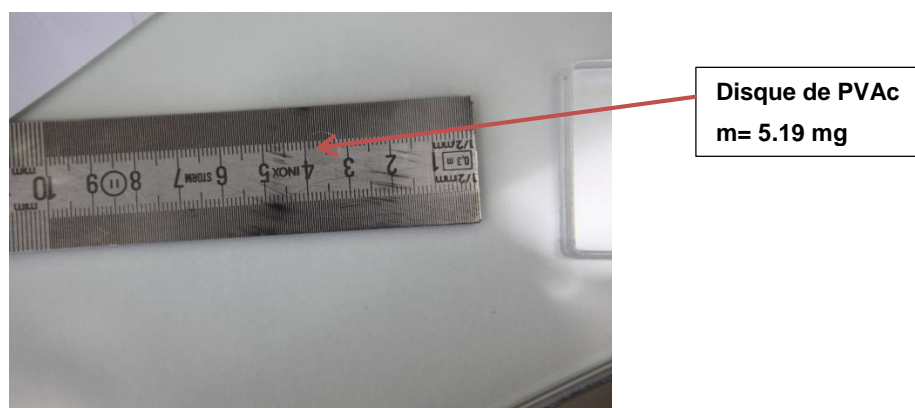


Figure.44.Pphotographie du disque de PVAc de 8 mm de diamètre.

III.2.3.Montage de l'échantillon dans le calorimètre

Une fois le disque découpé, l'échantillon est directement monté dans le calorimètre et mis sous vide. En effet, le PVAc est connu pour absorber de l'eau sous atmosphère à température ambiante, ce qui change ses propriétés thermodynamique et cinétique en changeant sa chaleur spécifique et en décalant sa température de transition vitreuse [62]. Dans un premier temps, le disque de PVAc est positionné entre deux disques d'or de même diamètre et d'épaisseur 10 μm chacun [cf. chapitre II]. Ensuite, l'ensemble est positionné aux centres des cellules dans un système de montage :

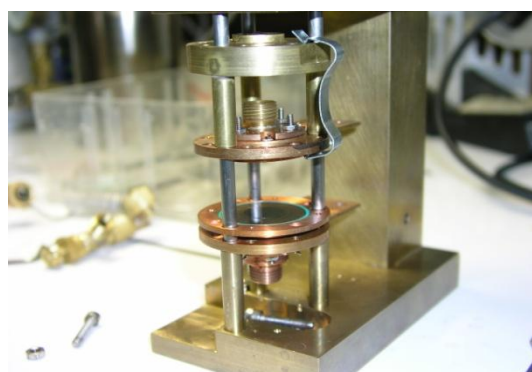


Figure.45. Deux demi-cellules de mesure.

Micro-vanne

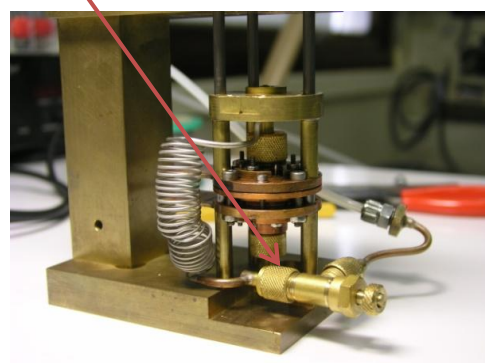


Figure.46. Les deux demi-cellules viennent serrer l'échantillon pris en sandwich.

Quatre vis de serrage permettent la prise en sandwich de l'échantillon entre les deux demi-cellules. Ensuite, les deux bouchons en cuivre sont visés sur chaque demi-cellule. Un système de joint torique permet d'introduire du gaz à l'arrière de chaque demi-cellule comme décrit au

chapitre II. Une micro vanne permet d'emprisonner du gaz à une pression comprise entre 0,6 et 0,8 bar. L'ensemble est ensuite monté dans le calorimètre, et les connections électriques sont réalisées.

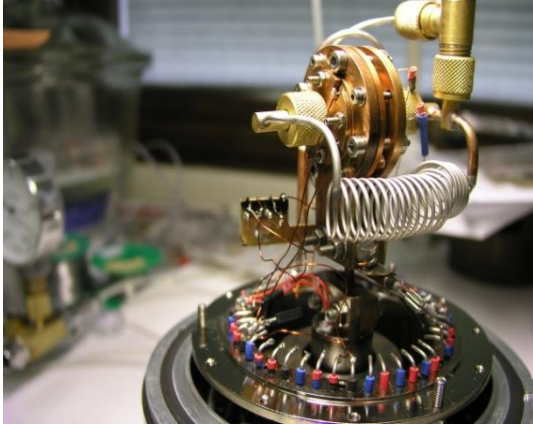


Figure.47.La cellule de mesure.



Figure.48.L'écran qui entoure la cellule.

L'écran en cuivre est alors visé sur le calorimètre. Le gaz à l'intérieur de chaque bouchon étanche est alors mis en contact avec une réserve tampon de gaz qui sera à l'extérieur du calorimètre.



Figure.49.Système à air comprimé.



Figure.50.Enceinte inox sur pompe turbomoléculaire.

Cette partie du calorimètre est alors montée sur une bride au-dessus d'une enceinte elle-même montée sur une pompe turbo moléculaire. La mise en marche du groupe de pompage secondaire permet d'atteindre en moins d'une heure un vide de quelques 10^{-7} mbar à

l'intérieur de l'enceinte. Finalement, tous les raccordements extérieurs (eau, électriques) sont réalisés avant le début d'une expérience.



Figure.51. Branchements des câbles BNC sur les connecteurs du calorimètre.

III.2.4. Premiers résultats : comparaison calorimétrie-AC et DSC

Nous montrons les données brutes obtenues sur le module de la capacité calorifique complexe de l'échantillon de PVAc (et des addenda), ainsi que sur la phase de l'oscillation de température, les deux paramètres étant mesurés lors d'une descente en température suivie d'un chauffage (figure 52). Nous rappelons ici que le module de la capacité calorifique complexe est simplement obtenu à l'aide du module δT_{ac} (demi-amplitude) de l'oscillation de température à travers la relation $|C_p| = \frac{P_0}{\omega \delta T_{ac}}$, et cela même si pour certaines fréquences cette relation simple n'est plus valide (cf. discussion dans le chapitre précédent). Pour effacer son histoire thermique, le système est d'abord maintenu à une température de 90°C pendant 20 min. Ensuite, il est refroidi à une vitesse de -1,2°C/min (courbe bleue) jusqu'à la température de 8°C. Il est alors instantanément réchauffé de 8°C jusqu'à à 90°C à une vitesse de +1,2°C/min (courbe rouge). La fréquence est de 0,1954 Hz, et la puissance moyenne générée par le chauffage oscillant est ajustée pour donner une amplitude d'oscillation de température d'environ 450 mK (demi-amplitude). Pendant le refroidissement, un saut de la capacité calorifique, qui est typique de la vitrification est observé. Pendant la chauffe, ce saut est également visible avec un léger décalage vers les hautes températures. Ces deux courbes donnent une idée de la reproductibilité des lignes de bases des parties liquide et vitreuse entre la montée et la descente en température. La répétabilité du nanocalorimètre pour différentes

expériences réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, et avec le même échantillon, mais décalées dans le temps, est discutée dans le chapitre II. Dans l'insert de la figure 52, nous avons représenté la courbe de capacité calorifique (chaleur spécifique en l'occurrence) du même type d'échantillon de PVAc (même conditionnement) obtenue avec un appareillage de DSC commercial (microDSCIII de Setaram) selon les mêmes conditions d'histoire thermique. Nous pouvons noter plusieurs points de différences entre la mesure AC et la mesure DC (par DSC) :

*en calculant le T_g par le point d'inflexion des courbes mesurées pendant la descente, on note que T_g (calorimétrie-AC) $\sim 44^\circ\text{C}$ alors que T_g (calorimétrie-DSC) $\sim 36^\circ\text{C}$. Comme les échantillons sont conditionnés de la même façon, et que les mesures sont faites au refroidissement avec la même histoire thermique, nous confirmons un fait déjà bien établi, que la transition vitreuse dépend de l'échelle de temps de l'expérience. En effet, un écart de 8°C ne peut pas être expliqué par une erreur dans l'étalonnage des thermomètres des deux calorimètres. Le T_g obtenu en calorimétrie-AC est supérieur à celui obtenu en DSC car dans le cas de la calorimétrie-AC, c'est la fréquence d'oscillation thermique qui définit l'échelle de temps expérimentale. Il existe des théories qui permettent d'établir un lien entre les échelles de temps en rampe (DSC) et en température oscillante (cf. par exemple la théorie de Donth [7], [64]). Nous nous bornerons ici, uniquement à présenter les résultats obtenus en faisant ressortir les spécificités de l'instrumentation développée tout au long de ce travail de thèse.

*lors de la chauffe, un pic enthalpique est bien mesuré par DSC, alors qu'il est invisible en calorimétrie-AC. Ce pic enthalpique correspond à la quantité d'énergie à fournir lors de la montée pour ramener l'échantillon dans son même état initial de liquide surfondu. Cette énergie correspond à la baisse de l'énergie (enthalpie) du PVAc qui s'est produite lors de la descente en température. Cette quantité de chaleur à fournir pour retrouver l'état initial du PVAc n'est donc pas observable en calorimétrie-AC. Encore une fois, on peut supposer que l'échelle de temps de l'expérience de calorimétrie-AC n'est pas adaptée (trop élevée) pour pouvoir observer ce pic. De plus, comme à chaque température, l'état du système n'est pas du tout le même à la descente que à la montée, on comprend que la mesure AC qui correspond en gros à mesurer la capacité calorifique moyennée sur une montée et une descente successive ne soit pas adaptée à la mesure de cette énergie à fournir. On pourrait penser que ce pic invisible sur le module, bien que visible en DSC, corresponde au pic mesuré sur la phase. Mais ceci est faux, car il est aussi visible sur la phase lors du refroidissement, et ne peut donc pas être lié à une variation d'enthalpie du PVAc.

* Il existe un léger décalage dans la température à laquelle les sauts de capacité calorifique ont lieu entre la descente et la montée (visible aussi sur les phases). Lors de la montée, le saut de capacité calorifique a lieu à une température plus élevée que pour la descente. Cet effet bien connu, est le résultat de l'effet du temps de relaxation du système, qui introduit un retard dans le dégel des degrés de libertés internes du verre.

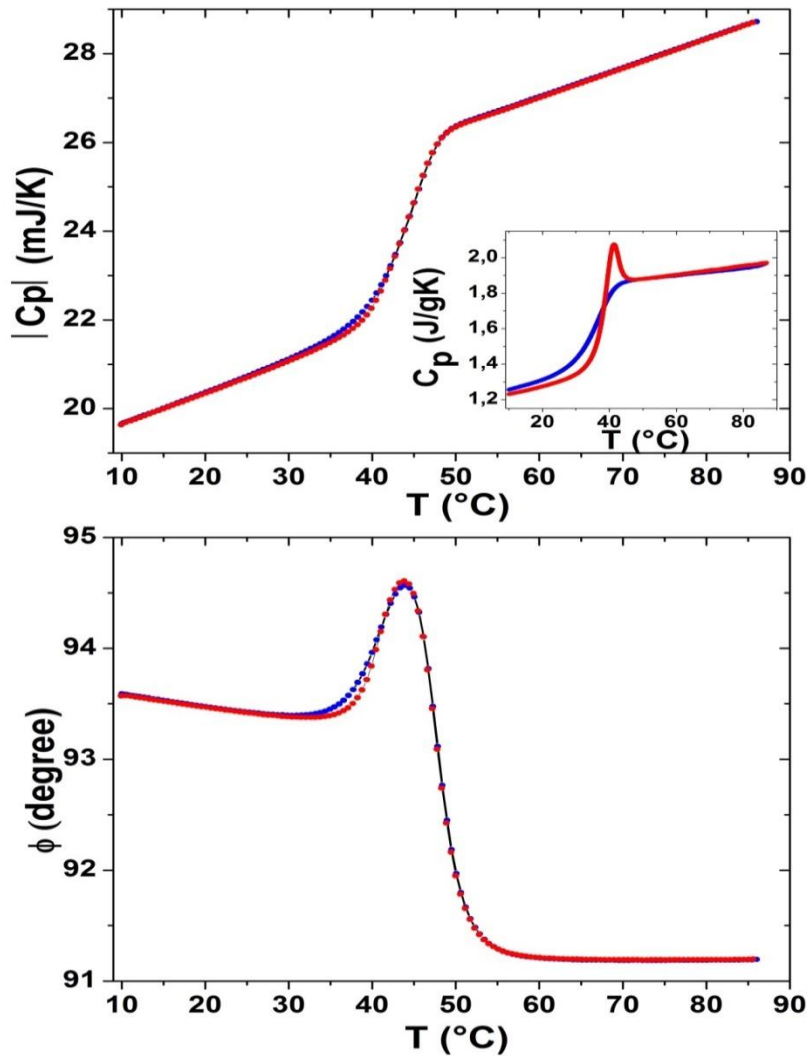


Figure .52.comparaison entre DSC et Ac-calorimétrie.

III.3.Effet de la vitesse de descente et du temps de vieillissement sur la mesure de la transition vitreuse par calorimétrie-AC

III.3.1.Effet de la vitesse de descente

Dans les deux figures suivantes 53 et 56, nous présentons l'amplitude et la phase lors de trois montées à la vitesse de $+1,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour lesquelles les vitesses des descentes qui précèdent ces montées ont été successivement de $-1,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (courbe rouge), $-0,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (courbe noire) et $-0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (courbe bleue). Dans la figure (53) on représente des montées à une vitesse de $+1,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ après des vitesses de descentes différentes ($-1,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $-0,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $-0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de descente sur le système étudié. En faisant un zoom sur la phase liquide (la figure 54) et sur la phase vitreuse (la figure 55) nous constatons clairement que dans la phase liquide les courbes sont similaires donc pas de relaxation observée à ce niveau. Par contre dans la phase vitreuse nous avons observé une différence qui est liée à la vitesse de descente qui précède la montée. Ce même phénomène est observé sur la phase dont on n'a pas besoin de faire un zoom pour le constater à cause de la grande sensibilité de cette dernière.

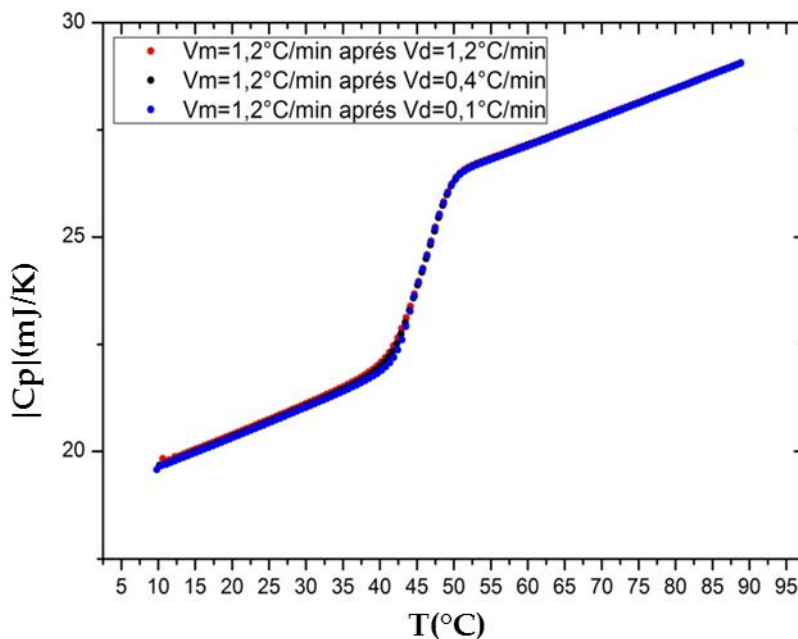


Figure.53. $|C_p|$ des montées à une vitesse de $1,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $F_{th} = 0,1954\text{ Hz}$.

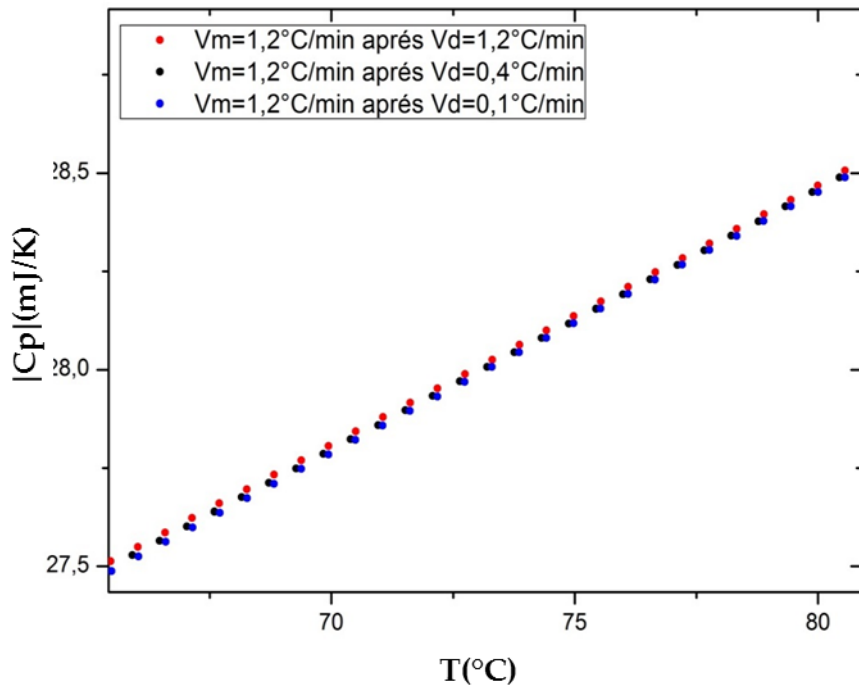


Figure.54. Module de C_p ; zoom sur la phase liquide $F_{th}=01.1954$ Hz.

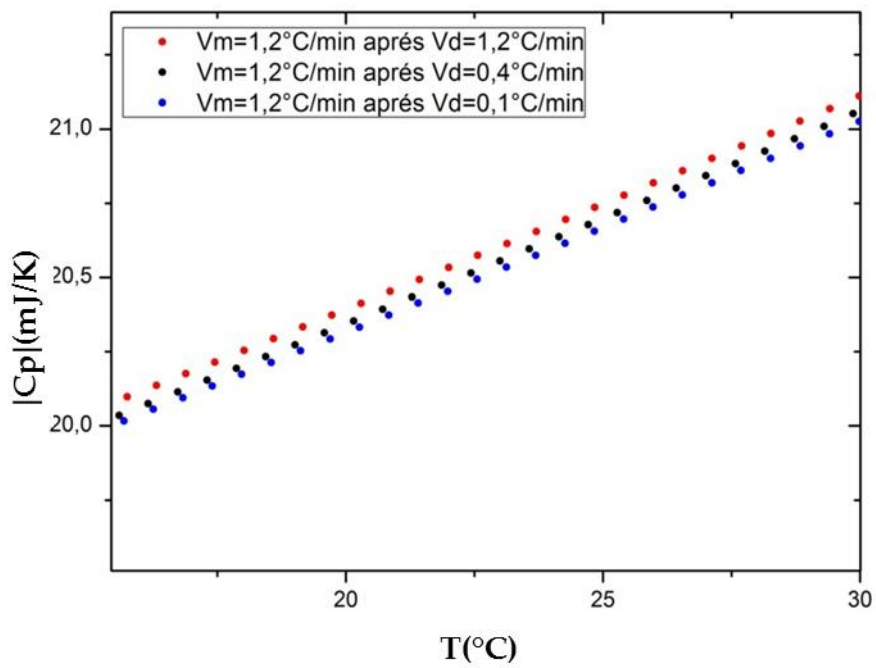


Figure.55. Module de C_p ; zoom sur la phase vitreuse $F_{th} = 0.1954$ Hz.

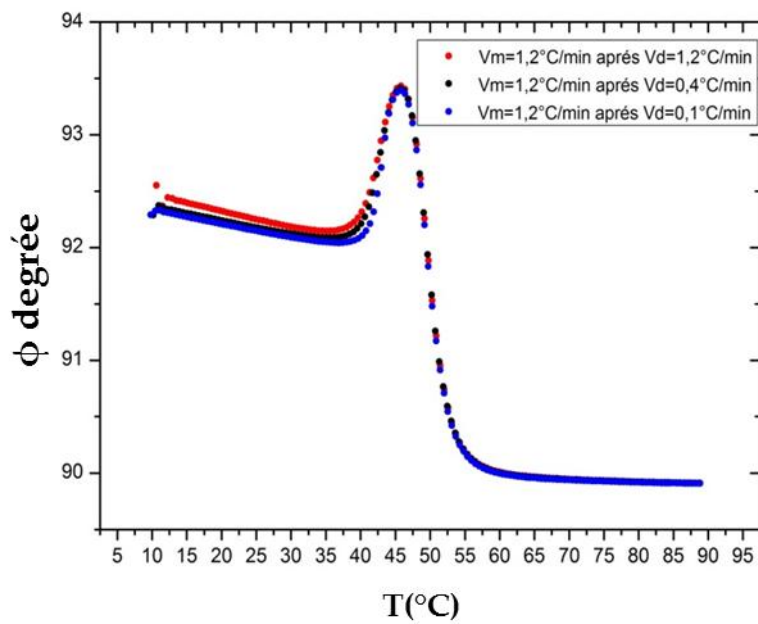


Figure.56. La phase des montées à une vitesse de 1.2°C/min Fth=0.1954 Hz

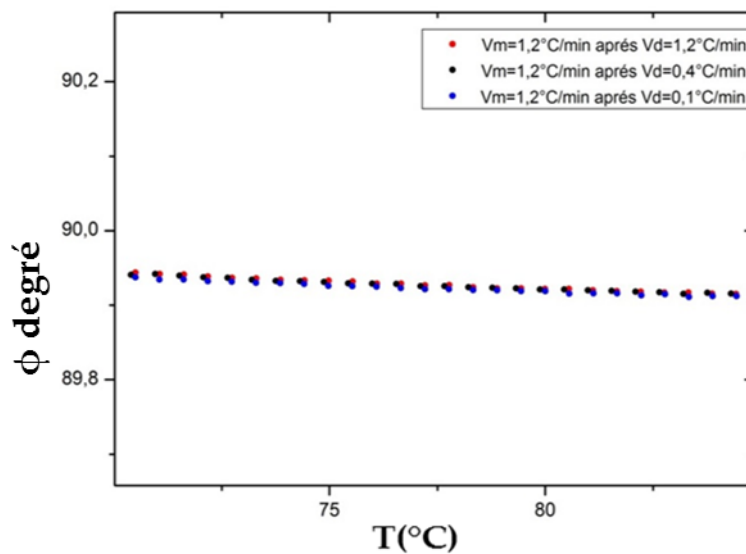


Figure.57.Phase zoom sur la phase liquide Fth= 0.1954 Hz.

Donc plus la vitesse de descente est faible , plus le module $|Cp|$ et la phase ϕ ont des valeurs petites lors de la montée successive à la vitesse de +1.2°C/min . Les différents verres de PVAc obtenus avec différentes vitesses de refroidissement ont donc des vitesses de refroidissements ont donc des propriétés thermodynamiques différentes directement visibles sur le module et la phase de la capacité calorifique complexe.

III.3.2. Effet du temps de vieillissement

Dans ce paragraphe, nous allons montrer comment le temps de vieillissement influe sur le saut de capacité calorifique lors du dégel des degrés de libertés, c'est-à-dire lors du passage de l'état vitreux à l'état liquide surfondu. Nous allons premièrement nous focaliser sur les modules $|C_p|$ lors des montées en température. Dans la figure (58) suivante nous montrons le module $|C_p|$ et la phase lors :

*d'une descente à $v_d = -1,2 \text{ K/min}$ (courbe bleue) après un temps de vieillissement de 4 mois et 15 jours à la température de 24°C .

*d'une montée à $v_m = +1,2\text{K/min}$ (courbe rouge) qui suit la descente précédente.

*d'une descente à $v_d = -1,2 \text{ K/min}$ (courbe verte) qui suit la montée précédente (avec 20 min d'attente à 90°C avant la descente)

*d'une montée à $v_m = +1,2\text{K/min}$ (courbe orange) qui suit la descente précédente.

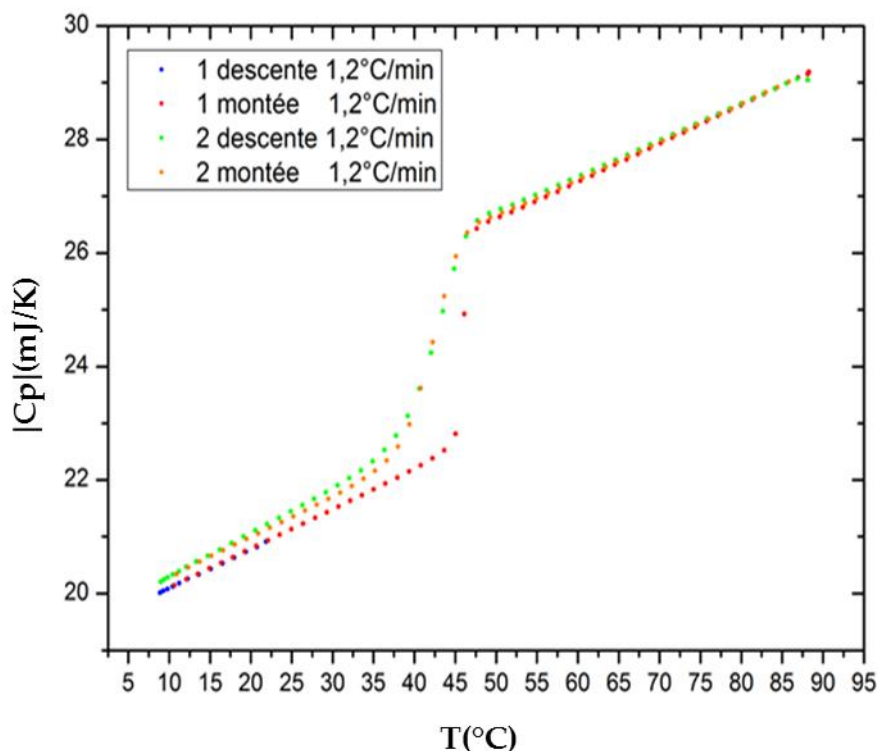


Figure.58. Module de C_p après un vieillissement de 4 mois et 15 jours $F_{th}=0.0782 \text{ Hz}$.

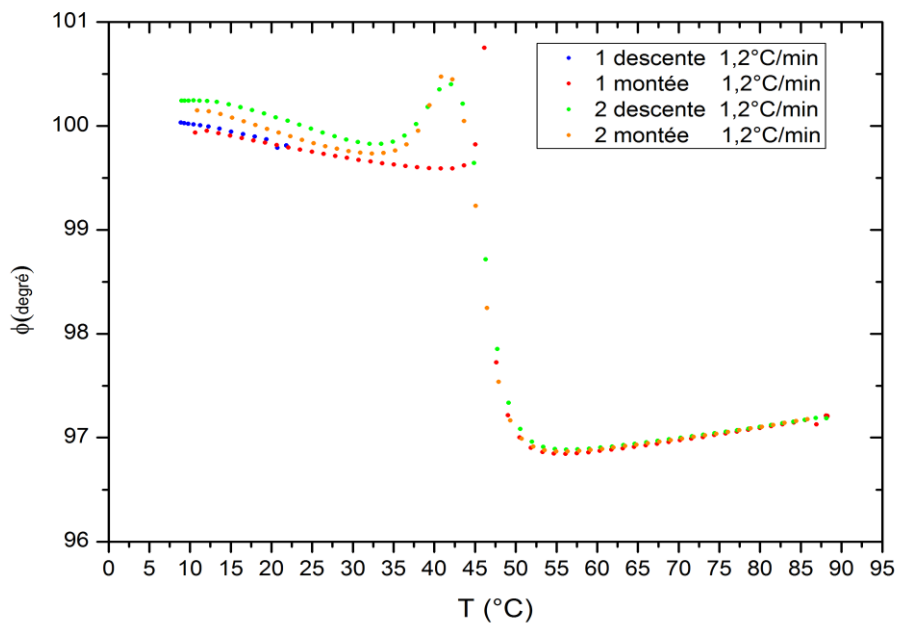


Figure.59.la phase après un vieillissement de 4 mois et 15 jours $F_{th}=0.0782$ Hz.

Nous remarquons un effet de baisse du module et de la phase au cours du temps de vieillissement. Cet effet, très clairement mesuré au cours du vieillissement, est discuté en détail dans un prochain paragraphe. Nous remarquons aussi que pour la montée qui suit la descente juste après le vieillissement, les modules et phase suivent la même courbe que pour la descente. Enfin, lors de la première montée après le vieillissement, nous voyons que le système reste dans l'état vitreux à plus haute température que pour les expériences sans vieillissement, et qu'il se transforme en liquide surfondu rapidement (sur un intervalle de température plus étroit que pour les expériences sans vieillissement). Cet effet de retour « coopératif » à l'état liquide est bien visible sur la phase.

Dans la figure (60) une deuxième expérience a été effectuée dans les mêmes conditions, sauf que cette fois-ci le temps de vieillissement est de 4 jours.

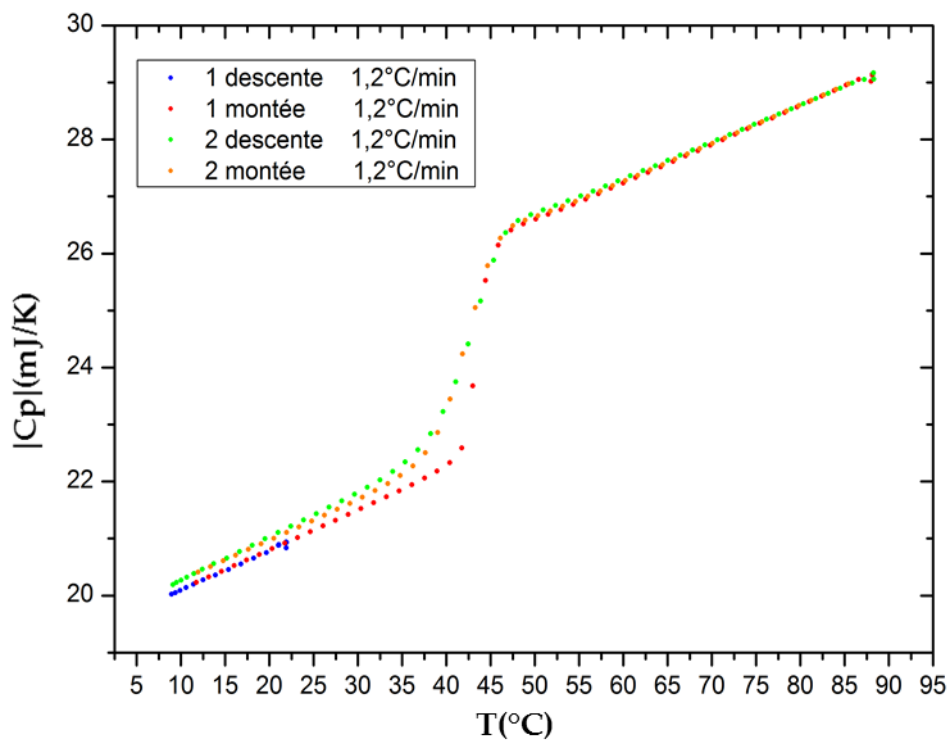


Figure.60. Module de Cp après un vieillissement de 4 jours Fth=0.0782 .

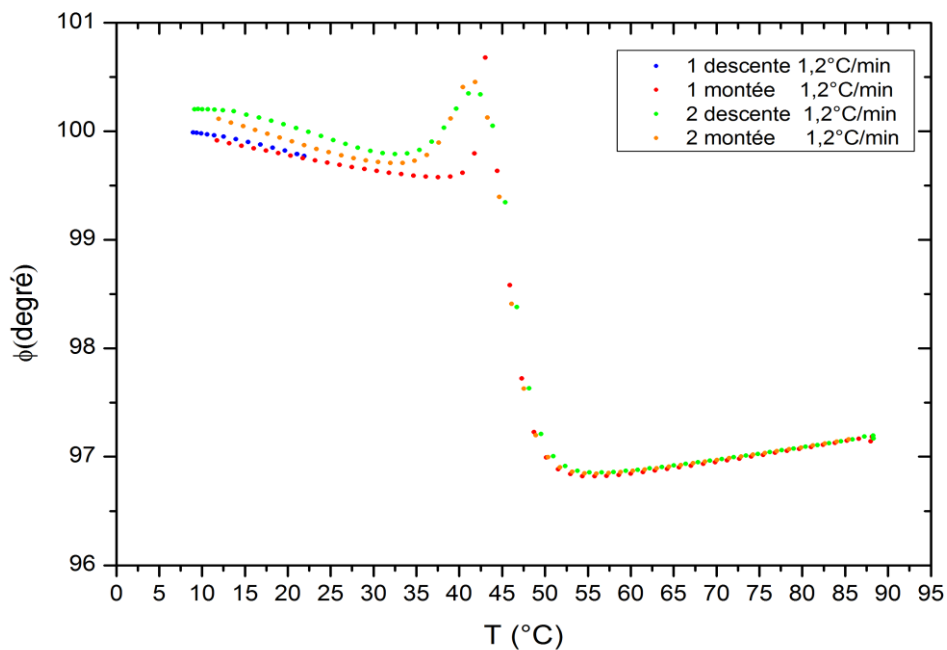


Figure.61. La phase après un vieillissement de 4 jours Fth=0.0782 .

Les mêmes remarques que précédemment peuvent être faites, sauf que le phénomène de retour à l'état liquide est moins coopératif que pour le temps plus long de vieillissement. D'ailleurs le module $|C_p|$ retrouve la même valeur que celle mesurée pendant le saut (avant l'état liquide) lors d'une expérience sans vieillissement préalable.

III.4. Nouveaux effets détectés par nanocalorimétrie-ac sur la transition vitreuse du PVAc

Dans cette section, nous allons présenter des effets fins qui seraient indétectables avec des calorimètres classiques de type DSC, ou des calorimètres commerciaux de type TMDSC. Nous allons présenter ces nouveaux effets de manière qualitative en donnant uniquement des pistes de réflexions quant à leur origine physique. Notre but à ce stade est encore une fois de faire ressortir les potentialités de l'instrument qui a été développé au cours de ce travail pour la détection d'effets thermiques fins et originaux.

III.4.1. Relaxation de la capacité calorifique

Le processus de relaxation des matériaux vitreux est une des conséquences caractéristiques de l'aspect hors équilibre de ces systèmes [15]. Etant écartés de l'équilibre via un refroidissement par exemple, ils continuent à évoluer lentement suivant leur propre horloge interne déterminée par le temps de relaxation moyen du verre. Ce phénomène est particulièrement visible lorsque le verre est maintenu à une température constante en dessous de la transition vitreuse. Plus la température est basse en dessous de T_g , plus ce phénomène de relaxation est difficile à mettre en évidence car dans ce cas le temps de relaxation du système est très grand. Il existe donc une gamme de température en dessous de T_g pour laquelle ce phénomène peut être facilement observable. Ce phénomène de relaxation correspond à la relaxation du système hors équilibre (le verre) vers son état d'équilibre thermodynamique correspondant, c'est-à-dire le liquide surfondu, pour la même valeur de pression et de température ou de tout autre variable d'état du système. Lors de ce processus, l'énergie interne (ou l'enthalpie) du système décroît. En DSC, il est aisé d'avoir accès à cette baisse d'enthalpie. C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir lors de la montée successive pour

pouvoir ramener le système dans son état initial. En pratique, en faisant la différence des courbes de capacité calorifique entre la montée et la descente précédente, l'intégration de l'aire nous donne cette valeur. Ainsi en DSC, plusieurs expériences avec des temps de vieillissement différents à température constante, donne des pics enthalpiques différents lors des montées successives. Plus le temps de vieillissement est long à une température constante, plus le pic enthalpique est grand lors de la montée successive. Une autre caractéristique des systèmes vitreux et que au cours du processus de relaxation, ils ne sont pas simplement gouvernés par un simple temps de relaxation qui dépend de la température (et de la pression et de tout autres variables d'états du système), mais d'une distribution de temps de relaxations qui évolue temporellement à température constante. Ainsi, le temps de relaxation moyen du système évolue lui-même à température constante. En d'autres termes, en arrivant doucement à la température de vieillissement, et en arrivant vite à cette même température, une courbe de DSC ne donnera pas le même signal lors de la montée qui suit même pour un temps de vieillissement identique dans les deux cas. Qu'en est-il des mesures de ce phénomène mesuré par nanocalorimétrie-AC ? C'est cette question que nous allons aborder maintenant.

Dans la figure (62), le module de la capacité calorifique complexe est représenté lors d'une descente en température ($v_d = - 1,2^\circ\text{C}/\text{min}$) après 20 min d'attente à la température de 90°C . A la température de 25°C , la descente est arrêtée et la température est maintenue à cette valeur pendant 10 h. Après ce temps d'attente (temps de vieillissement), la descente en température est alors reprise avec la même vitesse que précédemment jusqu'à environ 7°C . On observe sur la figure (62) une relaxation directe du module de C_p dont la dépendance temporelle est représentée sur la figure (64). Cette relaxation est aussi observée nettement sur la phase (cf. Fig. 65,66).

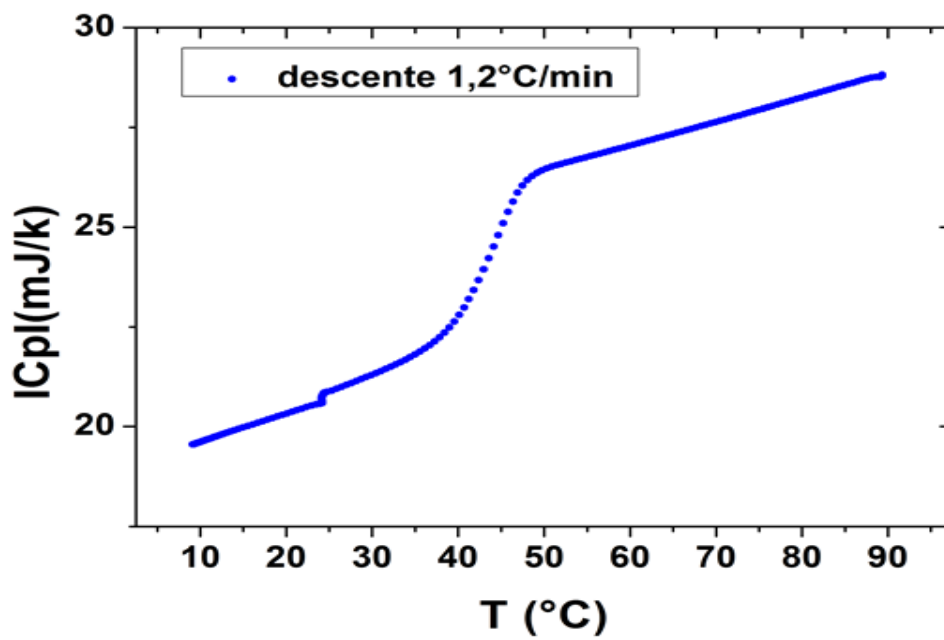


Figure.62. Module de Cp au cours d'une descente $-1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ avec un vieillissement de 600 min à une température de 24°C puis reprise de la descente jusqu'à 7°C $F_{th}=0.1954\text{ Hz}$.

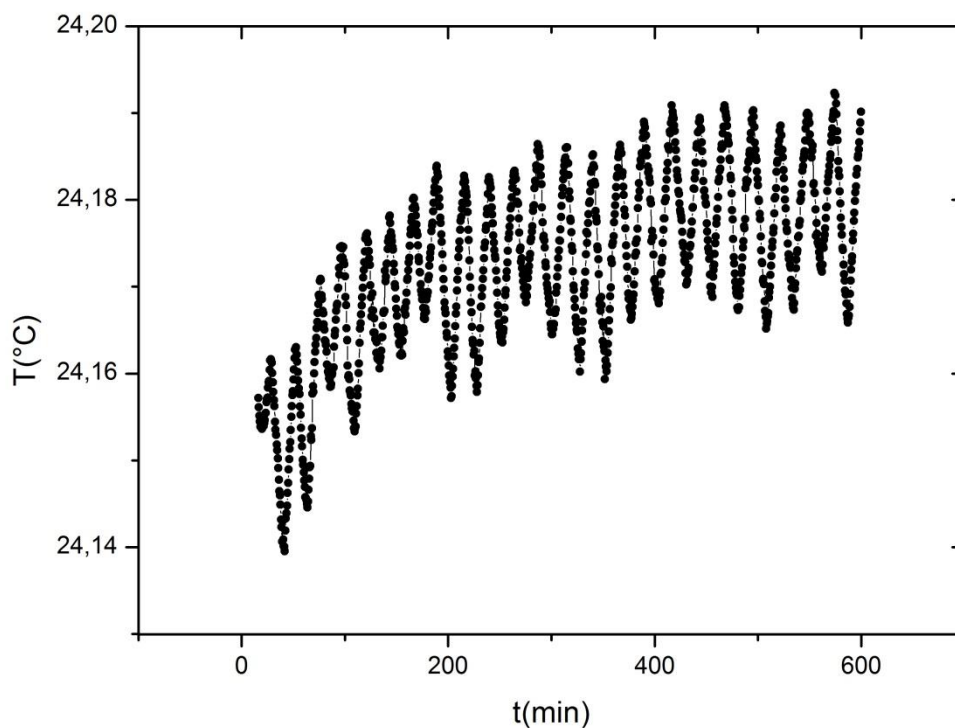


Figure.63. Evolution temporelle de la température de l'échantillon au cours du temps de vieillissement.

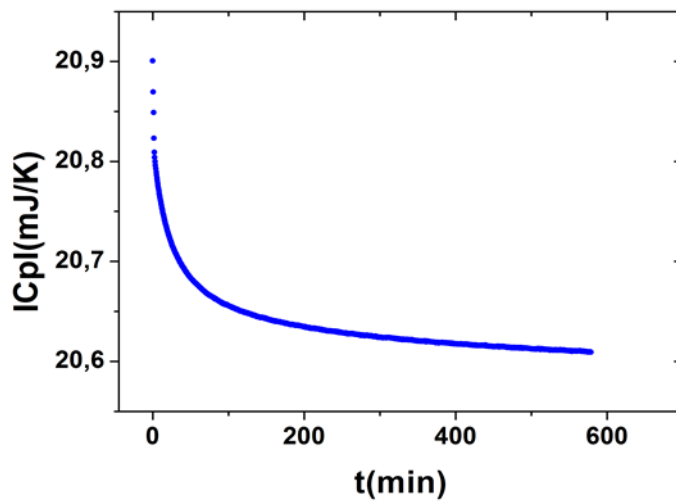


Figure.64. Relaxation du module de C_p pendant 600 min à une température de 24°C
 $F_{th}=0.1954$ Hz .

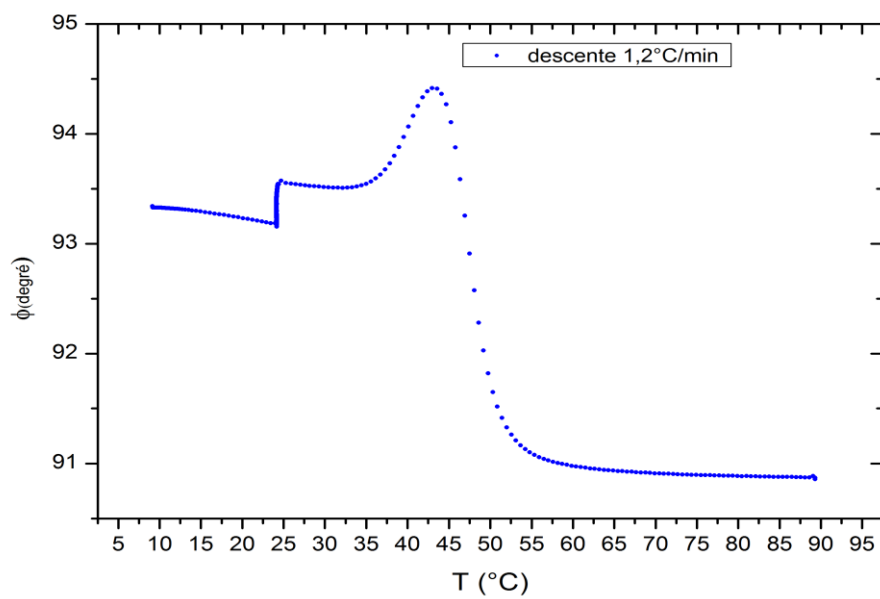


Figure.65. Phase au cours d'une descente $-1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ avec un vieillissement de 600 min à une température de 24°C puis reprise de la descente jusqu'à 7°C $F_{th}=0.1954$ Hz .

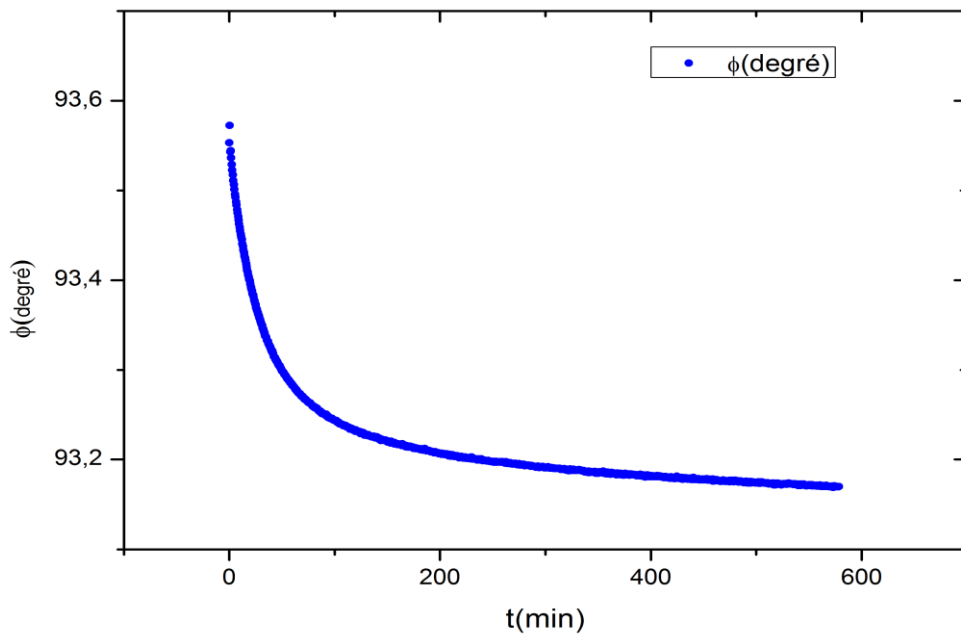


Figure.66. Relaxation de la phase pendant 600 min à une température de 24°C .

Cette décroissance temporelle n'est pas terminée au bout de 600 min, mais bien moins nette comme nous pouvons le voir sur une courbe en logarithme du temps.

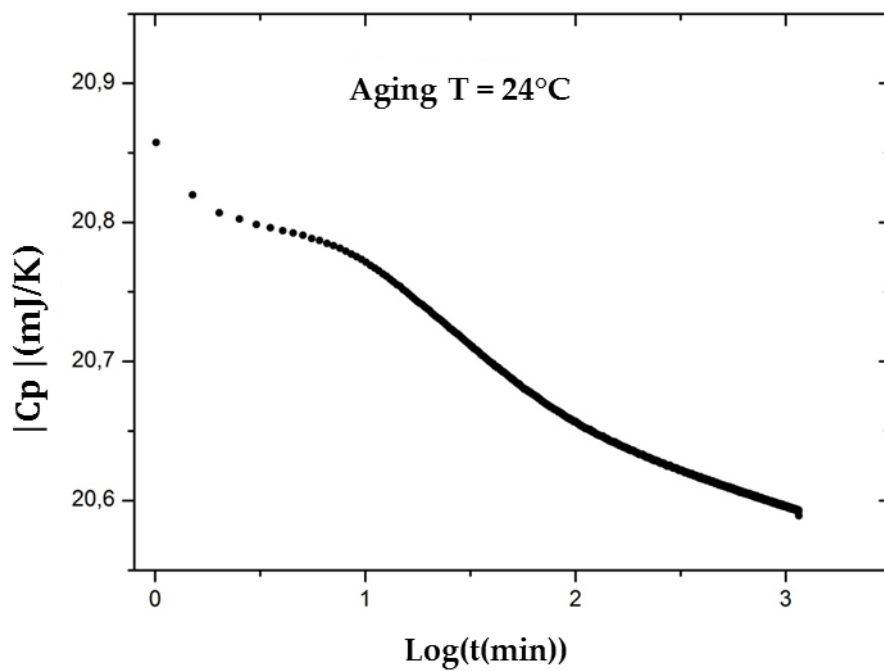


Figure.67. Vieillessement à une température de 24°C $|Cp|$ en fonction de $\text{Log}(t)$.

III.4.2. Discussion

A ce niveau la question fondamentale est : comment pouvons-nous interpréter physiquement ce phénomène de décroissance directement sur le module et la phase de la capacité calorifique complexe ? En effet, comme indiqué précédemment lors du vieillissement d'un système vitreux, de l'énergie est échangée sous forme de chaleur entre le système et son environnement, mais la capacité calorifique du verre doit rester constante ? Aussi compliquée que soit l'expression de la capacité calorifique complexe, elle ne dépend que de la fréquence. Que des mesures de C_p^* soient différentes pour différentes fréquences d'oscillation en température est compréhensible, mais que pour une fréquence déterminée, C_p^* varie dans le temps, alors cet effet est plus subtil à interpréter. Ce type d'effet a déjà été observé avec un calorimètre à oscillation de température [65]. Tombari et al. voient une décroissance des parties réelles et imaginaires de la capacité calorifique complexe et donnent différentes explications pour justifier ces décroissances. Dans notre cas, nous donnons pour l'instant une interprétation succincte de ce phénomène : puisque C_p^* dépend non seulement de la fréquence, mais aussi du temps de relaxation moyen du verre à la température de vieillissement, et puisque ce temps moyen varie dans le temps (augmentation au cours du temps), la baisse du module de C_p^* et de la phase sont une conséquence directe de cette évolution temporelle. Nous ne nous étendons pas plus loin sur ce phénomène dans cette thèse, mais nous remarquons à ce niveau que la haute sensibilité et répétabilité de notre nanocalorimètre nous permet de traiter quantitativement ce type de phénomène. Si l'on se réfère une nouvelle fois à la figure 62, nous observons que la variation relative du module de la capacité calorifique mesurée $\Delta|C_p^*|/|C_p^*|$ est d'environ 1.4 % sur les 10 h de mesure. C'est un effet non mesurable avec un appareillage de type TMDSC commercial pour lequel la résolution est de l'ordre du %.

III.5. Double événement lors du dégel des degrés de libertés structuraux du PVAc

La grande sensibilité et stabilité de notre instrument nous permet de dériver mathématiquement par rapport à la température le module $|C_p^*|$ tout en gardant un rapport signal sur bruit important. Cette dérivation nous permet de faire ressortir des effets qui à notre connaissance n'ont jamais été observés sur la transition vitreuse du PVAc.

III.5.1.Effet de la vitesse de descente

La dérivée mathématique des courbes $|C_p^*| = f(T)$ est effectuée au cours des montées en température à la vitesse de $+1,2 \text{ K/min}$ qui suivent des descentes à différentes vitesses. Sur la figure 68 suivante nous présentons ces montées après des vitesses de descente à la vitesse de $-1,2^\circ\text{C/min}$ (courbe rouge) ; $-0,4^\circ\text{C/min}$ (courbe noire) ; $-0,1^\circ\text{C/min}$ (courbe violette) ; $-0,04^\circ\text{C/min}$ (courbe verte) ; $-0,01^\circ\text{C/min}$ (courbe magenta) ainsi que la dérivée lors d'une descente à $-1,2^\circ\text{C/min}$ (courbe rouge).

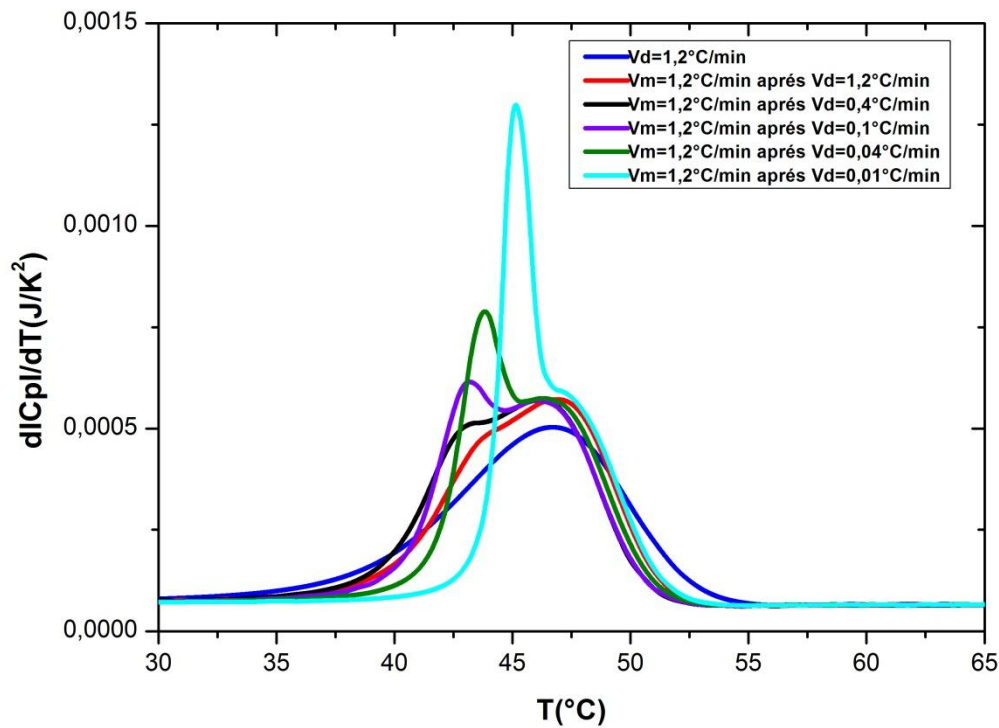


Figure.68.La dérivée première de $|C_p|$ à différentes vitesses $F_{th} = 0.1954\text{Hz}$.

Nous constatons l'apparition d'un « double évènement » sur les montées. Ce double évènement qui apparaît comme un double pic sur la dérivée indique que le passage du verre au liquide surfondu se fait en deux étapes. Ces deux étapes dépendent de l'histoire thermique du verre obtenu lors du refroidissement. Il est clair que plus la vitesse de descente est lente plus le dégel passe par deux étapes nettement séparées, avec un premier pic qui change en amplitude et qui se déplace en température. Un pic sur la dérivée correspond à un point d'inflexion sur le module, ce qui tend à indiquer que le dégel ne se passe pas en un seul saut

simple de la capacité calorifique comme pour la descente (voir la courbe rouge de plus faible amplitude sur la figure précédente). D'ailleurs, dans la figure 69 suivante, nous montrons les dérivées obtenues lors des différentes descentes.

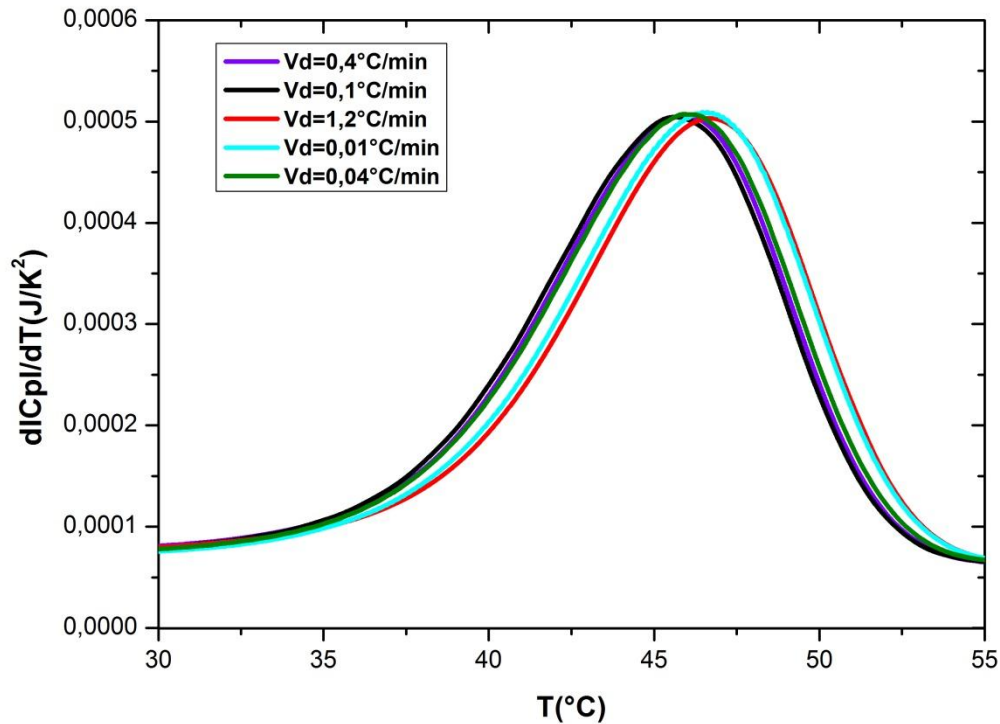


Figure.69. La dérivée première de $|C_p|$ à différentes vitesses de descente $F_{th} = 0.1954Hz$.

Nous observons un seul pic (bien qu'asymétrique) de même amplitude. Le gel des degrés de libertés structuraux du PVAc se fait bien progressivement en une seule étape. Le décalage en température pour les vitesses $-1,2^{\circ}C/min$ et $-0,01^{\circ}C/min$ n'est pas explicable au premier ordre. Ce double événement n'est pas nettement visible sur les modules $|C_p^*|$ comme nous avons pu le voir dans une section précédente (Cf. Fig 36 On peut malgré tout noter un changement sur la phase de l'oscillation de température enregistrée au cours des montées, comme nous le montrons sur la figure 70, suivante :

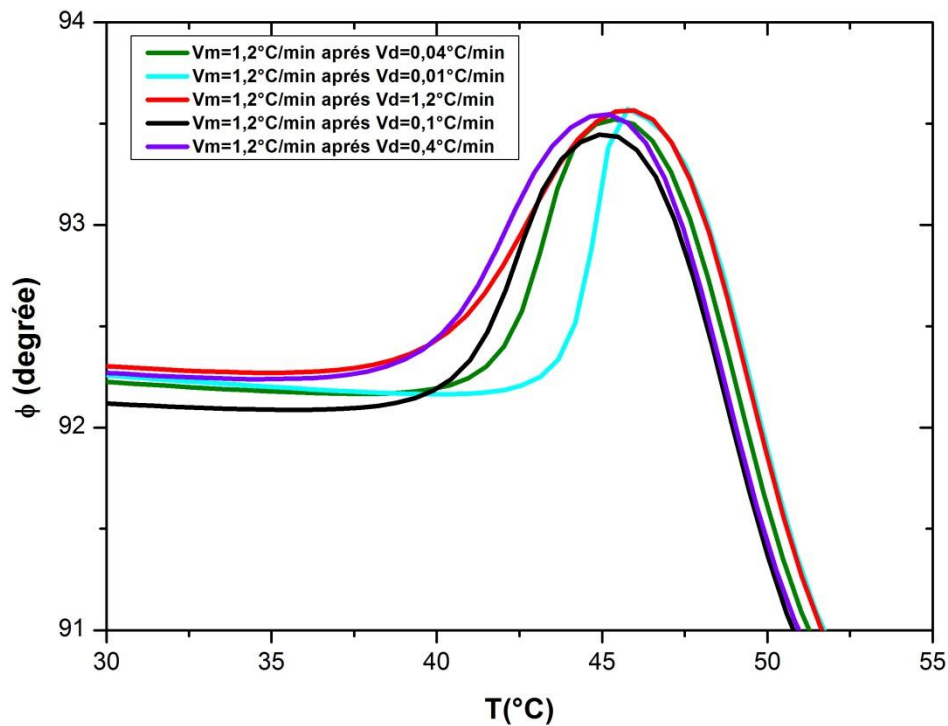


Figure.70.La phase lors de montées après différentes vitesses de descente $F_{th} = 0.1954\text{Hz}$.

Nous observons un changement net de la largeur à mi-hauteur avec une perte de symétrie, mais pas de « double évènement » comme décrit sur la dérivée du module.

III.5.2.Effet du temps de vieillissement

Sur la figure 71 suivante, nous présentons la dérivée mathématique des courbes $|C_p^*| = f(T)$ effectuée au cours des montées en température à la vitesse de $+1,2 \text{ K/min}$ qui suivent des expériences avec des temps de vieillissement effectués à température constante au cours des descentes précédentes.

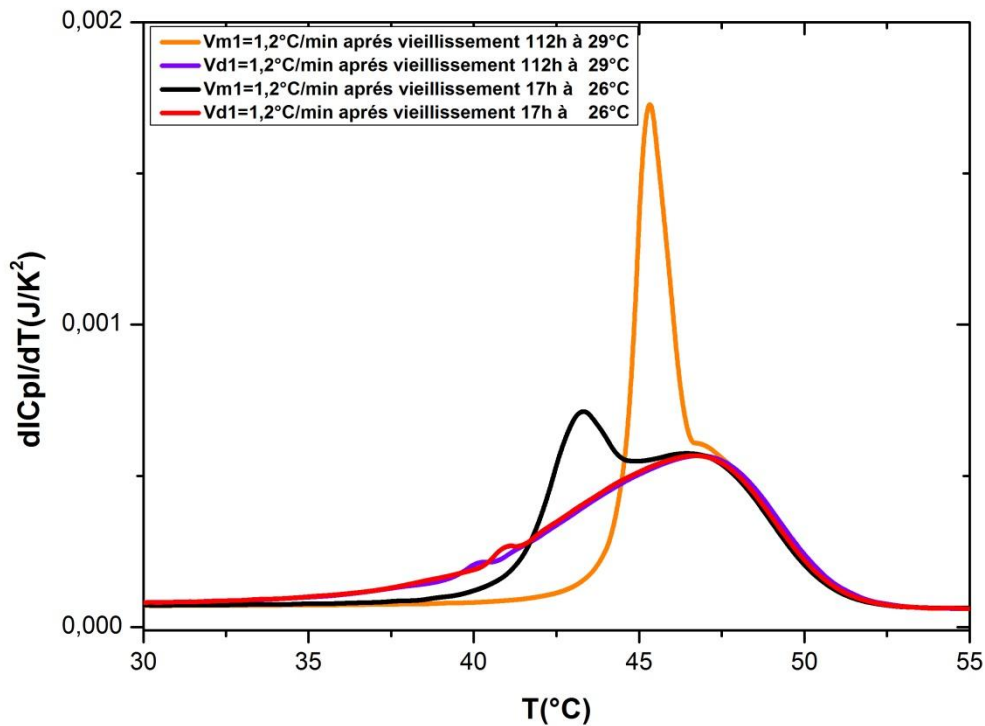


Figure.71.La dérivée première de C_p après deux expériences de vieillissement $F_{th} = 0.1954\text{Hz}$.

Les courbes rouge et violette correspondent aux dérivées du module obtenues lors de descentes à $V_d = -1,2^\circ\text{C}/\text{min}$ effectuées juste après la montée qui suit les expériences de vieillissement (un temps d'attente de 20 min à 90°C a été effectué avant ces descentes suivant notre protocole habituel). Les deux petits événements autour de 40°C visibles lors des descentes sont dus à un artefact lié à la procédure de dérivation et de lissage, et ne sont pas représentatifs de la physique sous-jacente. Les courbes orange et noire correspondent aux montées à $v_m = +1,2^\circ\text{C}/\text{min}$ après les expériences de vieillissement (112 h à $T = 29^\circ\text{C}$ pour la montée orange ; et 17 h à $T = 26^\circ\text{C}$ pour la courbe noire). Avant d'atteindre la température de vieillissement, la descente s'effectue à partir de 90°C à une vitesse de $-1,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Juste après le vieillissement, la descente est reprise jusqu'à la température d'environ 8°C avant la montée telle que donnée par les courbes orange et noire. Nous observons l'apparition d'un double événement avec un premier pic qui change en amplitude et se déplace en température comme pour les expériences à vitesse de descente changeante. Sur la figure 72 suivante, nous montrons le résultat d'une expérience de vieillissement ultime avec un temps de vieillissement de 4 mois et 15 jours (même expérience que décrite précédemment, cf. Fig. 58).

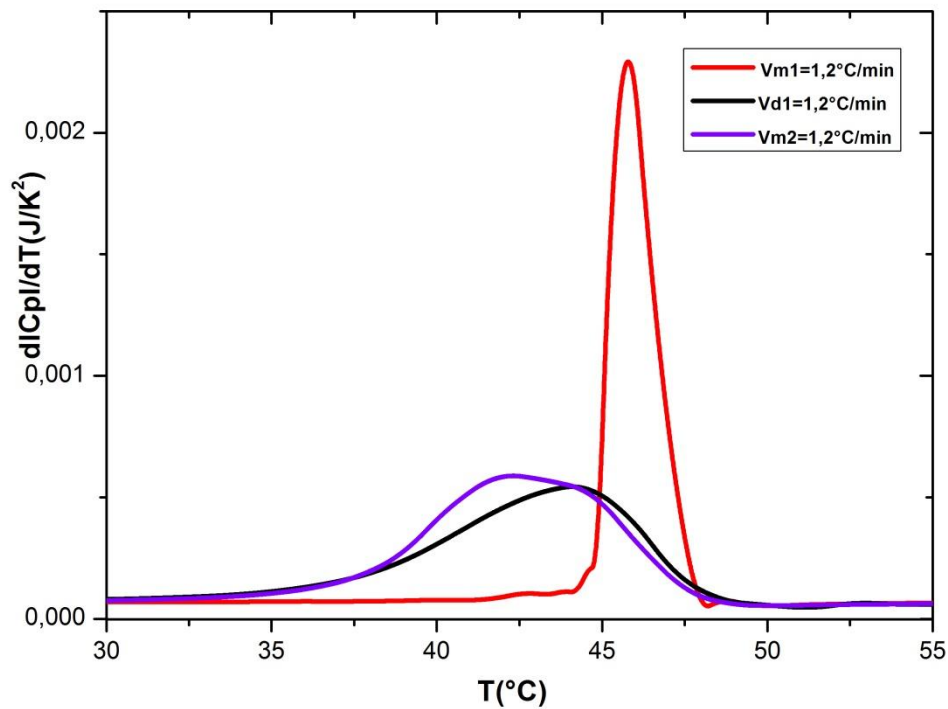


Figure.72. Expérience après un temps de vieillissement de 4 mois et 15 jours $F_{th} = 0.078$ Hz.

La courbe rouge est la dérivée du module calculée sur la montée suivant cette expérience de vieillissement. La courbe noire est la dérivée lors de la descente à $v_d = -1,2^\circ\text{C}/\text{min}$ qui suit cette montée avec uniquement 20 min d’effacement de l’histoire thermique à 90°C . L’effet dû à l’histoire thermique lors de l’expérience de vieillissement “longue durée” est visible via l’apparition d’un pic unique de grande amplitude décalé vers les températures élevées (autour de $46^\circ\text{C} \sim 47^\circ\text{C}$) et de largeur à mi-hauteur très faible. La courbe violette est la dérivée lors de la montée qui suit cette descente à $V_m = +1.2^\circ\text{C}/\text{min}$. L’effet de l’histoire thermique due à la descente commence à être visible via l’apparition d’un pic autour de 40°C .

III.5.3.Discussion

A notre connaissance, un double évènement lors du passage de l'état vitreux à l'état liquide surfondu (dégel des degrés de libertés internes structuraux) n'a jamais été mesuré pour le PVAc. Rappelons à ce niveau que par calorimétrie AC nous ne mesurons que le saut de C_p lors de ce passage, alors que le pic enthalpique associé n'est pas mesuré (à comparer aux mesures obtenues par DSC). Nous proposons une interprétation qualitative de ce phénomène : que ce soit suite à une histoire thermique qui dépend de la vitesse de refroidissement, ou suite à une histoire thermique qui dépend principalement du temps de vieillissement, la distribution des temps de relaxation du PVAc a évolué de manière différente dans tous les cas, ce qui se traduit par un changement de comportement lors du retour à l'état initial, c'est-à-dire du retour vers le liquide surfondu. Pour appuyer notre argumentation, prenons le cas d'une vitesse de descente lente, ou d'un temps de vieillissement long, dans ce cas la distribution des temps de relaxation associée au système a eu le temps d'évoluer, et les degrés de libertés à temps de relaxation rapide et à temps de relaxation lents ont eu le temps de relaxer. En particulier, les degrés lents ont eu plus ou moins le temps de relaxer suivant la valeur de la vitesse de descente, ou du temps de vieillissement, ce qui apparaît comme un premier pic dont l'amplitude change sur la dérivée lors de leur dégel au cours de la montée successive. Dans le cas contraire, pour une vitesse de descente rapide, ou un temps de vieillissement court, dans ce cas, seul certains degrés de libertés aux temps de relaxation rapides dans la distribution ont eu le temps de se modifier alors que ceux aux temps de relaxation lents n'en n'ont pas eu le temps. Il en résulte un dégel des degrés de liberté aux temps de relaxation rapides uniquement lors de la montée successive (un premier pic de faible amplitude qui commence à apparaître). Pour conforter cet hypothèse, montrons une nouvelle fois sur la figure 73 suivante, la dérivée mathématique du module pour une descente à $v_d = -1,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ qui précède une montée à $v_m = +1,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (les deux courbes rouges de la figure 68).

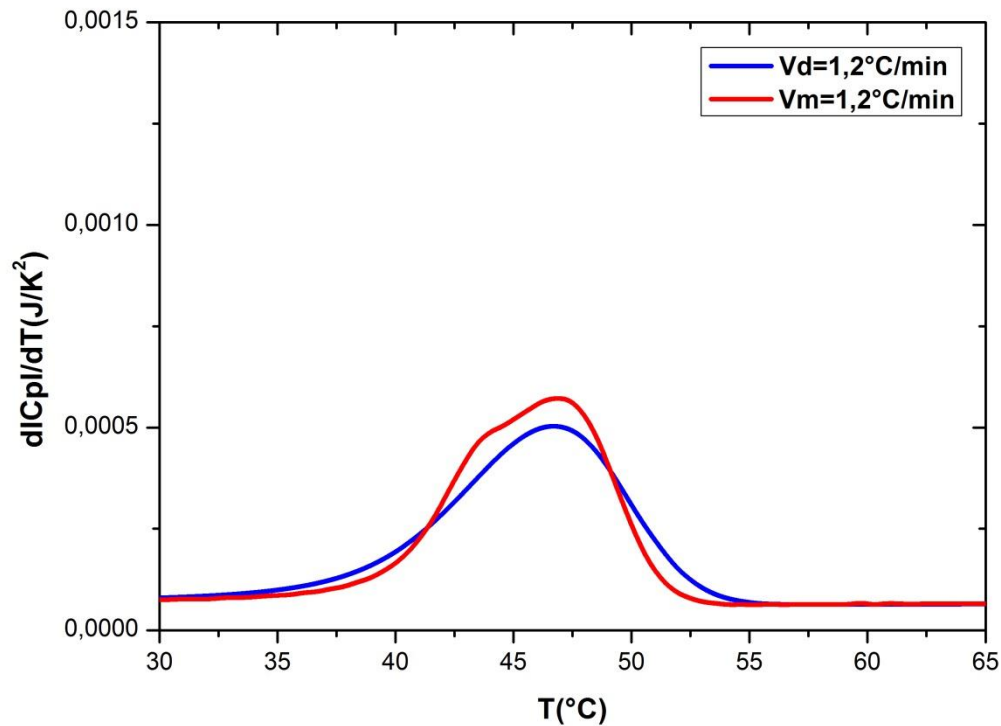


Figure.73.la dérivée première du module pour une descente à $v_d = -1,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et une montée à $v_m = +1,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Dans ce cas, d'une expérience à vitesse de descente 'rapide' et à vitesse de montée 'rapide', la distribution n'a que peu eu le temps d'évoluer, et cela se traduit par un premier pic de faible amplitude par rapport au second. Par contre, lorsque l'on effectue une expérience avec une descente à $v_d = -1,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie d'une montée à une vitesse moins élevée ($v_m = +0,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), le double évènement n'est plus détectable, comme montré sur la figure 74 suivante :

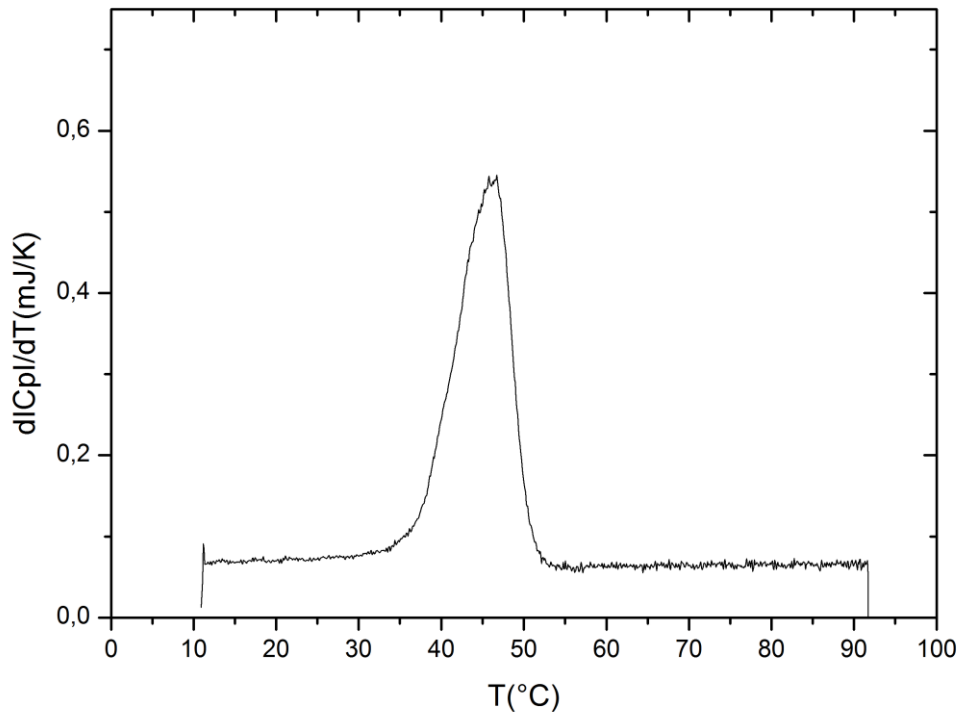


Figure.74.La dérivée première de $|C_p|$ sur une montée de $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ après une descente de $1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ $F_{th}=0.1954$ Hz.

La disparition du double pic lors de ce jeu de descente/montée n'est pas facilement explicable. Nous montrons finalement que cet effet de 'double événement' dépend de la fréquence. Sur la figure 75 suivante, nous présentons les dérivées du module de $|C_p^*|$ lors de montées à la vitesse de $v_m = +1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ après des descentes à la vitesse de $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ pour des fréquences d'oscillation thermique de $43,4$ mHz ; $55,8$ mHz ; $0,109$ Hz ; $0,139$ Hz ; $0,1954$ Hz.

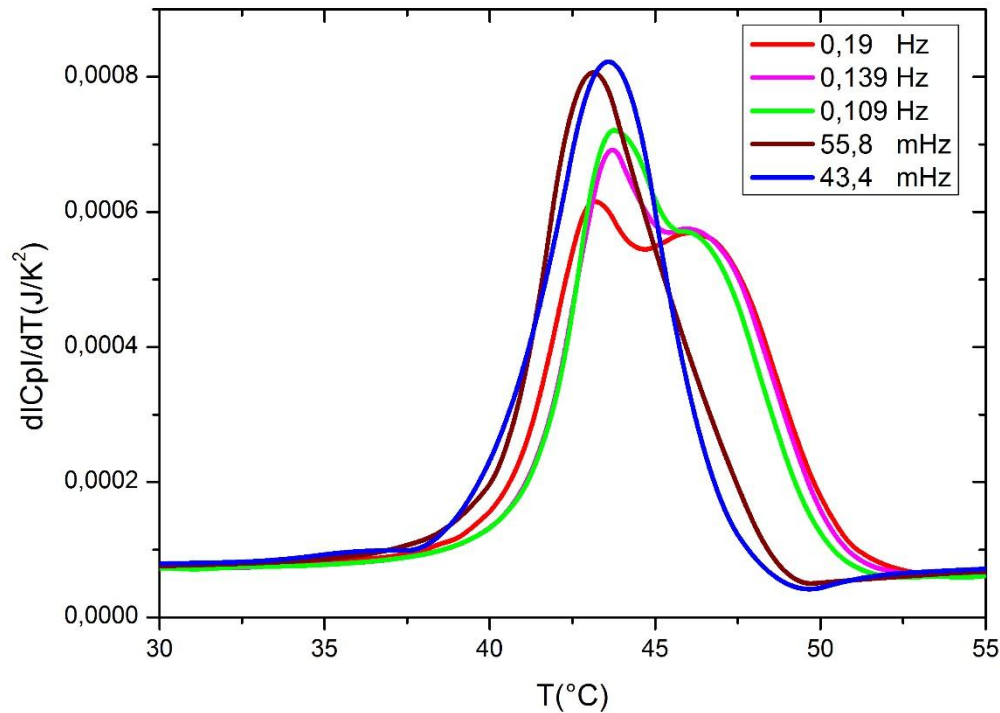


Figure.75. Les dérivées première de $|C_p|$ sur une montée de $+1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ après une descente de $-0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ à différentes fréquences.

A la fréquence de $0,1954\text{Hz}$ le phénomène de “double dégel” est clairement visible, puis il évolue avec la fréquence pour être quasiment invisible aux deux fréquences de $55,8\text{ mHz}$ et $43,4\text{ mHz}$. Le ‘premier pic’ gagne en intensité alors que le ‘second pic’ disparaît. Sur la figure 76 suivante, nous montrons les dérivées à la fréquence de $55,8\text{ mHz}$, mais pour des montées qui ont suivie deux vitesses de descentes différentes ($v_d = -0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ et $v_d = -0,03^\circ\text{C}/\text{min}$). On retrouve l’influence de l’histoire thermique sur l’amplitude et la valeur de température à laquelle le pic restant apparaît à cette basse fréquence. Ces deux dernières figures nous montrent encore une fois la richesse de l’analyse qui peut être faite en étudiant ces dérivées, sans pour autant que nous ayons des réponses satisfaisantes pour l’instant pour expliquer la physique sous-jacente de ce phénomène de dégel.

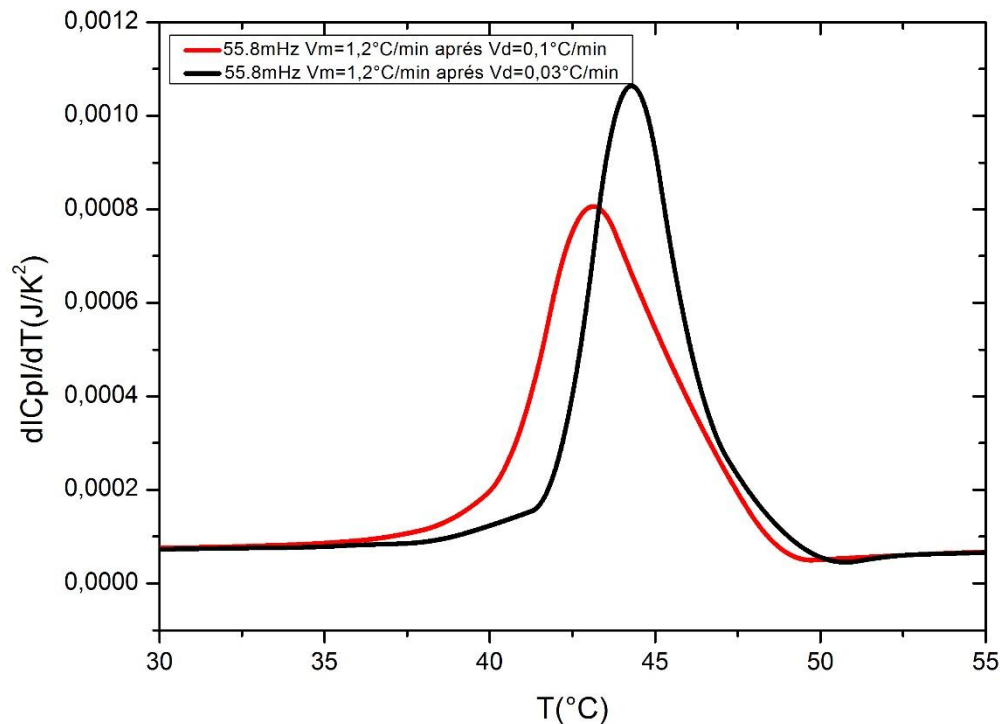


Figure.76. Les dérivées à la fréquence de 55,8 mHz, mais pour des montées qui ont suivie deux vitesse de descentes différentes ($v_d = -0,1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ et $v_d = -0,03 \text{ }^\circ\text{C/min}$).

III.6. Modèle thermique pour extraire C' et C''

La mesure de l'oscillation de température et du déphasage entre cette oscillation et l'oscillation de courant nous donne des renseignements sur la capacité calorifique de l'échantillon et de tous les addenda qui participent aussi à la mesure. A ce niveau, nous notons trois questions : premièrement, comment extraire les informations physiques liées uniquement à l'échantillon de PVAc ? Deuxièmement, comment corriger les effets fréquentiels liés à la non-adiabaticité et à la mauvaise diffusion de la température dans l'échantillon et ses addenda, comme discuté dans le chapitre précédent ? Enfin troisièmement, comment obtenir les parties réelles et imaginaires de la capacité calorifique complexe de l'échantillon de PVAc seul ? Dans cette section, nous présentons un modèle thermique qui nous permet de répondre aux trois questions précédentes. Cette section est divisée en deux parties : une première partie où l'on établira un modèle simplifié du dispositif de mesure séparé en sous partie composée chacune d'une conductivité thermique et d'une capacité calorifique (échantillon, chauffage, thermomètre, cf. Figure 77). Une deuxième partie où seront développées les équations du

transfert de la chaleur dans le modèle simplifié du dispositif. Finalement, nous présenterons le calcul expliquant comment nous pouvons extraire C' et C'' du PVAc .

III.6.1.Modèle thermique du nanocalorimètre

Le schéma suivant représente un modèle simplifié du nanocalorimètre.

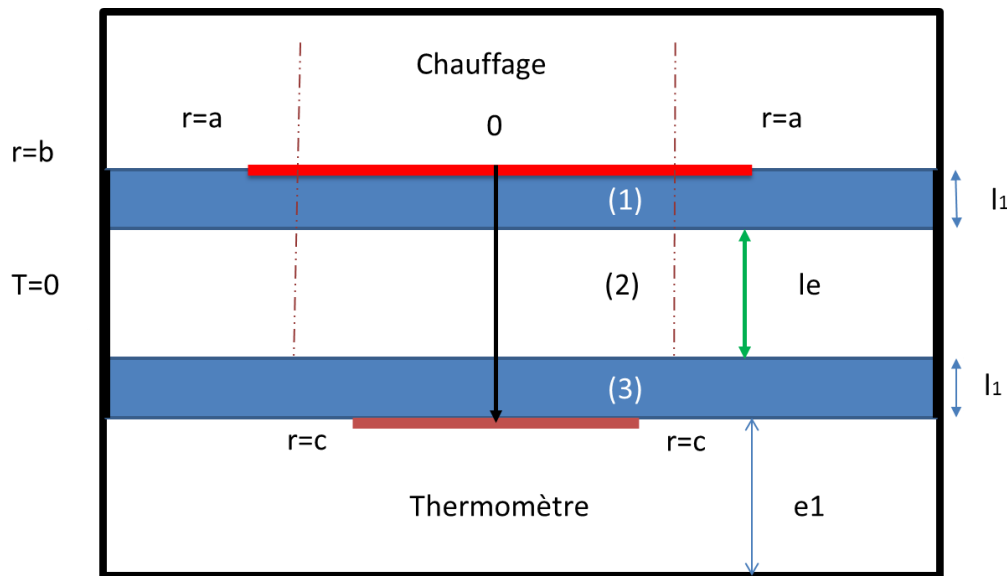


Figure.77.Modèle simplifié à trois milieux du nanocalorimètre.

Le dispositif est considéré comme une superposition de trois milieux chacun définis par une conductivité thermique et une chaleur spécifique. Le milieu 1 représente la membrane d'Upilex qui contient le chauffage. Le milieu 2 représente l'échantillon de PVAc. Le milieu 3 représente la membrane d'Upilex qui contient le thermomètre. La conductivité thermique et la chaleur spécifique des milieux 1 et 3 sont donc identiques. Le but est de trouver la chaleur spécifique du milieu 2. L'équation de propagation de la chaleur à travers ces différents milieux en coordonnées cylindriques est donnée par :

$$\frac{\partial^2 T(r,z,t)}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T(r,z,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \times \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r} - \frac{1}{D_i} \times \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t} = 0 \quad (48)$$

Avec $D_i = k_i / \rho_i c_i$ est la diffusivité thermique du milieu i avec k_i est la conductivité thermique, ρ_i est la densité et c_i est la chaleur spécifique . En utilisant la séparation des variables :

$$T(z, r, t) = T_1(t) \times T_2(z, r) \quad (49)$$

La solution générale de cette équation est :

$$T_1(z, r) = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \cosh(\mu_n z) + B_n \sinh(\mu_n z)) J_0(\alpha_n r) \quad (50)$$

Où α_n avec n l'indice de sommation est déterminé par la condition au limite $J_0(\alpha_n r) = 0$, à une distance b où il n'y a pas d'oscillation de température. μ_n du milieu 1 est déterminé par α_n par le biais de la relation suivante :

$$\mu_n^2 = \alpha_n^2 + i\omega / D_1 \quad (51)$$

La deuxième condition aux limites est donnée au niveau du chauffage par le biais de la relation suivante :

$$P_0 / \pi a^2 = -k_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (52)$$

avec $P_0 / \pi a^2$ la puissance moyenne par unité de surface dissipée par le chauffage dans toute la surface de la membrane limitée par le chauffage.

Dans le deuxième milieu nous avons la relation suivante :

$$\mu_n^2 = \alpha_n^2 + i\omega / D_2 \quad (53)$$

Et les conditions aux limites à la distance $z = l_1$ entre le milieu 1 et le milieu 2 sont :

$$T_1 = T_2 \text{ et } -k_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right)_{z=l_1} = -k_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial z} \right)_{z=l_2} \quad (54)$$

Nous avons le même type de conditions aux limites entre le milieu 2 et 3. Cela nous donne au niveau du thermomètre (distance l) l'expression suivante de la température complexe intégrée sur la totalité de la surface πc^2 de la seconde membrane limitée par le thermomètre :

$$T_3(l) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4P_0}{K_1 \pi a b^2 c} \frac{J_1(\alpha_n a) J_1(\alpha_n c)}{\alpha_n^2 J_1^2(\alpha_n b)} \times \left\{ \sinh \frac{\mu_2 l_e}{2} \left[\left(\frac{\mu_2 k_2}{\mu_1 k_1} + \frac{\mu_1 k_1}{\mu_2 k_2} \right) (\beta_1 \sinh 2\mu_1 l_1 + \mu_1 \cosh 2\mu_1 l_1) + \mu_1 \left(\frac{\mu_2 k_2}{\mu_1 k_1} - \frac{\mu_1 k_1}{\mu_2 k_2} \right) \right] + \cosh \mu_2 l_e (\mu_1 \cosh 2\mu_1 l_1 + \beta_1 \sinh 2\mu_1 l_1) \right\} \quad (55)$$

Où J_1 est une fonction de Bessel.

Cette solution nous permet de représenter les mesures expérimentales avec une grande précision. À ce stade la question pertinente est de savoir comment nous pouvons extraire l'information physique intéressante sur le PVAc à partir de l'amplitude et la phase ?

Plus précisément, nous souhaitons obtenir en utilisant ce modèle la partie réelle et imaginaire de la capacité calorifique complexe [66] sur toutes les fréquences accessibles et sur le plus large intervalle de température, durant les divers protocoles expérimentaux. Pour cela, on propose un calcul analytique qui est valide uniquement aux basses fréquences. Cela est une bonne hypothèse vu que nos expériences sont faites à des fréquences situées entre 8 mHz et 3 Hz.

$$\frac{\omega T_3(l)}{P_0} = \frac{\omega}{\pi a^2 k_1 D_a} \sum \frac{4 J_1(\alpha_n a) J_1(\alpha_n c) a}{\alpha_n^2 J_1^2(\alpha_n b) b^2 c \left(1 + \frac{D_{nb}}{D_a}\right)} \quad (56)$$

L'équation (56) est un développement de l'équation (55). L'équation (55) est développée au second ordre en ω , donc en ω^3 pour les Sinh et les Cosh. Un calcul un peu long permet de faire apparaître un terme $D = D_a + D_{nb}$. Le terme D_a est maintenant une fonction explicite des capacités calorifiques C_1 et C_2 des milieux 1 et 2 (nous rappelons que le milieu 3 est équivalent au milieu 1, i.e. de l'Upilex) et des conductances thermiques K_1 et K_2 des mêmes milieux, et de la conductance thermique K_B entre le milieu extérieur et l'échantillon. K_B est essentiellement dû au gaz. D_{nb} est également fonction de toutes ces variables, mais aussi du paramètre n , et mis dans la sommation. Nous avons regroupé tous les termes dépendant de n dans la somme, et l'on peut montrer que dans la gamme des basses fréquences $|\Sigma| \sim 1$ et $\varphi(\Sigma) = 0$.

Dans le cas général, on peut écrire $c_2 = c_2' - ic_2''$, avec c_2'' différent de zéro dans la gamme de température $[T_1, T_2]$ de la transition vitreuse.

A) : $T < T_1$ et $T > T_2$

Nous sommes soit dans l'état vitreux, soit dans l'état liquide surfondu et $c_2'' = 0$. Le but est de calculer $C_2' = |C_2|$. L'équation (56) est en fait une équation complexe qu'on peut découper en deux équations réelles qui nous permettent de déterminer K_B et C_2 , à condition de connaître C_1 , K_1 et K_2 . Dans la gamme de fréquence proche de 10 mHz, K_B et C_2 dépendent peu de K_1 et K_2 . K_1 et K_2 dépendent des dimensions géométriques qui sont connues et des conductivités thermiques dont nous prenons les valeurs dans la littérature. $C_1(T)$ est également connu dans la littérature. Il est ajusté de telle façon que le $C_2(T)$ calculé soit identique au $C_2(T)$ mesuré par DSC pour le même type d'échantillon. L'ajustement se fait évidemment uniquement dans les gammes de températures définies ci-dessus. Ce calcul est d'abord effectué à la fréquence la plus basse et nous l'étendons ensuite à plus haute fréquence en modifiant K_2 si nécessaire. K_1 est toujours pris égal à sa valeur dans la littérature. Quand K_2 est modifié, il est modifié pour toutes les fréquences. En faisant ainsi plusieurs boucles en fréquence, nous obtenons K_B , C_1 , C_2 et K_2 . Dans le cas spécifique du PVAc, ce dernier est placé entre deux disques d'or de 10 μm d'épaisseur. On peut garder un modèle thermique à 3 milieux en faisant les approximations suivantes : les milieux (1) et (3) sont cette fois composés de l'Upilex, plus l'or. Ils ne représentent plus qu'un seul milieu (1') et (3') tel qu'on ait les égalités suivantes entre les capacités calorifiques et les conductances thermiques :

$$\begin{cases} C_1' = C(\text{Upilex} + \text{or}) = C(\text{Upilex}) + C(\text{or}) \\ K_1' = K(\text{Upilex} + \text{or}) = K(\text{Upilex}) \end{cases} \quad (57)$$

C_{or} est également trouvée dans la littérature. Les équations (57) restent valables à 1% près pour $f_{th} \leq 0,2\text{Hz}$. Aux fréquences supérieures, l'écart peut être calculé et un étalonnage précis est également prévu. Une fois ces calculs faits, nous pouvons calculer précisément $|\Sigma|$ et $\varphi(\Sigma)$, vérifier notre approximation, et si besoin est, recalculer C_2' .

B) : $T_1 < T < T_2$

Nous sommes dans la gamme de température autour de la transition vitreuse où $c_2'' \neq 0$. Les deux équations réelles obtenues depuis l'équation (56) doivent être réécrites pour tenir compte de $c_2 = c_2' - ic_2''$. Nous avons ainsi :

$$\frac{\omega T_3(l)}{P_0} = \frac{a_r + ia_i}{F_1' + iF_2'} \quad (58)$$

Avec $a_r + ia_i = \sum_{n=1}^{\infty}$ de l'équation (56). F_1' et F_2' dépendent maintenant de c_2'' en plus de toutes les autres variables. De plus, on a $C_2'' \ll C_2'$. Bien évidemment, F_1' et F_2' ne sont pas des fonctions linéaires de C_2' et C_2'' . Néanmoins, des approximations sont possibles :

1. D'abord à fréquence fixe, K_B , C_1 , K_1 , et K_2 sont obtenues comme extrapolation linéaire des valeurs calculées dans la cas précédent hors de la gamme de transition vitreuse.
2. A partir de l'équation de F_1' , nous pouvons calculer C_2'' en fonction de C_2' et $C_2''^2$:

$$C_2'' = AC_2''^2 + BC_2' + C \quad (59)$$

Avec les approximations suivantes :

*On a négligé les termes en ω^3

*Dans les termes A et B, on néglige les termes en C_2'' et $C_2''^2$

*Le terme $C_2''^2$ est négligé par rapport au terme C_2''

3. C_2'' dans F_2' est remplacé par l'équation (59), ce qui nous permet d'obtenir une équation du second degré en C_2' et de le calculer. Finalement, à l'aide de (59) on obtient C_2'' . Nous obtenons ainsi une première valeur du couple, C_2' et C_2''

4. A l'aide de ce premier jeux de C_2' et C_2'' , nous pouvons calculer les termes correctifs ignorés dans l'étape 2. Et ainsi affiner le calcul de C_2' et C_2'' solutions de F_1' et F_2' en prenant en compte tous les termes correctifs, et ceci pour toutes les fréquences calculées.

III.6.2.Résultats

Dans cette section nous présentons quelques courbes de la partie réelle C' et de la partie imaginaire C'' de la chaleur spécifique complexe que nous avons obtenues en utilisant le modèle thermique expliqué précédemment.

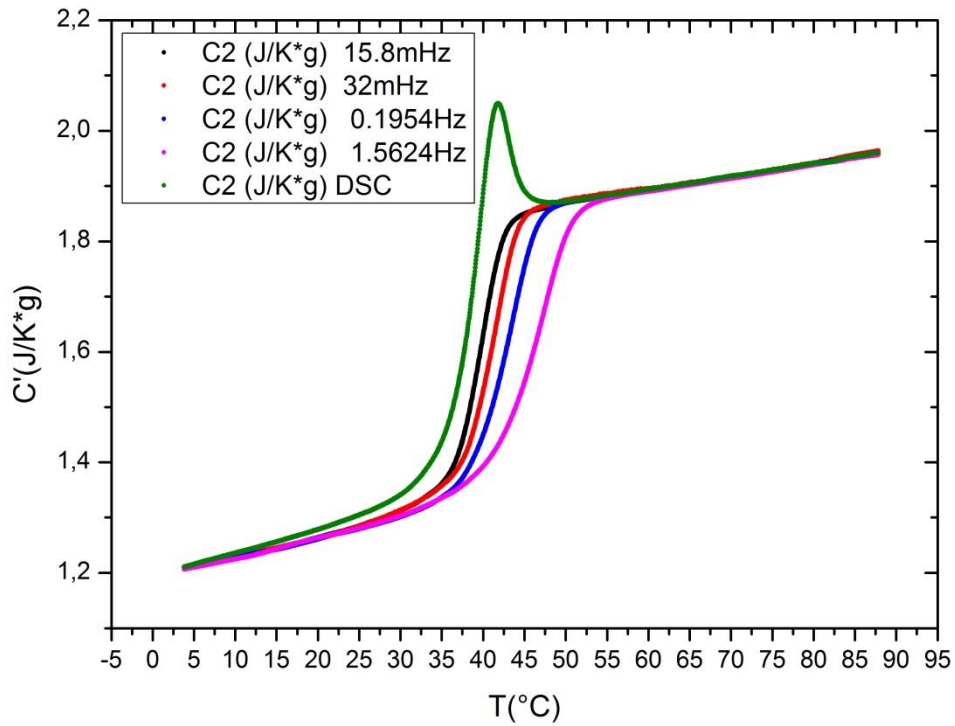


Figure.78. Parties réelles de la chaleur spécifique complexe du PVAc en fonction de la température pour une vitesse de chauffage de $v_m=+1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et une amplitude de $450\text{ m}^{\circ}\text{C}$ aux fréquences de 15,8 mHz ; 32 mHz ; 0,1954 Hz ; 1,5624 Hz. Sur le même graphe la chaleur spécifique du PVAc mesurée par DSC est donnée pour une même vitesse de montée.

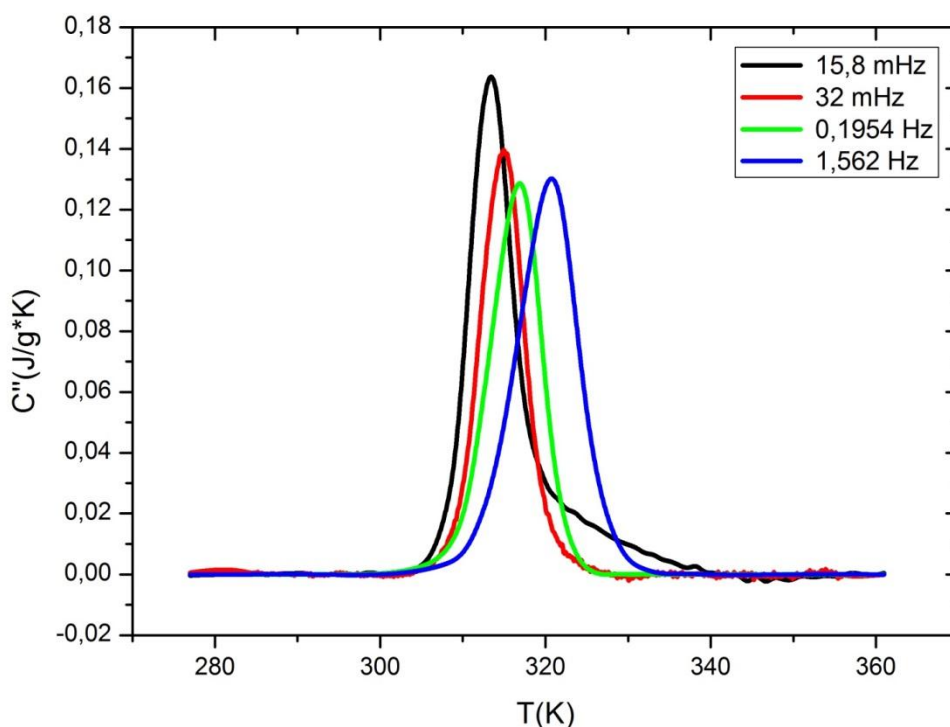


Figure.79. Parties imaginaires de la chaleur spécifique complexe du PVAc en fonction de la température pour une vitesse de chauffage de $v_m=+1,2^\circ\text{C}/\text{min}$ et une amplitude de $450 \text{ m}^\circ\text{C}$ aux fréquences de 15,8 mHz ; 32 mHz ; 0,1954 Hz ; 1,5624 Hz.

Comme nous l'avons déjà remarqué, sur la figure (79) il y a une nette différence entre les parties réelles de la chaleur spécifique complexe du PVAc et la chaleur spécifique du même échantillon mesurée par DSC, surtout en ce qui concerne la présence d'un pic enthalpique pour la mesure par DSC absent sur les parties réelles. Pour toutes les courbes, il s'agit d'une montée en température à la vitesse de $v_m = + 1,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ après une descente à partir de 90°C à la vitesse de $v_d = - 1,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de 4°C . Nous retrouvons un effet bien connu pour les verres mesurés en TMDSC par exemple, qui est que la température à laquelle le verre se transforme en liquide surfondu dépend de la fréquence. Plus la fréquence est élevée, plus la température de transition est élevée, ce qui prouve bien que la transition vitreuse dépend de la fréquence. Nous notons aussi que le dégel mesuré en DSC arrive à des températures plus basses.

Sur la figure (79), nous montrons les parties imaginaires de la chaleur spécifique complexe calculées grâce au modèle pour les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Le rapport signal sur bruit du nanocalorimètre nous permet d'obtenir clairement ces parties

imaginaires malgré la faiblesse de leurs variations. Les parties réelles et imaginaires dépendent clairement de la fréquence sur les deux décades de fréquences sondées.

D'ailleurs sur la figure (80) suivante, nous avons représenté dans un même graphique du $\ln(f)$ en fonction de $1000/T$ des mesures obtenues avec trois méthodes de mesure différentes.

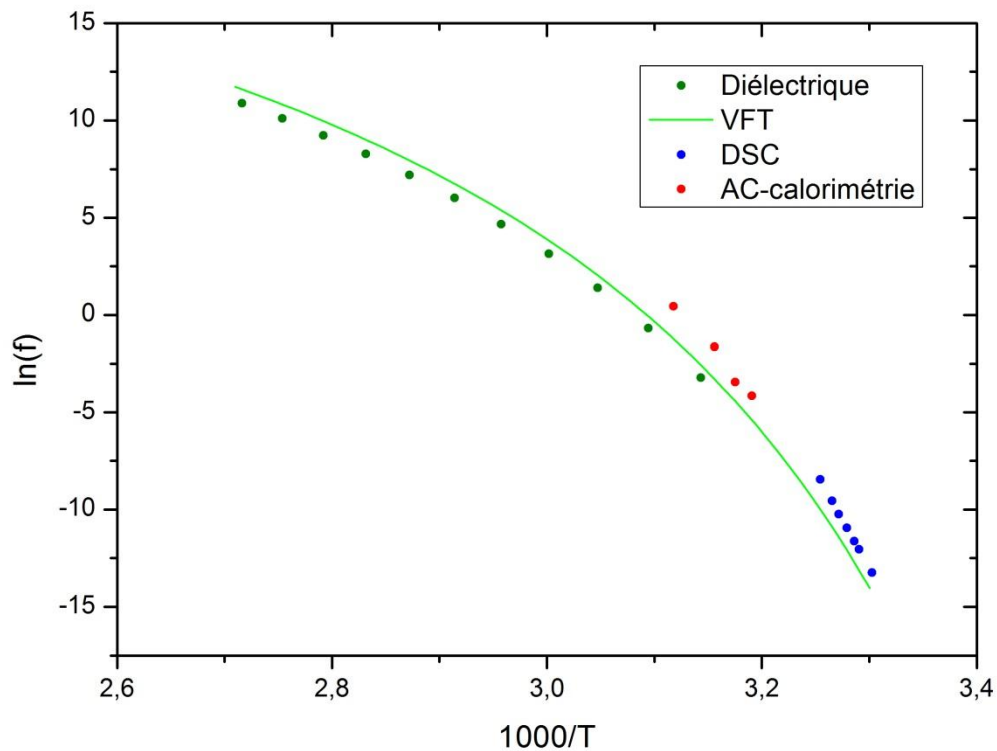


Figure.80.Comparaison entre les quatre méthodes de mesure.

Les quatre points rouges correspondent aux mesures réalisées avec notre nanocalorimètre. Les températures en abscisse sont données par le maximum du pic des C'' . Les 11 points verts correspondent aux mesures sur le même échantillon de PVAc réalisées dans notre équipe par spectroscopie diélectrique, où les températures en abscisse sont celles données par le maximum de la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ'' . Les 7 points bleus correspondent aux mesures effectuées par DSC lors d'un chauffage à $v_m = +1,2$ °C/min après différentes vitesses de refroidissement. Dans ce cas, nous avons appliqué la formule tirée de la

théorie de Donth dans l'article de Hensel et al. [8] pour relier la vitesse de descente à une fréquence dans le cas du PVAc :

$$\nu = \frac{V_d}{2\pi \times 15} \quad (60)$$

Où $\nu = 2\pi f$ est la fréquence thermique angulaire, et V_d la valeur de la vitesse de descente. Les températures en abscisse sont les températures fictives limites calculées de manière classique par intégration des courbes de chaleur spécifique normalisée lors du chauffage comme expliqué dans un précédent chapitre. La ligne verte est un ajustement VFT utilisé pour représenter les données diélectriques obtenues sur du PVAc par Hensel et al. dans leur papier [8]. A ce stade, nous insistons sur la cohérence de ces résultats expérimentaux sans pousser plus loin dans l'analyse via la théorie de Donth [64].

III.7.Perspectives

Au point où nous en sommes, un travail important reste à accomplir. Il s'agit d'exploiter des données nouvelles correspondantes aux effets thermiques fins détectés lors de la transition vitreuse du PVAc. Dans un premier temps, le travail va consister à retrouver et comparer des résultats déjà obtenus sur ce polymère vitreux par la méthode TMDSC par exemple [67].

Nous pensons :

- calculer les C_p' et C_p'' au cours de toutes les expériences à partir des $|C_p^*|$ et des phases.
- déterminer la température de transition vitreuse T_g (en prenant le point d'inflexion sur les C_p' mesurés, ou sur le maximum du pic des C_p'') à différentes fréquences entre 8 mHz et 3Hz.
- regarder l'évolution (température, forme) de C_p' et C_p'' en fonction des valeurs des vitesses de descente et des vitesses de montées, ainsi que en fonction du temps de vieillissement à différentes températures. En particulier, le calcul de la largeur à mi-hauteur des pics de C_p'' après ces différentes expériences va nous renseigner sur la coopérativité du phénomène de dégel des degrés de libertés internes structuraux lors du chauffage. Comme nous avons déjà pu l'observer directement sur le module et la phase de l'oscillation de température, ce phénomène de dégel semble devenir très coopératif pour des temps de vieillissement longs. Il reste à quantifier cet effet, tout en essayant d'expliquer les résultats obtenus à l'aide d'une théorie de la transition vitreuse.

En ce qui concerne les effets originaux observés avec le nanocalorimètre, de relaxation de la capacité calorifique et de la phase, et du ‘double effet’ sur la dérivée du module de la capacité calorifique complexe lors du dégel, nous pensons que ceux-ci résultent, via un mécanisme qui reste à identifier, de l’évolution au cours du temps ou de l’histoire thermique, de la distribution des temps de relaxation qui est à l’origine du phénomène de la transition vitreuse du PVAc. Cette distribution des temps de relaxation est à l’origine de l’effet Kovacs, caractéristique du phénomène de la transition vitreuse [68].

Conclusion

Cette thèse concerne l'étude et la réalisation d'un nanocalorimètre-ac pseudo différentiel à très haute sensibilité pour l'étude de la transition vitreuse et plus généralement pour l'étude des systèmes complexes à relaxation lente.

Dans le premier chapitre, un résumé rapide de la problématique de la transition vitreuse est établi. Nous décrivons comment la méthode expérimentale « calorimétrie » peut apporter des informations intéressantes en ce qui concerne le processus de la transition vitreuse. Un bref résumé est aussi fait sur les méthodes calorimétriques dynamiques qui consistent à provoquer une oscillation de température dans le système étudié. La mesure de la phase et de l'amplitude de cette oscillation de température amène à la définition d'une capacité calorifique complexe dépendant de la fréquence. Nous focalisons sur la méthode appelée calorimétrie-ac en décrivant ses avantages et ses inconvénients.

Dans le second chapitre, la conception et le montage de toute l'expérience sont décrits en détails. L'expérience repose sur trois savoir-faire :

- La microfabrication du capteur microcalorimétrique grâce aux microtechnologies
- Le développement d'une chaîne électronique de mesure de faible niveau de bruit et de très grande stabilité qui permet la mesure d'une oscillation de température à basse fréquence (entre 8 mHz et 3 Hz).
- Le développement d'un conditionnement thermique adéquat pour le capteur et l'électronique avec de multiples étages et écrans régulés en température.

Une des particularités de ce nanocalorimètre vient de l'aspect pseudo-différentiel avec deux thermomètres montés en pont qui permet une annulation du signal dc différentiel alors que la composante alternative due à l'oscillation de température au niveau de l'échantillon est mesurée et amplifiée. Déjà dans ce chapitre nous exposons des données qui permettent de quantifier les performances de l'instrument en termes de résolution sur la mesure de capacité calorifique (amplitude et phase) et la répétabilité d'expériences décalées dans le temps sur le même échantillon suivant le même protocole expérimental.

Dans la troisième partie nous présentons qualitativement les premiers résultats que nous avons obtenus sur un échantillon modèle de polymère vitreux, le PVAc. Ce verre a la particularité de ne pas cristalliser au refroidissement en ayant une température de transition vitreuse proche de

la température ambiante. Nous mesurons des effets déjà connus en ce qui concerne la dynamique de la transition vitreuse par calorimétrie à oscillation de température, mais la grande sensibilité et stabilité de notre expérience nous permet de révéler des effets nouveaux ou peu connus pour ce type de système. En particulier :

Nous observons une décroissance fine du module de la capacité calorifique complexe et de la phase de l'oscillation de température quand le système est maintenu à température constante. Cet effet est déjà mesurable, bien que plus ténu, dans l'état liquide surfondu. Notre première interprétation est que cette décroissance est une mesure directe de l'évolution temporelle de la distribution des temps de relaxation sous-jacente au système.

En prenant la dérivée première du module de la capacité calorifique complexe, nous observons que le dégel des degrés de libertés internes structuraux se fait généralement en deux étapes, et que l'amplitude et la position en température de ces étapes dépendent de l'histoire thermique du système. Encore une fois, nous attribuons cet effet à une conséquence de l'évolution de la distribution des temps de relaxation sous-jacente au PVAc suivant différentes histoires thermiques. A notre connaissance, cet effet n'a jamais été observé sur ce système par calorimétrie. C'est grâce à sa résolution et sa stabilité que ce nanocalorimètre permet de mettre clairement en évidence ces effets. Enfin, nous décrivons un modèle thermique de notre système de mesure qui nous permet d'obtenir la partie réelle et la partie imaginaire de la chaleur spécifique complexe du PVAc en fonction de la fréquence et de la température à partir de toutes les expériences effectuées.

Une analyse physique et quantitative de tous ses résultats expérimentaux restent néanmoins à effectuer. Comment relier ces effets de manière quantitative à l'évolution de la distribution des temps de relaxation du système ? Des approches comme par exemple celle proposée par Donth pourrait être un bon point de départ.

Bibliographie:

- [1] N. O. Birge et S. R. Nagel, « Specific-Heat Spectroscopy of the Glass Transition », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, n° 25, p. 2674-2677, juin 1985.
- [2] N. O. Birge, « Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene glycol near the glass transition », *Phys. Rev. B*, vol. 34, n° 3, p. 1631-1642, août 1986.
- [3] T. Christensen, « THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE SPECIFIC HEAT AT THE GLASS TRANSITION », *J. Phys. Colloq.*, vol. 46, n° C8, p. C8-635-C8-637, 1985.
- [4] H. Gobrecht, K. Hamann, et G. Willers, « Complex plane analysis of heat capacity of polymers in the glass transition region », *J. Phys. [E]*, vol. 4, n° 1, p. 21, 1971.
- [5] P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, et M. Reading, « Modulated differential scanning calorimetry », *J. Therm. Anal.*, vol. 40, n° 3, p. 931-939, févr. 2014.
- [6] J. E. K. Schawe, « Principles for the interpretation of modulated temperature DSC measurements. Part 1. Glass transition », *Thermochim. Acta*, vol. 261, p. 183-194, sept. 1995.
- [7] N. Delpouve, C. Lixon, A. Saiter, E. Dargent and J. Grenet, « Amorphous phase dynamics at the glass transition in drawn semi-crystalline polyester: DDDMA and TMDSC comparative studies », *J. Therm. Anal. Calorim. - J THERM ANAL CALORIM.*, vol. 97, n° 2, p. 541-546, 2009.
- [8] A. Hensel, J. Dobbertin, J. E. K. Schawe, A. Boller, et C. Schick, « Temperature modulated calorimetry and dielectric spectroscopy in the glass transition region of polymers », *J. Therm. Anal.*, vol. 46, n° 3-4, p. 935-954, mars 1996.
- [9] J. E. K. Schawe, « Investigations of the glass transitions of organic and inorganic substances », *J. Therm. Anal.*, vol. 47, n° 2, p. 475-484, août 1996.
- [10] O. Bustin et M. Descamps, « Slow structural relaxations of glass-forming Maltitol by modulated DSC calorimetry », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, n° 22, p. 10982-10992, juin 1999.
- [11] G. Salvetti, C. Cardelli, C. Ferrari, et E. Tombari, « A modulated adiabatic scanning calorimeter (MASC) », *Thermochim. Acta*, vol. 364, n° 1-2, p. 11-22, déc. 2000.
- [12] S. Weyer, M. Merzlyakov, et C. Schick, « Application of an extended Tool–Narayanaswamy–Moynihan model: Part 1. Description of vitrification and complex heat capacity measured by temperature-modulated DSC », *Thermochim. Acta*, vol. 377, n° 1-2, p. 85-96, oct. 2001.
- [13] L. Carpentier, O. Bustin, et M. Descamps, « Temperature-modulated differential scanning calorimetry as a specific heat spectroscopy », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 4, p. 402, 2002.
- [14] R. Garkova, T. Vassilev, C. Rüssel, et I. Avramov, « Thermally modulated differential scanning calorimetry of a glass of composition 45Na₂O–40B₂O₃–10Al₂O₃–5In₂O₃ », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 333, n° 3, p. 240-245, mars 2004.
- [15] A. Saiter, H. Couderc, et J. Grenet, « Characterisation of structural relaxation phenomena in polymeric materials from thermal analysis investigations », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 88, n° 2, p. 483-488, mai 2007.

- [16] O. Gulbiten, J. C. Mauro, et P. Lucas, « Relaxation of enthalpy fluctuations during sub-T_g annealing of glassy selenium », *J. Chem. Phys.*, vol. 138, n° 24, p. 244504, 2013.
- [17] P. F. Sullivan et G. Seidel, « Steady-State, ac-Temperature Calorimetry », *Phys. Rev.*, vol. 173, n° 3, p. 679-685, sept. 1968.
- [18] J. E. K. Schawe, « A comparison of different evaluation methods in modulated temperature DSC », *Thermochim. Acta*, vol. 260, p. 1-16, août 1995.
- [19] J.-L. Garden, « Macroscopic non-equilibrium thermodynamics in dynamic calorimetry », *Thermochim. Acta*, vol. 452, n° 2, p. 85-105, janv. 2007.
- [20] E. C. J. -L. Garden, « Highly sensitive ac nanocalorimeter for microliter-scale liquids or biological samples », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 18, p. 3597-3599, 2004.
- [21] J.-L. Garden, H. Guillou, A. F. Lopeandia, J. Richard, J.-S. Heron, G. M. Souche, F. R. Ong, B. Vianay, et O. Bourgeois, « Thermodynamics of small systems by nanocalorimetry: From physical to biological nano-objects », *Thermochim. Acta*, vol. 492, n° 1-2, p. 16-28, août 2009.
- [22] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, et J. Tucker, « Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate », *J. Phys. Chem.*, vol. 78, n° 26, p. 2673-2677, déc. 1974.
- [23] W. Kauzmann, « The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. », *Chem. Rev.*, vol. 43, n° 2, p. 219-256, oct. 1948.
- [24] K. Chang, « The Nature of Glass Remains Anything but Clear », *The New York Times*, 29-juill-2008.
- [25] *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [26] R. O. Davies et G. O. Jones, « Thermodynamic and kinetic properties of glasses », *Adv. Phys.*, vol. 2, n° 7, p. 370-410, juill. 1953.
- [27] S. V. Nemilov, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. CRC Press, Inc, Boca Raton, 1995.
- [28] I. S. Gutzow et J. W. P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [29] A. Q. Tool et J. Valesak, « Concerning the annealing and characteristics of glass », *J. Frankl. Inst.*, vol. 189, n° 2, p. 240-241, févr. 1920.
- [30] A. Q. Tool, « Relation Between Inelastic Deformability and Thermal Expansion of Glass in Its Annealing Range* », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 9, p. 240-253, sept. 1946.
- [31] P. I et D. R., « Thermodynamique Chimique, Nouvelle Rédaction (Desoer, 1950); Chemical Thermodynamics (Longmans, 1954)) ». .
- [32] T. F. Young, « Thermodynamic Theory of Affinity: A Book of Principles (De Donder, Th.; Van Rysselberghe, Pierre) », *J. Chem. Educ.*, vol. 15, n° 2, p. 98, févr. 1938.
- [33] M. de Podesta, *Understanding the Properties of Matter*. CRC Press, 2002.
- [34] J.-L. Garden et O. Bourgeois, « Nanocalorimetry », in *Encyclopedia of nanotechnology*, Springer, Éd. Bhushan, Bharat (Ed.), 2012, p. 1491-1504.
- [35] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, et H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [36] P. Claudy, *Analyse calorimétrique différentielle : Théorie et applications de la d.s.c.* Paris etc.: Tec & Doc Lavoisier, 2005.
- [37] R. Svoboda, P. Pustková, et J. Málek, « Structural relaxation of polyvinyl acetate (PVAc) », *Polymer*, vol. 49, n° 13-14, p. 3176-3185, juin 2008.
- [38] Y. Kraftmakher, *Modulation Calorimetry: Theory and Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [39] J. M. Hutchinson et S. Montserrat, « The application of modulated differential scanning calorimetry to the glass transition of polymers. I. A single-parameter theoretical model and its predictions », *Thermochim. Acta*, vol. 286, n° 2, p. 263-296, sept. 1996.
- [40] B. Wunderlich, A. Boller, I. Okazaki, et S. Kreitmeier, « Linearity, steady state, and complex heat capacity in modulated differential scanning calorimetry », *Thermochim. Acta*, vol. 282-283, p. 143-155, juill. 1996.
- [41] O.M. Corbino, *Phys. Z.* 12 (1911) 292-295.
- [42] O.M. Corbino, *Phys. Z.* 11 (1910) 413-417.
- [43] H. Wilhelm et D. Jaccard, « Alternating current calorimetry at very high pressure and low temperature », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, n° 44, p. 10683, 2002.
- [44] H. Baur et B. Wunderlich, « About Complex Heat Capacities and Temperature-Modulated Calorimetry », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 54, n° 2, p. 437-465, nov. 1998.
- [45] M. Song, D. J. Hourston, M. Reading, H. M. Pollock, et A. Hammiche, « Modulated Differential Scanning Calorimetry Analysis of Interphases in Multi-Component Polymer Materials », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 56, n° 3, p. 991-1004, nov. 1999.
- [46] P. Gill, S. Sauerbrunn, et M. Reading, « Modulated differential scanning calorimetry », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 40, n° 3, p. 931-939, oct. 1993.
- [47] J. E. K. Schawe et G. W. H. Höhne, « The analysis of temperature modulated DSC measurements by means of the linear response theory », *Thermochim. Acta*, vol. 287, n° 2, p. 213-223, oct. 1996.
- [48] K. Xiao, J. M. Gregoire, P. J. McCluskey, et J. J. Vlassak, « A scanning AC calorimetry technique for the analysis of nano-scale quantities of materials », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, n° 11, p. 114901, nov. 2012.
- [49] M. Merzlyakov, A. Wurm, M. Zorzut, et C. Schick, « Frequency and temperature amplitude dependence of complex heat capacity in the melting region of polymers », *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 38, n° 5-6, p. 1045-1054, sept. 1999.
- [50] S. Weyer, A. Hensel, et C. Schick, « Phase angle correction for TMDSC in the glass-transition region », *Thermochim. Acta*, vol. 304-305, p. 267-275, nov. 1997.
- [51] J.-L. Garden et J. Richard, « Entropy production in ac-calorimetry », *Thermochim. Acta*, vol. 461, n° 1-2, p. 57-66, sept. 2007.
- [52] J.-L. Garden, J. Richard, et Y. Saruyama, « Entropy production in TMDSC », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 94, n° 2, p. 585-590, août 2008.
- [53] J.-L. Garden, « Simple derivation of the frequency dependent complex heat capacity », *Thermochim. Acta*, vol. 460, n° 1-2, p. 85-87, août 2007.
- [54] M. Laarraj, R. Adhiri, S. Ouaskit, M. Moussetad, C. Guttin, J. Richard, et J.-L. Garden, « Highly sensitive pseudo-differential ac-nanocalorimeter for the study of the glass transition », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, n° 11, p. 115110, nov. 2015.
- [55] G. B. McKenna, « Glass dynamics: Diverging views on glass transition », *Nat. Phys.*, vol. 4, n° 9, p. 673-673, sept. 2008.
- [56] P. J. Kelly et R. D. Arnell, « Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications », *Vacuum*, vol. 56, n° 3, p. 159-172, mars 2000.
- [57] H. Wang et M. Sen, « Analysis of the 3-omega method for thermal conductivity measurement », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, n° 7-8, p. 2102-2109, mars 2009.
- [58] G. Karapetyan, D. Agguaro, M. Bonaldi, L. Castellani, R. Hajj, C. Lazzaro, D. Mazzaro, M. Pegoraro, C. Poli, R. Thakur, et L. Conti, « Non-equilibrium “thermal noise” of low loss oscillators », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 363, n° 1, p. 012011, 2012.

- [59] V. Mitvalsky, « The maximum sensitivity of the unbalanced Wheatstone bridge », *J. Sci. Instrum.*, vol. 41, n° 7, p. 454, 1964.
- [60] C. W. Garland, « High-resolution ac calorimetry and critical behavior at phase transitions », *Thermochim. Acta - THERMOCHIM ACTA*, vol. 88, n° 1, p. 127-142, 1985.
- [61] J. W. Loram, « A new high-precision continuous-heating differential calorimeter for the temperature range 1.5K to 300K », *J. Phys. [E]*, vol. 16, n° 5, p. 367, 1983.
- [62] M. Beiner, S. Reissig, K. Schröter, et E.-J. Donth, « Stability of the $T_{\infty FT} < T_{\infty \alpha}$ relation between Vogel temperatures of flow and glass transition against determination variants », *Rheol. Acta*, vol. 36, n° 2, p. 187-196, mars 1997.
- [63] C. M. Roland et R. Casalini, « Temperature and Volume Effects on Local Segmental Relaxation in Poly(vinyl acetate) », *Macromolecules*, vol. 36, n° 4, p. 1361-1367, févr. 2003.
- [64] E.-J. Donth, *The Glass Transition*, vol. 48. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [65] E. Tombari, S. Presto, G. Salvetti, et G. P. Johari, « Spontaneous decrease in the heat capacity of a glass », *J. Chem. Phys.*, vol. 117, n° 18, p. 8436-8441, nov. 2002.
- [66] J. E. K. Schawe, « Investigation of isothermal curing of a thermosetting system by temperature-modulated differential scanning calorimetry: information derived from the phase shift and the determination of the complex heat capacity », *Thermochim. Acta*, vol. 361, n° 1-2, p. 97-111, oct. 2000.
- [67] A. Stavropoulou, K. G. Papadokostaki, et M. Sanopoulou, « Thermal properties of poly(vinyl alcohol)-solute blends studied by TMDSC », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, n° 3, p. 1151-1156, août 2004.
- [68] E. Bouchbinder et J. S. Langer, « Nonequilibrium Thermodynamics of the Kovacs Effect », *ArXiv10013701 Cond-Mat*, janv. 2010.

Abstract

This thesis reports the working principle and the building up of a dynamic differential nanocalorimeter to the study of the glass transition. The micro-fabricated sensor, the low noise and highly stable measurement chain, as well as the thermal environment of the sensor are described in details. The measurement method is a spectroscopic method in which the amplitude and phase of the oscillating temperature are measured with a high resolution at different frequencies. The resolution of the nanocalorimeter on the measurement of the complex heat capacity module is $\Delta|C_p^*|/|C_p^*| \sim \pm 0,001 \%$, and on the phase of the temperature oscillation is $\Delta\varphi/\varphi \sim \pm 0,0005 \%$. This resolution is about one thousand times higher than that of the commercial temperature modulated calorimeters. The potentialities of the nanocalorimeter for the study of fine thermodynamic and kinetic effects are demonstrated on a model of glassy polymer, the poly(vinyl acetate). New effects which are too fine to be detected by conventional calorimeters have been measured. The modulus of the complex heat capacity and the phase of the temperature oscillation exhibit small relaxational effects of low amplitude either in the super-cooled liquid state or in the glassy state. In addition, according to the thermal history followed by the material, the structural recovery of this polymer can take place in two steps during the heating. These two steps are visible only on the temperature derivative of the modulus of the complex heat capacity. In conclusion, resolution, stability and repeatability of the nanocalorimeter are particularly suitable for fine thermodynamic and kinetic study on out of equilibrium complex systems such as glasses.

Résumé:

Cette thèse décrit la réalisation d'un nanocalorimètre dynamique différentiel pour l'étude de la transition vitreuse. Le capteur microfabriqué, la chaîne de mesure de bas niveau de bruit et de grande stabilité, ainsi que l'environnement thermique du capteur sont décrits en détails. La méthode de mesure utilisée est une méthode fréquentielle dans laquelle l'amplitude et la phase de la température oscillante sont mesurées avec une grande résolution. La résolution du nanocalorimètre sur le module de la capacité calorifique complexe est de $\Delta|C_p^*|/|C_p^*| \sim \pm 0,001 \%$, et sur la phase de l'oscillation de température est de $\Delta\varphi/\varphi \sim \pm 0,0005 \%$. La résolution est environ mille fois plus élevée que celle des calorimètres à modulation de température commerciaux. Les potentialités du nanocalorimètre pour l'étude d'effets thermodynamiques et cinétiques fins sont démontrées sur un modèle de polymère vitreux, le poly(acétate de vinyle). Des effets nouveaux et trop tenus pour être détectés avec des calorimètres classiques ont été mesurés. Le module de la capacité calorifique complexe et la phase de l'oscillation de température présentent des relaxations temporelles de faible variation dans l'état de liquide surfondu comme dans l'état vitreux. De plus, le dégel des degrés de libertés internes structuraux du polymère peut, suivant l'histoire thermique suivie par le matériau, se réaliser en deux étapes lors du réchauffement. Ce double dégel n'est visible que sur la dérivée en température du module de la capacité calorifique complexe. En conclusion, la résolution, la stabilité et la répétabilité du nanocalorimètre sont particulièrement adaptées à des mesures nanocalorimétriques fines pour l'étude thermodynamique et cinétique de systèmes complexes hors équilibres dont les verres font partie.