Réalisation d'une installation électrométrique pour la mesure de résistances très élevées

D. Vasilescu, A. Jolivet, A. Brau

► To cite this version:

D. Vasilescu, A. Jolivet, A. Brau. Réalisation d'une installation électrométrique pour la mesure de résistances très élevées. *Revue de Physique Appliquée*, 1967, 2 (4), pp.283-288. 10.1051/rphysap:0196700204028300 . jpa-00242806

HAL Id: jpa-00242806

<https://hal.science/jpa-00242806>

Submitted on 1 Jan 1967

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.

RÉALISATION D'UNE INSTALLATION ÉLECTROMÉTRIQUE POUR LA MESURE DE RÉSISTANCES TRÈS ÉLEVÉES

Par D. VASILESCU, A. JOLIVET et A. BRAU,

Service d'Électricité-Électronique de la Faculté des Sciences de Nice.

Résumé. — On décrit une installation électrométrique permettant la mesure de très faibles conductivités en courant continu. Les performances de celle-ci sont analysées et on donne un exemple des mesures effectuées sur deux monocristaux organiques : le T.G.S. et la β -alanine.

Abstract. — We describe an electrometric apparatus with high performances for direct current measure of very low conductivity substances. We give an application to T.G.S. and β -alanine single crystals.

I. Introduction. — L'étude de la conductivité électrique dans les cristaux moléculaires organiques de grande pureté nous a amenés à mesurer des résistivités très élevées souvent supérieures à celles de certains isolants. Le dispositif que nous allons décrire est conçu pour étudier la conduction électrique en courant continu dans des échantillons dont la résistance peut atteindre 10^{16} ohms. Des installations de ce type et de performances moindres ont déjà été décrites [1], [2], [3] et des mises au point techniques sur la conductivité des substances organiques ont été faites par Yu [4] et Kommandeur [5].

Pour effectuer des mesures correctes sur de tels échantillons, il est nécessaire de respecter quelques règles essentielles :

- contrôler le milieu environnant l'échantillon (humidité, pression, température);
- munir les échantillons d'une paire d'électrodes assurant un contact ohmique;
- isoler aussi bien que possible certaines connexions;
- disposer d'un blindage électrostatique très soigné autour de ces mêmes connexions (échantillon-électromètre).

Après avoir montré l'application de ces règles à la conception de notre appareillage, nous illustrerons ses possibilités à l'aide de deux exemples : évolution de la résistance d'un monocristal de T.G.S. en fonction de la température, et variation du courant dans un monocristal de β -alanine en fonction de la tension électrique appliquée.

II. Description de l'appareillage. — II.1. PRINCIPE DE LA MESURE. ÉLECTROMÈTRE. — L'appareil de mesure utilisé est un électromètre à condensateur vibrant Cary type 31.

La source de tension extérieure (E_p) peut être

FIG. 1. — Principe de la mesure d'une résistance à l'aide de l'électromètre Cary 31 :

E_p = tension de polarisation,
 E_r = tension lue sur l'électromètre,
 C_p = potentiel de contact introduit par le condensateur vibrant,
 R_i = résistance étalon,
 R = résistance inconnue.

connectée (fig. 1) soit à la masse, soit à la borne « feedback ».

Cette seconde possibilité a l'avantage de procurer une plus grande stabilité des lectures et d'éliminer l'influence du potentiel de contact C_p du condensateur vibrant. Nous l'avons adoptée pour toutes nos mesures.

L'échantillon représenté par la résistance R (fig. 1) est soumis à une d.d.p. égale à $E_p - E_r$. Le courant I qui le traverse passe aussi dans la résistance R_i contenue dans la tourelle de l'électromètre. Cette résistance R_i peut prendre trois valeurs au choix :

$$1,0 \times 10^8 \Omega; \quad 1,0 \times 10^{10} \Omega; \quad 1,0 \times 10^{11} \Omega$$

à 1 % près.

L'intensité I est donnée par :

$$I = \frac{E_r}{R_i}$$

FIG. 2. — Cellule de mesure : 1. Bride pleine en laiton avec passage étanche du thermocouple. — 2. Borne chaude de l'électromètre. — 3. Tête de l'électromètre. — 4. Crémaillère permettant le réglage en hauteur. — 5. Blindage en cuivre. — 6. Rondelle en plexiglass. — 7. Boulon de serrage. — 8. Pièce en croix. — 9. Raccord souple métallique. — 10. Raccord verre-métal. — 11. Circuit de refroidissement. — 12. Joint en viton. — 13. Pièce droite de jonction. — 14. Électrodes. — 15. Thermocouple. — 16. Résistance chauffante. — 17. Joint en or. — 18. Bride pleine en acier inox.

et la résistance R par :

$$R = R_i \frac{E_p - E_r}{E_r}$$

où l'on néglige E_r devant E_p dès que $E_p/E_r > 100$.

Si la source extérieure est connectée directement à la masse, l'intensité I est donnée par :

$$I = \frac{E_r}{R_i} = \frac{E_p - C_p}{R}$$

d'où :

$$R = R_i \frac{E_p - C_p}{E_r}.$$

Notons que l'on a toujours $C_p < 50$ mV.

II.2. CELLULE DE MESURE (*fig. 2*). — Les échantillons sont placés dans une cellule où l'on contrôle la température et le milieu (vide ou mélange connu de gaz y compris l'humidité). Cette cellule est constituée d'éléments de canalisation à ultra-vide Balzer de diamètre 52 mm, en acier inox. Un raccord souple (9) et un raccord verre-métal (10) relie la cellule à une canalisation en verre pyrex comprenant une pompe secondaire à diffusion d'huile précédée d'une pompe primaire à palettes à deux étages (débit nominal : 8 m³/h).

L'étanchéité est assurée par des joints toriques en

viton (12) pour les parties qui restent à la température ambiante et par un joint en or pour la partie chauffée.

On obtient ainsi un vide évoluant entre 10⁻⁵ et 10⁻⁶ torr. Ce vide suffisant pour les études que nous entreprenons pourrait être amélioré par une pompe ionique. La résistance chauffante (Thermocoax 1 Nc) enroulée à l'extrémité du tube (13) est alimentée en courant alternatif sous une tension réglable. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple (Thermocoax chromel-alumel 2 AB AT) placé au voisinage immédiat de l'échantillon. La soudure froide est en équilibre thermique avec un mélange eau-glace.

Les électrodes de connexion (14) traversent une rondelle de plexiglass (6) thermiquement isolée de la partie chaude de la cellule par un circuit de refroidissement à circulation d'eau (11). L'étanchéité au vide est assurée par un joint en viton écrasé entre la rondelle de plexiglass et la bride supérieure de la pièce (8). Les électrodes (14) sont scellées à l'araldite dans le plexiglass. Un blindage en cuivre rouge (5) protège les connexions électriques entre la sortie de la cellule et l'entrée de la tête de l'électromètre disposée juste au-dessus (photographie, *fig. 3*). Des tresses de cuivre relient les blindages entre eux et à une prise de terre.

FIG. 3. — Vue d'ensemble de l'appareillage :

Derrière la cellule surmontée de la tête de mesure de l'électromètre, on peut apercevoir la canalisation à vide.

FIG. 4. — Montage de divers monocristaux sur leur support en polycarbonate les fiches bananes ont un diamètre de 2 mm.

III. Caractéristiques de l'installation étudiées à propos de deux exemples. — III.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

— Les monocristaux sont taillés ou clivés suivant des formes géométriques simples ou même laissés bruts s'ils sont très petits. Les électrodes disposées convenablement par rapport aux axes cristallographiques sont constituées d'une double couche de vernis à l'argent (Type 8001 ou 8002 Harshaw-Poulenc-Coiffe) qui n'attaque pas les cristaux organiques étudiés.

Deux fils d'argent ($\varnothing 1/10$ mm) assurent à la fois les liaisons mécaniques et électriques avec un support en polycarbonate (produit commercialisé sous les noms de Gernalon ou Makrolon Bayer) (photographie, fig. 4) qui se fixe aisément à la cellule de mesure. Ce travail est effectué à l'aide d'un stéréomicroscope III POL. Zeiss.

III.2. MONOCRISTAUX DE β -ALANINE ET DE T.G.S. — Parmi les aminoacides dont nous étudions les propriétés électriques, la β -alanine est un exemple de choix, car elle donne facilement de beaux cristaux faciles à cliver.

Les mesures ont été conduites sous vide dynamique de façon à éliminer les effets de l'humidité. Chaque échantillon est stabilisé par plusieurs cycles de chauffage à l'étuve puis sous vide. Le graphe (fig. 5) représentant les variations du courant dans le cristal en fonction de la tension de polarisation $I = f(E_p)$ montre que la loi d'ohm n'est plus suivie à partir de 50 V environ, soit un champ de l'ordre de 1 000 V/cm.

La loi classique $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT}$ est vérifiée avec une énergie d'activation égale à $\Delta E = 3,8$ eV.

Le monocristal de T.G.S. (sulfate de triglycine)

FIG. 5. — Graphe $I = f(E_p)$ pour la β -alanine. Les flèches indiquent le sens de variation de la tension appliquée.

nous a été fourni par la Société Quartz et Silice. Le champ électrique était appliqué suivant l'axe ferroélectrique b ou perpendiculairement. Le graphe (fig. 6) représentant le logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température absolue du cristal met en évidence le point de Curie vers 50 °C, au-dessus duquel le T.G.S. n'est plus ferroélectrique. Il faut remarquer à ce propos que, selon la tension de polarisation E_p , les courbes expérimentales diffèrent quelque peu au voisinage du point de Curie, tout en présentant les mêmes pentes loin de ce point.

Sur les graphes représentés figures 6 et 7, la correction de charge d'espace n'a pas été faite.

FIG. 6. — Graphe $\text{Log } R = f(1/T)$ pour un monocristal de T.G.S. La tension de polarisation E_p est appliquée parallèlement à l'axe ferroélectrique b.

FIG. 7. — Graphe $\text{Log } R = f(1/T)$ pour un monocristal de T.G.S. La tension de polarisation $E_p = 200$ V est appliquée orthogonalement à l'axe ferroélectrique b. Les dimensions des croix tiennent compte des δx_j et δy_j calculés dans le texte.

III.3. PRÉCISION DES MESURES. — Nous choisissons pour donner quelques détails sur la précision de nos mesures l'exemple du calcul des deux énergies d'activation du T.G.S., le champ appliqué étant normal à l'axe ferroélectrique b.

Ces mesures font intervenir un générateur de ten-

sion continue, un électromètre, un thermocouple, et enfin une construction graphique.

Générateurs de tension continue. — L'incertitude relative sur les tensions délivrées par une batterie de piles ou une alimentation stabilisée est de :

$$\delta E_p / E_p = 1 \text{ } \%$$

Électromètre. — Les résistances équipant la tourelle de l'électromètre sont connues avec une incertitude relative de :

$$\delta R_i / R_i = 1 \text{ } \%$$

La lecture de E_r sur le cadran de l'électromètre est faite, dans des conditions peu favorables, avec une erreur relative de :

$$\delta E_r / E_r = 2 \text{ } \%$$

En effet, les fluctuations dues au bruit de fond sont de l'ordre de 0,05 mV, alors que les valeurs lues s'échelonnent entre 5 mV et 1,5 V.

Une vérification de l'électromètre à l'aide d'un étalon Wheatstone n'a révélé aucun écart significatif.

La résistance de fuite de l'installation, y compris un support nu en polycarbonate, ne varie quasiment pas avec la température. Entre 40 °C et 120 °C et avec $E_p = 100$ V, $R_i = 10^{11} \Omega$, les mesures sont :

$$E_r = 0,5; 0,45; 0,55; 0,56; 0,60 \text{ mV}$$

soit en moyenne :

$$\overline{E_r} = 0,53 \text{ mV.}$$

D'où une résistance de fuite égale à :

$$R_{\text{fuite}} = \frac{100}{0,53 \times 10^{-3}} \times 10^{11} \simeq 2 \times 10^{16} \text{ ohms.}$$

Sans support en polycarbonate, la résistance de fuite est trop grande pour être mesurée, on peut seulement dire qu'elle est supérieure à 10^{17} ohms (valeur correspondant à $E_r = 0,1$ mV).

Thermocouple. — La f.é.m. du thermocouple est déterminée à l'aide d'un voltmètre électronique.

Étant donné que la température évolue lentement d'environ 1 °C par minute, on peut admettre une incertitude de 0,5 °C sur les mesures qui s'échelonnent entre 30 et 75 °C.

Soit, sur la température absolue, ou son inverse, une incertitude relative de :

$$\delta T / T = 0,15 \text{ } \%$$

Incertitude sur le Log de R. — Nous interprétons ces incertitudes non pas comme des valeurs maximales mais comme des valeurs qui peuvent être dépassées avec une probabilité de 0,05.

En supprimant les termes correctifs dans la formule permettant de calculer la résistance de l'échantillon, il reste seulement :

$$R = R_i E_p / E_r.$$

D'où l'on tire :

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta R_i}{R_i} + \frac{\delta E_p}{E_p} + \frac{\delta E_r}{E_r}.$$

L'application numérique donne : $\left[\frac{\delta R}{R}\right]_1 = 4\%$
avec une probabilité de dépassement égale à $(0,05)^3 = 7,5 \times 10^{-5}$:

$$P\left(\frac{\delta R}{R} > 0,04\right) = 7,5 \times 10^{-5}.$$

Si l'on admet que $\delta R/R$ est une variable aléatoire centrée (ce qui est bien naturel) et gaussienne (ce qui l'est un peu moins) avec un écart type σ , les tables donnent pour la variable aléatoire réduite $\frac{\delta R}{R} \cdot \frac{1}{\sigma}$:

$$P\left(\frac{\delta R}{R} \cdot \frac{1}{\sigma} > 3,95\right) = 7,5 \times 10^{-5}$$

d'où : $\sigma = 0,04/3,95 \simeq 0,01$.

Mais on veut calculer la valeur de $\delta R/R$ qui a une probabilité d'être dépassée de 0,05. Les tables donnent encore :

$$P\left(\frac{\delta R}{R} \cdot \frac{1}{\sigma} > 1,96\right) = 0,05$$

d'où la valeur cherchée :

$$[\delta R/R]_2 = 1,96 \times 0,01 \simeq 2\%.$$

Construction graphique. — La résistance d'un cristal de T.G.S. est liée à sa température, et dans certains intervalles de celle-ci, par la relation :

$$R = R_0 e^{\Delta E/2kT}$$

où R_0 est une constante, k la constante de Boltzmann et ΔE une énergie d'activation que l'on cherche à évaluer. On écrit cette relation sous la forme :

$$\text{Log } R - \text{Log } R_0 = \frac{\Delta E}{2 \times 10^3 \times k} \cdot \frac{10^3}{T}.$$

Les mesures fournissent des couples de valeurs :

$$(T_1, R_1) \dots (T_j, R_j) \dots (T_n, R_n)$$

que l'on transforme, dans le but de faire apparaître une relation linéaire, par les relations :

$$x_j = 10^3/T_j \quad y_j = \text{Log } R_j$$

en de nouveaux couples : $(x_1, y_1) \dots (x_n, y_n)$ représentés chacun par un point du graphe de la figure 7.

Mais ces points ne sont pas connus exactement à cause de l'incertitude sur leurs deux composantes :

$$\frac{\delta x_j}{x_j} = \frac{\delta T_j}{T_j} \Rightarrow \delta x_j = 0,0015 \times 3 = 0,0045$$

$$\delta y_j = \frac{\delta R_j}{R_j} \Rightarrow \delta y_j = \left[\frac{\delta R}{R}\right]_2 = 0,02$$

(3 étant la valeur moyenne de x sur le graphe).

Le graphe suggère deux ajustements linéaires avec des pentes a_1 et a_2 nettement distinctes :

$$y - b_1 = a_1 \cdot x \quad y - b_2 = a_2 \cdot x.$$

Sur le graphe, nous estimons a_1 et a_2 ainsi que les incertitudes sur ces deux paramètres :

$$a_1 = 5,10 \begin{matrix} + 0,25 \\ - 0,20 \end{matrix} \quad a_2 = 8,45 \begin{matrix} + 0,35 \\ - 0,25 \end{matrix}$$

$$\frac{\delta a_1}{a_1} = \begin{matrix} + 5\% \\ - 4\% \end{matrix} \quad \frac{\delta a_2}{a_2} = \begin{matrix} + 4\% \\ - 3\% \end{matrix}.$$

En rapprochant entre elles les deux relations :

$$\text{Log } R - \text{Log } R_0 = \frac{\Delta E}{2 \times 10^3 \times k} \cdot \frac{10^3}{T}$$

$$y - b = a \cdot x$$

et compte tenu des définitions de x et y , on déduit la valeur de ΔE de celle de a :

$$\Delta E = 10^3 \times k \times a \quad \text{avec} \quad \delta(\Delta E)/\Delta E = \delta a/a.$$

Pour le T.G.S., les deux énergies d'activation trouvées sont :

$$\Delta E_1 = 2,02 \begin{matrix} + 0,10 \\ - 0,08 \end{matrix} \text{ eV}$$

au-dessus du point de Curie

$$\Delta E_2 = 3,34 \begin{matrix} + 0,13 \\ - 0,10 \end{matrix} \text{ eV}$$

au-dessous du point de Curie.

IV. Conclusion. — L'appareillage que nous venons de décrire permet d'exploiter au mieux les qualités d'un électromètre commercial ultra-sensible. Il est bien adapté à la mesure des énergies d'activation des matériaux organiques isolants comme les cristaux biomoléculaires, pour des températures comprises entre 20 et 300 °C.

En remplaçant la bride (18) (fig. 2) par un hublot en quartz, la cellule peut se prêter à des mesures de photoconduction. Enfin, la précision obtenue permet de déceler des variations de l'énergie d'activation de l'ordre de 0,1 électron-volt.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1967.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LACOSTE (R.), Thèse, Toulouse, 1959.
- [2] CARDEW (M. H.), ELEY (D. D.), *Discussions Farad. Soc.*, 1959, **27**, 115.
- [3] VASILESCU (D.), Thèse, Lyon, 1964.
- [4] YU (Liang Tsé), *J. Physique*, 1963, **24**, 9.
- [5] KOMMANDEUR (J.), *Physics and Chemistry of the organic solid state*, Edit. D. Fox, M. Labes et A. Weinberger, Interscience Publishers, New York, 1965, p. 1-62, vol. 2.
- [6] TOYADA (H.), TANAKA (Y.), SHIOKAWA (W.), *Rev. Elec. Comm. Lab.*, 1961, **9**, 7-8, 485.