N° d'ordre : 88

50376
1987
21

50376
1987
21

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Claude CAUCHETEUX

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

ETUDE, PAR DIFFUSION DES RAYONS X, DE LA CINETIQUE D'EVOLUTION D'UN VERRE D'ORIENTATION : LE 1-CYANOADAMANTANE. MECANISME DE LA TRANSITION VITREUSE.

Soutenue le 2 Février 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président et Rapporteur :	M. FOURET, Professeur U.S.T. Lille I
Rapporteur :	M. GERL, Professeur à l'Université de Nancy I
Examinateurs :	Mme HENNION, Chercheur au C.E.A. Lab. L. Brillouin
	M. DESCAMPS, Maître de Conférences U.S.T. Lille I
	M. FOCT, Professeur U.S.T. Lille I
	M. FONTAINE, Professeur U.S.T. Lille I

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, dans le laboratoire de "Dynamique des Cristaux Moléculaires" (U.A. 801), dirigé par Monsieur le Professeur FONTAINE.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. FOURET qui m'a accueilli dans le laboratoire et me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et d'en être rapporteur.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici, toute ma reconnaissance envers Monsieur M. DESCAMPS, Maître de Conférences, qui par sa compétence et sa participation active à ce travail, en a grandement facilité la réalisation. Je lui dois beaucoup.

Je suis sensible à l'intérêt que Monsieur le Professeur M. GERL, de l'Université de NANCY I, a porté à ce travail afin de le juger. Je l'en remercie infiniment.

Madame M. HENNION, Chercheur au C.E.A., Messieurs les Professeurs J. FOCT et H. FONTAINE de l'Université de LILLE I, ont accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail. Qu'ils en soient ici remerciés.

J'adresse également un merci amical à Monsieur G. ODOU, Ingénieur C.N.R.S., qui m'a appris à utiliser le diffractomètre automatique et à Monsieur M. MULLER, Ingénieur, dont les conseils pour faire croître de beaux cristaux ont toujours été appréciés.

Je tiens à remercier les collègues du laboratoire, qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé dans ce travail, notamment el Mostafa el ADIB.

Je remercie enfin les membres du personnel de l'U.F.R. de Physique Fondamentale, qui ont permis l'élaboration de ce mémoire, en particulier Madame ZARABSKI, qui a assuré avec gentillesse et compréhension, la dactylographie, à Monsieur RAFFAUD, qui a dessiné avec efficacité les figures, à Messieurs FAUQUEMBERGUE et CAREY, qui se sont chargés de la reproduction.

Sommaire

Chapitre I : INTRODUCTION

Chapitre II : PRESENTATION DU 1-CYANOADAMANTANE

Chapitre III : CONDITIONS EXPERIMENTALES

1 - cristaux

2 - appareillage

3 - trempes

4 - mesures de la diffraction et de la diffusion

5 - autres techniques

Chapitre IV : ETUDE EN TEMPS ET EN TEMPERATURE DE LA MISE EN ORDRE DANS L'ETAT TREMPE

1 - caractères généraux des figures de diffusion des rayons X en phases plastique et trempée

2 - cinétique de mise en ordre à 156K

a - expérience à 156K

b - analyse

1 - fonction de corrélation et expression de la diffusion

2 - lois d'échelle

3 - recherche d'une loi d'échelle pour la cinétique à 156K

4 - lois d'évolution temporelle

3 - microstructure des zones ordonnées : relation entre phases

a - diffusion aux points X et recristallisation

b - ordre local en phase trempée

4 - influence de la température sur les régimes de mise en ordre

a - cinétiques basse température ($T \leqslant 172K$)

b - cinétiques haute température ($172K < T < 183K$)

5 - discussion

Chapitre V : DEFORMATION DU RESEAU CUBIQUE ET RELAXATION VOLUMIQUE

1 - résultats expérimentaux

a - modification du profil des pics de Bragg

b - glissement des pics de Bragg (relaxation volumique)

c - intensité intégrée des pics de Bragg

2 - analyse

3 - discussion

Chapitre VI : MECANISME DE LA TRANSITION VITREUSE

1 - résultats expérimentaux

2 - analyse

3 - conclusion : diagramme TTT du CN-ADM

Chapitre VII : ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $Cl_xCN_{1-x}ADM$

1 - préambule à l'étude expérimentale

2 - cinétiques de l'ordre local et de l'ordre à longue portée de part et d'autre de 170K

a - régime basse température

b - régime haute température

3 - comportement au réchauffage : réversion, nouvelle croissance de domaines et transition

a - expérience sur un cristal préalablement vieilli à 157K

b - effet du recuit préalable sur la température de réversion

4 - cinétique à 195K : domaines incohérents

Chapitre VIII : CONCLUSION

- Annexe
- Références bibliographiques
- Bibliographie

CHAPITRE I

INTRODUCTION

On compte beaucoup actuellement sur l'étude des verres d'orientation pour analyser sélectivement le mécanisme de la transition vitreuse sur les degrés de liberté de rotation moléculaire. Les travaux récents relatifs à l'état vitreux orientationnel se dirigent en gros dans deux directions :

Il y a d'une part les systèmes analogues à des verres de spin : ce sont des systèmes à interactions aléatoires frustrées. Ils s'obtiennent, soit en diluant un composé qui présente du désordre d'orientation ; c'est le cas, par exemple, des systèmes $(KBr)_{1-x}$ $(KCN)_x$ {1} ; soit en mélangeant des corps qui possèdent respectivement une phase ferroélectrique et une phase antiferroélectrique ; les systèmes RDP-ADP (Rb_{1-x} H_2 PO_4 - $(NH_4)_x$ H_2 PO_4)en sont un exemple {2}.

L'autre possibilité, qui ne nécessite pas de dilution, est de geler une phase cristalline à désordre d'orientation telle que celle appelée "plastique" {3}. Ce type d'état vitreux a été pressenti depuis longtemps {4} et ensuite étudié plus spécialement sur le cas du cyclohexanol {5}. Du fait de la présence d'un réseau cristallin moyen, Suga et Seki {3} ont proposé l'appellation "cristal vitreux" ("glassy crystal") pour désigner cet état particulier de la matière condensée.

Son comportement est très semblable à celui d'un verre classique, dans la mesure où il affiche une anomalie de chaleur spécifique à une température de transition vitreuse Tg. De plus, dans le même domaine de températures, le composé peut adopter une structure cristalline ordonnée qui est la phase stable ; il en résulte que la vitesse de trempe est un paramètre important à prendre en compte pour pouvoir atteindre l'état vitreux.

Nous allons exposer les résultats d'une étude du cyanoadamantane

(CN-ADM) dont le caractère de cristal vitreux a été mis en évidence récemment au laboratoire {6}. Le cyanoadamantane est un système modèle, du fait de la simplicité de sa structure cristalline en phase désordonnée. Nous rappelerons les propriétés de ce composé, découvertes préalablement à ce travail au chapitre II.

Nous en avons fait une étude par diffraction et diffusion des rayons X, dans les conditions expérimentales précisées au chapitre III. Nous avons tiré profit, en particulier, de la possibilité de tremper rapidement sans le détruire, un monocristal à partir de sa phase désordonnée. Nous avons pu ainsi effectuer des explorations systématiques de l'espace réciproque du cristal. Nous avons tout spécialement porté notre attention sur le domaine de températures qui avoisinent le Tg détecté par des mesures thermodynamiques, c'est-à-dire entre 150K et 190K.

Dans le cadre des questions que l'on se pose encore actuellement au sujet de l'état vitreux, il y avait deux raisons principales pour aborder une telle étude :

A) L'état vitreux est compris habituellement comme étant un état hors d'équilibre, par opposition à la forme métastable de la phase prototype qui existe aux températures supérieures à Tg.

Dans les verres traditionnels, cet état de non équilibre se traduit par des phénomènes lents de relaxation spontanée {7} : relaxations volumiques et enthalpiques. Pour ces systèmes complexes où les interactions intermoléculaires sont très fortes, les lois qui décrivent les relaxations ne suivent pas un comportement simple de Debye ; on trouve le plus souvent des lois de type Kohlrausch-Williams-Watts {8} :

$$q(t) = q_0 \quad \exp \quad -\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta} \qquad \text{avec } 0 < \beta < 1$$

Un effort théorique considérable est réalisé actuellement pour

tenter d'expliquer cette constatation et de dépasser une simple "interprétation" en terme de distribution de temps de relaxation ("models of hierarchically constrained dynamics for glassy relaxation" {9} par exemple).

La connaissance des mécanismes microscopiques qui sont en jeu dans ces phénomènes irréversibles est un problème fondamental. Les verres traditionnels, obtenus par trempe de l'état liquide, ne permettent d'obtenir qu'une fonction de distribution radiale g(r) dont l'analyse en terme de structure locale tridimensionnelle est ambivalente. Par l'observation conjointe de la diffraction et de la diffusion des rayons X lors de "recuits" contrôlés (c'est-à-dire de vieillissements isothermes), au voisinage de Tg, nous avons regardé si une évolution spontanée d'un ordre local orientationnel et de l'ordre à longue portée moyen des centres des masses, pouvait être mise en lumière. Ceci fait l'objet respectivement des chapitres IV et V.

La structure de la phase basse température stable étant connue {10}, fait unique dans le cas d'un cristal vitreux, nous pourrons nous pencher sur le problème essentiel de la comparaison de l'état structural en phase stable et hors d'équilibre.

B) Il y a deux points de vue différents quant à la nature de la transition vitreuse { 11}. Elle est considérée, soit comme une transition de nature purement cinétique { 12} (c'est-à-dire un processus irréversible qui diffère alors d'une transition de phase ordinaire), soit comme une transition d'équilibre {13,14}.

Un problème parallèle à celui de l'existence d'une sorte de tran-

sition d'équilibre concerne la microstructure d'un verre : à ce propos, deux idées se dégagent également { 15,16 } : il y a d'une part, l'hypothèse selon laquelle les verres forment, sur une certaine échelle, des domaines (cristallins ou paracristallins), et d'autre part, la notion d'un réseau aléatoire continu (modèle de Zachariasen) { 17 }.

Nous avons recherché l'existence d'une possible signature structurale de la transition vitreuse telle qu'on l'observe en analyse thermique différentielle. Nous avons, pour ce faire, suivi l'évolution du spectre de rayons X lors d'un réchauffage de l'échantillon après un recuit contrôlé à basse température. Les résultats feront l'objet du chapitre VI.

Nous avons trouvé des comportements très semblables avec une solution solide de cyanoadamantane et de chloroadamantane ($Cl_x\ CN_{1-x}$ - ADM avec $x \cong 0.25$) réalisée récemment par D. Magnier et M. Foulon { 18 }. Ce composé s'est révélé beaucoup plus facile à étudier en particulier pour de longues investigations de la phase trempée à plus haute température. De nouveaux résultats ont pu être obtenus, alors qu'ils étaient masqués par une recristallisation intempestive dans le composé pur. Par extension, ces informations clarifient la situation, nous les reportons au chapitre VII avant de conclure au chapitre VIII.

Nous devons ajouter, qu'indépendamment des problèmes liés à l'état vitreux proprement dit et à la transition vitreuse, l'étude de la cinétique d'évolution en phase trempée nous a permis de mettre en évidence des régimes d'évolution qui, par eux même, s'intègrent dans le vaste sujet des cinétiques associées aux transitions de phase du premier ordre { 19 }.

Notre système a la particularité intéressante d'être à paramètre d'ordre non conservé. Nous avons débuté une analyse de l'évolution de la susceptibilité statique en terme de lois d'échelle (cf chapitre IV).

CHAPITRE II

PRESENTATION DU 1-CYANOADAMANTANE

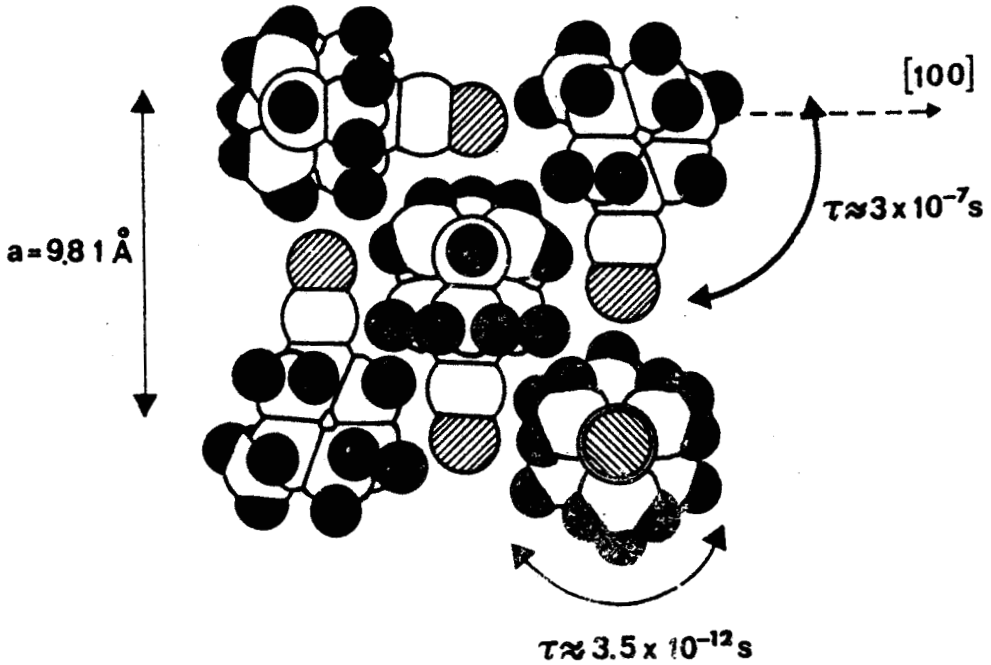
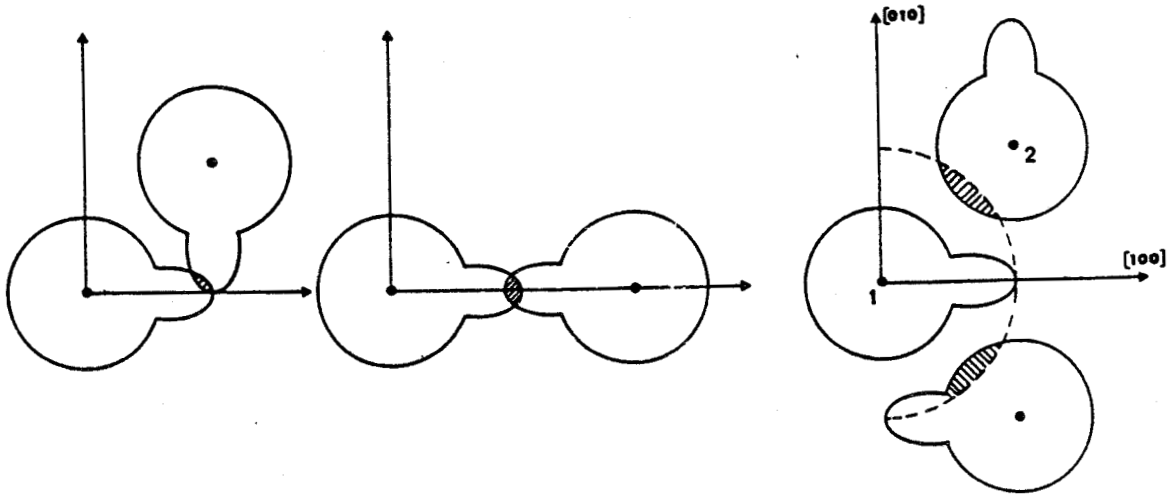


Fig. II-1 : Exemple de configuration instantanée de molécules dans la phase plastique I. Il y a 2 types de mouvement moléculaire : le basculement lent des dipôles entre les axes d'ordre 4 et la rotation rapide autour de l'axe dipolaire. (D'après Amoureux {20} et coll.)



(a) (b)

Fig. II-2 : a) la gêne stérique est importante, ce qui induit des interactions fortes entre molécules.

b) les positions d'équilibre des dipôles sont limitées aux axes d'ordre 4 du cube par les effets du champ cristallin. (D'après Descamps {28}).

BU LILLE

La molécule de cyanoadamantane (CN-ADM) est rigide, de formule $C_{10}H_{15}CN$ et de symétrie C_{3v}. Elle porte un gros radical CN qui lui confère un moment dipolaire important (μ_D = 3.83 D).

La structure de la *phase plastique* - notée I dans la suite - (280 K < T < 458 K) est c.f.c. (a = 9.81 Å à la température ambiante). Le groupe d'espace est Fm3m avec Z = 4 {20}. Cette structure se caractérise par un désordre dynamique des orientations moléculaires, qui provient (figure II-1) :

- du basculement de l'axe C_3 entre 6 positions d'équilibre confondues avec les axes cristallographiques du réseau cubique. Le temps moyen de résidence sur l'une de ces directions est relativement long avec une énergie d'activation élevée : $\tau \cong 3\ 10^{-7}$ s à température ambiante (Ta)
- de rotations rapides autour de l'axe dipolaire ($\tau \cong 3.5\ 10^{-12}$s à Ta).

Les configurations accessibles dans l'arrangement moléculaire, dépendent d'une part, des effets du champ cristallin qui impose pratiquement l'orientation des dipôles suivant les directions < 100>du cfc et d'autre part, d'une importante gêne stérique qui induit des interactions fortes entre molécules premières et secondes voisines (figure II-2).

Les monocristaux dont la croissance est réalisée à une température inférieure à 280 K adoptent la structure monoclinique $C_{2/m}$ {10}; c'est la *phase stable* ordonnée à basse température (notée II dans la suite). La structure correspond à une succession de plans parallèles dans lesquels les molécules sont disposées suivant un ordre antiferroélectrique (figure II-3).

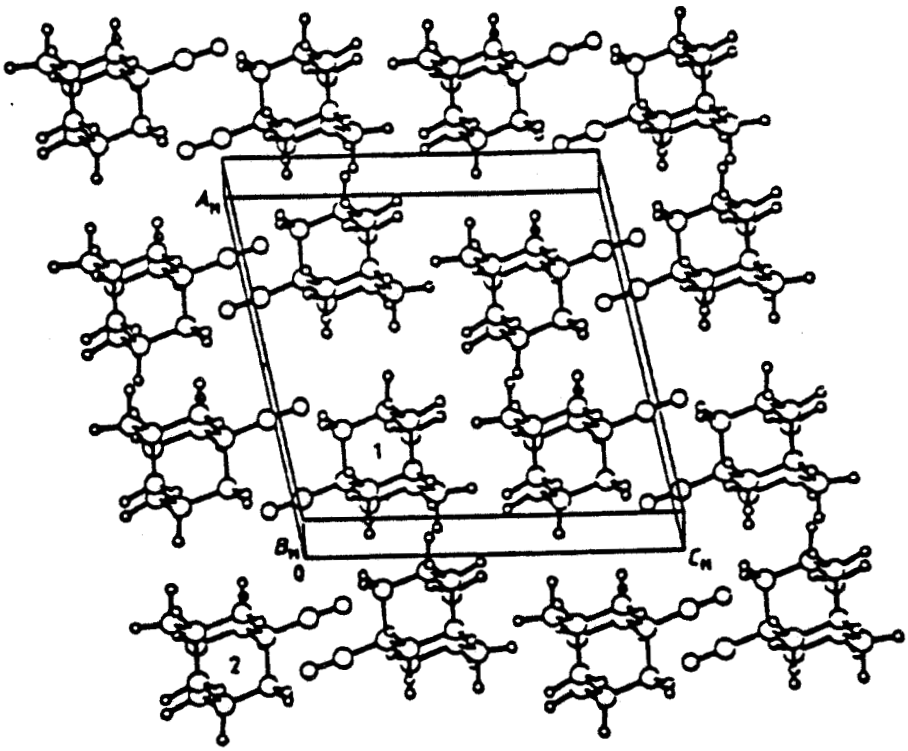


Fig. II-3 : Arrangement moléculaire dans la maille monoclinique (phase ordonnée stable à basse température notée II). (D'après Foulon {10} et coll.)

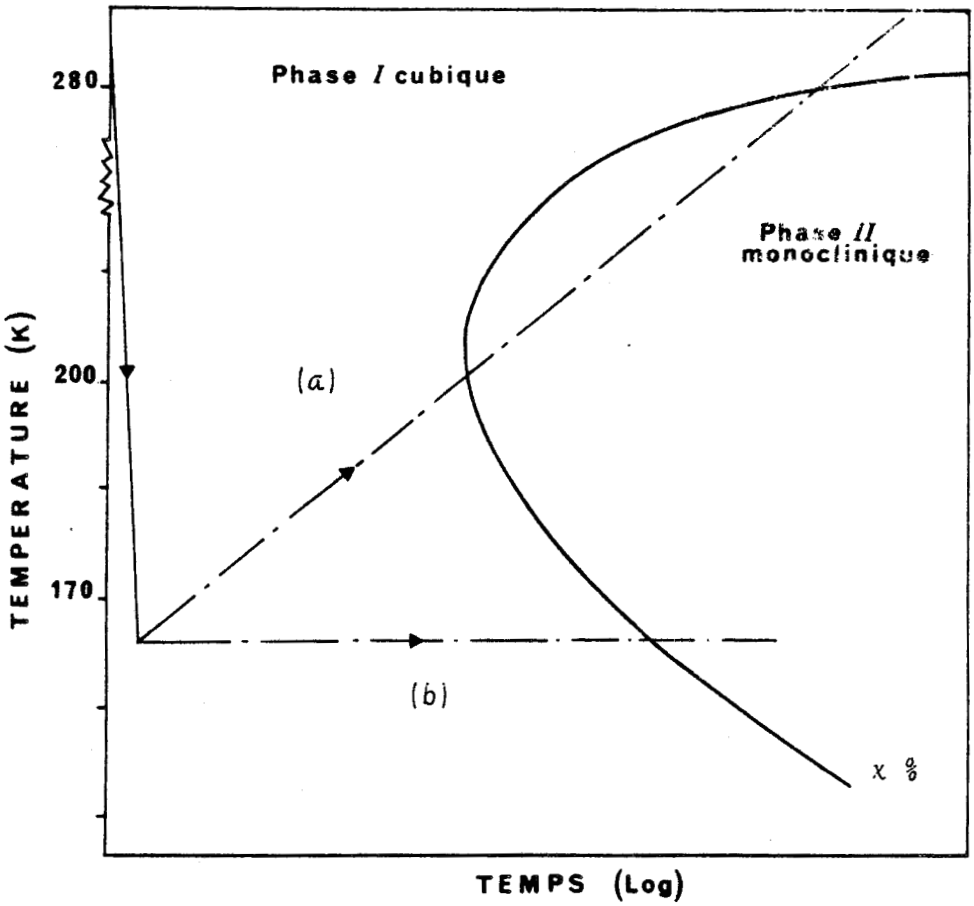


Fig. II-4 : CN-ADM : diagramme T.T.T. (Température, Temps, Taux de transformation). La courbe représente un pourcentage donné (x %) de transformation de la phase I vers la phase II ; la recristallisation intervient après trempe rapide, soit au réchauffage (a), soit au cours d'un recuit isotherme (b) (voir chapitre IV et VI). (Notre schéma n'est qu'une esquisse).

Il n'y a pas de relation simple entre les structures cubique et monoclinique. En effet, si cette dernière est rapportée à une maille cubique déformée, l'axe dipolaire s'oriente dans la direction d'ordre 3 du cube. Nous en avons eu la confirmation directe lors de nos expériences de diffraction X sur des monocristaux (cf § IV-3-a) : lorsque la recristallisation s'amorce, nous avons observé des taches de diffusion qui se développent autour des points L de la Zone de Brillouin. Elles traduisent une mise en ordre de l'orientation moléculaire suivant les axes ternaires du cube. Elles sont rapidement suivies d'une chute des réflexions principales cubiques et le cristal devient opaque ; signes manifestes d'une recristallisation (figure IV- 14). Cette forte incohérence entre les réseaux explique en partie les difficultés de nucléation de la phase II dans la phase I qui sont, de plus, accrues par la faible valeur de la fréquence du basculement moléculaire. Schématiquement, d'après nos observations, le nez de la transformation dans un diagramme Température, Temps, Taux de transformation (T.T.T.) se situe aux environs de 200 K (figure II-4).

Si l'on trempe, depuis la température ambiante des monocristaux (phase I), avec des vitesses de l'ordre de quelques degrés par minute, la transition I - II est esquivée. Nous présentons sur la figure II - 5, deux clichés de Laüe d'un monocristal : l'un, en phase plastique à température ambiante et l'autre, trempé à 110 K. Nous notons que l'aspect général est peu modifié, mis à part un affinement de la diffusion, analogue à ce qui est observée sur le cyclohexanol dans les mêmes circonstances [21]. Ceci établit que l'ordre moyen cubique de translation de la phase haute température est maintenu sur un échantillon trempé à 110 K. Nous verrons qu'à des températures plus élevées, cette remarque est encore valable, tout au

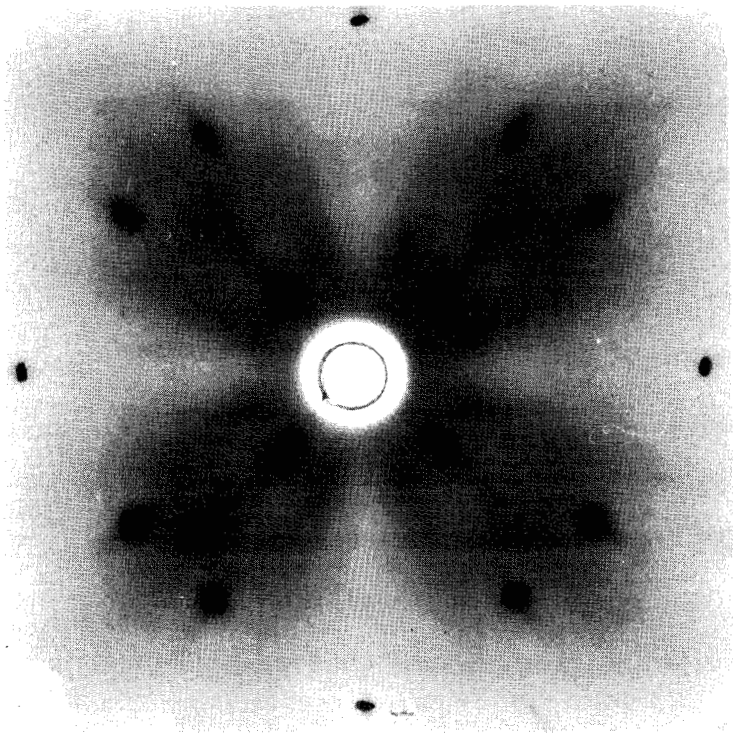
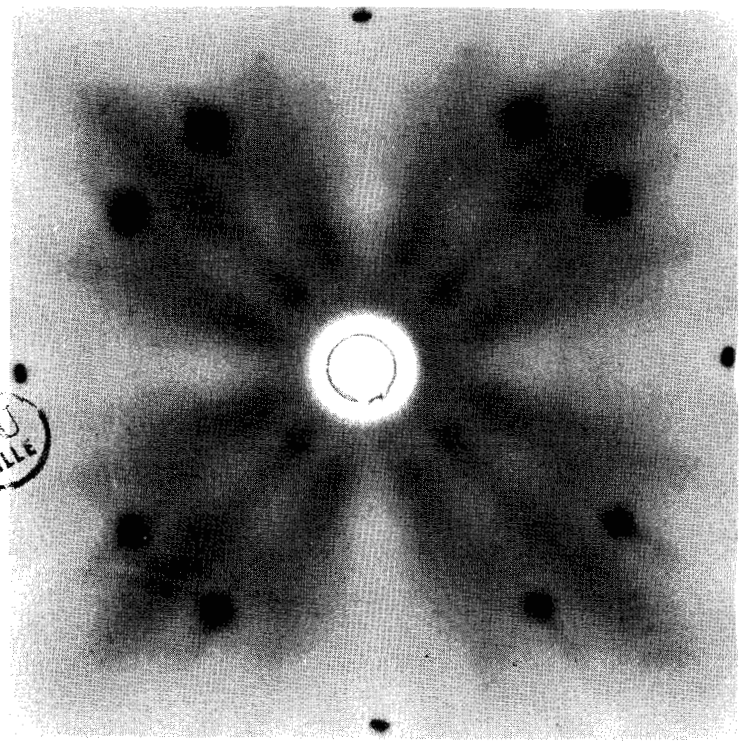


Fig. II-5 : Clichés de Laüe d'un monocristal (anticathode) au Molybdène, faisceau incident le long d'un axe {100})

a) à la température ambiante (phase I).



BU LILLE

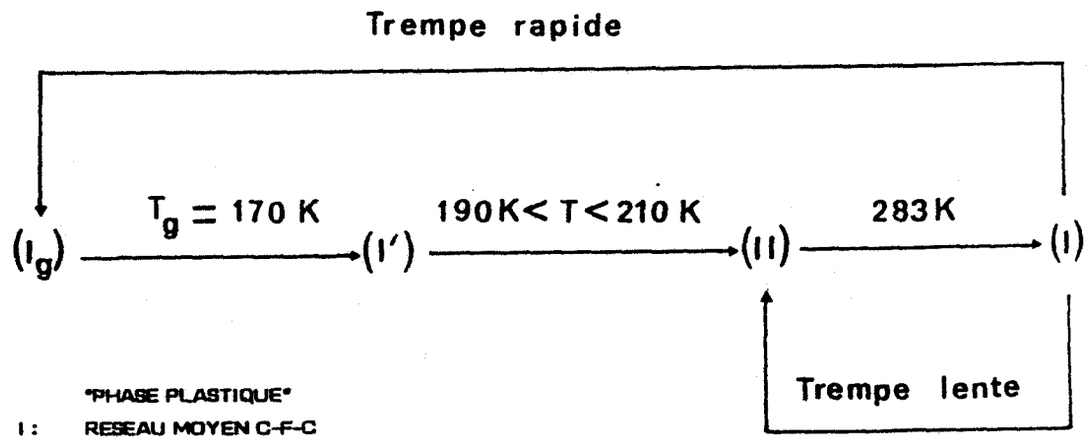
b) après trempe à 110K.

Sur les 2 clichés, la symétrie des taches de Bragg est identique ; ceci indique que l'ordre moyen de translation n'est pas modifié par une trempe à 110K.

moins dans les premiers instants qui suivent la trempe. Le désordre d'orientation demeure également inchangé. L'étude structurale réalisée par M. Foulon et coll. { 22} conforte ces commentaires.

Les expériences de résonance magnétique nucléaire {10} et de diffusion quasiélastique neutronique incohérente { 23} précisent que le désordre uniaxial subsiste sous forme dynamique. Par contre, les mesures de diélectrique { 24} révèlent un *gel du mouvement* de réorientation des dipôles avec des temps proches de 10^2 à 10^3 s à 184 K, temps qui sont à l'échelle d'une expérience macroscopique (figure II-6).

Un certain nombre d'expériences révèlent que le CN-ADM se comporte comme un verre conventionnel : * une anomalie de chaleur spécifique Cp (qui ressemble à celle observée sur un verre) est détectée lors du réchauffage, à une température Tg voisine de 170 K {10}, sur un échantillon de poudre préalablement trempé. (Figure II-7). La succession des "phases", qui dépend de la vitesse du refroidissement, est résumée ci-dessous :



"PHASE PLASTIQUE"

I : RESEAU MOYEN C-F-C
DESORDRE DYNAMIQUE DE L'ORIENTATION DES DIPOLES
($\tau = 10^{-7}$ s)

I' : ETAT METASTABLE DE I

"ETAT VITREUX ORIENTATIONNEL"

I_g : MEME RESEAU MOYEN C-F-C ($\equiv$ I)
DESORDRE GELE DE L'ORIENTATION DES DIPOLES (τ=HEURES)

II : PHASE STABLE MONOCLINIQUE C_2/M

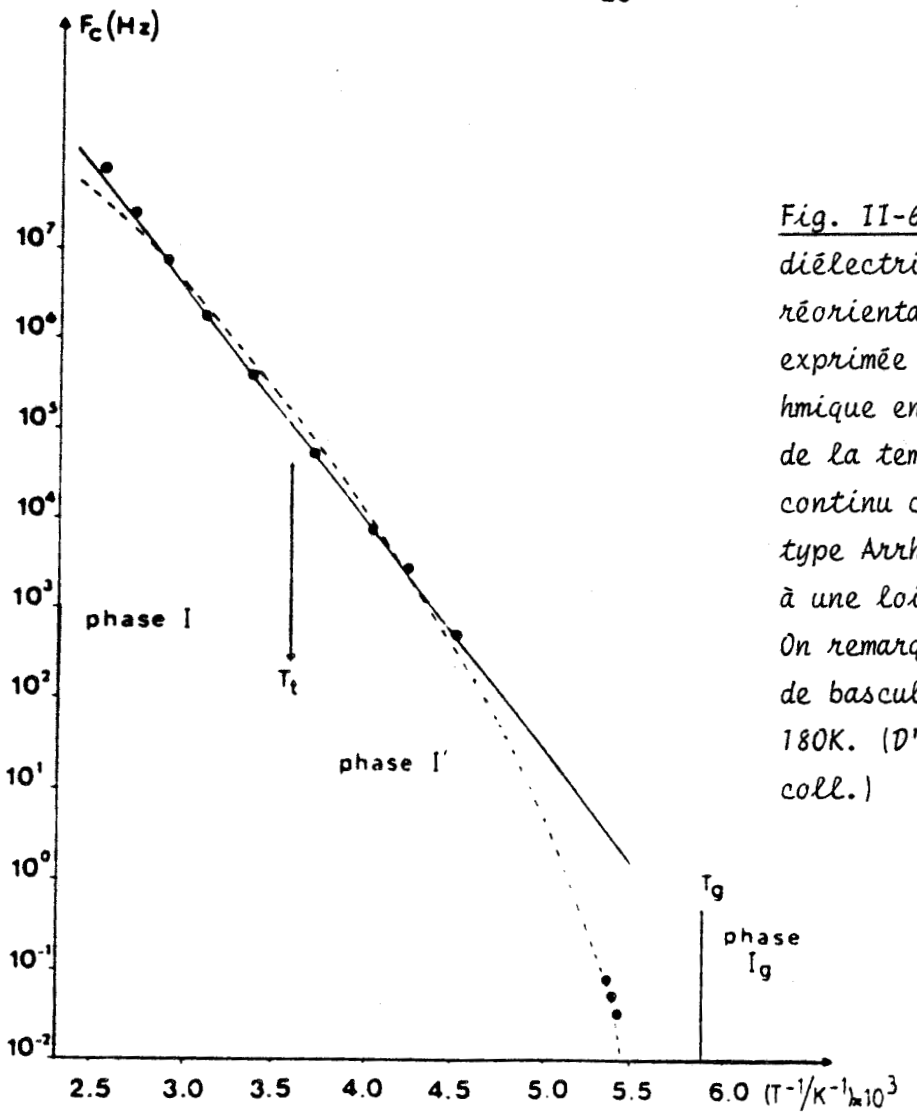
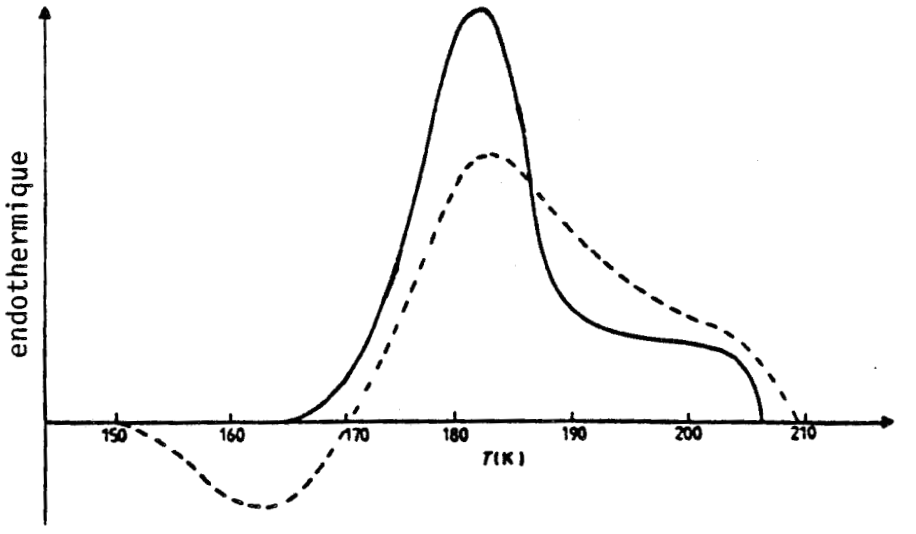


Fig. II-6 : Mesures de relaxation diélectrique : la fréquence de réorientation des dipôles est exprimée sur une échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température ; le trait continu correspond à une loi de type Arrhénius et les pointillés, à une loi de type Vogel Fülcher. On remarque le gel du mouvement de basculement dipolaire vers 180K. (D'après Amoureux {24} et coll.)



BU LILLE

Fig. II-7 : Courbes d'Analyse Enthalpique Différentielle obtenues pendant le réchauffage après une trempe rapide d'un échantillon de poudre qui a subit :

--- aucun recuit

—— 2 H de recuit à 160K

Cette anomalie de chaleur spécifique est habituellement observée sur les verres. (D'après Foulon {10} et coll.)

* des mesures diélectriques montrent que la relaxation est de type Debye à hautes températures, mais seule une loi de Vogel Fülcher permet de prendre en compte simultanément l'ensemble des données hautes et basses fréquences (figure II-6).

* D'autres éléments caractéristiques des verres ont été signalés, comme l'existence d'une relaxation secondaire de type β {25}. Des expériences basse température (chaleur spécifique, diffusion Brillouin { 26,27} ont révélées des anomalies, typiques des solides amorphes, associées aux systèmes à 2 niveaux. Nous renvoyons à la bibliographie pour une revue détaillée, des travaux réalisés sur le cyanoadamantane.

Le fait que l'état trempé Ig ($T < Tg$) soit un état hors d'équilibre apparaît sur l'allure de la courbe de chaleur spécifique : un vieillissement prolongé de l'échantillon à des températures proches de Tg accentue et localise plus précisément le maximum à $T \cong 183$ K (figure II-7).

Nous avons trouvé dans l'état trempé, une manifestation structurale de ce non équilibre dont l'étude est l'objet principal de cette thèse. Mais nous précisons d'abord les conditions expérimentales au chapitre suivant.

CHAPITRE III

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente les conditions expérimentales mises en oeuvre au cours de nos investigations.

III - 1 : CRISTAUX :

Les échantillons de cyanoadamantane sont élaborés à partir des produits commerciaux de la société Aldrich après purification dans notre laboratoire par sublimations successives. Le taux d'impuretés est estimé inférieur à 1 %. Il joue, à notre avis, un rôle sur le comportement du cristal du point de vue de la recristallisation vers la phase II. Les monocristaux de la phase I sont obtenus par lente évaporation d'une solution saturée de produit dans le méthanol. Pour les mesures, le cristal est collé à l'extrémité d'une fine baguette de verre, à l'air libre et possède une taille inférieure à 0.8 mm afin d'être entièrement baigné par le faisceau incident des rayons X (R.X).

Les problèmes spécifiques à la trempe nous ont conduit à utiliser une colle adéquate qui résiste au refroidissement brusque sans nuire au cristal (Araldite rapide) et de doser au minimum, la quantité de colle nécessaire à l'adhérence. D'autre part, nous avons remarqué que les chances de réussite d'une trempe dépendaient de l'état de surface des cristaux. Nous les avons alors étudiés immédiatement après leur sélection dans la solution de croissance.

III - 2 : APPAREILLAGE :

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Philips PW 1100 avec une anticathode au molybdène et un monochromateur au graphite pyrolytique (λ_{K_α} = 0.7107 Å) (fig. III - 1). Un ordinateur de faible capacité contrôle l'appareil et permet des séquences de mesures automatiques. Le rayonnement diffracté par le cristal est mesuré

avec un compteur à scintillation dont l'ouverture est limitée par un jeu de fentes. Pour la plupart de nos mesures, la baie de détection utilisée présentait, vue de l'échantillon, une ouverture angulaire de 1° en largeur et 1° en hauteur.

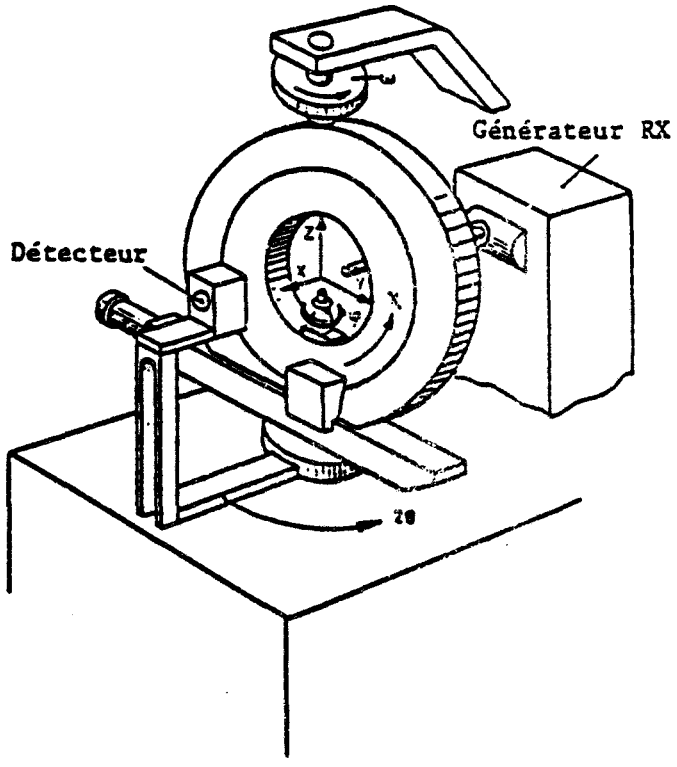


Figure III-1 :

Le diffractomètre automatique à quatre cercles (PW 1100)

Nous avons admis, que la résolution expérimentale est fournie par la largeur à mi hauteur $\Delta\theta$ des profils des raies de Bragg du CN-ADM, enregistrés à la température ambiante. Ceci se justifie par l'allure des profils obtenus avec un cristal de CN-ADM soumis à un rayonnement synchrotron au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E.) à Orsay. Sur la ligne DCI, au poste D 23, nous avons en effet mesuré pour la raie 200, $\Delta\theta_{200} = 0.018°$ ($\lambda = 1.5$ Å) ; alors qu'avec le diffractomètre Philips, pour la même raie, nous avons $\Delta_{200} = 0.11°$. Ce qui correspond à une résolution, pour la raie 200, égale à 2.9×10^{-3} Å^{-1} (demi largeur à mi hauteur) lorsqu'on l'exprime en fonction de $|\vec{q}|$ ($\vec{q}$ vecteur du réseau réciproque dont l'origine est le centre de la raie étudiée, avec la convention $\vec{a}_i \, \vec{a}_j^* = \delta ij$).

Nous avons eu recours à une chambre basse température Leybold Heraüs pour explorer un domaine de température compris entre la température ambiante et 110K (figure III - 2) :

De l'azote régulé en température et en débit s'écoule dans une canne jusqu'au cristal sans gêner la rotation des 4 cercles du goniomètre. Un second flux d'azote sec plus chaud, concentrique au premier, évite les risques de givre sur l'échantillon. La température est mesurée par thermocouple à proximité du cristal. La précision dépend du gradient de température sonde-cristal et des possibilités de l'appareil de régulation. Elle est de l'ordre du degré. Le système est d'une grande souplesse pour réaliser des trempes.

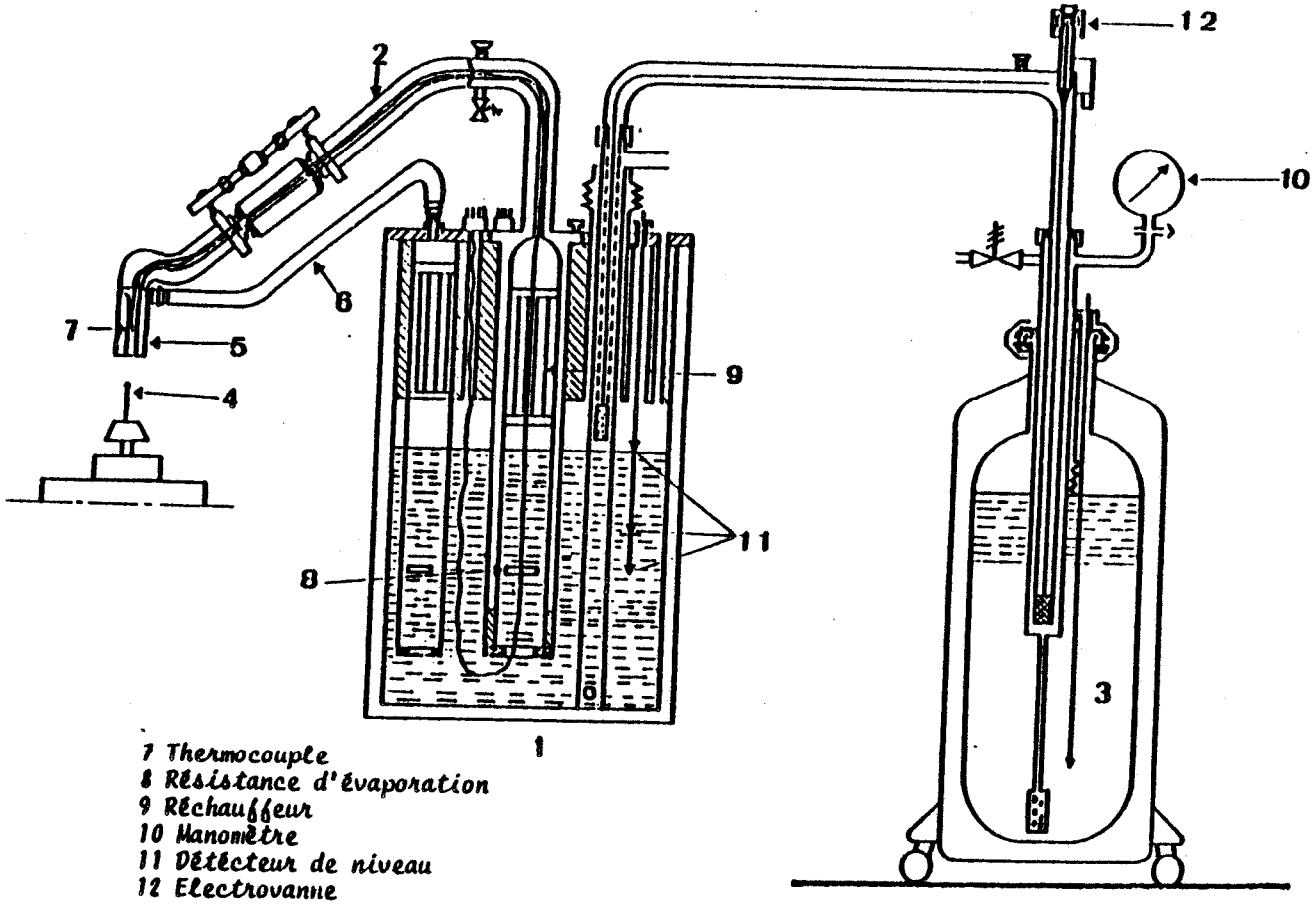
III - 3 : TREMPES :

Elles sont effectuées à partir de la température ambiante selon deux méthodes :

- l'une consiste à diriger rapidement au-dessus du cristal, la canne de transfert de l'azote, régulé préalablement à la température voulue. Cette technique permet une trempe du cristal en moins d'une seconde, étant donné sa petite taille.

- la seconde procédure de trempe est la suivante : la température de l'azote est stabilisée à environ 295K et la canne est positionnée au-dessus de l'échantillon. Ensuite, nous réglons les commandes de l'appareil de régulation sur la température souhaitée. L'inertie du système entraîne une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10°/minute.

Avant la trempe, à la température ambiante, l'ordinateur recherche d'abord les orientations cristallographiques et les paramètres de réseau de l'échantillon. Ensuite, nous vérifions la qualité du monocristal sur des profils de réflexions sélectives de Bragg et évaluons le niveau de la diffusion dans les régions particulières du réseau réciproque, qui seront étudiées au cours de l'expérience.



1 Evaporateur
2 Canne de transfert
3 Réservoir
4 Cristal
5 Diffuseur
6 Flux de dégivrage
7 Thermocouple
8 Résistance d'évaporation
9 Réchauffeur
10 Manomètre
11 Détecteur de niveau
12 Electrovanne

Fig. III-2 : Chambre basse température

En trempant un bon échantillon, la recristallisation vers la phase stable basse température monoclinique II est facilement évitée et l'on observe en effet que :

- le cristal demeure cubique (à une contraction volumique près) avec des paramètres de réseau, établis à partir de 24 réflexions équivalentes à la 511, qui sont égaux à 0.003 Å près et des angles de 90 ± 0.03°.
- les profils des raies de Bragg restent fins tout au moins dans les premiers temps qui suivent la trempe.

III - 4 : MESURES DE LA DIFFRACTION ET DE LA DIFFUSION :

III - 4 - a) Diffraction

Une famille de plans réticulaires (h, k, l), espacés de d_{hkl}, diffracte avec un angle θ_o qui est donné par la relation de Bragg :

$$2\, d_{hkl} \sin \theta_o = \lambda$$

Nous avons toujours enregistré le profil des réflexions avec la technique du balayage en théta -2 théta : la rotation du détecteur est, dans ce cas, couplée à celle du cristal ; lorsque ce dernier tourne à vitesse constante entre $\theta_o - \varepsilon$ et $\theta_o + \varepsilon$, le détecteur l'accompagne sur un domaine angulaire double $4\,\varepsilon$. ε est de l'ordre du degré. Mais nous présenterons les résultats, après transformation, en fonction de $|\vec{q}|$.

III - 4 - b) Diffusion

Le diffractomètre automatique est conçu pour des mesures d'intensité aux noeuds du réseau réciproque (r.r.) c'est-à-dire pour des valeurs entières des indices h, k, l. Nous avons mesuré la diffusion en des points d'indices fractionnaires en dilatant artificiellement les paramètres de la maille réelle (le plus souvent, nous l'avons multipliée par 10).

En fin d'expérience, nous avons décollé délicatement le cristal de son support et enregistré la diffusion résiduelle par la baguette de verre, la colle et l'air. Ceci permet d'estimer le niveau réel de la diffusion et d'éliminer les mesures aberrantes.

L'essentiel des expériences a consisté à suivre l'évolution de la diffusion,par des balayages le long de directions déterminées de l'espace réciproque, au cours du vieillissement d'un cristal à la température de trempe. L'intensité des raies principales et de la diffusion a été périodiquement enregistrée de manière automatique. Le temps de comptage en chaque point de diffusion était souvent de 100s pour avoir une bonne statistique. D'autre part, nous pouvons considérer que, pendant la durée des 10 points de mesure d'un balayage, l'évolution d'une tache diffuse est négligeable. Les cinétiques suivies ont, en effet, des temps caractéristiques de plusieurs dizaines d'heures ; toutefois quand elles étaient plus rapides, le relevé de l'intensité en chaque point a été réduit à 20 secondes.

Après une trempe et un vieillissement isotherme, le retour de l'échantillon à la température ambiante, s'accompagne d'une recristallisation qui le rend polycristallin et inutilisable. De sorte que chaque température d'étude nécessite la trempe d'un autre monocristal.

III - 5 : <u>AUTRES TECHNIQUES</u> :

Occasionnellement, nous avons fait appel à d'autres techniques expérimentales mais avec toujours la même chambre B.T.

- Clichés de Laüe : le cristal est assez gros (3 à 4 mm^3) ; Il est orienté suivant un axe cristallographique particulier (axe 4 par exemple) et éclairé par un faisceau polychromatique de RX (tube à anticathode au molybdène). Le rayonnement diffracté ou diffusé est recueilli sur une plaque photographique placée à environ 8 cm de l'échantillon, pendant une quinzaines d'heures, (cf clichés de la figure II-5).

- Détecteur courbe : (figure III-3). Ce détecteur, construit par la Société Inel, couvre horizontalement 120° en 2 θ sur une hauteur de près de 2°. La position angulaire du faisceau diffracté est traitée par un analyseur multicanal puis visualisée. Nous avons voulu nous rendre compte des possibilités de cet appareil, quant à l'étude d'une cinétique. Un essai sur poudre n'a pas été concluant ; les raies de surstructure donnent lieu à un flux diffusé trop faible. Par contre, une étude grossière sur des monocristaux préalablement orientés a fourni des résultats encourageants, comparables à ceux fournis par le diffractomètre automatique.

Rayonnement synchrotron : au cours de nos investigations, nous nous sommes aperçus qu'il était utile de connaître précisément l'évolution de l'intensité diffusée dès les premières minutes qui suivent une trempe. Cela nécessite des balayages très rapides le long de directions déterminées dans l'espace réciproque. Mais il n'est pas possible, dans ce cas, d'avoir des mesures précises et une bonne statistique de comptage si l'on ne dispose que d'une source conventionnelle de rayons X. Par contre, avec un rayonnement intense, comme celui d'une source synchrotron, de telles mesures sont réalisables. Nous avons donc entrepris des expériences au L.U.R.E. (Orsay) sur DCI (ligne D 23) mais des difficultés se sont présentées et ont fait que nous n'avons pas obtenu le résultat escompté : la plupart de nos cristaux n'étaient pas de bonne qualité ; la recherche de l'orientation cristal-

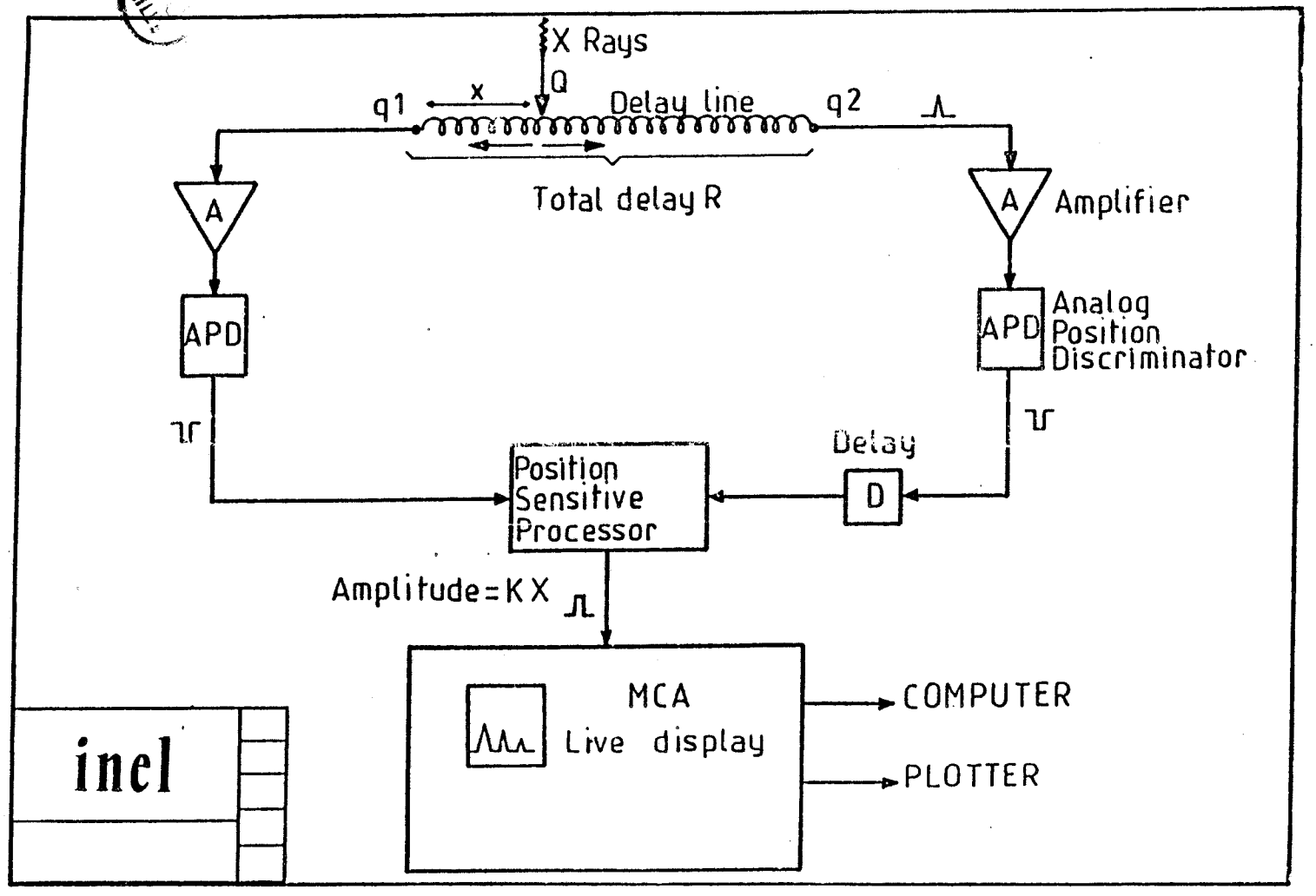


Fig. III-3 : *Schéma du détecteur courbe et de l'analyseur multicanal.*

lographique du cristal n'était pas automatique et prenait beaucoup de temps ; notre chambre basse température n'était pas bien adaptée à la géométrie de l'installation du L.U.R.E. . Cependant nous avons pu mesurer des profils de raies de diffraction du CN-ADM avec une excellente résolution grâce à la focalisation très fine du faisceau incident du rayonnement synchrotron ; ce résultat (comme nous l'avons vu § II-2), a été utile pour estimer la résolution expérimentale que l'on a avec le diffractomètre automatique.

CHAPITRE IV

ETUDE
EN TEMPS ET EN TEMPERATURE
DE LA MISE EN ORDRE
DANS L'ETAT TREMPE

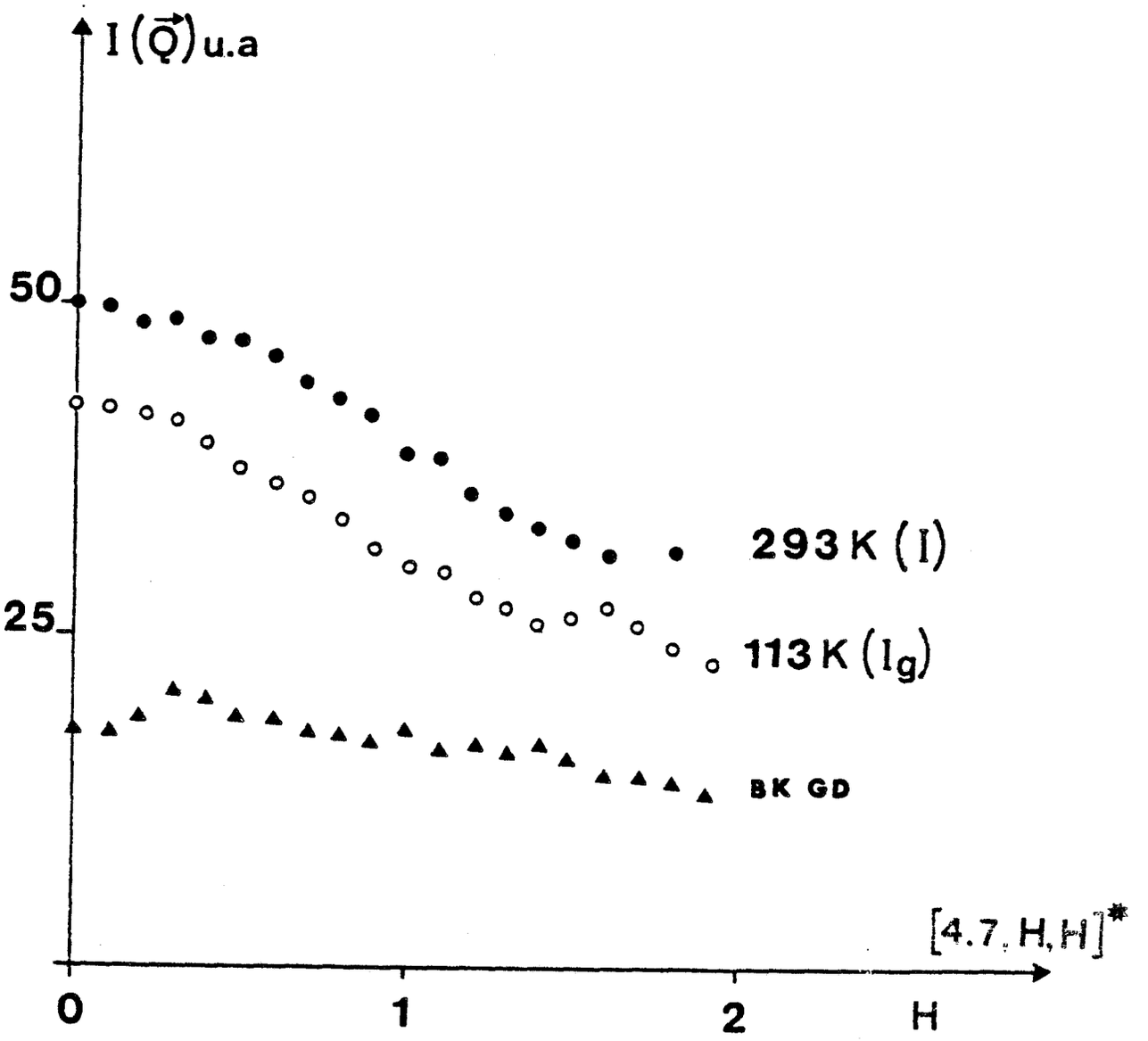


Fig. IV-1 : *Mesures de la diffusion des rayons X par un monocristal de CN-ADM, dans la direction { 4.7,H,H }**

- ● *à la température ambiante*
- ○ *après trempe à 113K*
- ▲ *représente la diffusion résiduelle par la colle, l'air et la baguette de verre qui supporte le cristal.*

Une étude, par diffusion des rayons X, nous a permis de trouver une manifestation structurale du non équilibre de l'état vitreux. Les courbes de chaleur spécifique la détecte, par ailleurs dans la zone de Tg (figure II-7). Ce travail a été mené en explorant systématiquement l'espace réciproque de monocristaux de CN-ADM à l'aide du diffractomètre.

Les résultats essentiels obtenus à température ambiante et après trempe en-dessous de Tg sont les suivants :

IV - 1 - CARACTERES GENERAUX DES FIGURES DE DIFFUSION DES RAYONS X EN PHASES PLASTIQUE ET TREMPEE

IV - 1 - a) Diffusion à température ambiante (phase I)

On observe une diffusion diffuse de niveau élevé en raison du désordre existant dans le système. L'intensité varie doucement dans l'espace réciproque du cristal et donne lieu aux diagrammes de Laüe présentés figure II - 5, que nous avons obtenus par ailleurs. La diffusion se présente sous forme de lobes alignés sur les axes d'ordre 4, avec un maximum au voisinage de 4.7 00. Par contre elle est très faible dans la direction des axes d'ordre 2. La figure IV-1 montre un balayage parallèle à un axe binaire qui passe par le point d'intensité maximum (4.7 00). L'analyse théorique de la diffusion a été donnée en {28} : elle peut être expliquée par les orientations préférentielles des dipôles moléculaires le long des axes d'ordre 4 et l'existence des corrélations d'origine stérique entre molécules (figure II-2).

IV - 1 - b) Diffusion enregistrée après trempe (état vitreux)

Sur la figure IV-1 où est reporté un balayage identique au précédent, effectué à 113K après trempe de l'échantillon, on remarque une atténuation globale du flux diffusé. Mais les grands traits de la modulation observée à température ambiante restent inchangés. On note seulement un

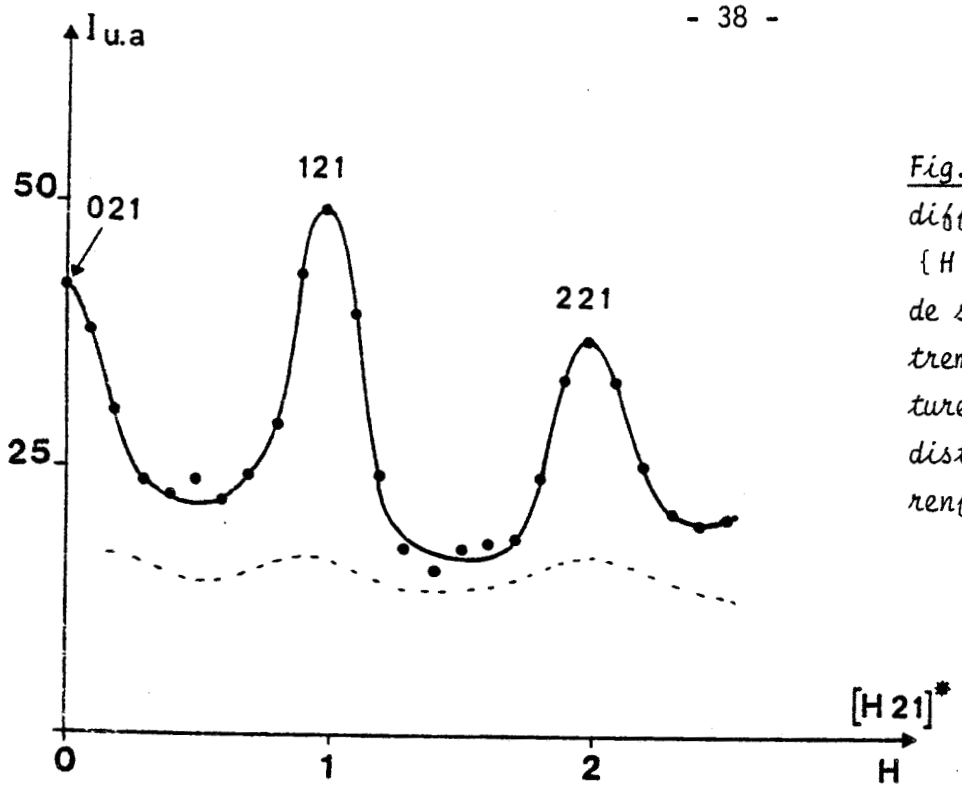


Fig. IV-2-a : Mesures de la diffusion dans la direction {H 21}*. On observe des pics de surstructure sur un cristal trempé à 113K. A la température ambiante (------) on ne distingue que de très faibles renforcements du fond continu.

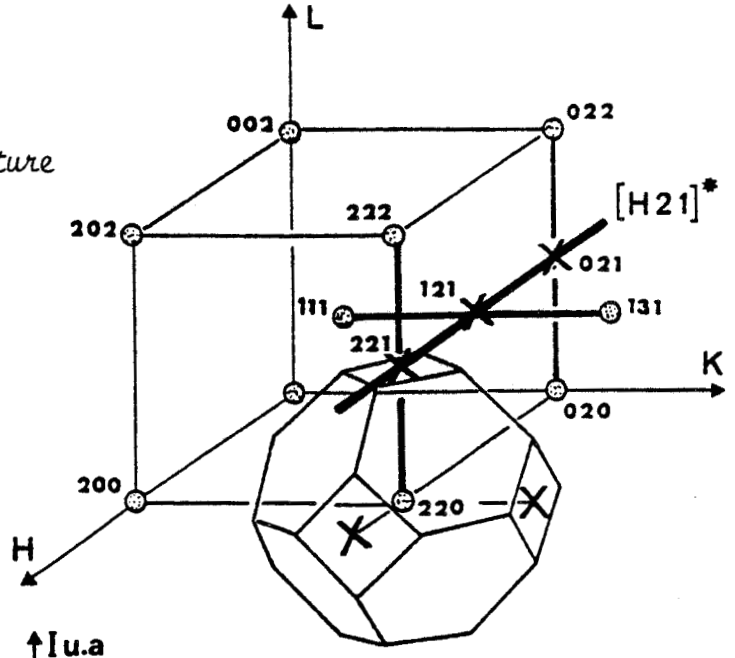
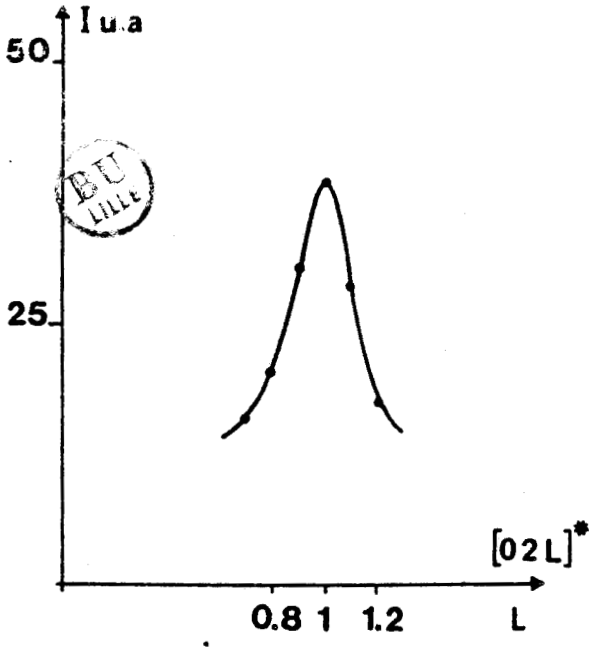
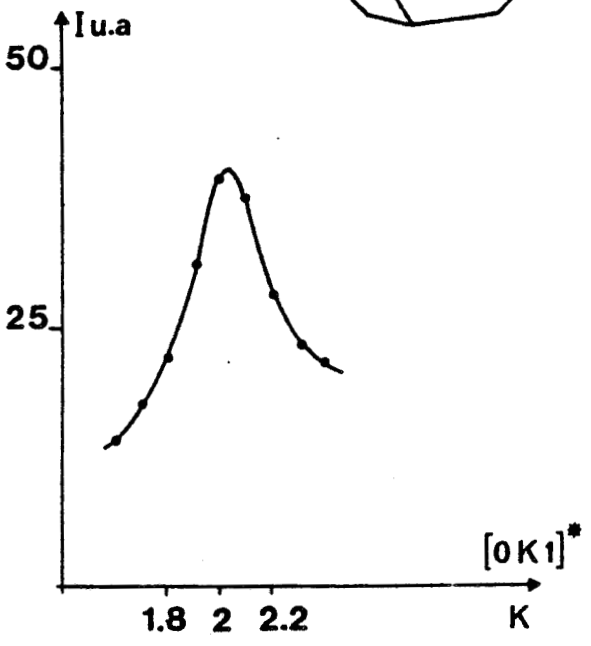


Fig. IV-2-b : Les pics de surstructure sont localisés autour des points X de la zone de Brillouin.

Fig. IV-3 (ci-dessous) : Des balayages orthogonaux du pic de surstructure 121 montrent que les largeurs à mi hauteur des profils sont équivalentes.





BU LILLE

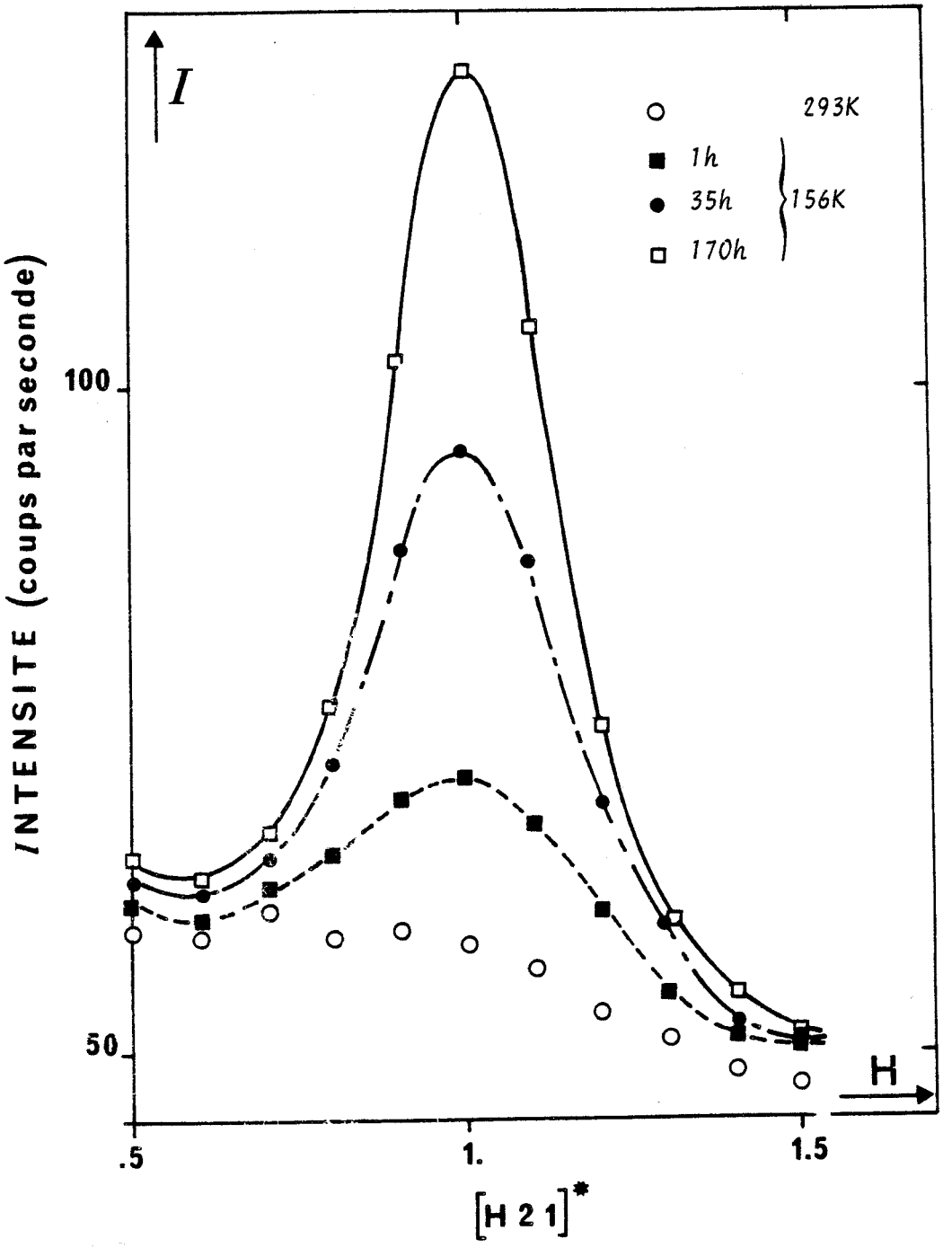
accroissement du contraste avec affinement apparent des lobes de diffusion sur la figure II-5 . On vérifie ainsi que la structure moyenne en phase vitreuse est très voisine de la structure de la phase plastique. La persistance d'un maximum en 4.7 00 indique que les corrélations d'origine stérique qu'il traduit, existent dans les deux phases.

En plus de ce fond continu, nous avons constaté la présence de taches localisées autour des points du réseau réciproque qui correspondent à des réflexions interdites du réseau c.f.c. (h+k = 2n+1, k+l = 2n+1, h+l= 2n+1) c'est-à-dire en bord de zone de Brillouin (Z.B.), aux points X (figure IV-2-b). Ces taches de diffusion se distinguent nettement du fond continu. La figure IV-2-a montre un balayage caractéristique, le long de la direction {H 21}* pour un cristal trempé à 113K en environ 10 minutes.

On observe les taches entourant 021, 121 et 221. Les maximums de ces pics sont tous situés à moins de 0.05 unité de réseau réciproque (u.r.r.) de la position exacte du point X. Des balayages effectués suivant des directions équivalentes montrent un développement identique des taches diffuses, de sorte que la symétrie cubique moyenne est respectée. De plus des balayages orthogonaux des pics révèlent des largeurs à mi hauteur équivalentes (figure IV-3).

Un réexamen minutieux, entrepris à température ambiante ainsi que pour des surrefroidissements modérés (T ≅ 250K), révèle de très faibles renforcements du fond continu diffus au voisinage des points X, visibles sur la figure IV-2-a.

Lors de diverses expériences, nous avons remarqué que le profil de ces pics dépend de la vitesse de trempe. Ils sont d'autant plus hauts et plus fins que la trempe a été lente. Cette influence de l'histoire ther-



BU LILLE

Fig. IV-4 : Profils du pic 121 enregistrés à différents instants d'un vieillissement isotherme à 156K. On observe la croissance et l'affinement lent du profil.

mique préalable imposée à l'échantillon est un signe de non équilibre à l'état vitreux.

Après trempe d'échantillons à diverses températures, nous avons noté une évolution lente des pics diffus. Les cinétiques correspondantes peuvent être suivies sur des temps raisonnables - quelques heures à quelques jours - dans le domaine de températures 150K - 180K. La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de ce phénomène.

Au paragraphe 2, nous décrirons et analyserons une expérience typique pour un vieillissement à 156K.

Au paragraphe 3, nous proposerons un modèle de microstructure associée à la présence des pics diffus.

Le paragraphe 4 est consacré à l'étude des différents régimes de cinétique observés, en fonction de la température de vieillissement. Tous ces résultats seront discutés au paragraphe 5.

IV - 2 - CINETIQUE DE MISE EN ORDRE A 156K

IV - 2 - a Expérience

Nous présentons ici les détails d'une expérience de vieillissement isotherme, typiques de ce que nous avons constatés aux plus basses températures ($T < 172K$). Un comportement identique ayant été observé autour de chacun des points X, nous avons alors choisi l'un des plus intenses (121) pour suivre la cinétique. Des balayages de ce pic le long de la direction $\vec{a}^*$ ont été répétés pendant le vieillissement afin de décrire l'évolution du profil. L'expérience particulière présentée ci-dessous a été réalisée à 156K après trempe brutale du monocristal. Même avec une telle vitesse de trempe ($\cong 150°/s$), les pics ont été détectés dès que les mesures de diffusion ont pu commencer, c'est-à-dire une vingtaine de minutes après le refroidissement (temps nécessaire à l'ordinateur pour déterminer les nouveaux pa-

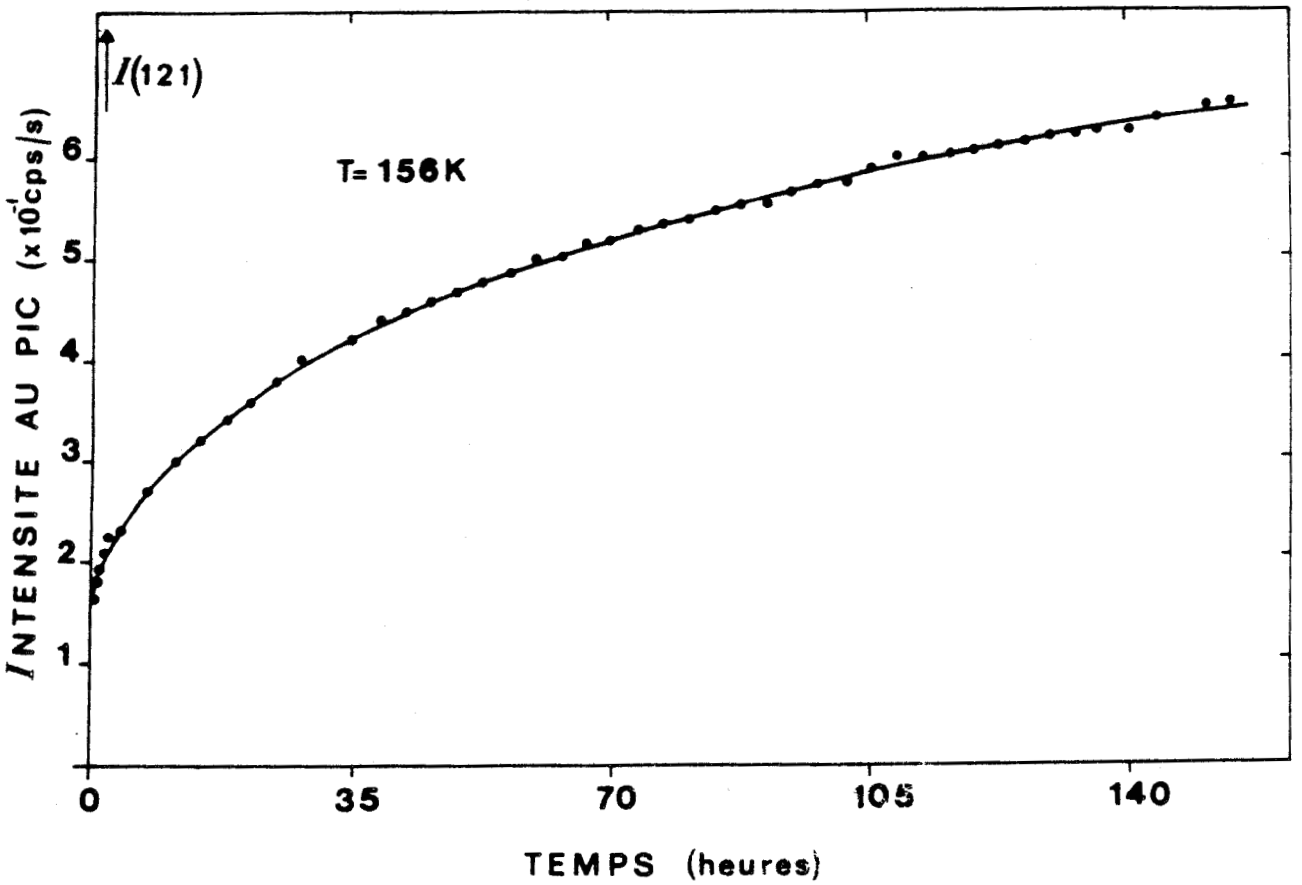
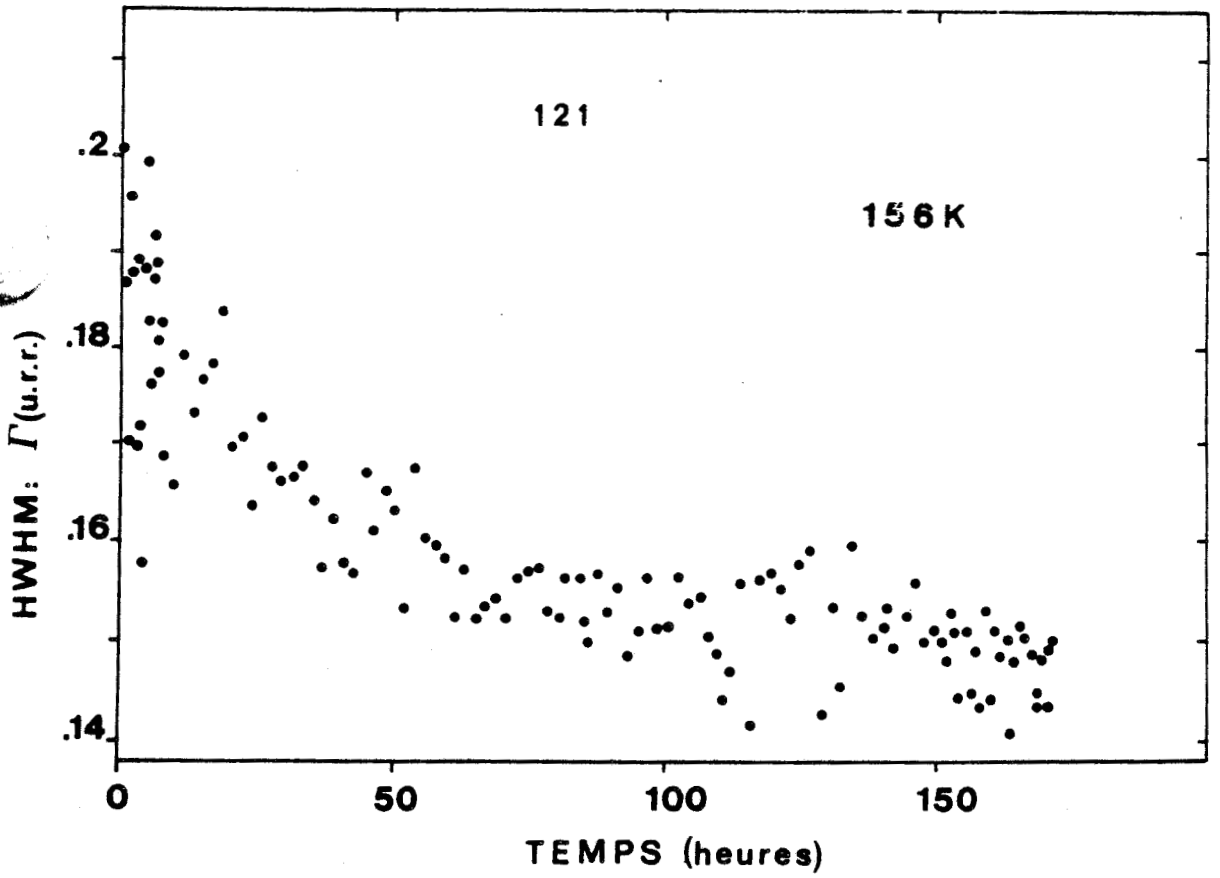


Fig. IV-5 : *Evolution, en fonction du temps à 156K, de la hauteur du pic de surstructure 121 au-dessus de la ligne de base.*

Fig. IV-6 : *Cinétique de l'évolution à 156 K de la demi largeur à mi hauteur du profil 121.*



ramètres cristallins).

L'évolution ultérieure du pic est présentée sur la figure IV-4 à différents instants d'un vieillissement isotherme de 7 jours. Elle met en évidence la croissance et l'affinement lent du profil.

Les évolutions temporelles du sommet du profil et de la demi largeur à mi hauteur sont reportés respectivement sur les figures IV-5 et IV- 6 . Alors que l'intensité au pic (au-dessus de la ligne de base) passe de 16 à 69 coups par seconde en 7 jours, la demi largeur à mi hauteur s'affine de 0.20 u.r.r. à 0.14 u.r.r. Il faut signaler que l'élévation simultanée des pics voisins (021 et 221 - figure IV - 2-a) entraîne, du fait de la largeur des profils, un chevauchement des ailes et une légère augmentation du bruit de fond apparent le long de la direction réciproque qui joint les points X voisins. Ceci implique une incertitude dans la détermination d'une ligne de base.

Aucune période d'incubation n'est à noter ; au contraire, l'intensité autour du point X croît immédiatement après la trempe. La vitesse d'évolution est maximum au début et ralentit ensuite progressivement. Cependant, après 7 jours d'enregistrement à 156K, un niveau de saturation n'a pu être clairement atteint.

Comme dans l'expérience à 113K relatée précédemment (figure IV-1), des balayages réalisés à différentes étapes de l'évolution suivant des directions orthogonales à {H 21}* ont permis de vérifier que l'affinement est à peu près isotrope, la tache de diffusion étant pratiquement sphérique. Nous avons tiré profit de cette isotropie pour estimer l'intensité intégrée à partir d'un profil I(q,t) en évaluant l'intégrale

$$J(t) = 4\pi \int I(q,t)q^2\, dq$$

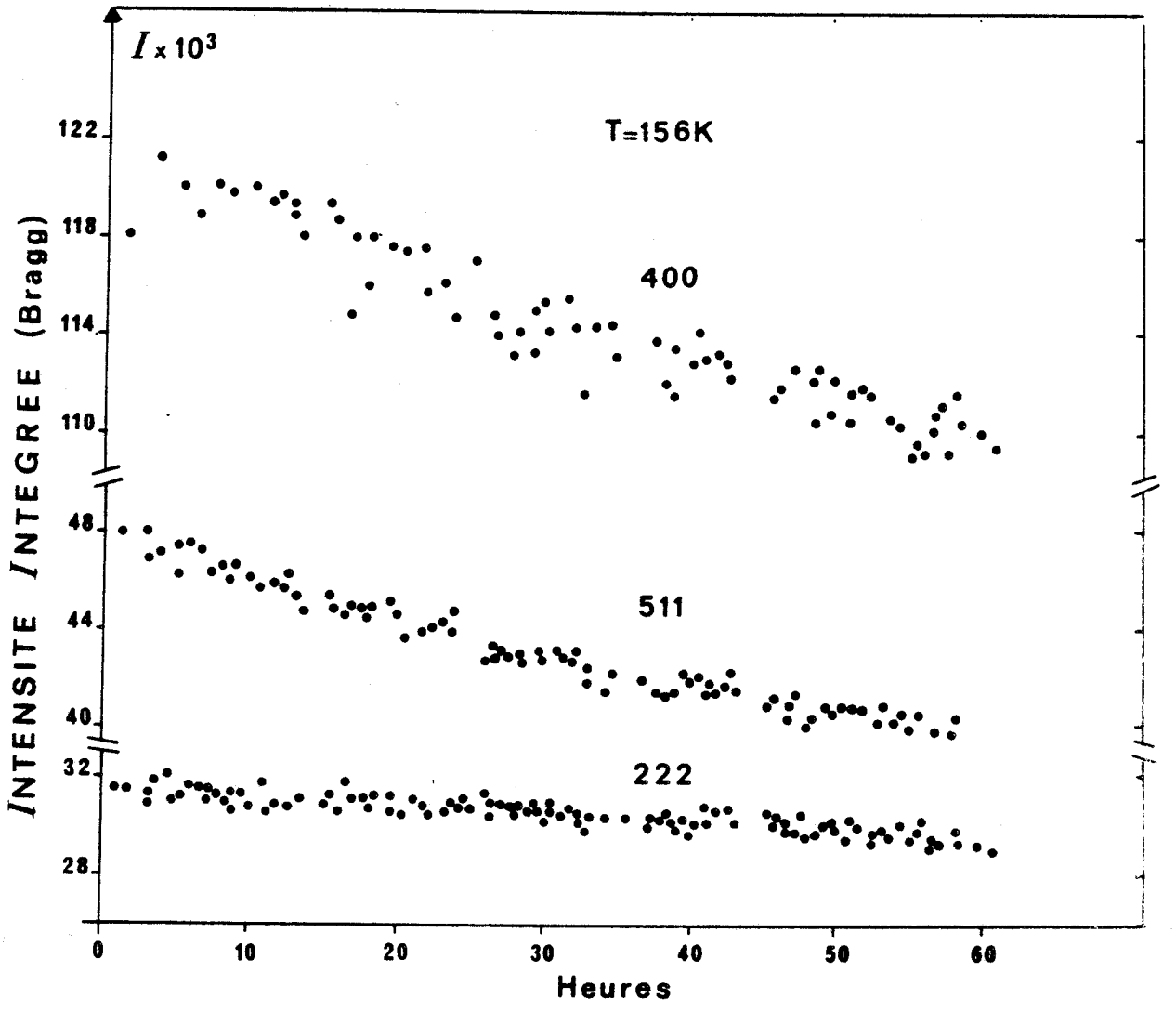


Fig. IV-7 : Diminution progressive de l'intensité intégrée des raies de Bragg au cours du vieillissement à 156K.

BU LILLE

Cette estimation n'est pas précise mais elle met en évidence une augmentation, au cours du vieillissement, de cette quantité J(t) qui est multipliée par environ 1.5 après 6 jours à 156K.

A cette température, la cinétique est assez lente pour être suivie avec une source de rayons X conventionnelle. Et l'on peut négliger la modification du profil intervenant pendant la durée de balayage de celui-ci (environ 20 minutes).

Nous nous sommes aperçus, cependant, lors de l'analyse de la cinétique, que même pour des évolutions aussi lentes, une meilleure connaissance des tous premiers temps du recuit serait très utile. La solution passerait probablement par l'utilisation conjointe d'un compteur multidimensionnel et d'une source plus intense (anode tournante ou rayonnement synchrotron).

L'évolution parallèle des profils des raies de Bragg principales fait l'objet d'un chapitre ultérieur (chap. V). Mais nous reportons pour indication les valeurs des intensités intégrées des raies de référence : 222, 400, 511 mesurées régulièrement toutes les heures pendant le vieillissement (figure IV-7) . On peut noter une diminution progressive de l'intensité intégrée qui, après 2.5 jours à 156K, a été environ de :

6 % pour la 222 10 % pour la 400 20 % pour la 511.

Nous avons effectué sur d'autres échantillons un certain nombre d'expériences de cinétique à la même température, après différentes conditions de trempe. Ainsi à 160K, pour un cristal trempé en 10 minutes, nous avons enregistré une multiplication par 2.4 de la hauteur au pic en 60 heures alors que le facteur multiplicatif est 3 après trempe brutale.

L'effet d'un changement de température de 156K à 160K après 7

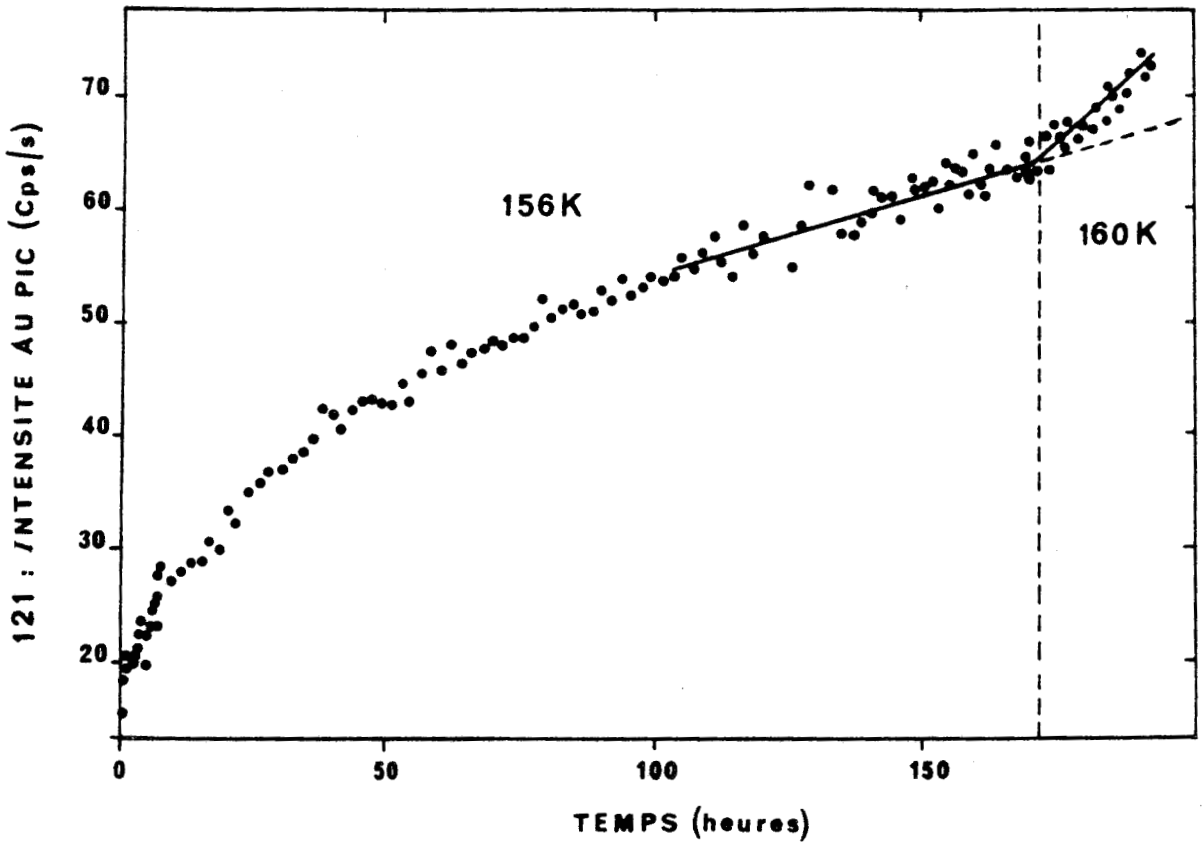


Fig. IV-8 : *Effet d'un changement de température après un recuit de 7 jours à 156K, sur l'évolution de la hauteur du pic 121. Elle est accélérée par le réchauffage.*

BU LILLE

jours de vieillissement est reporté sur la figure IV-8 . La cinétique est accélérée et l'énergie d'activation apparente déduite des pentes est de l'ordre de $\frac{A}{R} \cong 7500$ K.

IV - 2 - b) Analyse

IV - 2 - b1) Fonctions de corrélation et expression de la diffusion

La présence de taches diffuses en bord de Z.B. aux points X indique que la symétrie locale est plus basse que la symétrie moyenne, du fait de la disparition locale des translations fondamentales du c.f.c. de type $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$. Ceci implique une mise en ordre locale antiparallèle des molécules. En raison de la largeur importante des profils, cet ordre est spatialement très limité.

De manière générale, dans une telle expérience où le désordre orientationnel est en cause, l'expression de l'intensité diffusée pour le vecteur de diffusion $\vec{Q}$, au temps t est la suivante {28}

$$I(\vec{Q},t) = \mathcal{N}\ \mathrm{Tr}\ \left[\overline{\overline{F}}^{T}(\vec{Q}).\ \overline{\overline{X}}(\vec{q},t)\right]$$

où $\vec{Q} = \frac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda}$ $\vec{s}$ et $\vec{s}_0$ sont les vecteurs unitaires dans les directions incidentes et diffusées

λ est la longueur d'onde

$\vec{q}$ est le vecteur d'onde réduit à la première zone de Brillouin (Z.B.)

$\vec{q} = \vec{Q} - \vec{\tau}$ avec $\vec{\tau}$ vecteur du réseau réciproque.

$\mathcal{N}$ est proportionnel au nombre de molécules.

$\overline{\overline{F}}(\vec{Q})$ est une matrice batie sur les facteurs de structure moléculaires pour les différentes orientations possibles.

$\overline{\overline{X}}(\vec{q},t)$ est la matrice de susceptibilité statique dont chaque terme est la transformée de Fourier d'une fonction de corrélation orientation - orientation au même instant.

Dans le cas d'orientations discrètes, la forme générale de la matrice susceptibilité est la suivante :

$$X_{\ell m}(\vec{q},t) = \sum_{r=o}^{N} \left\{ \langle \mu_\ell{}^\circ(t).\ \mu_m{}^r(t) \rangle - \langle \mu_\ell{}^\circ(t) \rangle \langle \mu_m{}^r(t) \rangle \right\} e^{i2\pi\vec{q}.\vec{r}}$$

où μ_ℓ^r est une variable spécifiant l'orientation au site r ($\mu_\ell^r = 1$ ou 0 selon que l'orientation est ℓ ou non).

Deux descriptions schématiques sont envisageables pour la mise en ordre locale observée :

i) * On se place dans une hypothèse de désordre continu : l'ordre local se développe en moyenne de manière identique à partir de chaque molécule et il est caractérisé par une fonction de corrélation de type Ornstein Zernike , telle qu'on la rencontre dans la description en champ moyen des phénomènes critiques { 29}. Les taches de diffusion sont isotropes, on peut donc admettre, en première approximation, que cette fonction est isotrope. Dans le cas où les orientations peuvent être décrites par un modèle de Ising 1/2 (ce qui est le cas, comme nous le verrons au § IV - 3 pour une zone donnée), la variation spatiale, au temps t, de la fonction de corrélation de paire est la suivante :

$$\langle |\mu(0,t)|\ |\mu(r,t)| \rangle \cong \frac{\exp(-2r/L(t))}{r}$$

où $\frac{L(t)}{2}$ est la longueur de corrélation au temps t.

Dans ce cas la susceptibilité est une Lorentzienne d'expression

$$X(\vec{q},t) \cong \frac{1}{\left(\frac{1}{L(t)}\right)^2 + (\pi q)^2}$$

$\vec{q}$ est centré sur la réflexion de surstructure, c'est-à-dire au point X de la Z.B. dans notre cas.

La demi largeur à mi hauteur Γ (en unité du réseau réciproque u.r.r.) de cette courbe donne la longueur de corrélation (en unité du réseau direct u.r.d.)

$$L\ (t) = \frac{1}{\pi}\ \Gamma^{-1}(t)$$

Si l'on prend comme variable q.L(t), on peut réécrire la susceptibilité sous la forme

$$X(\vec{q},t) \cong L^2(t)\ .\ \hat{X}\ (\pi q.\ L(t))$$

où $\hat{X}\ (\pi q.L(t))$ est une Lorentzienne indépendante du temps.

Ce schéma prédit donc une évolution de l'intensité au pic de la diffusion (q=0) comme le carré de l'inverse de la largeur du pic.

ii) * L'autre hypothèse extrême est celle de microdomaines parfaitement ordonnés du point de vue orientationnel mais d'extension limitée. Ces domaines diffractent de manière indépendante et l'on observe les taches de Bragg correspondantes.

Le nombre N(t) de ces domaines est à priori dépendant du temps. Dans le cas simple où ils sont identiques, l'intensité diffractée a alors la forme suivante {30} :

$$I(\vec{Q},t) = N(t).|F(\vec{Q})|^2\ .\ |G(\vec{q})|^2$$

$F(\vec{Q})$ est le facteur de structure et $|G(\vec{q})|^2$ est la fonction d'interférence avec

$$G(\vec{q}) = \sum_{u,v,w} e^{i2\pi(u.h + v.k + w.l)} \qquad \text{(IV-1)}$$

où la sommation est limitée aux dimensions réelles du domaine dans les trois directions de l'espace et $\vec{q} = (h,k,l)$

- Si l'on a un *parallélépipède* de dimensions respectives Lx, Ly, Lz alors :

$$|G(\vec{q})|^2 = \frac{\sin^2(\pi.Lx.h)}{\sin^2(\pi.h)} \times \frac{\sin^2(\pi.Ly.k)}{\sin^2(\pi.k)} \times \frac{\sin^2(\pi.Lz.l)}{\sin^2(\pi.l)}$$

pour $\vec{q}$ petit

$$|G(\vec{q})|^2 \cong (Lx.Ly.Lz)^2 \frac{\sin^2(\pi.Lx.h)}{(\pi.Lx.h)^2} \frac{\sin^2(\pi.Ly.k)}{(\pi.Ly.k)^2} \frac{\sin^2(\pi.Lz.l)}{(\pi.Lz.l)^2}$$

et pour un cube d'arête L et dans une des directions principales $\vec{q} = (h,o,o)$

$$|G(q)|^2 \cong L^6 \frac{\sin^2(\pi.L.h)}{(\pi.L.h)^2} \qquad \text{(IV-2)}$$

la demi largeur à mi hauteur Γ (u.r.r.) de cette courbe donne la dimension du domaine (u.r.d) {30}

$$L(t) = 0.444\ \Gamma^{-1}(t) \qquad \text{(IV-3)}$$

- Si l'on a un *domaine sphérique* de rayon L/2

$$|G(q)|^2 = \left[\frac{4}{3}\pi\left(\frac{L}{2}\right)^3 \times 3 \frac{\sin\pi.q.L - \pi.q.L.\cos\pi.q.L}{(\pi.q.L)^3}\right]^2$$

Pour des valeurs assez petites de q.L, cette expression peut être assimilée à la Gaussienne {30} :

$$|G(q)|^2 \cong \exp\left(-\frac{\pi^2 q^2 L^2}{5}\right)$$

Le diamètre du domaine est alors : $L(t) = 0.577\ \Gamma^{-1}$

Dans les deux derniers exemples, si l'on prend comme variable q.L, on peut réécrire la fonction d'interférence sous la forme :

$$|G(q)|^2 \cong L^6(t)\ .\ \hat{G}^2(\pi.q.L(t))$$

où $\hat{G}^2$ $(\pi.q.L(t))$ est une fonction indépendante du temps.

L'expression de l'intensité prend en compte l'évolution temporelle du nombre de monocristaux N(t). Là encore, deux cas limites simples peuvent être envisagés qui correspondent à des étapes possibles d'un processus de croissance.

α) - les cristaux poussent librement, en nombre constant selon le schéma suivant :

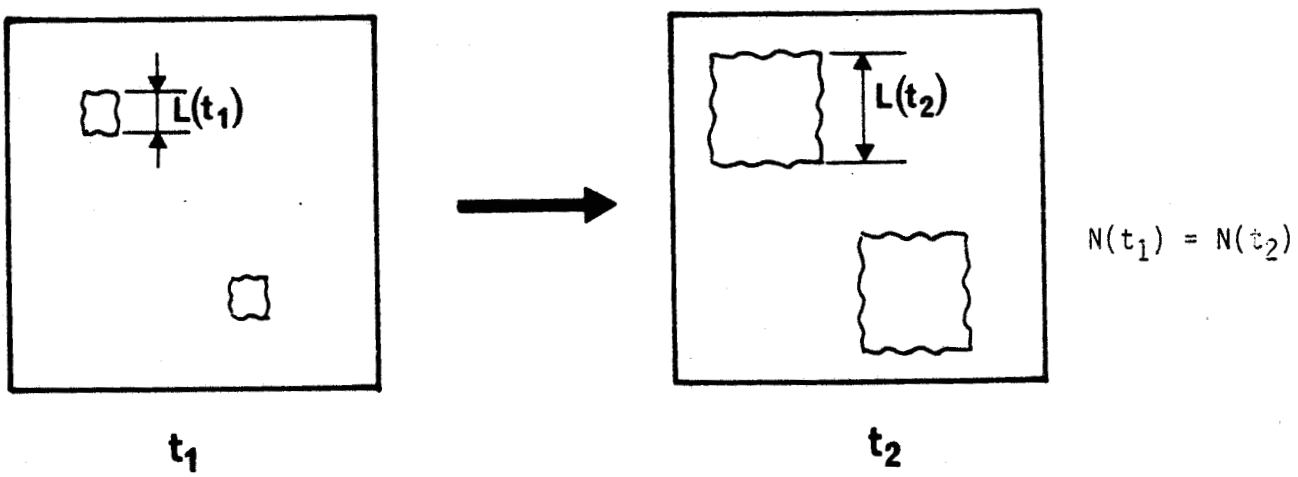


Figure IV - 9 - a

$$I\ (q) = L^6(t).\ \hat{G}^2(\pi\, q.L(t))$$

Ce schéma prédit une évolution de l'intensité au pic comme la puissance 6 de l'inverse de la largeur à mi hauteur.

β) - les cristaux se développent au détriment de leurs voisins par simple déplacement de l'interface et le nombre total de molécules impliquées $\mathcal{N}$ est constant. La coalescence entraîne alors une diminution du nombre de domaines N(t) qui diffractent par la relation :

$$\mathcal{N} = N(t) \times L(t)^3$$

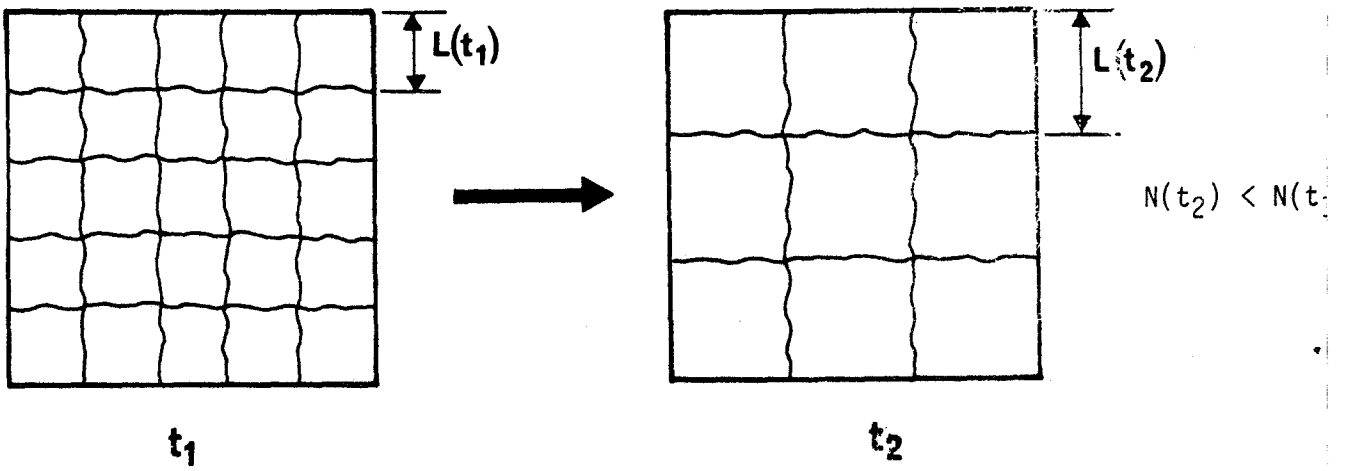


Figure IV - 9 - b

$$I(q) \cong L^3(t) \times \hat{G}^2(\pi.q.L(t))$$

Ce schéma prévoit une évolution de l'intensité au pic comme la puissance 3 de l'inverse de la largeur à mi hauteur.

IV- 2-b2) Loi d'échelle

Dans la réalité, l'évolution d'un pic de surstructure résulte de la superposition complexe de diffractions par des zones plus ou moins

ordonnées à différentes étapes d'évolution. Nous avons vu cependant, sur des cas simples que l'on peut espérer écrire l'expression du profil d'un pic sous la forme générale

$$\boxed{I(q,t) \cong L(t)^{x} \quad \hat{I}(q.L(t))} \qquad (IV\text{-}4)$$

où $L(t)$ est une longueur caractéristique du système que l'on peut définir par exemple comme étant l'inverse de la largeur à mi hauteur du pic. $\hat{I}(q.L(t))$ est une fonction de forme universelle indépendante du temps.

Dans un système hors d'équilibre comme le nôtre, le fait de pouvoir analyser les figures de diffraction de surstructure en terme de lois d'échelle telle que (IV-2) sur un certain laps de temps fournit des renseignements généraux sur la fonction de corrélation spatiale.

En effet, si dans un intervalle de temps, la fonction de corrélation spatiale est une fonction homogène de la distance intermoléculaire et d'une seule longueur de corrélation (elle-même fonction du temps par exemple), on peut dans ce cas l'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned} G(R,t) &= G(R,L(t)) \\ &= L(t)^{y} \cdot g\left(\frac{R}{L(t)}\right) \end{aligned} \qquad (IV\text{-}5)$$

où $R = |\vec{R}|$

Cela signifie qu'à un changement d'échelle près $G(R, L(t))$ dépend de la distance intermoléculaire par l'intermédiaire unique d'une fonction $g(z)$ dont la variable z est le rapport de R à la longueur de corrélation $L(t)$.

Cette hypothèse d'homogénéité qui suppose qu'une seule longueur caractéristique décrit le système, a son analogue dans l'expression de la

susceptibilité statique $\chi(\vec{q},t)$, transformée de Fourier de $G(R,t)$.

A trois dimensions, par exemple

$$\chi(\vec{q},t) = \int G(R,t) \exp(i2\pi\vec{q}.\vec{R})\, dv_R$$

$$= L(t)^y \int g\left(\frac{R}{L(t)}\right) \exp(i2\pi\vec{q}.\vec{R})\, dv_R$$

Si l'on pose $\vec{r} = \frac{\vec{R}}{L}$ et $r = |\vec{r}|$

$$\chi(\vec{q},t) = 2\, L(t)^{y+3} \int_0^\infty g(r) \frac{\sin 2\pi qLr}{qL}\, r\, dr$$

$$\boxed{\chi(\vec{q},t) \cong L(t)^{y+3} \;.\; \hat{\chi}(q\, L(t))} \qquad \text{(IV-6)}$$

La susceptibilité dépend alors de q par la seule fonction $\hat{\chi}$ de la variable $q\, L(t)$. $\hat{\chi}$ est une fonction de forme ("scaling function") universelle.

La coalescence décrite sur la figure IV-9-b est un cas simple, particulier, pour lequel

$$G(R,t) = g((R/L(t)))$$

obtenu en faisant $y = 0$ dans la formule IV-5

Après un certain temps d'évolution, le système est semblable à lui-même mais sur une échelle de longueur plus grande et ceci entraîne, à trois dimensions :

$$\chi(\vec{q},t) \cong L^3(t)\; \hat{\chi}(qL(t))$$

Nous avons utilisé ce concept de loi d'échelle pour analyser l'évolution du profil d'un pic entourant un point X.

IV - 2-b 3) Recherche d'une loi d'échelle pour la cinétique du CN-ADM

La figure IV- 10 présente la superposition de 120 fonctions de forme déduites des profils expérimentaux provenant d'enregistrements réalisés durant les 7 jours du vieillissement à 156K. L'inverse de la demi largeur à mi hauteur expérimentale a été retenu comme longueur caractéristique d'essai. Ces fonctions ont été normées à l'unité au maximum du pic.

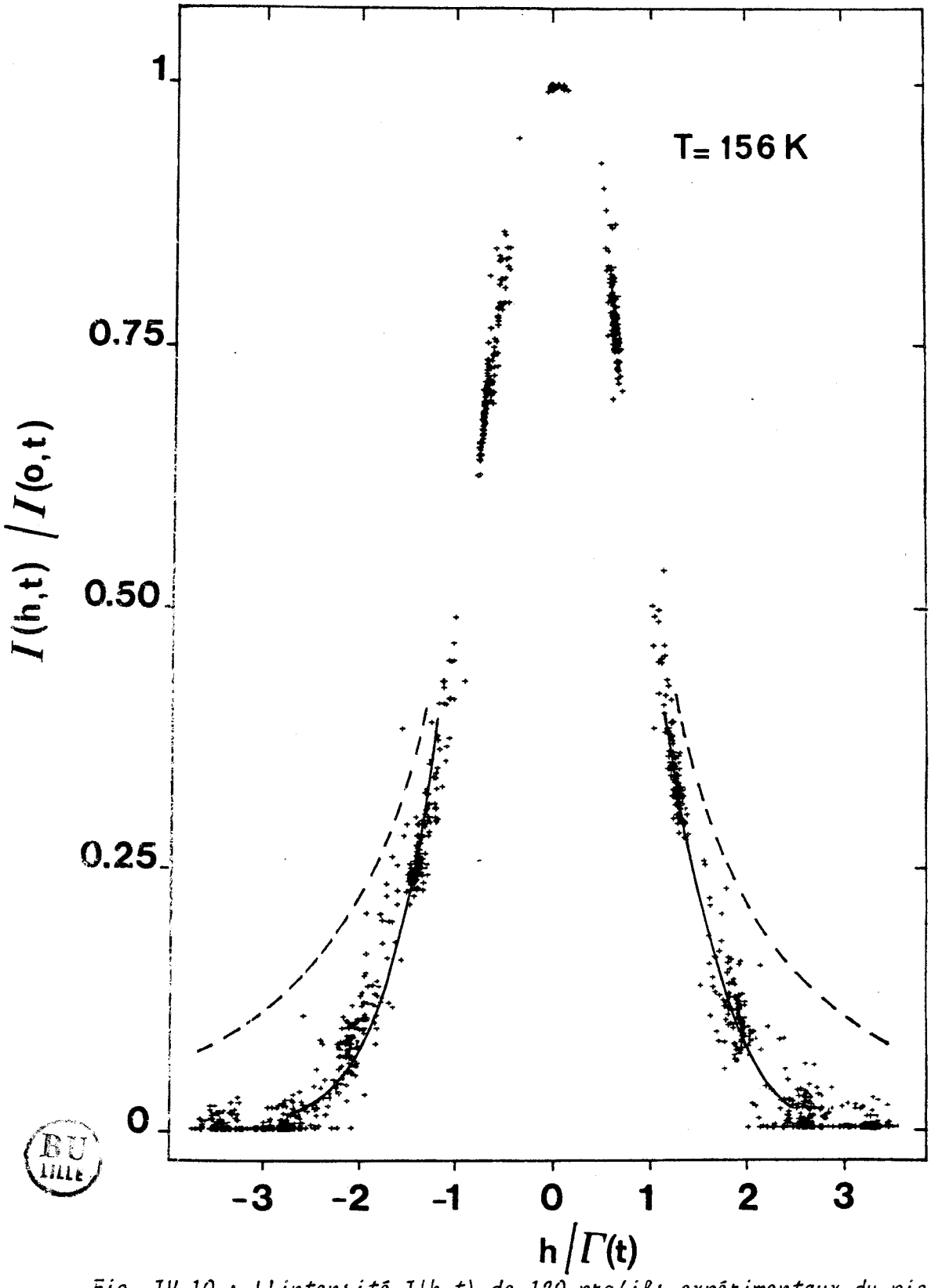
On constate que l'existence d'une fonction de forme universelle est bien vérifiée sur l'ensemble du domaine temporel exploré. La Gaussienne et la Lorentzienne de même hauteur et de même largeur à mi hauteur sont reportées pour situer le résultat expérimental par rapport aux modèles limites présentés précédemment. Le profil universel est très proche d'une gaussienne bien qu'ayant un peu plus d'aile.

Une analyse plus fine de cette fonction à différentes étapes de la cinétique nous a montré une légère tendance à se rapprocher de la gaussienne de référence au cours du temps. Mais peut-être est-ce dû simplement au fait que les mesures du début de la cinétique correspondent à des intensités plus faibles et à des profils moins bien définis.

Sur la figure IV - 11 est reporté le logarithme de la hauteur au pic expérimentale, en fonction du logarithme de la longueur caractéristique, pour des profils enregistrés lors de la cinétique d'évolution. On en déduit une valeur moyenne de l'exposant x (formule IV-4).

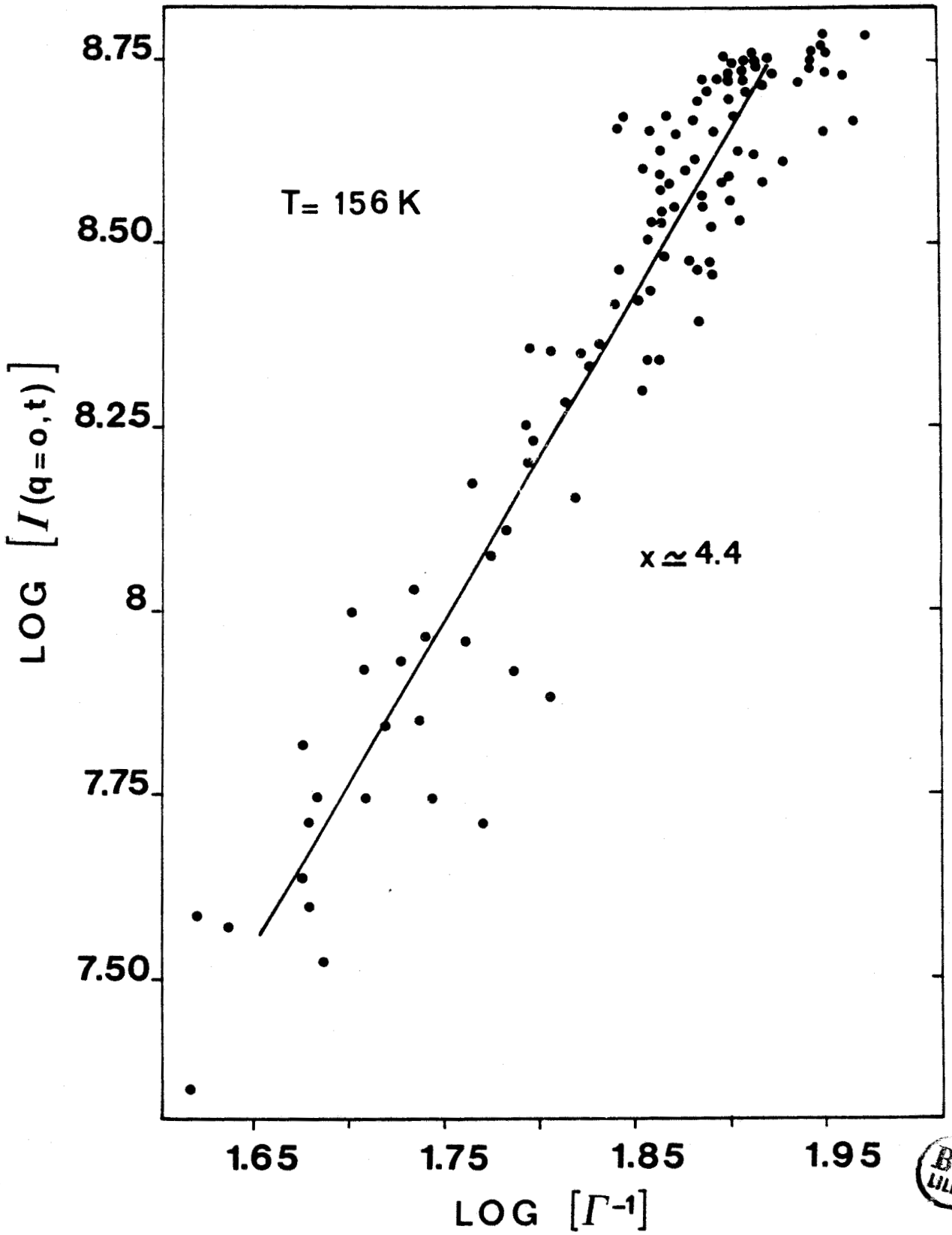
$$x \cong 4.4$$

Ces résultats montrent que l'hypothèse de l'existence d'une longueur caractéristique unique est très plausible. D'autre part, ils



BU LILLE

Fig. IV-10 : *L'intensité I(h,t) de 120 profils expérimentaux du pic 121, normée à l'unité au sommet du pic, est exprimée en fonction de la variable réduite h/Γ(t). Ces profils ont été pris régulièrement au cours du temps pendant les 7 jours de recuit à 156K. On constate l'existence d'une loi d'échelle avec une fonction de forme universelle proche d'une gaussienne (——). Pour comparer, nous avons reporté les ailes de la Lorentzienne (– –) et de la Gaussienne (——) de même hauteur et de même largeur à mi hauteur.*



BU LILLE

Fig. IV-11 : T = 156K : Logarithme de l'intensité au pic I (0,t) en fonction du logarithme de l'inverse de la demi largeur à mi hauteur $\Gamma^{-1}(t)$ obtenus à partir des profils utilisés pour la figure IV-10. On en déduit une valeur moyenne de l'exposant x (formule IV-4) : x ≅ 4.4 .

suggèrent que nous avons affaire à de petits domaines assez bien ordonnés dans une matrice désordonnée plutôt qu'à des fluctuations d'ordre local de type prétransitionnel.

Si l'on se place dans l'image simplifiée de domaines parfaitement ordonnés, la valeur de l'exposant x ($3 < x < 6$) laisse alors penser qu'il y a à la fois croissance libre de domaines et coalescence de ceux qui sont en contact.

Supposant que tous les domaines sont de même taille, les résultats reportés sur la figure IV - 6 indiquent que leur diamètre effectif est passé de 22 Å à 32 Å en 7 jours, d'après la formule IV - 3.

Ce diamètre effectif des domaines est si petit que la notion d'interface bien défini entre zone ordonnée et matrice est trop schématique. Cependant la fonction de forme (figure IV-10) est réellement très proche d'une gaussienne et la loi d'échelle est bien vérifiée. La légère disparité de forme, observée dans les pieds de la raie peut avoir à priori plusieurs origines qui ne s'excluent pas mutuellement :

- l'existence d'un interface avec une certaine largeur,
- une distribution de tailles de domaines,
- un terme d'interférence interdomaine.

Nous n'avons pas tenté d'ajustement sur ces diverses possibilités.

L'évolution du volume total de zones ordonnées peut être estimée à partir de l'intensité intégrée d'une raie de surstructure. Ce volume a été multiplié par 1.5 après 6 jours à 156K. Le rapport des intensités intégrées d'un pic de surstructure et d'un pic de Bragg, pondérées par les facteurs de structure respectifs (voir § IV - 3-b) a fourni un taux de transformation de l'ordre de 10 %.

IV- 2-b 4) Lois d'évolution temporelle

Il est difficile d'ajuster l'évolution des différents paramètres du profil (intensité au pic I et inverse de la demi largeur à mi hauteur Γ^{-1}) sur des lois temporelles pour les raisons suivantes :

- il n'a pas été possible d'atteindre une saturation même pour des temps très longs.

- les premières mesures accessibles indiquent que le système n'est pas dans un état complétement désordonné analogue à celui de la phase d'origine (le pic initial n'est pas plat). Ceci introduit une indétermination dans l'origine des temps.

Nous avons cependant tenté plusieurs ajustements des paramètres du pic en nous fondant sur des expressions déduites :

- d'une part, de lois de relaxation empiriques relatives à l'état vitreux,

- d'autre part, de modèles généraux de croissance de domaines, en relation étroite avec la loi d'échelle mise en évidence précédemment (§ IV- 2 -b 3).

* Ajustement sur une loi exponentielle

Nous avons essayé les lois simples suivantes :

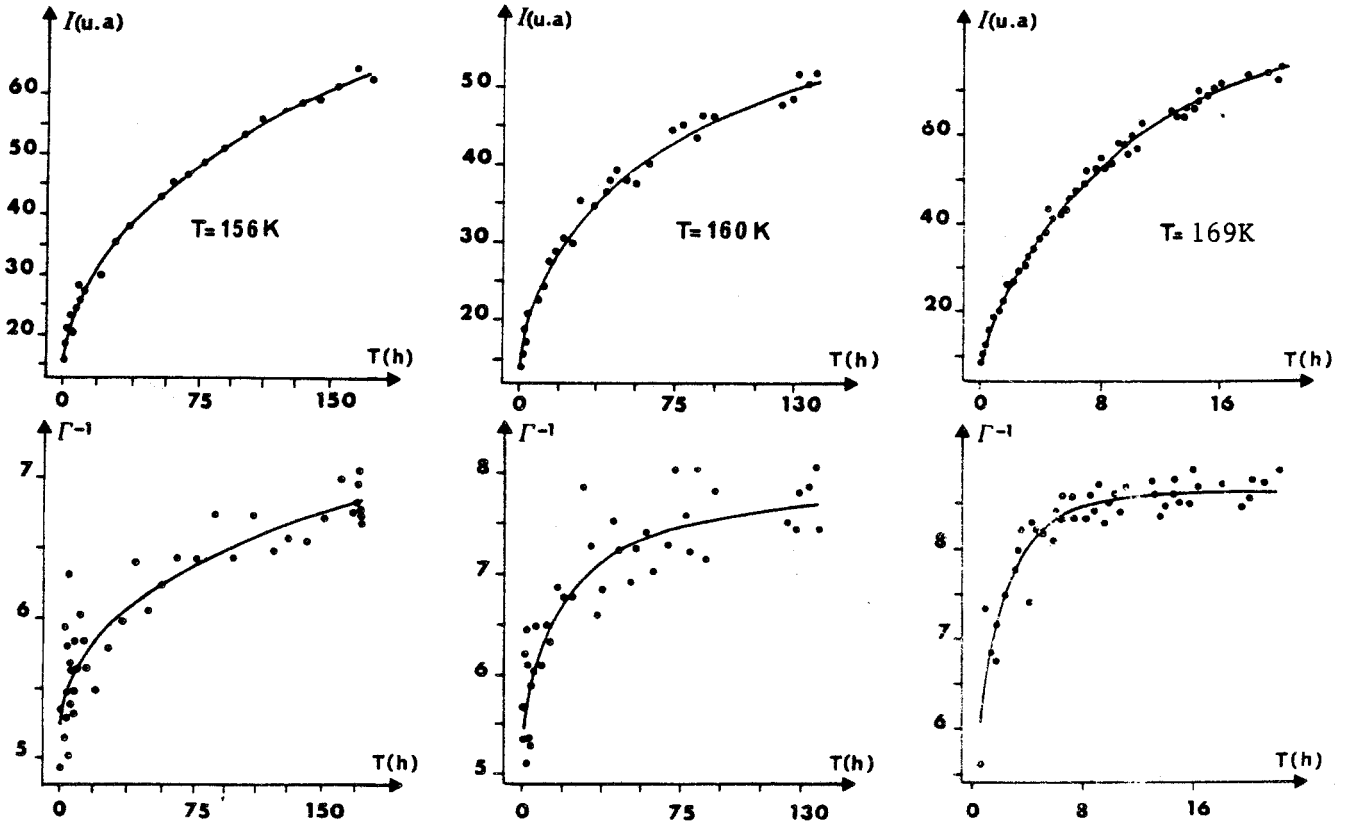
$$I(q,t) = I(q,\infty) - \left[I(q,\infty) - I(q,o) \right] \exp(-t/\tau) \qquad \text{(IV-7)}$$

et

$$\Gamma^{-1}(t) = \Gamma^{-1}(\infty) - \left[\Gamma^{-1}(\infty) - \Gamma^{-1}(o) \right] \exp(-t/\tau) \qquad \text{(IV-8)}$$

qui ont le mérite de fournir un temps caractéristique, voir tableau IV - 3, mais l'ajustement n'est jamais parfait. Il faudrait a priori pouvoir introduire 2 temps caractéristiques, l'un pour le début de la relaxation, l'autre pour la fin.

Fig. IV-12 : AFFINEMENTS *sur une loi en "exponentielle étirée". Les résultats sont bons mais pour la longueur caractéristique* Γ^{-1} (b) *les valeurs du début du recuit ne sont pas prises en compte par l'affinement.*



a) $I(q,t) = I(q,\infty) - \left[I(q,\infty) - I(q,o)\right] \exp -\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}$

	T = 156K	T = 160K	T = 169K
I_∞	205	67	90
I_o	13	13	8
τ^β	28h	10h	3.4h

b) $\Gamma^{-1}(t) = \Gamma_\infty^{-1} - \left[\Gamma_\infty^{-1} - \Gamma_o^{-1}\right] \exp -\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}$

	T = 156K	T = 160K	T = 169K
Γ_∞^{-1}	12.8	7.8	8.6
Γ_o^{-1}	5.2	5.2	4.6
τ^β	17h	6h	1.2h

Nous avons essayé également, une loi en "exponentielle étirée". (Stretched exponential) de la forme :

$$q(t) = q_0 \exp -\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta} \quad \text{avec } 0 < \beta < 1$$

Une telle loi est communément observée dans les systèmes complexes qui sont le lieu de relaxations lentes. Une interprétation en termes de hiérarchie de contraintes ("hierarchically constrained dynamics" {9}) a été proposée récemment pour ce type de relaxation. En particulier pour justifier les ralentissements anormaux de type Vogel-Fülcher dans la zone de Tg.

L'ajustement sur une telle loi est excellent (figure IV - 12 et tableau IV - 1 ci-dessous).

température	156K	160K	169K
β (I pic)	0.52	0.59	0.83
β (Γ^{-1})	0.40	0.65	0.77

Nous trouvons bien un coefficient $\beta < 1$ comme le prévoit {9}, et qui augmente avec la température. Evidemment le nombre de paramètres ajustés (3) enlève beaucoup de crédibilité à cet ajustement.

* Loi de puissance

Dans différents modèles de croissance de domaines, pour des systèmes trempés en-dessous de leur point de transition, la dépendance temporelle des tailles L des domaines est souvent ajustée sur l'expression {31}.

$$L^n(t) - L_0^n = Rt \qquad \text{(IV-9)}$$

où L_0 est la taille du domaine à t = o ;

Quand $L \gg L_0$, on peut supposer que

$L(t) = ct^m$ avec $m = 1/n$ et $m < 1$

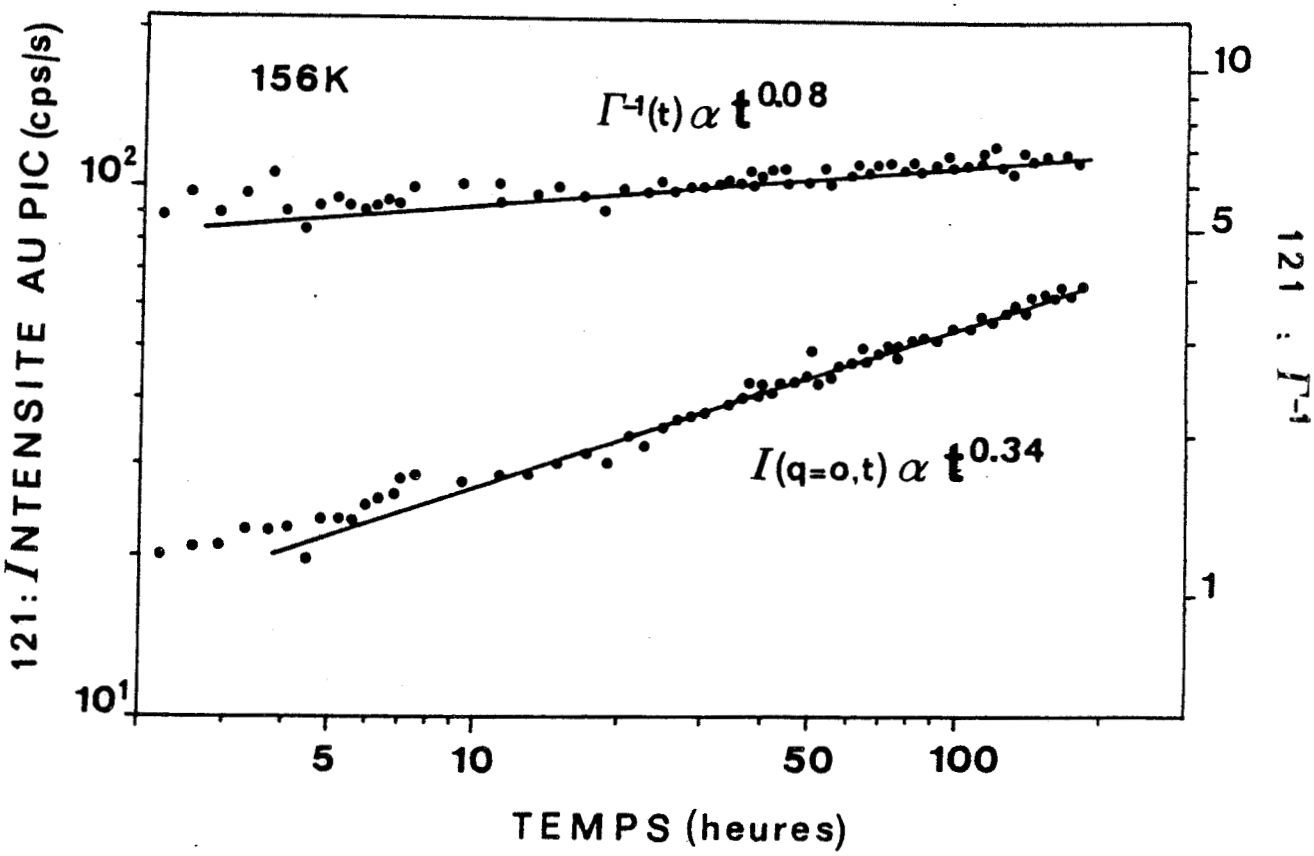


Fig. IV-13 : En échelle Log-Log, intensité au pic $I(q = o,t)$ et inverse de la demi largeur à mi hauteur $\Gamma^{-1}(t)$ en fonction du temps à T = 156K. Une loi en t^m est vérifiée ; on en déduit la valeur de l'exposant $x = \frac{0.34}{0.08} \cong 4.4$ dans la formule IV-4.

Nous avons également testé un tel ajustement pour l'évolution de l'intensité au pic et de l'inverse de la largeur, afin de pouvoir comparer les exposants et d'en tirer des conclusions éventuelles quant au mode de croissance (avec ou sans coalescence ....)

Le caractère frappant des évolutions est leur faible dépendance temporelle. Nous avons reporté sur la figure IV - 13 en échelle Log-Log, les cinétiques à 156K de l'intensité au pic et de l'inverse de la largeur. La loi de puissance est bien vérifiée. Pour la hauteur du pic, l'exposant m est égal à 0.34 tandis que la loi de puissance qui décrit l'accroissement des tailles de domaine est d'exposant beaucoup plus faible : $m' \cong 0.08$. Le rapport $x = m/m'$ a donc une valeur un peu plus élevée que celle attendue dans le cas d'une simple coalescence ($m/m' \cong 4.4$).

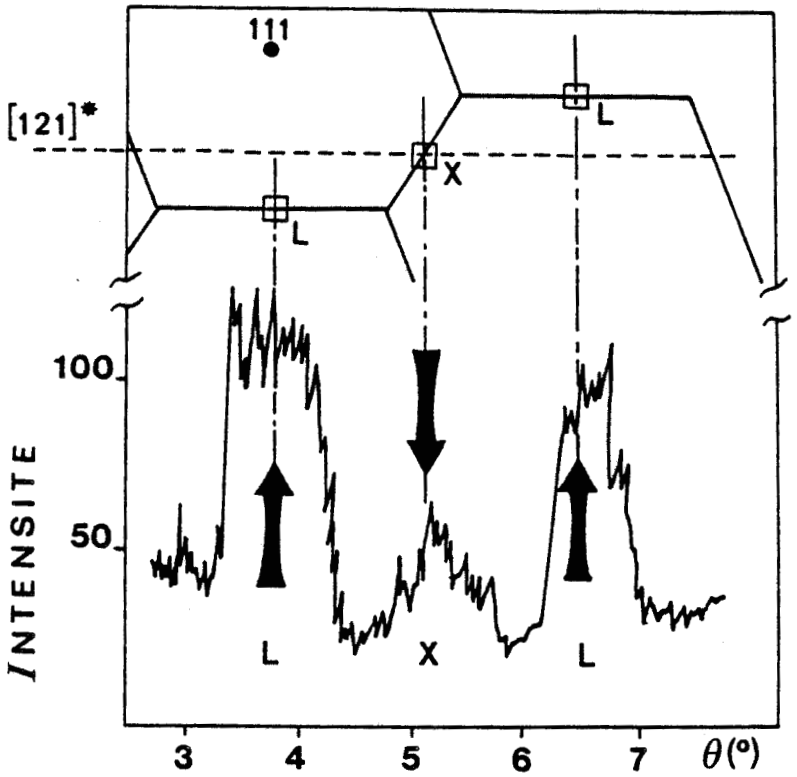
IV - 3 : MICROSTRUCTURE DES ZONES ORDONNEES : RELATION ENTRE PHASES :

IV - 3 - a Diffusion aux points X et recristallisation

Il est important de signaler dès maintenant, que la mise en ordre antiparallèle des molécules, révélée par la naissance de raies de surstructure aux point X, peut être clairement différentiée de la mise en ordre également antiparallèle, de la phase stable monoclinique II.

Comme nous l'indiquerons en IV-4 (figure IV-21-a) un certain nombre d'expériences de cinétique effectuées à plus haute température ont été interrompues par une chute rapide de l'intensité au point X. Nous avons observé simultanément une décroissance de l'intensité des raies de Bragg principales. Après quelques dizaines de minutes, l'échantillon devient opaque et polycristallin. Ceci traduit la recristallisation

(a)



(b)

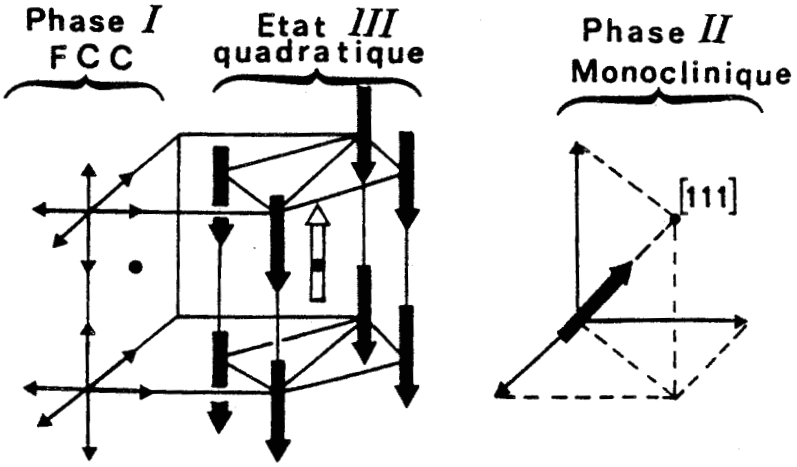


Fig. IV-14 :

a) Le balayage dans la direction {121} permet d'observer le voisinage de 2 points L. Quand la recristallisation vers la phase II intervient, on observe que le flux diffusé augmente aux points L et diminue aux points X.*

b) Orientation des dipôles moléculaires, dans les 3 phases, relativement à un repère cubique. Ainsi les dipôles dans la phase monoclinique seraient orientés suivant un pseudo axe d'ordre 3 ; ce qui donnerait lieu à des pics de surstructure aux points L de la Z.B. cubique.

BU LILLE

vers la phase II monoclinique. La destruction du cristal provient du caractère "fortement premier ordre " de la transition I → II et du manque de cohérence entre les réseaux. Une telle évolution est reportée sur la figure II-4.

Nous avons alors étudié les tous débuts de cette recristallisation par de larges balayages de l'espace réciproque. Chaque fois que la diffusion au point X commence à décroître, nous avons conjointement observé une augmentation rapide du flux diffusé autour des points L de la zone de Brillouin du réseau cubique. Cette évolution croisée a pu être enregistrée en particulier par des balayages rapides de la direction { 121}* (figure IV-14-a) qui, en plus du point X d'indices 121, a permis d'observer les voisinages des deux points L d'indices .5 1.5 .5 et 1.5 2.5 1.5 . Rapidement ces profils de diffusion deviennent eux aussi larges et dissymétriques.

La structure de la phase II monoclinique {10}, une fois localisée dans une maille pseudo cubique devrait donner lieu à des pics de surstructure apparaissant aux points L de la Z. B. . Ceci est une conséquence de la mise en ordre antiparallèle des dipôles selon un axe d'ordre 3 de la maille pseudo cubique de référence (figure IV-14-b). La nucléation de cette phase implique des déformations de réseau trop importantes pour être compatibles avec une adaptation cohérente des réseaux. Elles entraînent la destruction constatée. Néanmoins, au tout début de cette recristallisation, les zones monocliniques nucléées sont suffisamment petites pour qu'une certaine cohérence de réseau soit maintenue et permette l'observation de taches de diffusion autour des points L.

Pendant quelques minutes, ces diffusions sont assez localisées pour pouvoir être distinguées des taches de surstructure des points X.

La mise en ordre locale révélée par ces dernières n'est donc pas un simple effet de recristallisation. Nous avons tenté d'analyser la microstructure associée, par l'examen de l'intensité des taches diffuses mesurées en des points X d'indices différents après un temps de recuit très long.

IV - 3 - b) Ordre local en phase trempée

La présence de taches diffuses aux points X de la Z.B. implique que la mise en ordre locale des molécules est de type antiferroélectrique. La croissance d'un ordre antiferroélectrique *simple* étant incompatible avec la structure c.f.c., nous devons admettre que l'ordre se développe dans des domaines de symétrie inférieure à la symétrie cubique, se déduisant l'un de l'autre de manière à rétablir un ordre moyen à longue portée cubique. La localisation des pics, précisément aux points X, correspond à l'existence de domaines de fluctuation dont chacun peut être décrit par une succession de plans ferroélectriques opposés. Ces plans se développent normalement aux axes d'ordre 4 (figure IV - 15).

La rupture de la symétrie cubique exige au minimum un ordre local quadratique ; et pour maintenir la symétrie moyenne du cube, il faut alors admettre au minimum l'existence de 3 types de domaines caractérisés par l'orientation de leur axe d'ordre 4 dans le cristal. Ils sont associés à 3 ensembles de taches diffuses (figure IV - 16-a).

Il existe deux types possibles de mouvement de rotation et il est clair qu'un arrangement local des molécules lié à leur rotation uniaxiale, nécessite au préalable, une mise en ordre des axes dipolaires. La mise en ordre locale observée est donc avant tout celle des dipôles. Ceci a été confirmé par des mesures de diffusion cohérente des neutrons {38} qui ont

montré que les diffusions aux points X étaient élastiques, indiquant par là-même que ce sont les dipôles qui sont impliqués. Nous avons vu que l'on peut distinguer la microstructure (notée III dans la suite), de la structure stable monoclinique (II) où les dipôles occupent les axes d'ordre 3 d'une maille pseudo cubique. Puisqu'il y a cohérence entre les réseaux de la phase I et III, on ne peut envisager de fortes modifications structurales. Nous avons donc envisagé des modèles pour lesquels les orientations d'équilibre des dipôles sont identiques à celles de la phase I. Selon l'orientation relative des axes dipolaires par rapport aux plans représentés dans la figure IV -15, deux types d'arrangements locaux sont compatibles avec la structure moyenne.

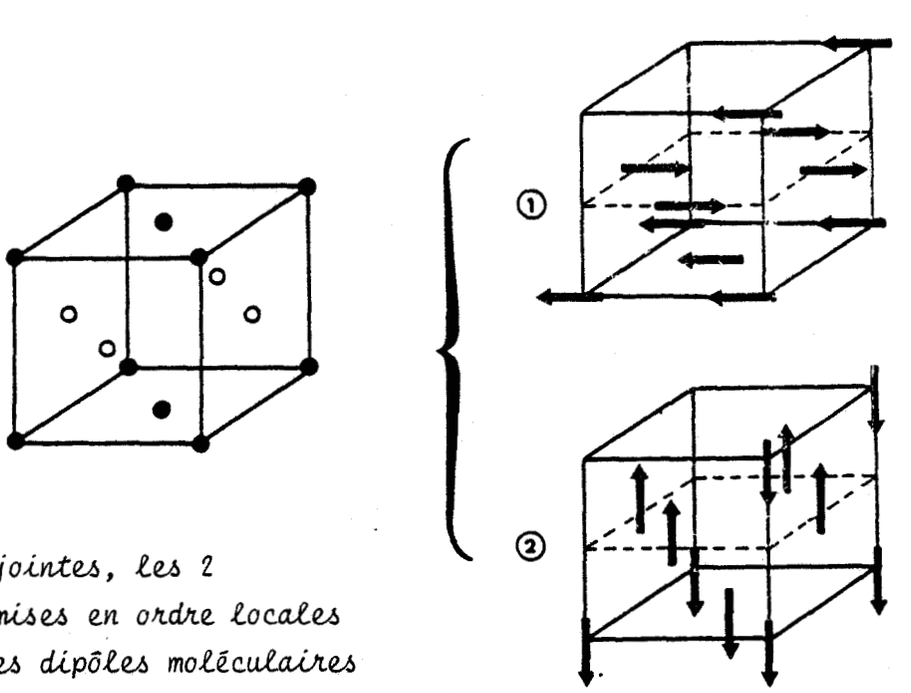


Fig. IV-15 : Ci-jointes, les 2 possibilités de mises en ordre locales antiparallèles des dipôles moléculaires correspondant à un domaine, dans lesquelles des plans ferroélectriques opposés alternent le long de la direction $\vec{c}$: 1) structure locale orthorhombique
2) structure locale quadratique

i) - Les dipôles s'alignent dans des plans perpendiculaires aux axes d'ordre 4 et alternent leur orientation d'un plan à l'autre. La structure est localement orthorhombique. Relativement à un axe d'ordre 4 cubique ($\vec{c}$ par exemple), on distingue deux types de domaines qui correspondent à des orientations de dipôles à 90° l'une de l'autre (figure IV-17). Pour chaque configuration, l'existence d'un miroir avec glissement de type $\left((100), \frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}\right)$ conduit aux extinctions $0\ k_c l_c$ avec $k_c+l_c = 2n+1$ (indices relatifs au repère cubique). Au domaine équivalent par rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de $\vec{c}$, correspondent les règles d'extinction $h_c 0 l_c$ avec $h_c+l_c = 2n+1$. On observe dans une direction, la superposition incohérente des "diffractions" et on devrait alors constater les extinctions $0\ 0\ l_c$ avec $l_c = 2n+1$ pour l'ensemble des domaines "moyens" quadratiques relatifs à la direction $\vec{c}$.

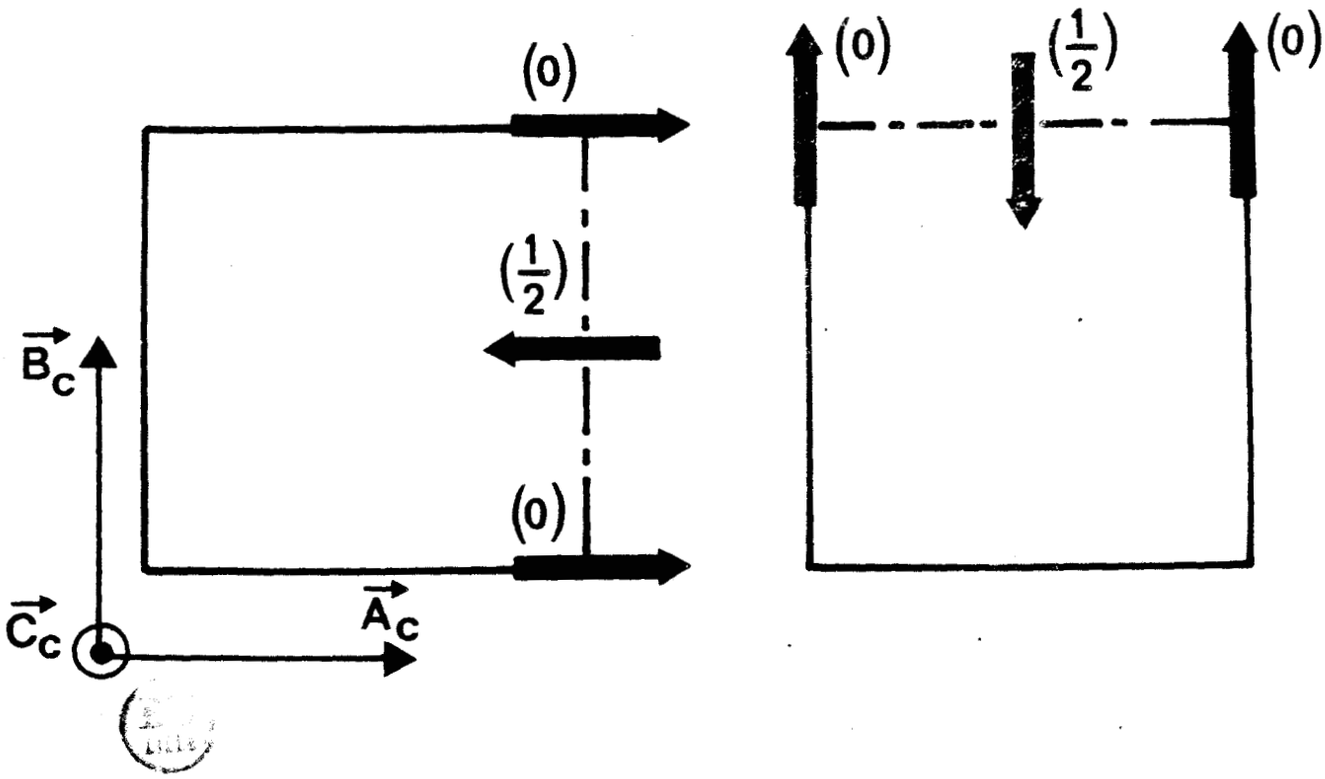


Fig. IV-17 : Structure locale orthorhombique : modèle i

ii) - L'autre possibilité est celle d'une structure réellement quadratique ; les dipôles s'alignent suivant l'axe d'ordre 4 qui est conservé. Dans chaque maille les molécules ont deux directions anti-parallèles (figure IV-18-a) qui impliquent l'existence de miroirs de glissement perpendiculaires à l'axe d'ordre 4 (001, $\frac{\vec{a}_c}{2}$) et (001, $\frac{\vec{b}_c}{2}$) avec les règles d'extinction suivantes :

h_c, k_c, 0 $\quad h_c = 2n+1 \quad$ et $k_c = 2n+1$

Le groupe spatial quadratique compatible qui a la plus haute symétrie est P 4/n mm.

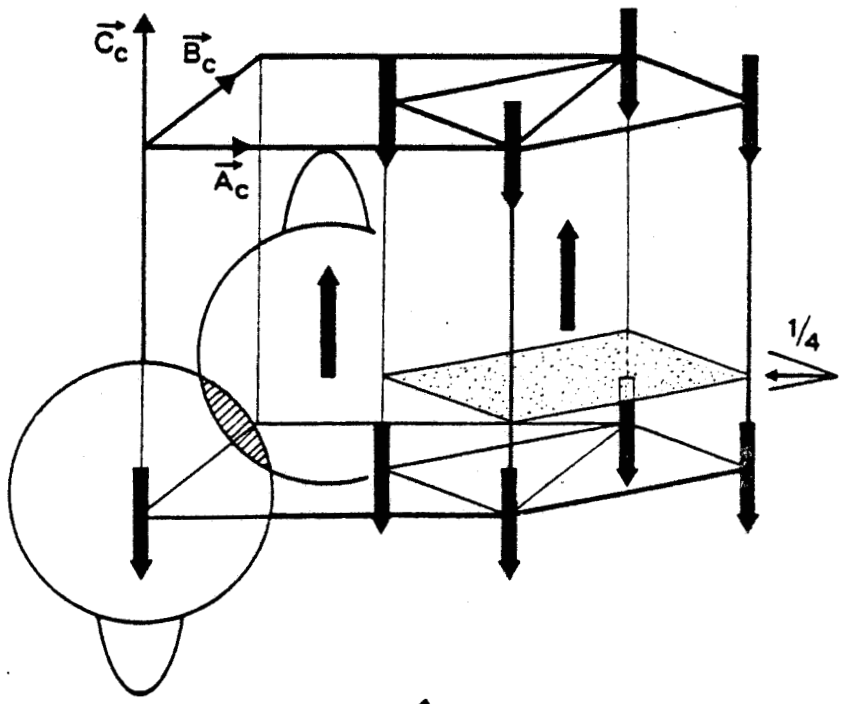


Fig. IV-18-a : Structure locale quadratique : modèle ii

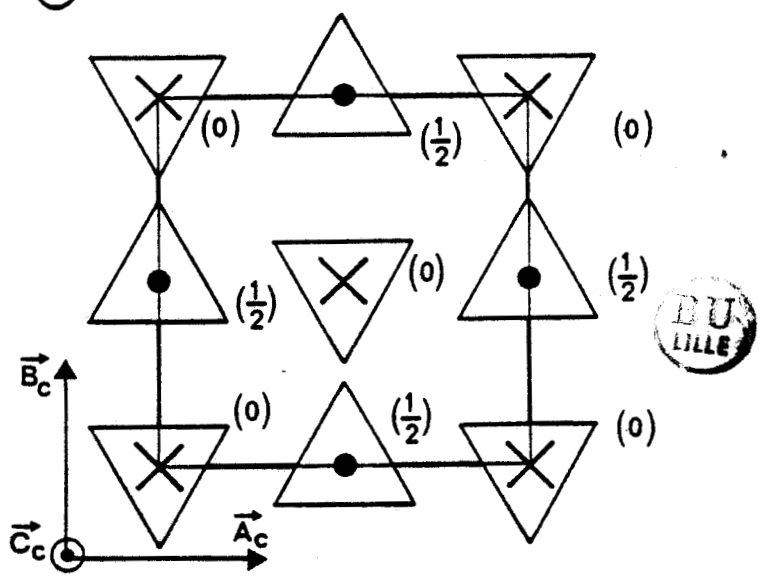
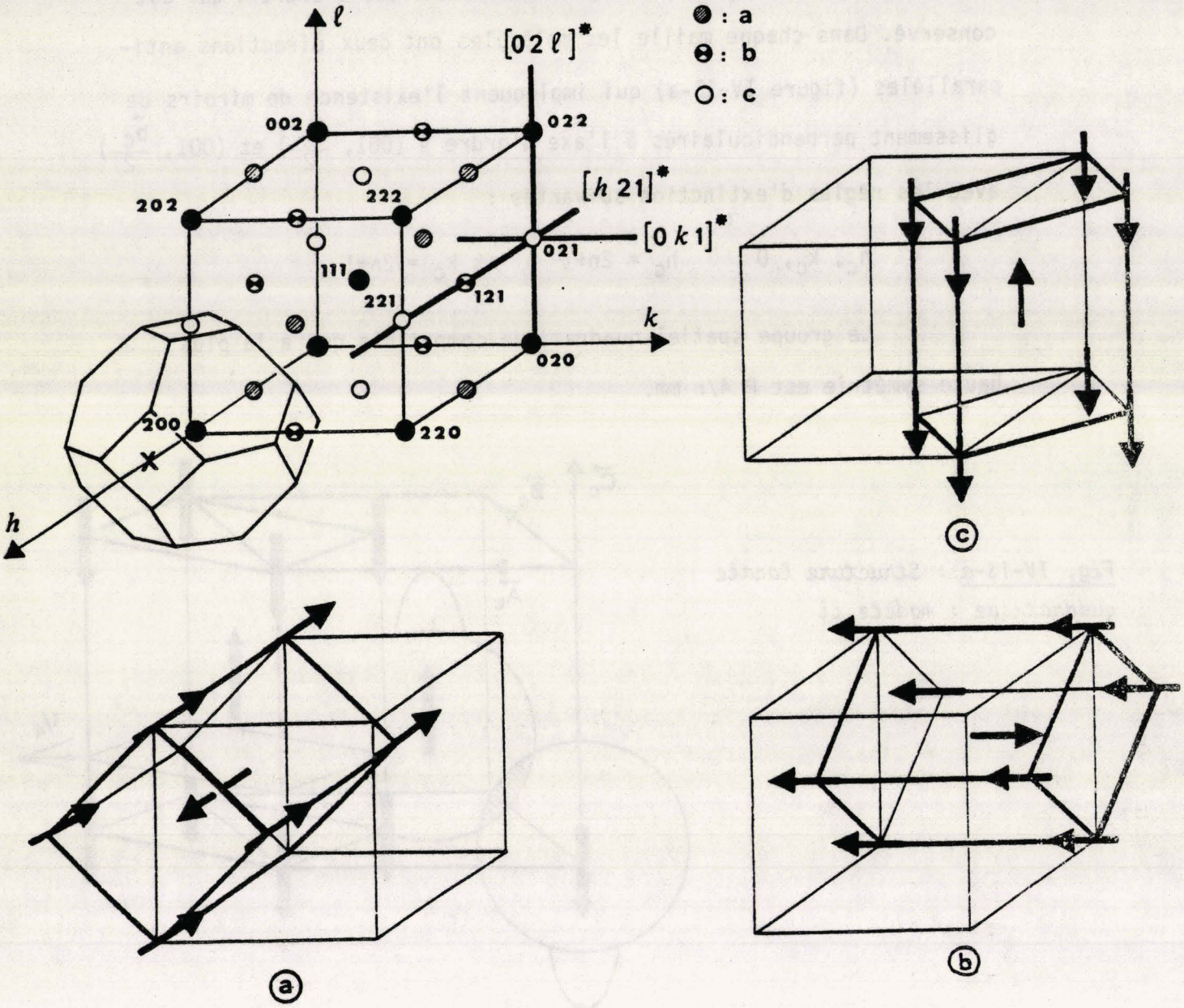


Fig. IV-18-b : Structure locale pseudo-quadratique (modèle iii); les groupements adamantyles, symbolisés par des triangles s'arrangent de manière antiparallèle dans leur rotation autour de l'axe dipolaire

DU LILLE



BU LILLE

Fig. IV-16 :

A) *L'ensemble des points X dans le réseau réciproque, se divise en 3 classes ; chacune correspond à un type de domaines caractérisés par l'orientation de leur axe d'ordre 4 dans le cristal.*

B) *3 types de domaines quadratiques.*

Il est important de remarquer que cette structure donne lieu à une dégénérescence thermodynamique d'ordre 6 - il y a 3 orientations de domaines possibles (modulo II) et chacun correspond à un ensemble de taches de surstructure (figure IV - 16).

Pour l'un des ensembles de taches, nous avons enregistré 37 taches indépendantes à partir d'un cristal préalablement trempé et recuit pendant 4 jours à 160K. La collection de données a nécessité 6 heures, durée pendant laquelle la progression relative de l'intensité est faible.

Les réflexions de surstructure sont beaucoup moins intenses que les raies principales. L'enregistrement montre cependant une modulation importante des intensités au pic, dans un rapport de 1 à 20 (figure IV - 19). Nous avons vu, par l'analyse en terme de loi d'échelle, que l'existence de microdomaines ordonnés est très plausible. Nous avons donc utilisé la modulation de l'intensité, pour tester différents modèles de microstructure ordonnée, par des calculs de facteurs de structure. Mais il est clair que nous ne pouvons espérer tirer des renseignements structuraux précis à partir de taches de surstructure aussi faibles et aussi larges. Les facteurs de structure ont été calculés, pour les deux types d'arrangement (i et ii), en admettant la libre rotation uniaxiale des molécules. Nous avons utilisé les positions atomiques et les facteurs de température de la structure moyenne {22}. Sur le tableau IV - 2, sont reportées les intensités au pic des taches les mieux définies, et les facteurs de structures calculés pour les deux modèles.

Sur l'ensemble des enregistrements, bien que certaines réflexions soient légèrement décalées par rapport aux points X, nous avons noté que toutes les raies diffuses existaient plus ou moins faiblement. Ce qui exclut à priori les situations *idéales* décrites précédemment.

	h k l		Observées au pic	Orthorhombique F^2_{hkl} (i)	Quadratique F^2_{hkl} (ii)	pseudo-quadratique (antiferro) (iii)
Extinctions pour les modèles	001		16	0	9	31
	003		8	0	13	26
	005		6	0	16	61
(a)	110		4	72	0	0
	130		29	110	0	9
	150		12	62	0	2
	330		3	28	0	6
	021	Fortes	61	145	40	51
	041		41	41	41	41
	221		32	42	51	72
	241		25	3	32	43
	112		66	150	44	41
	132		26	102	1	6
	314		16	58	0	0
(b)	061	Moyennes	13	15	8	10
	261		10	5	6	7
	332		6	30	0	5
	552		5	0	1	1
	223		9	0	6	8
	114		13	160	11	32
	405		13	0	0	1
	152	Faibles	4	32	0	2
	205		3	0	1	3
	116		2	30	5	15
	316		4	9	1	1

Tableau IV-2

Les facteurs de structure, calculés pour les différentes hypothèses de microstructure, sont reportés sur ce tableau ; ils sont ainsi comparés aux intensités observées aux pics de surstructure après un recuit de 4 jours à 160K. Nous avons normé l'ensemble de ces valeurs sur le pic 041.

BU LILLE

Le modèle (i) est en désaccord complet avec les données : les intensités observées en 001, 003, 005 ne sont pas nulles contrairement à ce qui est attendu (voir la partie a du tableau IV - 2) ; en outre, la plupart des réflexions (h_c k_c l_c) du modèle, avec h_c et k_c impairs et le pair ont une intensité beaucoup trop forte.
Le second modèle (ii), quadratique, est plus satisfaisant. Il reproduit à peu près bien les intensités mesurées, mise à part les extinctions qu'il prévoit et qui ne sont pas vérifiées. Il conviendrait alors de supprimer les plans de glissement responsables des extinctions ; ce qui remettrait en question l'hypothèse de la rotation libre uniaxiale des molécules.

Ceci nous amène à proposer un modèle (iii) de structure locale pseudo-quadratique, où les groupes adamantyles , symbolisés par des triangles sur la figure IV - 18-b s'arrangent également de manière antiparallèle dans leur rotation autour de l'axe dipolaire. La structure n'est plus alors strictement quadratique. Cette mise en ordre secondaire permettrait d'expliquer la distribution importante des temps de relaxation observée en phase vitreuse pour la rotation uniaxiale {23,33}. Dans ce cas, nous observons un meilleur accord avec la réalité (tableau IV - 2).

Calculs d'énergie

Nous avons tenté de confirmer les hypothèses de structure par un calcul d'énergie de réseau. Etant donnée la compacité du système, nous n'avons tenu compte que des intéractions intermoléculaires de Van der Waals sans considérer les interactions dipolaires. Kitaigorodsky {34} a montré que les énergies d'interaction de type Van der Walls entre

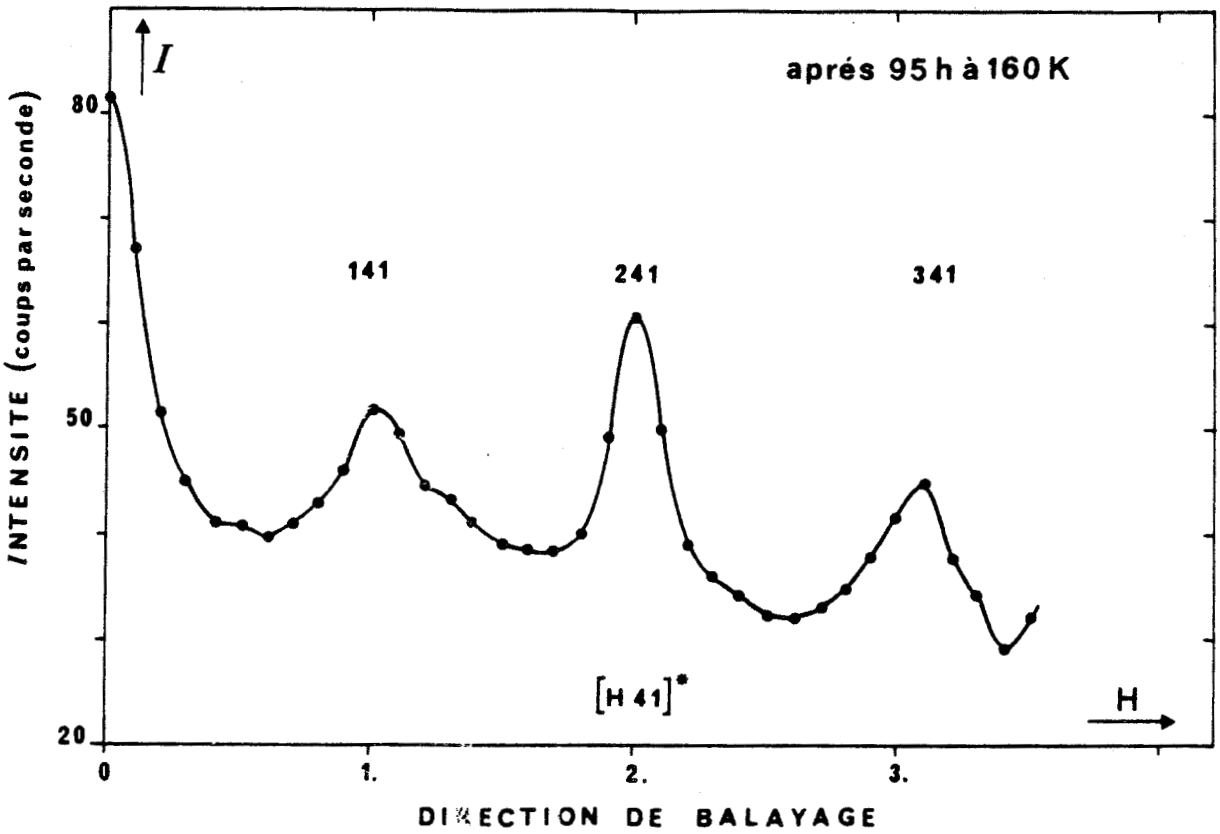
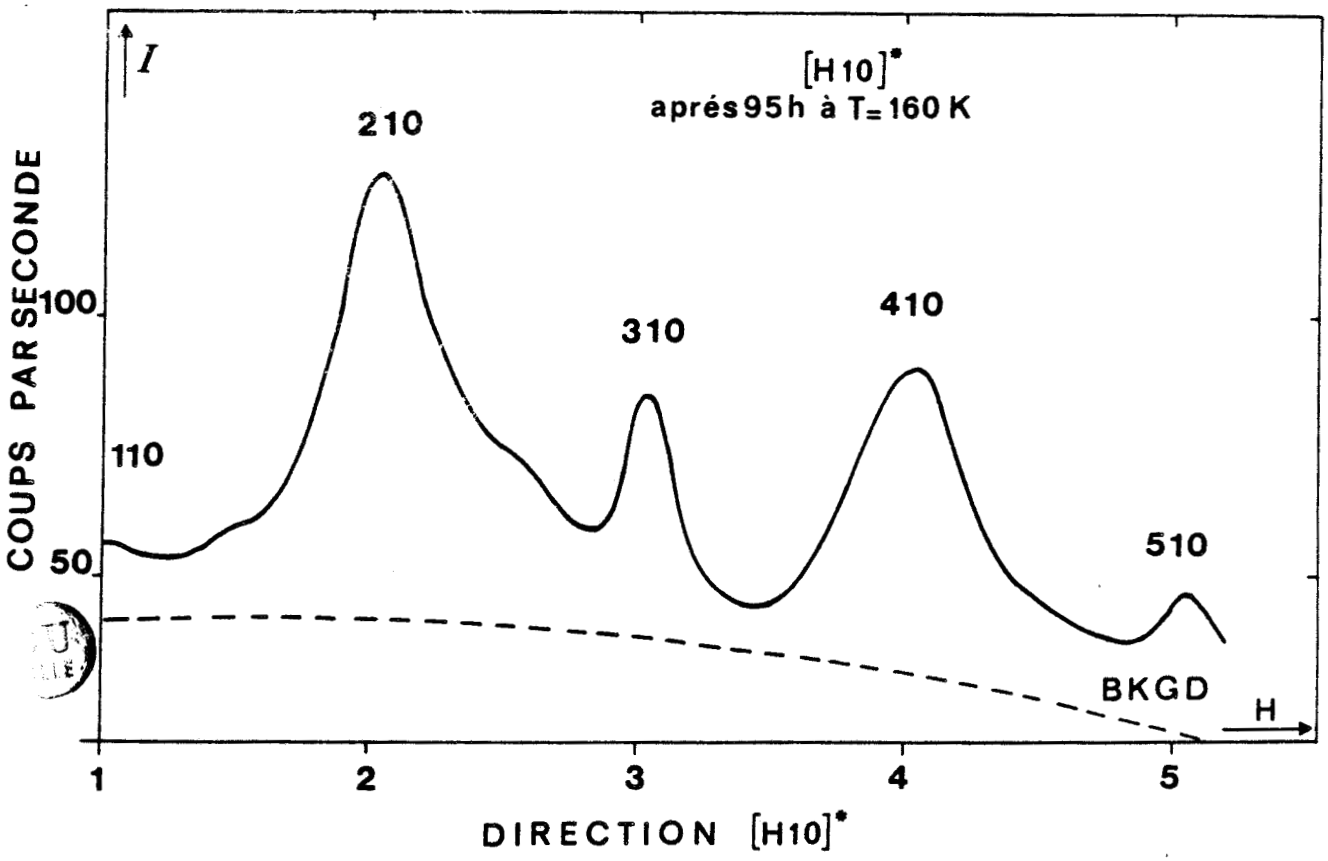


Fig. IV-19 : Différents balayages dans l'espace réciproque enregistrés après 4 jours de recuit à 160K ; ils montrent la modulation de l'intensité aux points X.



molécules différentes, peuvent être représentées par une relation analytique ne faisant intervenir que les distances r entre les centres des atomes. Celle-ci a pour expression (potentiel atome - atome de Buckingham).

$$V(r) = -\frac{A}{r^6} + B \exp(-Cr)$$

où les coefficients A,B,C, caractérisent une paire d'atomes donnée. Nous avons utilisé les valeurs fournies par Hirshfeld et Mirsky {32} et calculé l'énergie d'interaction E d'une molécule (notée ó) entourée des 18 plus proches voisines placées dans un réseau cubique.

$$E = \sum_{k=1}^{18} \sum_{i=1}^{27} \sum_{j=1}^{27} V(r_{ij}^{ok})$$

r_{ij}^{ok} représente la distance entre l'atome i de la molécule o et l'atome j de la molécule k. Les sommations (indices i et j) se font sur les 27 atomes de la molécule de CN-ADM ($C_{10}H_{15}CN$).

Les courbes de la figure IV-20 présentent les énergies en fonction du paramètre cubique. Elles sont calculées pour un arrangement des dipôles moléculaires qui est parallèle (courbe a), ou antiparallèle dans les structures décrites précédemment : orthorhombique (courbe i) et quadratique (courbe ii). L'orientation des molécules autour de leur axe dipolaire a été fixée arbitrairement et est restée identique dans les 3 calculs. Nous constatons sur la figure IV-20, que la mise en ordre antiparallèle des dipôles minimise l'énergie et que la structure quadratique est favorisée. Nous n'avons pas examiné des situations plus complexes (arrangement uniaxial moléculaire particulier).

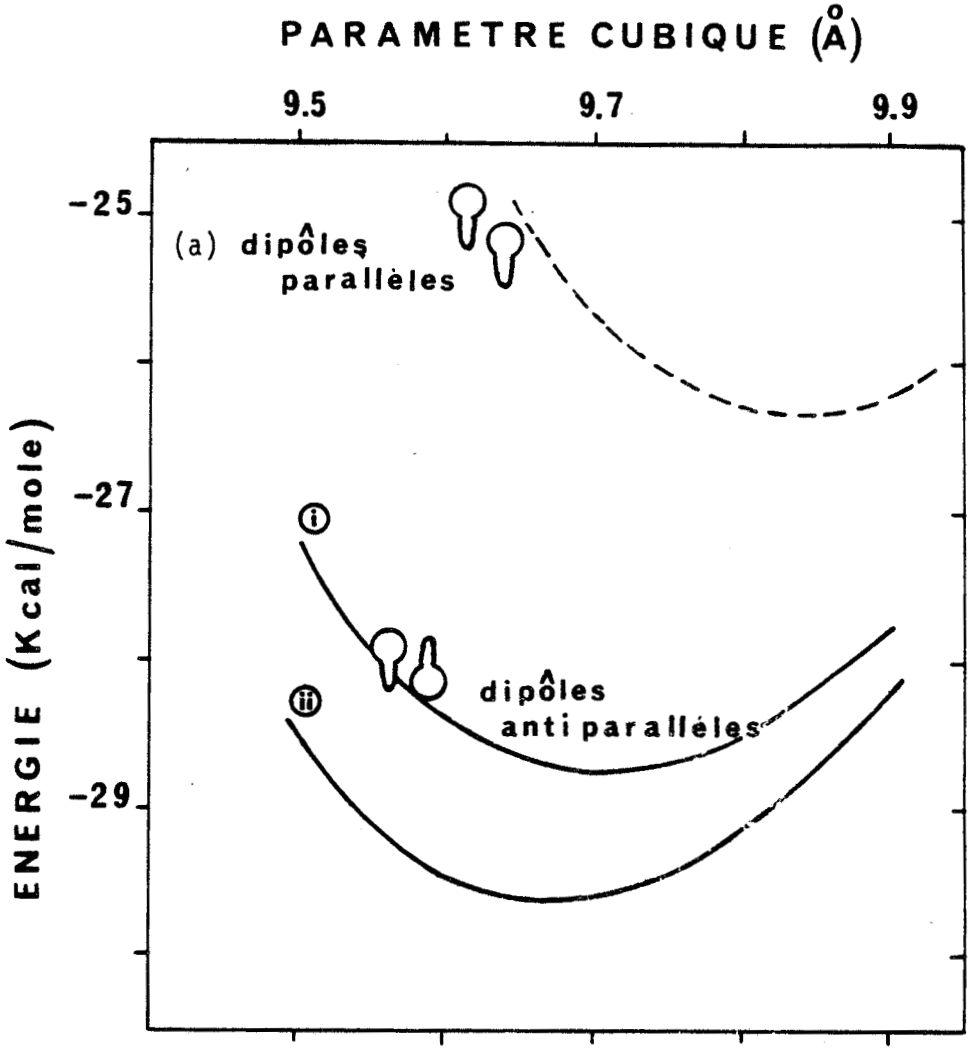


Fig. IV-20 : *Energies d'interaction d'une molécule avec ses premières et secondes voisines dont les centres de masse sont placés dans un réseau c.f.c. . Les courbes représentent l'énergie en fonction du paramètre cubique, calculée pour un arrangement où les dipôles sont parallèles (a) ou bien antiparallèles dans une structure orthorhombique (i) ou quadratique (ii). La structure quadratique minimise l'énergie.*

BU LILLE

IV - 4 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES REGIMES DE MISE EN ORDRE

Nous reportons ici les expériences effectuées sur plusieurs échantillons monocristallins trempés depuis la température ambiante jusqu'à différentes températures inférieures à 183K. La diffusion a été mesurée dans le voisinage des points X de l'espace réciproque. Comme en IV-2-a, nous avons choisi de suivre l'entourage du noeud 121. Puisque les profils enregistrés immédiatement après la trempe dépendent de la vitesse de celle-ci, nous avons réalisé toutes les expériences en trempant rapidement les échantillons à la température désirée. Dans ces conditions, les cinétiques ont pu être comparées et deux comportements différents ont été notés de part et d'autre de 172K environ.

IV - 4 - a Cinétiques à basse température ($T \leqslant 172$ K)

Les cinétiques ont été suivies à 113K, 156K, 160K, 163K, 167K, 169K et 172K. Quelque soit la température de trempe, les taches de diffusion initiales ont toujours été de même largeur (à mi hauteur $\Gamma \cong 0.20$). Dans le cas de l'échantillon trempé à 113K, nous n'avons pas pu détecter d'évolution pendant une journée. Celle enregistrée à 172K (figure IV-25-a) présente un caractère particulier qui marque le régime des plus hautes températures - nous reviendrons sur ce cas par la suite. Pour les autres expériences dans ce domaine de températures, les évolutions observées ont toutes le comportement de la cinétique à 156K décrite précédemment : immédiatement l'intensité augmente et le pic se rétrécit progressivement. Nous n'avons jamais noté de période d'incubation ; au contraire la vitesse d'évolution est maximum au début et décroît ensuite continûment avec le temps.

La dépendance en température de la cinétique d'évolution des paramètres du pic est illustrée sur les figures IV - 21 a et b. La figure IV - 21-a représente la progression relative de l'intensité mesurée à la

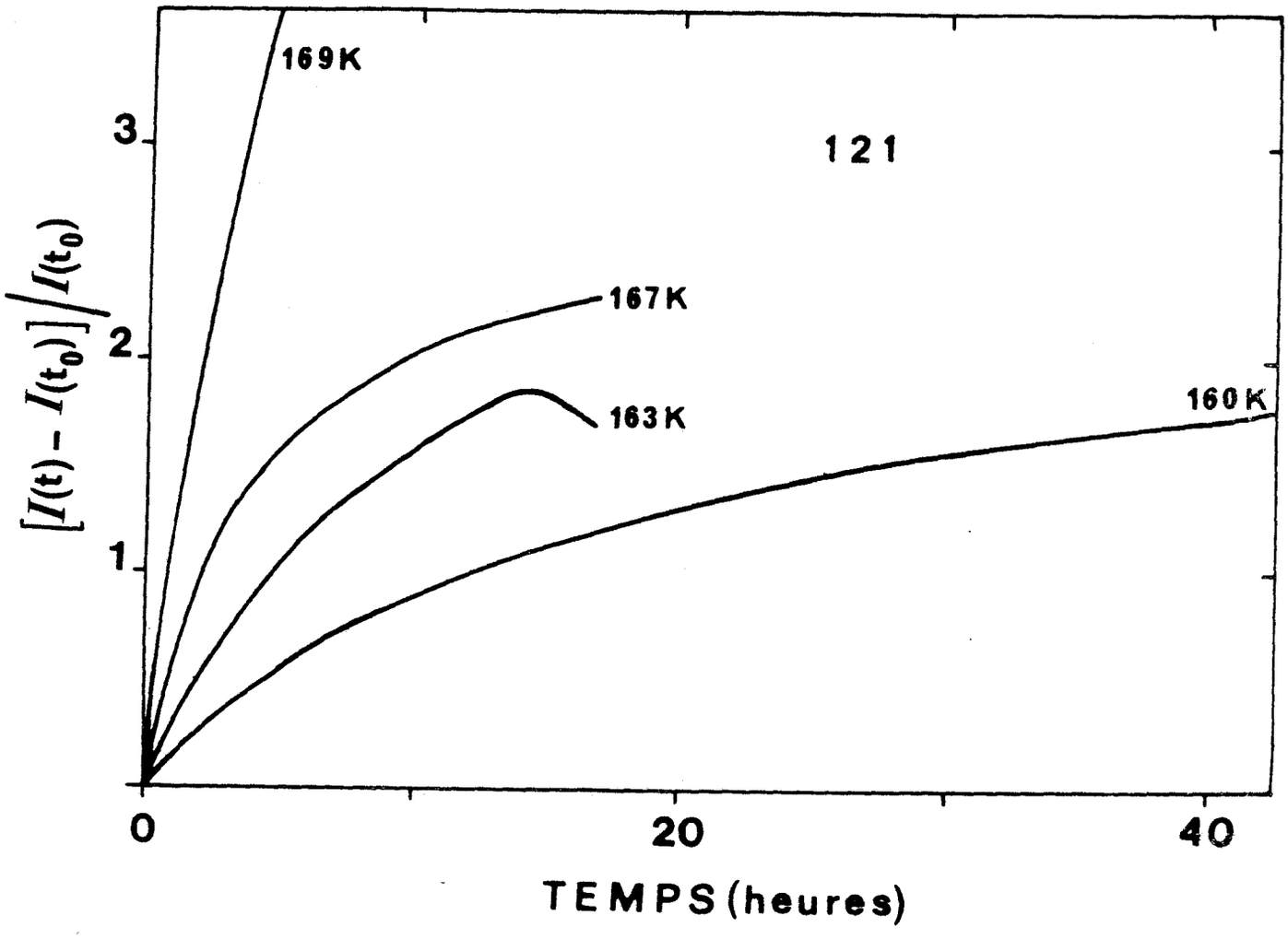


Fig. IV-21-a : Régime B.T. : cinétiques de l'évolution de l'intensité au pic (I(q=o,t)) du profil de surstructure 121, pour différentes températures. On observe que la vitesse de l'évolution croît avec la température.

L'intensité au pic est la caractéristique la plus rapide et la plus précise à mesurer. La normalisation à l'intensité initiale [I(t) - I(to)] / I(to) permet de faire figurer sur un même graphe, les courbes obtenues à partir de différents échantillons. Le temps initial choisi ici est de l'ordre d'une demi-heure après la trempe.

BU LILLE

position exacte 121. Afin de faire figurer les courbes correspondant aux différentes températures sur un même graphe, nous avons arbitrairement normé à la première mesure effectuée après trempe. La figure IV - 21-b montre la croissance de la dimension caractéristique des domaines associés aux points X : Γ^{-1}.

On peut remarquer que la vitesse d'évolution de ces deux paramètres du pic augmente avec la température : il faut 60 heures à 156K pour multiplier l'intensité au pic par 3, alors que 15 heures sont nécessaires à 163K et 2 heures suffisent à 169K.

Ce comportement apparait également sur la figure IV-8 où l'on voit comment l'évolution est accélérée lors d'un changement brusque de température de 156K à 160K, après 7 jours de vieillissement à 156K. (Voir expérience précédente au § IV - 2).

Dans aucune de ces expériences, une saturation claire n'a pu être atteinte :

- aux plus basses températures, parce qu'un temps de mesure potentiellement trop long aurait été nécessaire ;
- aux plus hautes températures, parce que les évolutions ont été interrompues par une chute brutale de l'intensité liée à la recristallisation vers la phase monoclinique. Sur la figure IV-21-a on constate que la recristallisation survient après environ 18 heures de vieillissement à 163K.

Le temps d'incubation de la recristallisation vers la phase monoclinique n'est pas parfaitement reproductible d'un échantillon à l'autre pour une même température. Il nous a semblé que le degré de purification et l'état de surface du monocristal pouvaient l'influencer ; cependant,

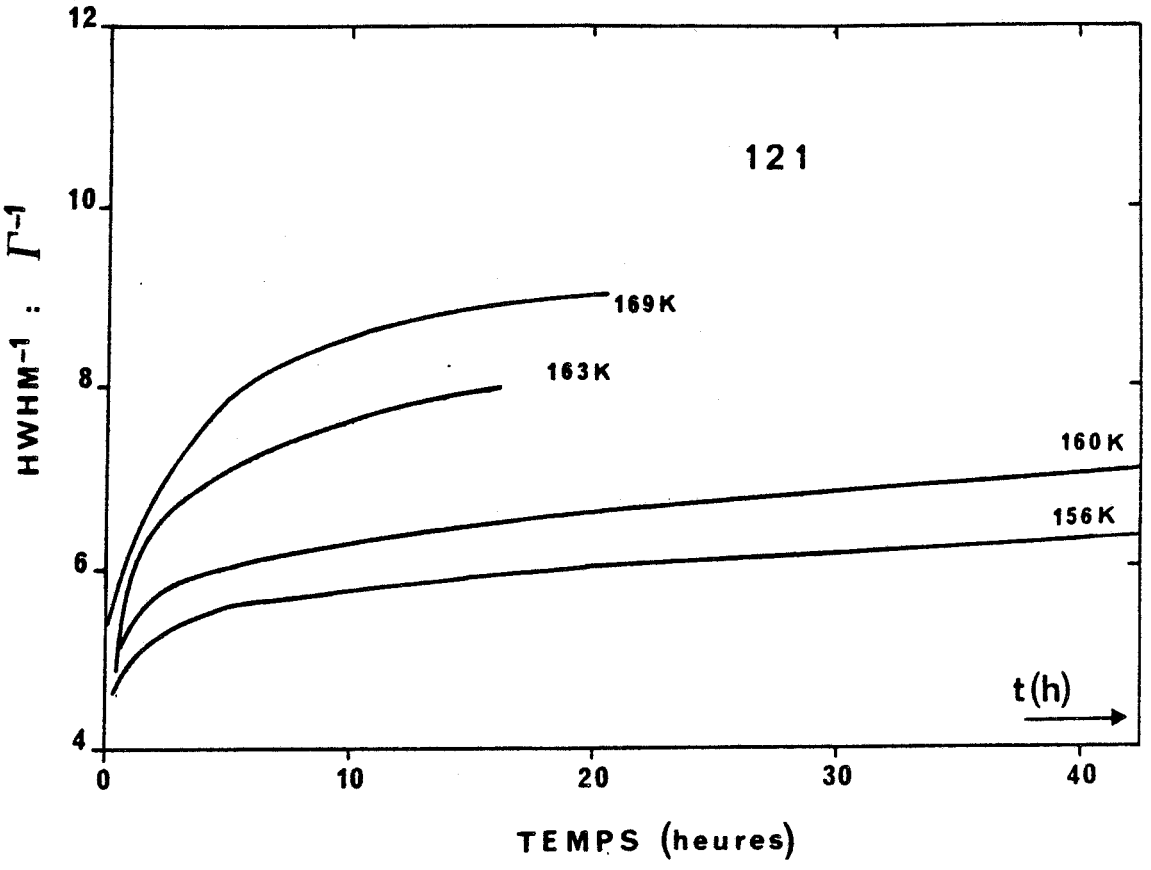


Fig. IV-21-b : *Régime B.T. : cinétiques de croissance de* Γ^{-1} *pour différentes températures.* Γ^{-1} *qui est l'inverse de la demi largeur à mi hauteur des profils 121, est proportionnelle à la taille caractéristique des domaines ordonnés.*

dans le domaine de températures étudié, nous avons relevé une diminution de ce temps lorsque la température augmente. Nous avons noté, par exemple, 6.5 heures à 177K (figure IV-23).

Ces observations permettent, incidemment, de situer le nez de la transformation I - II dans un diagramme T T T à une température un peu plus élevée (figure II-4).

Pour chiffrer l'accroissement de vitesse de l'évolution, nous avons dans chaque cas ajusté les données expérimentales sur une simple loi exponentielle et obtenu les temps approximatifs suivants : (tableau IV-3).

Température	156K	160K	167K	169K
τ (I pic)	≅ 62 h	≅ 30 h	10 h	8 h
τ (Γ^{-1})	70 h	30 h	5 h	2.5 h

Tableau IV-3 : Temps obtenus par un ajustement des données expérimentales sur les lois exponentielles (formules IV-7 et IV-8).

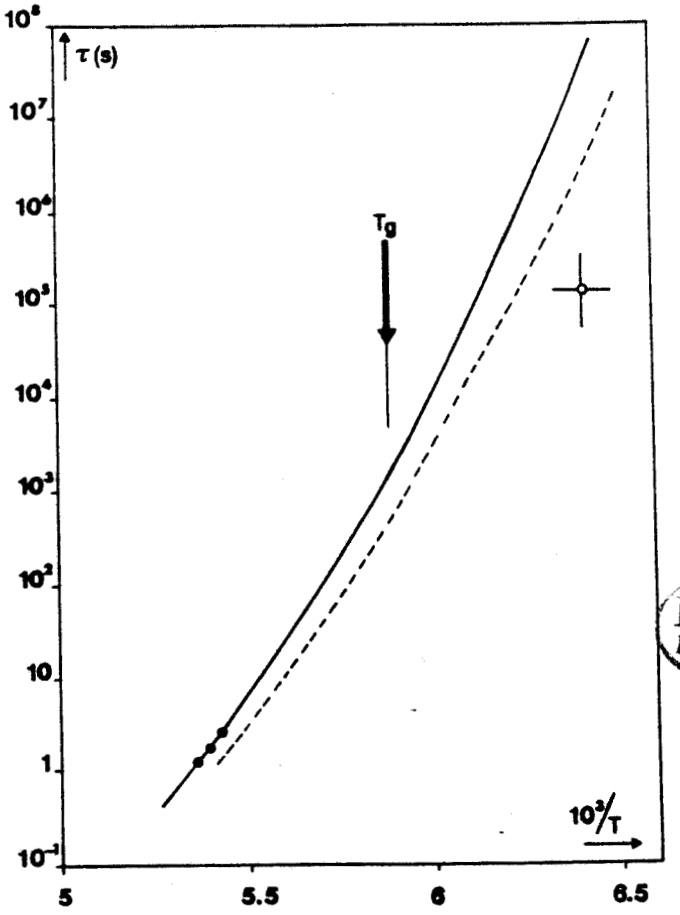


Fig. IV-22 : Temps de relaxation moléculaires déduits
- *des mesures de relaxations diélectriques :*
  - *Amoureux et coll.* (——)
  - *Johari et coll.* (- - - -)
- *de nos mesures de diffusion : (cinétique de la mise en ordre locale.)*

BU LILLE

Une fois reportés sur le diagramme d'Arrhénius de la figure IV-22, on constate que les inverses de ces temps caractéristiques se placent approximativement dans le prolongement des mesures diélectriques réalisées à plus hautes températures. On remarque toutefois que les temps impliqués dans la relaxation des figures de diffusion sont un peu plus courts que ce que prévoit la loi de Vogel Fülcher diélectrique (de l'ordre d'un facteur 100).

Dans aucune de ces expériences de basse température, nous n'avons observé de demi largeur à mi hauteur de profil inférieure à 0.1 unité du réseau réciproque, ce qui correspond d'après la formule IV - 3 à des diamètres maximum de domaines de l'ordre de 40 Å (4 paramètres de réseau cubique).

b) Cinétiques à hautes températures : 172K < T < 183K

Dans ce domaine de température, le comportement est accidenté (figures IV-25 a et b). Il est bien illustré par la cinétique à 177K après trempe rapide (figure IV-23).

On remarque l'existence d'un temps d'incubation d'une heure environ pendant lequel le pic est stationnaire. Il est nettement dessiné mais peu intense et large ($2\Gamma \cong 0.24$ u.r.r.). Il est suivi par une augmentation rapide de l'intensité en 121, qui ne se déclenche réellement qu'après un prompt affinement du profil. L'évolution ultérieure, par contre, est telle que la montée du pic est beaucoup plus rapide que son amincissement. Après une évolution complète de plus de six heures, se produit la recristallisation, mais on approche assez nettement un niveau de saturation pour lequel l'intensité au pic est 12 fois celle de la période d'incubation, la largeur étant alors de 0.16 u.r.r. .

La cinétique de l'intensité intégrée donne également une courbe en forme de S (figure IV-23).

Immédiatement après la trempe, pendant un très bref instant, l'intensité augmente rapidement pour atteindre le niveau caractéristique de la période d'incubation. Cette montée est difficile à enregistrer avec précision, mais nous avons pu estimer que le plateau d'incubation à 177K est atteint en 4 minutes.

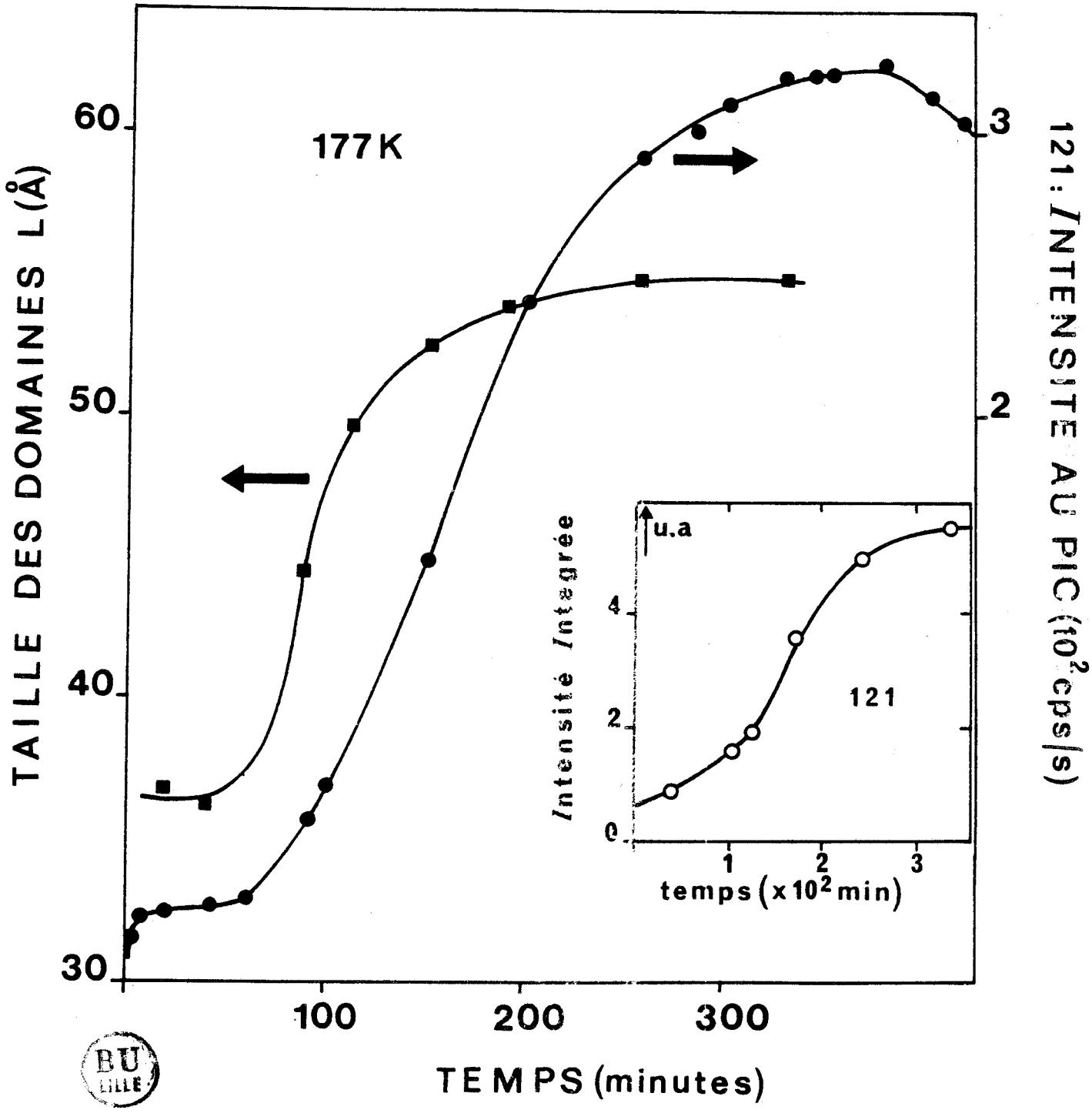
A 179K, nous n'avons observé que le stade d'incubation qui a été interrompu par la recristallisation après une heure.

A 175K, la période d'incubation est plus courte, de l'ordre de 40 minutes et le plateau est moins horizontal. Cette diminution du temps d'incubation avec la température conduit finalement au caractère hésitant de la courbe d'intensité, remarqué sur le début de l'évolution à 172K (figure IV-25-a).

La baisse simultanée de l'intensité intégrée d'une raie principale de Bragg (511) est reportée figure IV-24 . Nous n'avons pas pu étudier le début de cette évolution avec suffisamment de détail pour établir un parallélisme éventuel avec la suite d'accidents repérés dès les premiers temps sur les courbes de cinétique de diffusion. Il est néanmoins évident que l'augmentation rapide de l'intensité en 121 est accompagnée d'une diminution importante de la raie 511 et qu'une phase finale de saturation est conjointement observée.

La succession des évènements peut être perçue de la manière suivante :

Des fluctuations d'ordre local s'installent rapidement dans le système et créent des zones ordonnées d'extension spatiale limitée ($\cong$ 35 Å formule IV-3). Pendant un certain temps, ces zones sont incapables



BU LILLE

Fig. IV-23 : *Recuit à 177K : cinétique d'évolution des paramètres du pic 121. (La taille des domaines est calculée à partir de la formule IV-3). L'allure sigmoïdale est typique de ce que l'on observe dans le régime des hautes températures (T > 172K).*

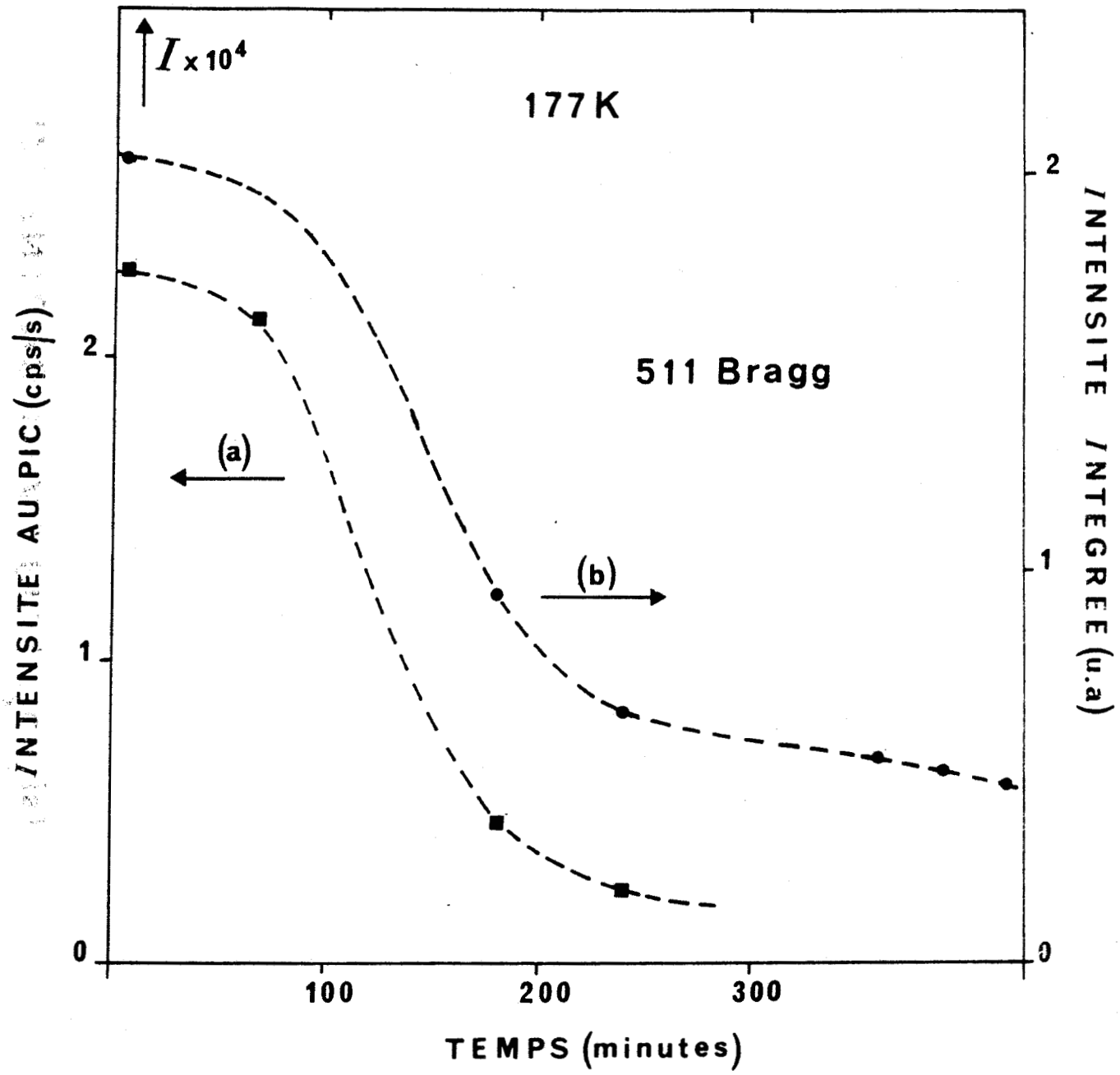


Fig. IV-24 : *Recuit à 177K : évolution d'une raie de Bragg 511. Nous avons peu de points expérimentaux car la cinétique est rapide. Néanmoins, on peut noter une corrélation entre l'évolution des intensités d'une raie de Bragg principale et d'un pic de surstructure (figure IV-23).*

BU LILLE

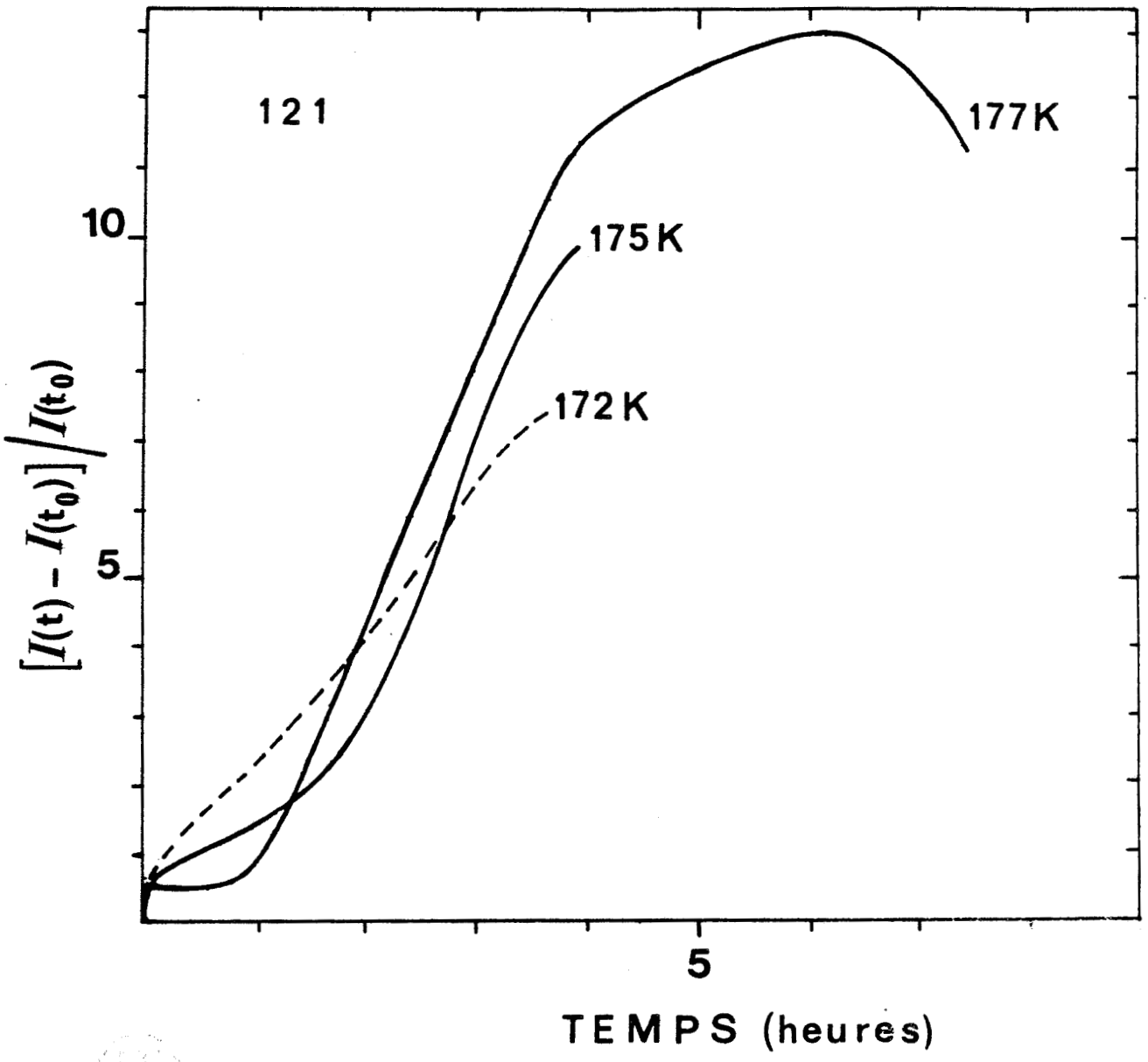


Fig. IV-25-a : Régime H.T. : cinétiques de l'évolution de l'intensité au pic du profil 121, pour différentes températures.

Dans chaque cas, l'intensité est normalisée à la première mesure réalisée après la trempe. Cette manière de procéder est empirique mais permet de mettre en évidence l'effet de la température sur l'allure des cinétiques.

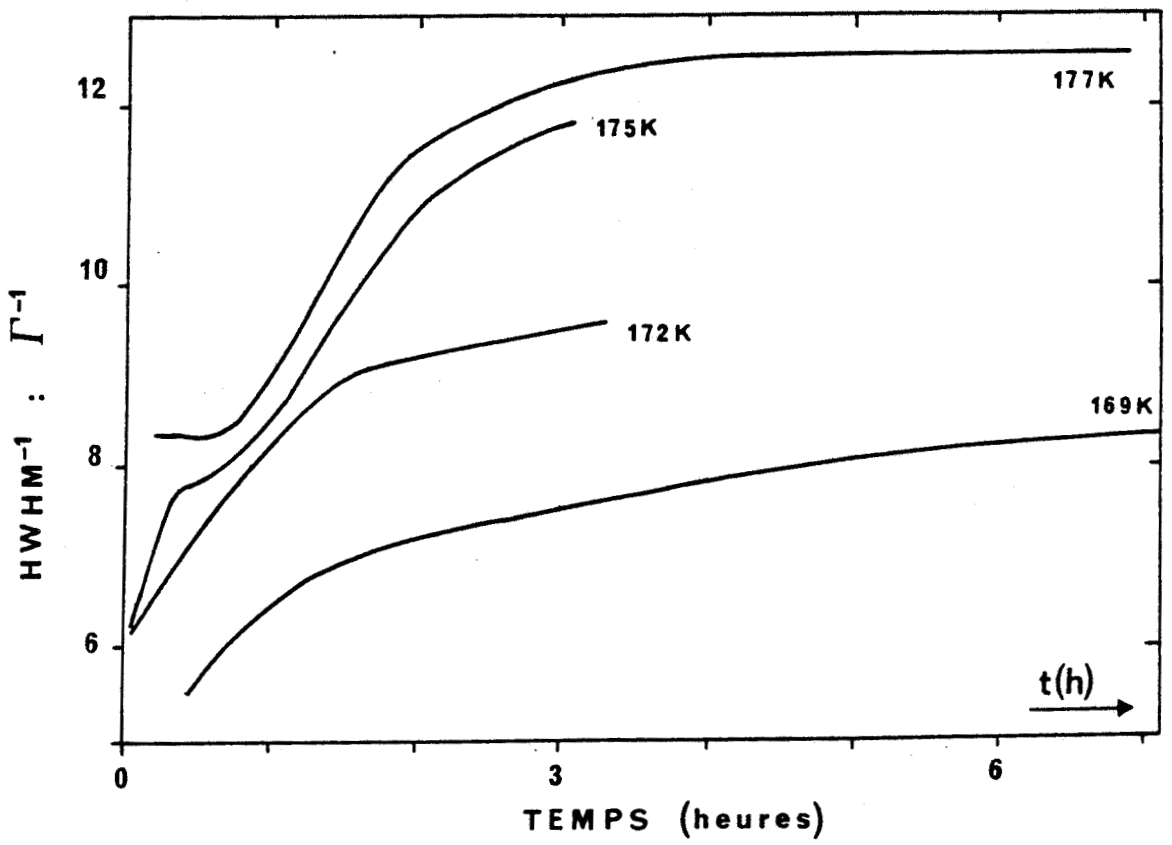


Fig. IV-25-b : Influence de la température sur l'allure des cinétiques de l'évolution de Γ^{-1} (demi largeur à mi hauteur du profil 121). On observe un temps d'incubation pour T > 172K.

BU LILLE

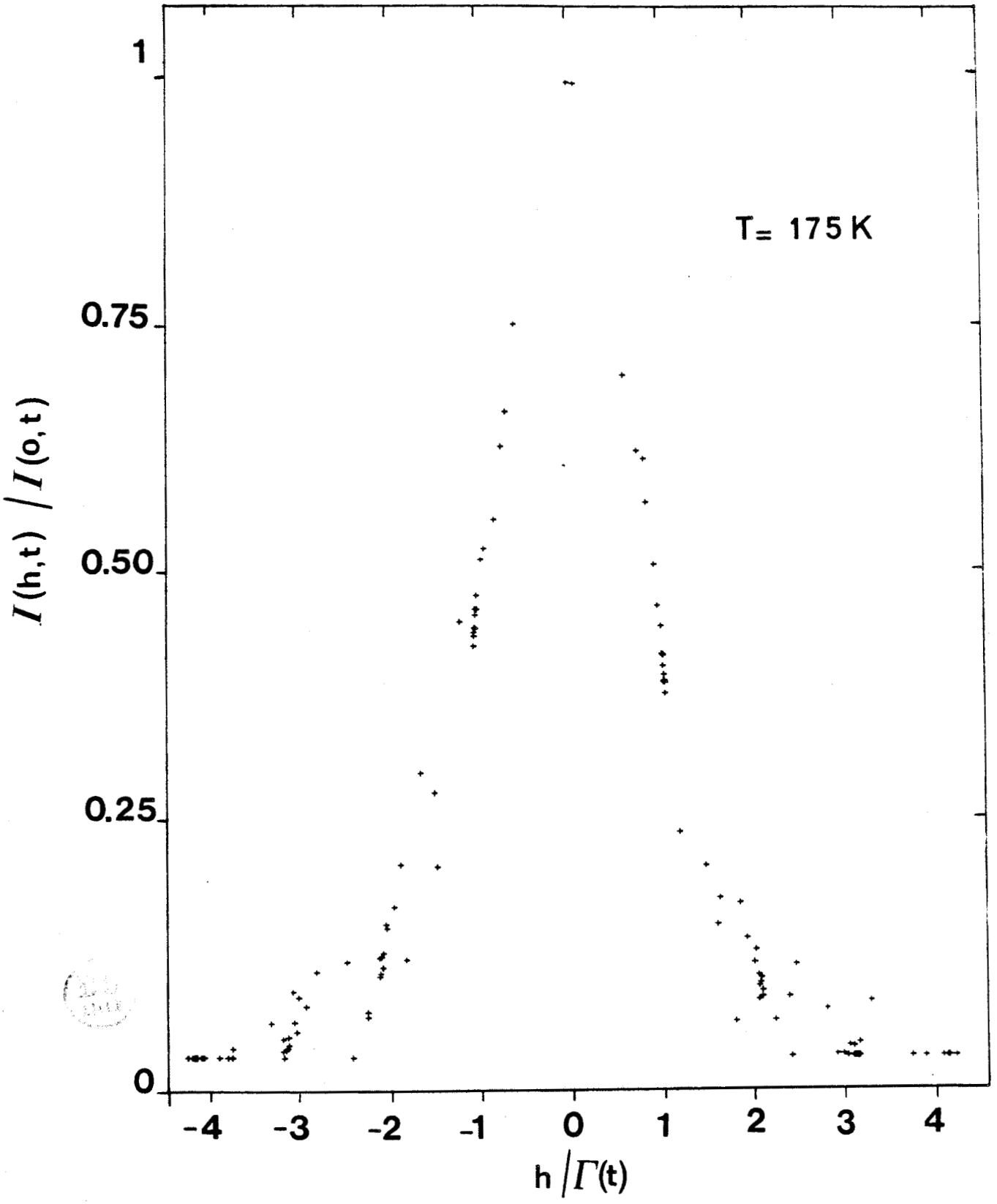
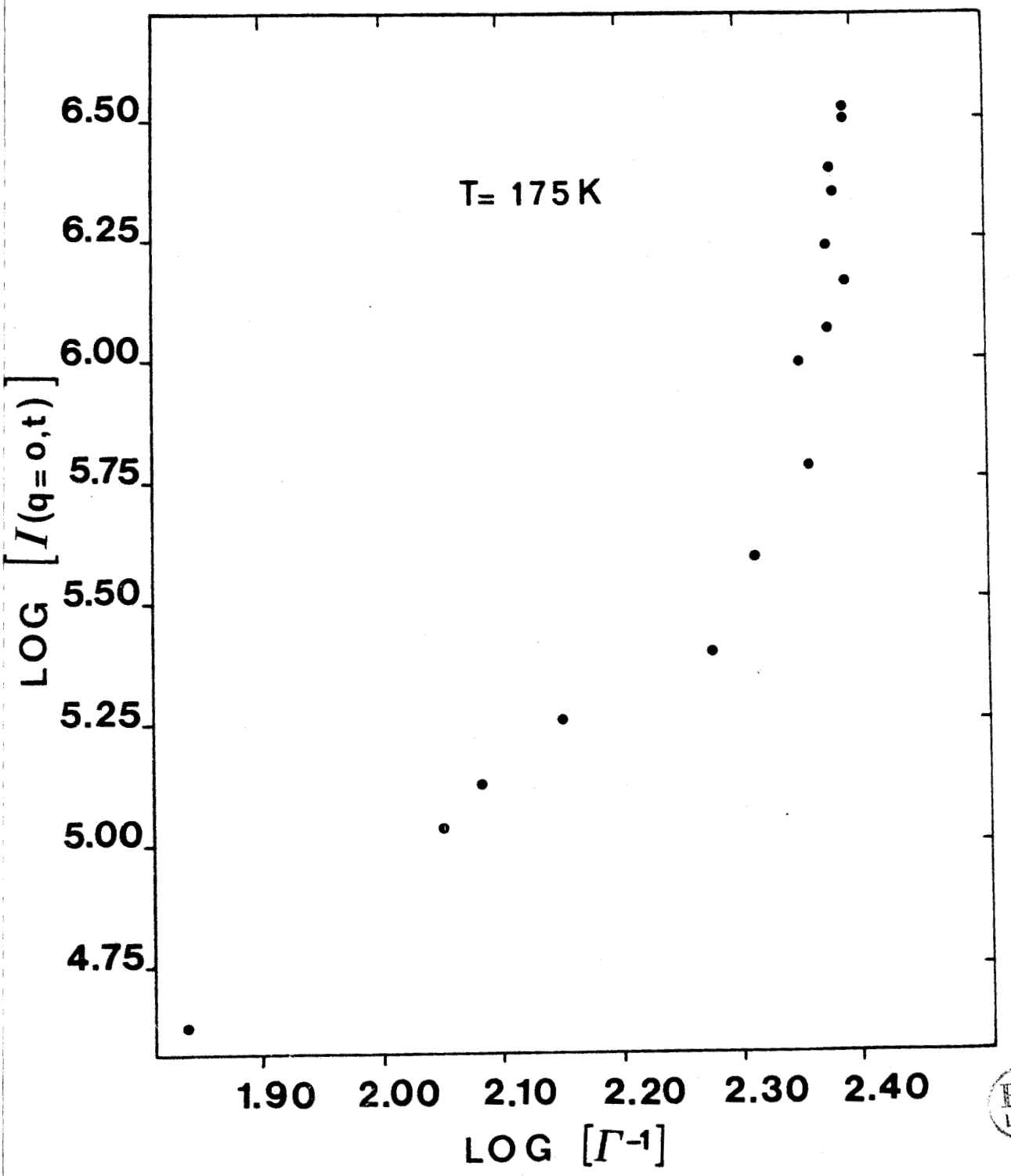


Fig. IV-26 : A partir d'une expérience de cinétique à 175K qui a duré 3h20', l'intensité I(h,t) de 15 profils expérimentaux du pic 121, normée à l'unité au sommet du pic, est exprimée en fonction de la variable réduite h/Γ(t). On constate une dispersion des points dans le pied du profil qui semble indiquer que la loi d'échelle simple trouvée à B.T. n'est plus vérifiée.



BU LILLE

Fig. IV-27 : T = 175K : Logarithme de l'intensité au pic I(o,t) en fonction du logarithme de l'inverse de la demi largeur à mi hauteur $\Gamma^{-1}(t)$ obtenu à partir des profils utilisés pour la figure IV-26. On ne peut plus définir un exposant x (formule IV-4) unique pour toute l'évolution.

de se développer et cet état semble être maintenu par une barrière de potentiel d'amplitude finie. L'étape suivante ne survient que lorsque bon nombre de ces zones ont atteint une taille minimum. Le blocage qui parait achever l'évolution se produit avec des domaines ordonnés qui n'ont pas beaucoup grossi. Nous avons alors un ensemble métastable de domaines avec un diamètre moyen de 55 Å (formule IV-3). La proportion de matière transformée est proche de 20 %.

Nous avons tenté pour T > 172K une analyse de l'évolution du profil des pics à l'aide du concept de loi d'échelle développé au § IV-2. Mais nous n'avons pas trouvé une forme de profil universelle et un exposant x unique sur toute l'étendue de l'évolution. La figure IV - 26 présente un ensemble de 15 fonctions de forme expérimentales de la cinétique à 175K, qui a duré 3 H 20'. La dispersion des points, observée dans le pied du profil renormalisé, semble confirmer la multiplicité des régimes : on ne peut probablement pas définir une seule longueur caractéristique dans le système, en ne tenant compte simplement que de la largeur à mi hauteur des profils. D'ailleurs à 175K la multiplication finale de l'intensité au pic est beaucoup plus grande que l'augmentation de la taille effective des domaines. (Dans la formule IV-4 x ≅ 11 sur la figure IV-27).La formation de noyaux de dimension plus petite pourrait contribuer au processus, de manière significative.

IV - 5 - DISCUSSION

Dans le domaine des températures supérieures à 172K, tous les paramètres du pic de surstructure ont une dépendance temporelle sigmoïdale lors d'un vieillissement isotherme. Une telle évolution est caractéristique

d'un processus de nucléation - croissance. En effet, on attend dans ce cas une cinétique globale, qui pour la fraction transformée f(t) après un temps t puisse se décrire par une loi semi-empirique d'Avrami {35}.

$$f(t) = 1 - \exp\left(k\,(t - t_0)^n\right)$$

où, pour une nucléation homogène, à 3 dimensions :

$$n = 4 \text{ et } k = \left(\frac{\pi\ \Gamma\ v^3}{3}\right)$$

avec Γ = vitesse de nucléation (par unité de volume de la phase métastable).

v = vitesse de croissance linéaire, isotrope, des germes après nucléation, tant que la croissance n'est pas gênée par leur contact.

L'exposant n donne une sigmoïde quand il est supérieur à 1. Il décrit à la fois la dépendance temporelle de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance.

t_0 est un éventuel temps d'incubation pour la nucléation elle-même :

Il a été montré en effet{36} que la vitesse de nucléation au temps t peut être exprimée approximativement par

$$\Gamma\ (t) = \Gamma \exp\left(\frac{-\tau}{t}\right)$$

d'allure également sigmoïdale. Dans les systèmes à très forte viscosité, en particulier dans les verres, au voisinage de Tg, on attend des valeurs de τ de l'ordre de 10^2 à 10^3s qui peuvent donner lieu à des temps d'incubation t_0 mesurables {36} (τ varie comme les temps de relaxations moléculaires - cf Uhlmann {37}).

Selon un tel schéma, on observerait donc le développement de

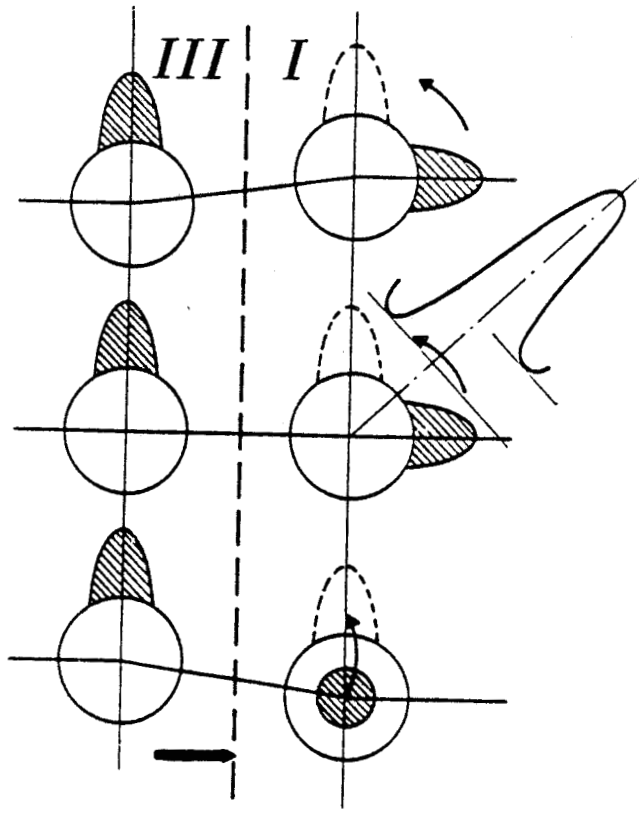


Fig. IV-28 : La formation des domaines nécessite la réorientation des dipôles à l'interface I - III.

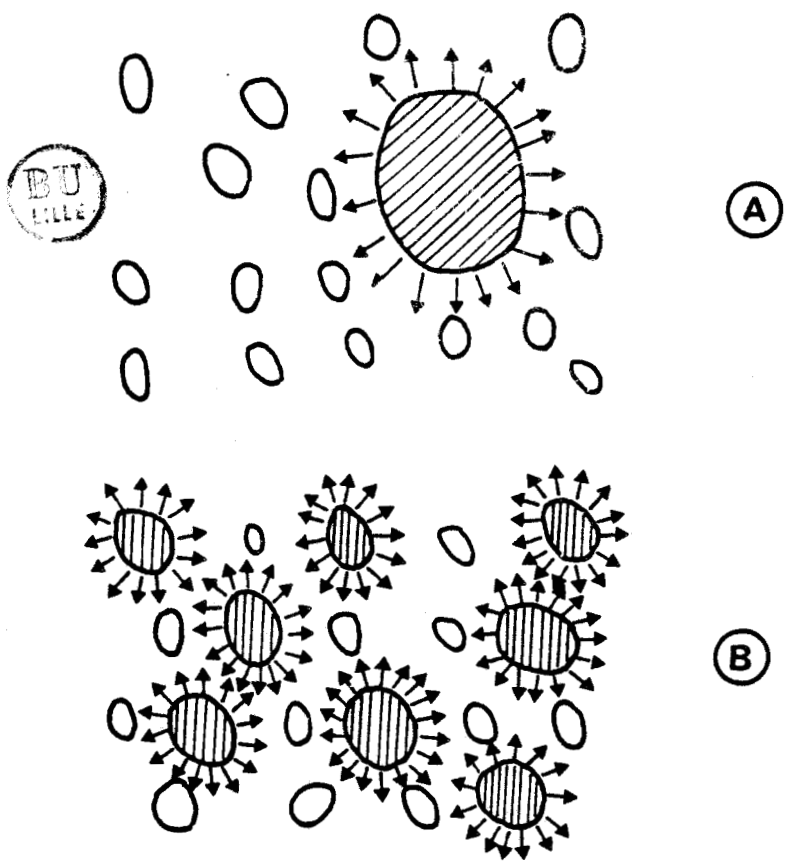


Fig. IV-29 : Dans le régime métastable A, la densité de fluctuations instables (hachuré) est petite ($\Delta G^* >> kT$) alors que dans le régime instable B, la densité de fluctuations instable est importante.
(D'après K. Binder "spinodal décomposition" dans systems far from equilibrium ; Lecture Notes in Physics n° 132 (1980 Springer Verlag).

BU LILLE

domaines bien ordonnés d'une phase III (pseudo quadratique) au dépend de la matrice désordonnée cubique I. Cette conclusion rejoint celle de l'analyse des profils des pics de surstructure aux plus basses températures (§ IV-2).

Comme on peut le voir sur la figure IV-28 , le mécanisme thermiquement activé, nécessaire à la formation de ces domaines est alors la réorientation des dipôles à l'interface. La cinétique de la diffusion permet de mettre en évidence l'existence de mouvements de rotation sur une échelle de fréquences où même les mesures diélectriques à très basses fréquences sont inopérantes. Les mouvements des molécules sont analogues aux basculements des spins sur un site et par conséquent le paramètre d'ordre de la transformation *n'est pas conservé*. Etant donné la valeur très faible des temps de relaxation moléculaires, les domaines, une fois formés, sont très probablement des objets quasi-statiques sur l'échelle de temps des expériences.

Puisqu'il y a adéquation entre les réseaux réciproques, ces domaines se développent de manière cohérente avec la matrice cubique. Ce qui n'est possible que parce que des éléments fondamentaux de la structure initiale sont gardés lors de la mise en ordre quadratique, à savoir l'orientation priviligiée des dipôles selon les axes quaternaires du cube. La faiblesse de l'énergie d'interface qui en résulte peut expliquer que cet état métastable se forme préférentiellement à la phase stable monoclinique qui a une structure complexe incompatible avec la matrice cubique.

Selon les résultats de la théorie classique de nucléation, la vitesse de nucléation, en régime permanent est donnée par :

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-G^*/_{RT}) \exp(-Q/_{RT}) \qquad (IV - 9)$$

où Q est l'énergie d'activation des mouvements moléculaires nécessaires à la nucléation.

G^* est l'énergie requise pour former un noyau de taille critique r^*.

Si ΔT est le surrefroidissement par rapport à la température de transition d'équilibre avec la phase mère, on a : (cf annexe)

$$r^* \cong \frac{1}{\Delta T} \qquad \text{et} \qquad G^* \cong \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

Bien que l'état métastable (III) n'ait pas été observé dans un diagramme d'équilibre, la taille très petite des domaines implique que le système présente un retard potentiel $\Delta T'$ important par rapport à une température de transition d'équilibre entre phase I et III.

Ce point de vue implique qu'il y ait deux types d'environnement dans le système : la matrice désordonnée d'une part et les domaines ordonnés d'autre part. Ceci est en accord avec le comportement bimodal révélé par ailleurs en phase trempée par les expériences de diffusion cohérente des neutrons {38} et de diffusion Raman {39} : simultanément, ont été observées une libration bien définie qui présente de la dispersion et une bande inélastique large. La libration est mesurée pour des vecteurs d'onde du type (0,q,q) et est polarisée selon $\{0, 1, \bar{1}\}$; elle peut être attribuée aux molécules des domaines tandis que la bande inélastique large serait associée à une distribution de fréquences de libration due aux différents types d'environnements possibles d'une molécule dans la matrice désordonnée. Cette bande est visible partout aux grandes valeurs de $|\vec{Q}|$ et est également observée à température ambiante.

L'explication la plus simple du changement de régime à 172K est celle du passage, d'un régime de coexistence métastable entre phase I et III à haute température à un régime d'instabilité associé à l'effondrement de la barrière de nucléation G^* aux plus basses températures.

Nous aurions donc l'analogue du passage d'un régime de nucléation-croissance à un régime de décomposition spinodale, tels qu'on peut les rencontrer dans un système binaire - 172K marquant l'équivalent de la "spinodale".

La particularité de notre système est d'être à un seul composant et à paramètre d'ordre non conservé.

Deux points de vue différents sur la nature de la spinodale ont été exposés jusqu'à présent :

- celui de Cahn-Hilliard {40} fondé sur une théorie de champ moyen, assimile la spinodale à une ligne de points critiques qui devrait donner lieu à un "ralentissement critique" des fluctuations.

- celui de Binder {41} qui traite la décomposition spinodale dans le cadre d'une théorie de nucléation généralisée. De ce point de vue, il n'y aurait plus de température bien définie de changement de régime, mais un passage graduel d'un mécanisme à l'autre.

Les états sont métastables si $G^* \gg kT$ alors qu'ils sont instables si $G^* < kT$. Dans ce dernier cas, ils sont alors caractérisés par une valeur élevée de la densité de fluctuations supercritiques (figure IV-29).

Si cette explication est correcte, le cyanoadammantane est un système extrêmement favorable pour l'étude de ce changement de régime du fait de la lenteur des cinétiques.

Une interprétation quantitative nécessiterait clairement d'évaluer la barrière de nucléation G^*. Si celle-ci s'avérait de valeur élevée, aux B.T., (>> kT), il faudrait alors envisager, pour expliquer le développement instantané des fluctuations, une autre interprétation fondée sur les observations faites lors de l'étude de la recristallisation des verres (des verres métalliques en particulier {42}). En effet, aux basses températures, les temps de relaxation du moment dipolaire sont très longs ($\cong$ 10^2s à 184K, des temps de l'ordre de 10^3s sont attendus à 172K, cf figure IV-22). En-dessous du Tg repéré par A.E.D. on peut alors penser, que le temps d'incubation propre à la vitesse de nucléation {36} est si long que le régime de nucléation stationnaire ne peut être atteint. Dans de telles circonstances, les cinétiques observées aux basses températures seraient liées à la croissance athermique de germes trempés. Ces derniers correspondraient à des fluctuations sous critiques, formées rapidement à haute température pendant la trempe, qui deviennent supercritiques à basse température du fait de la diminution de r^* {43}.

Quelque soit l'explication à retenir, le fait que, à basse température, la cinétique soit accélérée par une augmentation de température, indique qu'une possible force motrice de transformation est contrebalancée par la mobilité moléculaire (cf formule IV-9).

Il est important de terminer cette discussion par quelques remarques concernant la croissance des domaines à basse température. Nous avons observé (figure IV - 13) que sa dépendance en temps est caractérisée par un exposant très faible, $L(t) \cong t^{0.08}$, or les cinétiques qui mettent en jeu des paramètres d'ordre non conservés sont en général plus rapides que les cinétiques contrôlées par une diffusion en volume {44}.

La croissance libre d'un domaine de la phase III au sein de la matrice I implique la réorientation des molécules à l'interface. On attend alors dans chaque direction de l'espace, une vitesse de croissance qui soit une fonction linéaire du temps.

$$L(t) \alpha t^{m'} \qquad \text{avec } m' = 1$$

La faible valeur observée pour l'exposant indique que de fortes contraintes s'opposent au développement des domaines.

Le stade de nucléation - croissance peut être suivi d'une seconde étape de croissance des domaines par coalescence : les grains les plus petits sont lentement incorporés dans des grains plus gros. L'interface sépare alors des domaines de même paramètre d'ordre mais qui diffèrent à cause de la dégénérescence de celui-ci.

Cette étape finale de développement, pour les systèmes à paramètre d'ordre non conservé, a été analysée par Allen et Cahn{45}. Ces auteurs ont montré, dans le cas d'une dégénérescence de degré 2, que la vitesse de la paroi de domaine en un point est proportionnelle à la courbure locale, soit :

$$\dot{L}(t) \cong L(t)^{-1}$$

ou

$$L(t) \cong t^{1/2}$$

Des simulations par méthode de Monte-Carlo ont montré {46} que $L(t) \cong t^{m'}$ où m' décroît avec le degré p de dégénérescence du système. Une loi en $L(t) \cong \text{Log } t$ a même été proposée pour des degrés élevés de dégénérescence{47}.

Dans un système aussi dégénéré que le notre (p=6), la coalescence par elle-même pourrait donc être invoquée pour expliquer la faible

dépendance temporelle. Mais elle ne semble pas pouvoir être la seule contrainte qui gêne la mise en équilibre du système car l'intensité intégrée des pics de surstructure augmente, c'est-à-dire que la quantité transformée s'accroît. De plus, l'exposant de L(t) dans la loi d'échelle (IV-4) est supérieur à 3 et confirme que l'on ne se trouve pas encore dans une étape finale de coalescence.

La formation de parois d'épaisseur limitée, entre les différents types de domaines ordonnés, est rendue très probable, à la fois par les nombreuses orientations possibles sur un site et les restrictions stériques entre les domaines adjacents. Récemment, Mouritsen {48} a suggéré que l'existence de parois de domaines d'une certaine épaisseur ("domain wall softness") pouvait donner lieu à un exposant $m' \cong 0.25$, indépendamment du degré de dégénérescence. Il semble que notre résultat expérimental est même plus faible que cette valeur.

Nous allons voir au chapitre suivant qu'une source possible de contraintes est la mise en place progressive de tensions internes dans le système.

CHAPITRE V

BU LILLE

DEFORMATIONS DU RESEAU CUBIQUE ET RELAXATION VOLUMIQUE

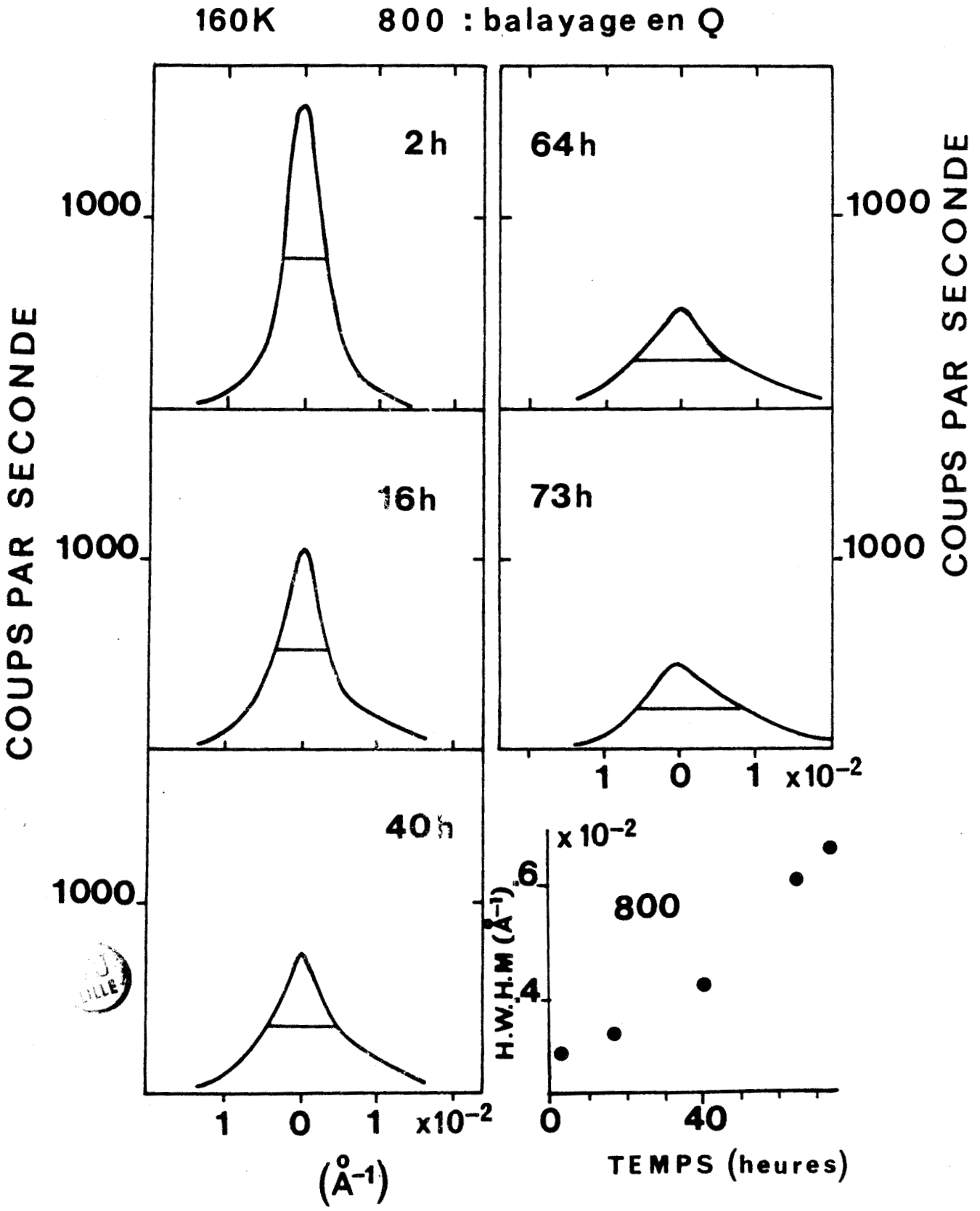


Fig. V-1 : Balayages de la réflexion principale 800 à différentes étapes d'un vieillissement à 160K. On observe une diminution de l'intensité et un élargissement progressif.

V - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Au cours de vieillissements isothermes, nous avons régulièrement enregistré (avec les mêmes conditions de mesures), les profils des raies de Bragg principales. Cette exploration a été possible jusqu'à la réflexion 555.

A température ambiante, sur chacun des monocristaux étudiés, toutes les raies sont fines et ont, après correction de $k_{\alpha 2}$ (selon la méthode de Rachinger {49}) approximativement la même largeur en 2θ. Immédiatement après une trempe, aucune variation de profil n'est décelable, quelque soit l'angle de Bragg. On observe simplement une augmentation générale de l'intensité dûe à la réduction de l'agitation thermique. La structure de la "phase Ig" a été résolue dans ces conditions {22} à 110K, température à laquelle aucune évolution après plusieurs dizaines d'heures n'est détectable, ni pour la diffusion aux points X, ni pour la diffraction.

Mais dans l'intervalle des températures plus élevées où nous avions remarqué la croissance localisée de la diffusion, nous avons simultanément enregistré un élargissement progressif des profils et un léger glissement des raies vers les grands angles de Bragg. Ces modifications accompagnent la diminution d'intensité intégrée signalée précédemment (figure IV-7).

V - 1-a) Modification du profil des pics de Bragg

Cet élargissement apparaît clairement sur la figure V -1 où sont reportés plusieurs balayages en $\vec{Q}$ de la réflexion 800 à différentes étapes d'un vieillissement à 160K. Il s'accompagne d'un affaiblissement de l'intensité au pic. Après 64 heures, dans cette expérience, l'intensité au pic

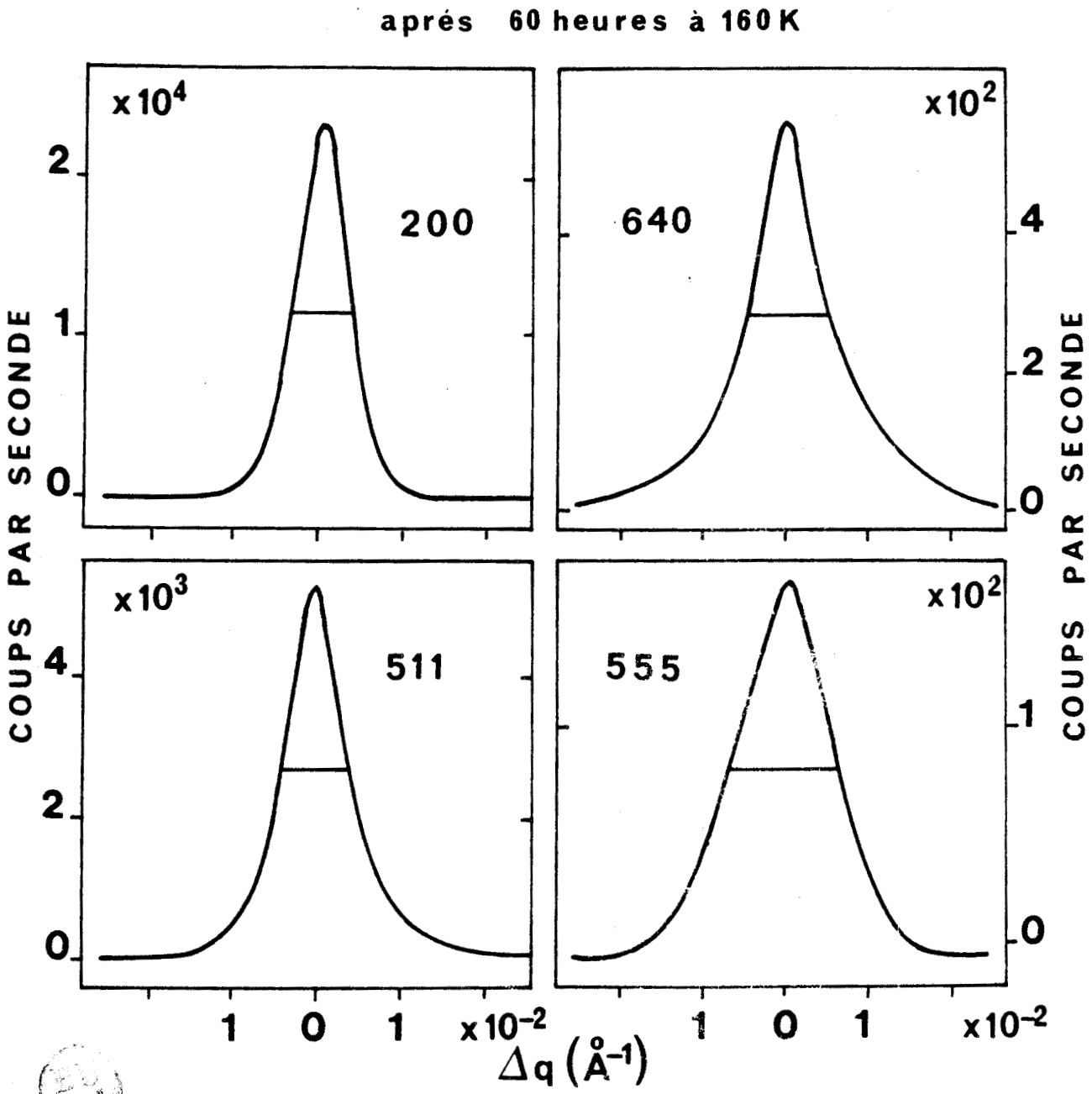


Fig. V-2 : Balayages de différentes raies principales réalisées après un vieillissement de 64 heures à 160K. Ces profils ont été corrigés de la contribution du doublet $K_{\alpha 2}$. L'élargissement est d'autant plus important que l'ordre de la réflexion est élevé.

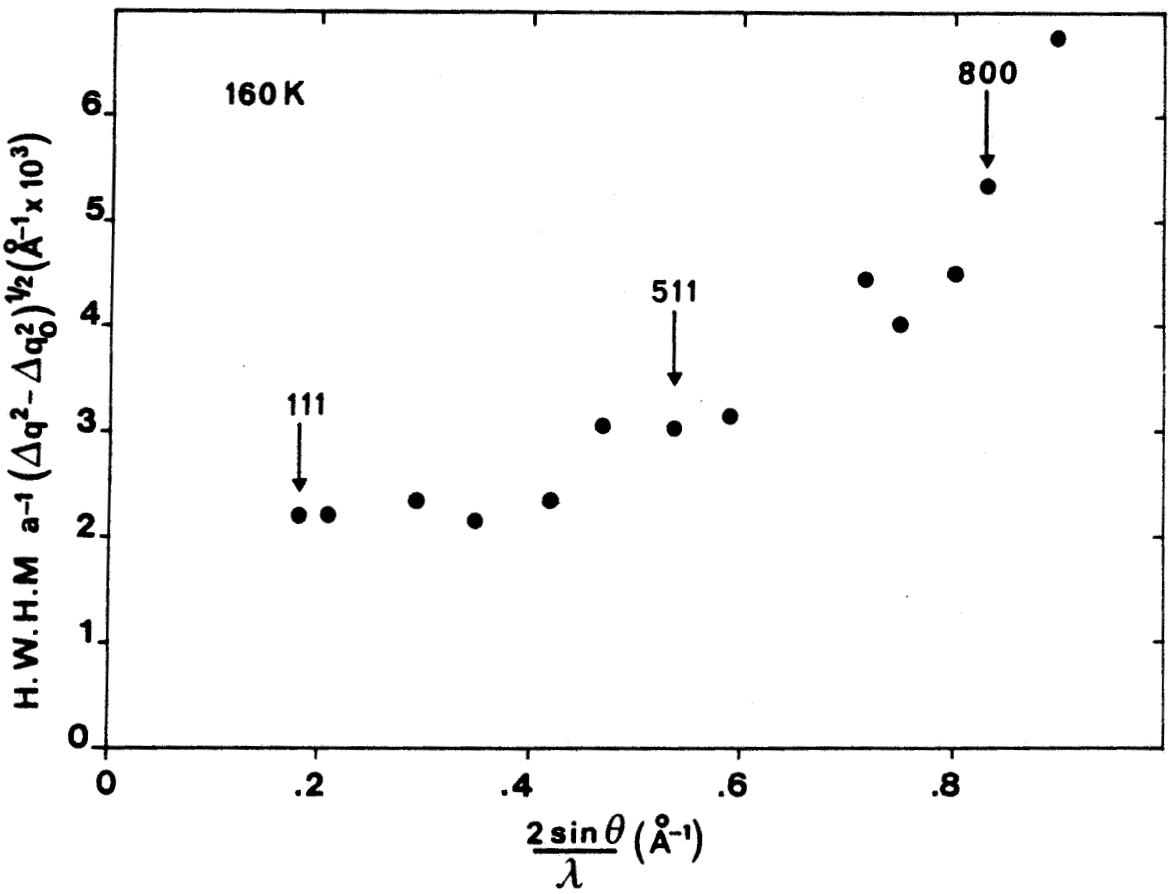


Fig. V-3 : La demi largeur des raies principales de Bragg (après correction de la largeur de la raie de résolution - voir Guinier {30}) est exprimée en fonction de l'ordre de la réflexion ; l'élargissement est très important pour les grandes valeurs de Q; mais pour les faibles valeurs de Q, il évolue presque linéairement en Q et par extrapolation, on peut supposer qu'il n'est pas nul à Q = 0.

BU LILLE

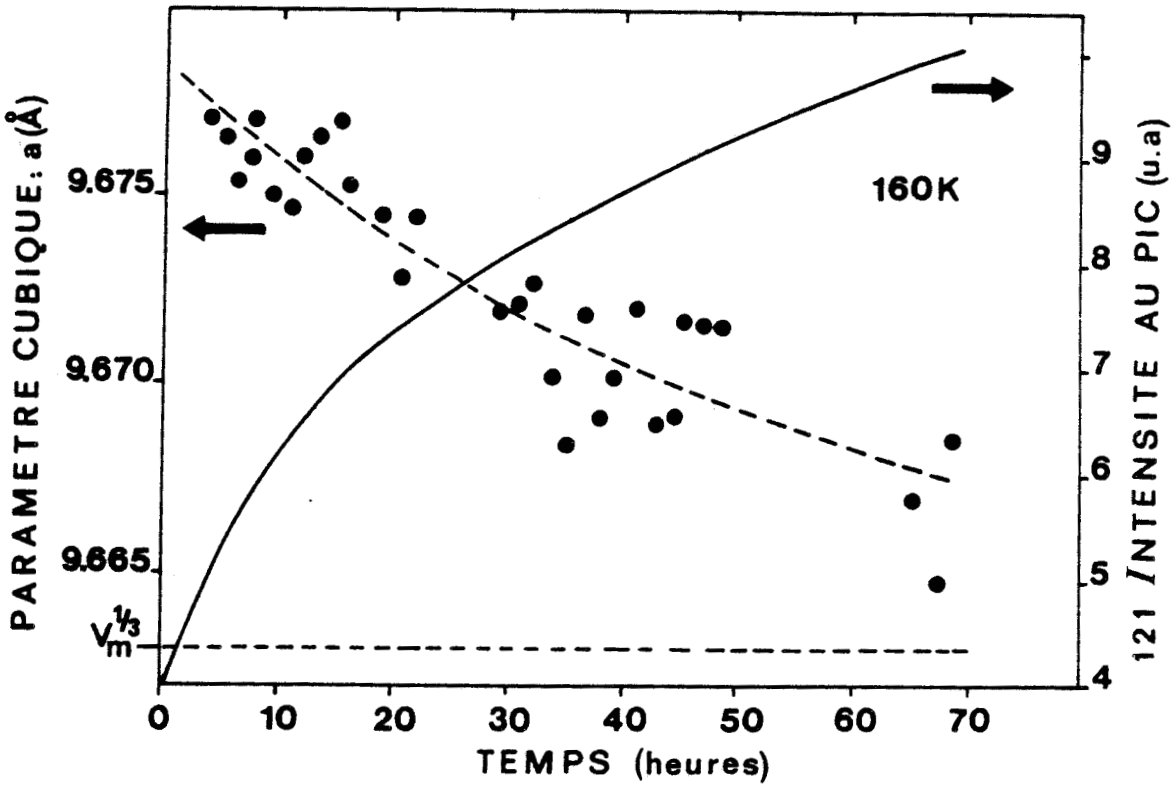


Fig. V-4 : *Contraction du paramètre moyen cubique pendant un recuit de 70 heures à 160K. La courbe en trait continu représente l'évolution de l'intensité au pic 121. Ces 2 relaxations sont simultanées.*
$V_m^{1/3}$ est la racine cubique du volume de la maille monoclinique de la phase stable II à T = 160K.

BU LILLE

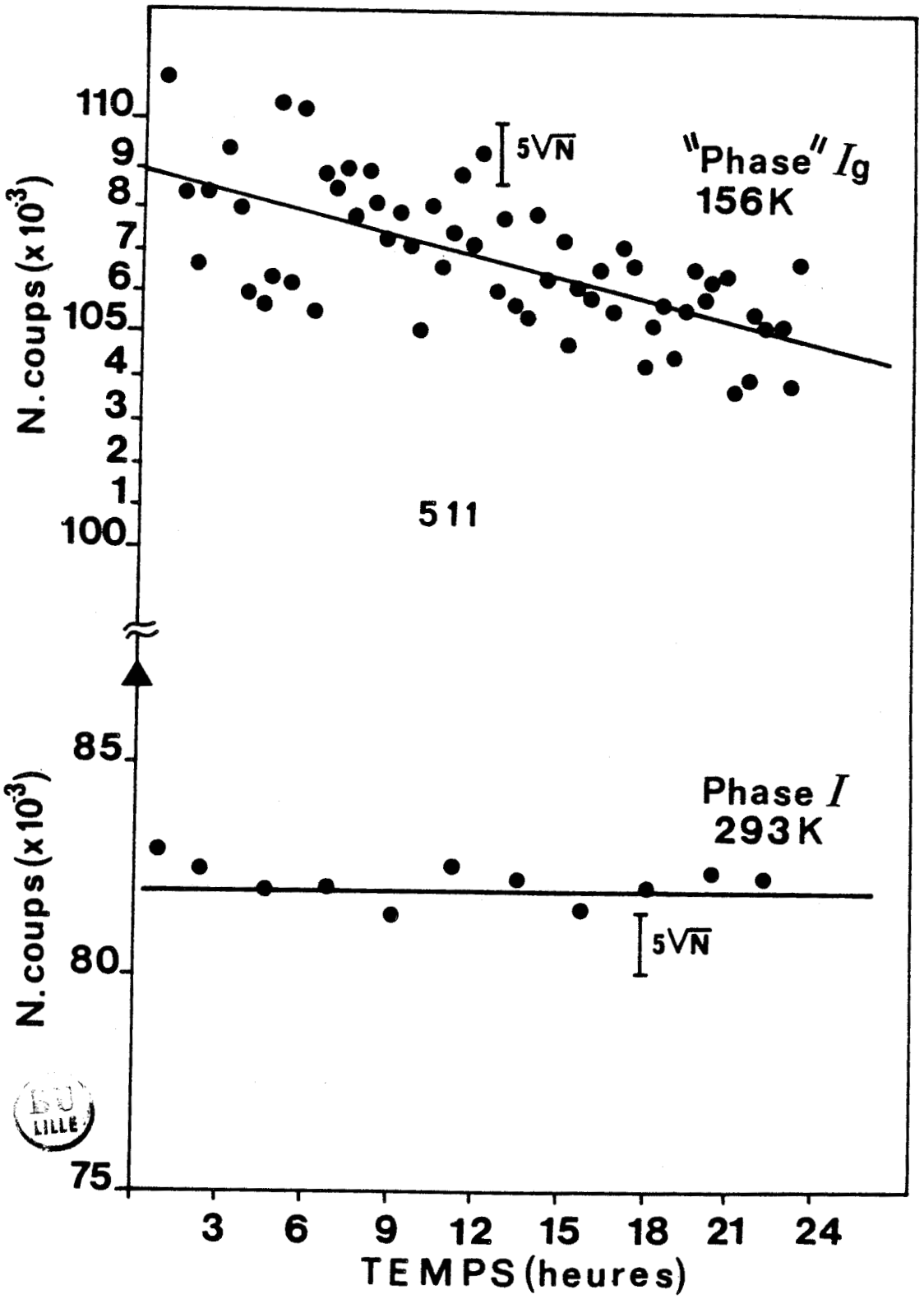
est divisée par 3 environ. On peut noter que le tracé de l'évolution de la largeur du pic en fonction du temps présente une courbure opposée à celle de la cinétique de diffusion.

La figure V- 2 montre des balayages de plusieurs réflexions principales de Bragg après 64 heures à la même température (160K). Le résultat établit clairement que l'augmentation de la largeur des raies est une fonction croissante de l'ordre de la réflexion. Cette évolution (après correction de la résolution) est reportée sur la figure V-3.

V - 1-b) Glissement des pics de Bragg (relaxation volumique)

Nous avons noté également un glissement progressif du maximum des pics de Bragg vers les plus grands angles; il révèle une contraction du paramètre cubique effectif. La courbe de la figure V-4 montre l'évolution isotherme du paramètre cubique déduit de l'ensemble des 24 réflexions équivalentes de type 511. Après 70 heures à 160K, nous avons relevé une contraction relative de $\frac{\Delta a}{a} \cong 10^{-3}$. On peut signaler que le changement correspondant du volume de maille $\frac{\Delta v}{v} \cong 3.10^{-3}$ est d'un ordre de grandeur comparable au saut de volume observé, lors de la transition du premier ordre, entre la phase cubique I et la phase monoclinique II où l'on a $\frac{\Delta v}{v} \cong 5.10^{-3}$ { 10}.

Il est évident que cette relaxation volumique est à mettre en parallèle avec la cinétique d'évolution de l'ordre local. On peut admettre comme limite inférieure du paramètre cubique relaxé, la racine cubique du volume monoclinique à la même température. En effet cette phase II est stable et l'arrangement moléculaire y est également antiparallèle. La dépendance temporelle représentée sur la figure V-4 s'ajuste alors correctement sur une exponentielle avec un temps carac-



BU LILLE

Fig. V-5 : *Mesures de l'intensité intégrée d'une raie principale (511) pendant un recuit à 156K et à la température ambiante. A 156K, on remarque une diminution de l'intensité et une fluctuation anormalement grande des valeurs mesurées. Ces phénomènes ne sont pas observés à la température ambiante.*

téristique proche de 50 heures, en bon accord avec les temps qui décrivent la cinétique de l'ordre local.

Il est à noter que la relaxation volumique est un phénomène observé classiquement dans les verres {3}. L'analogie existe également en ce qui concerne la variation des temps caractéristiques avec la température. Sur le sélénium vitreux, aux environs du Tg ≅ 315K, Calemzuck {7} (thèse page 90) note le passage d'un comportement Vogel Fülcher (à haute température) à un comportement pseudo Arrhénius (à basse température). La figure IV- 22 où sont reportés les temps de relaxation que nous avons mesurés, semble montrer un tel comportement.

IV - 1-c) Intensité intégrée des pics de Bragg :

* *diminution de l'intensité intégrée*

Nous avons signalé précédemment la diminution progressive de l'intensité intégrée des raies de Bragg. Celle-ci semble corrélée à l'évolution de l'intensité diffusée aux points X. Mais dans les intervalles de temps accessibles pour l'étude du régime des basses températures (T ⩽ 172K), nous n'avons pas pu mettre en évidence un ralentissement de cette évolution.

Par contre, un lien étroit a pu être établi lors de mesures à 177K (régime H.T. figures IV - 23-24) . On peut constater une saturation simultanée des cinétiques d'évolution du point X et de l'intensité intégrée de la raie 511.

Aux plus grands angles, après un long vieillissement, en raison de l'élargissement des raies, on peut suspecter un recouvrement des ailes de pics voisins qui conduirait à surévaluer le niveau du fond continu. Ceci entraînerait une diminution de l'intensité intégrée qui ne serait

alors qu'apparente. Mais, la décroissance a été observée dès le début des vieillissements et même pour les raies de plus bas indices qui sont moins affectées par l'élargissement. Aussi, cet effet semble significatif. Le tableau suivant donne la modification de l'intensité de quelques raies de Bragg d'ordre croissant.

H K L (Bragg)	Chute de l'intensité intégrée pendant un vieillissement de 64 h à 160K
220	16 %
311	18 %
402	24 %
511	27 %
444	32 %
640	37 %
731	41 %
800	38 %

* *fluctuations anormales*

La mesure répétée de l'intensité intégrée d'une raie de Bragg a comporté des fluctuations importantes de sa valeur autour de la moyenne N (figure IV - 5). Alors qu'une fluctuation d'amplitude $\sqrt{N'}$ est observée à température ambiante, certaines expériences ont donné des fluctuations qui ont dépassé une amplitude de 5 $\sqrt{N'}$ (figure V - 5). Nous n'avons pas cherché à analyser ces fluctuations (par transformée de Fourier par exemple), mais l'on peut se demander si le défaut d'ergodicité du système n'en est pas la cause puisqu'une mesure est effectuée en moins d'une minute, alors que les temps de relaxations moléculaires suspectés sont de plusieurs dizaines d'heures.

V - 2) ANALYSE

Il y a deux causes principales d'imperfection cristalline pouvant donner lieu à un élargissement d'un pic de Bragg. Elles se traduisent différemment quand on exprime cet élargissement en unité du réseau réciproque (Guinier {30}).

i) Effet de mosaïcité et de taille

Le défaut de parallélisme des plans réticulaires définit la mosaïcité du cristal que l'on considère alors formé d'un ensemble de petits blocs parfaits mais désorientés les uns par rapport aux autres. Selon cette image idéale de la structure mosaïque, le faisceau incident de rayons X (ou de neutrons) est réfléchi par un grand nombre de ces blocs cristallins qui diffractent de manière incohérente. Le faisceau diffracté est la somme de ces contributions indépendantes, ce qui donne une certaine largeur à la réflexion de Bragg ; mais l'élargissement (compté en angle de Bragg) ne doit pas être fonction de l'angle de Bragg de la raie.

En dehors de cet effet de désorientation, la faiblesse de la taille des blocs peut induire un agrandissement de la zone de réflexion, autour de la position exacte de réflexion sélective. Cet effet apparaît dans l'expression de la fonction d'interférence $|G(\vec{q})|^2$ (voir formule IV - 1)..

$$|G(\vec{Q})|^2 = \sum_{m=1}^{N} \sum_{n=1}^{N} \exp\left(i2\pi\, \vec{Q}.\,(\vec{R}_m-\vec{R}_n)\right)$$

Pour un cristal cubique et dans la direction $\vec{q} = (h,o,o)$

$$|G(h)|^2 = L^6 \frac{\sin^2(\pi.\,L.h)}{(\pi.\,L.h)^2} \qquad \text{(formule IV - 2)}$$

Un point important est que ces domaines de réflexion sont identiques autour de chaque position exacte de réflexion quelque soit son ordre.

La demi largeur à mi hauteur dans une direction a^* est alors $\Delta Q_a = 0.444/N_a$. En fonction de θ, on a l'expression classique de la relation de Scherrer {30} :

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{L \cos \theta_0} \qquad (L = \text{taille apparente des blocs}).$$

ii) La perte de l'ordre de translation.

Elle résulte de fluctuations des distances intermoléculaires qui s'accroissent avec la distance. Ces perturbations sont dites du 2ème genre par opposition à celles du 1er genre - par exemple l'agitation thermique - qui induisent des fluctuations de la distance, mais indépendantes d'elle. Il subsiste, dans ce dernier cas, un ordre à grande portée qui n'est pas perturbé.

Le modèle le plus simple de perturbation du 2ème genre est celui d'une distorsion du réseau qui puisse être assimilée à une fluctuation de paramètre autour d'une valeur moyenne a . Le profil de raie effectif est alors l'enveloppe des raies correspondante (Wilson {50}). Pour une raie donnée, le vecteur Q varie suivant la valeur du paramètre d'après la relation obtenue en différenciant la loi de Bragg.

$$d(|Q|) = d\left(\left|\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right|\right) = d\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)$$

Si le réseau est cubique

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{d(d_{hkl})}{d_{hkl}} = \frac{da}{a}$$

Si la courbe de répartition de paramètre est de largeur Δa, l'extension de la zone de réflexion est :

$$\Delta Q = \frac{\Delta a}{a} \times Q \qquad (V\text{-}1)$$

qui prévoit une variation linéaire de l'élargissement avec l'ordre de réflexion.

Différentes théories de l'élargissement par distorsion du réseau ont été proposées. Elles prévoient des relations différentes entre largeur et ordre de réflexion (Buchanam {51}). La théorie de Wilson et la méthode de Warren et Averbach {50 } (transformée de Fourier des profils de raies), toutes deux développées en relation avec la structure des métaux écrouis, prédisent une relation linéaire du type (V-1). La théorie du paracristal d'Hosemann {52} donne une évolution de la largeur de raie comme le carré de l'ordre de la réflexion.

L'observation de la figure V-3 montre que dans notre cas, la relation élargissement - ordre de la réflexion, est approximativement linéaire pour les faibles valeurs de Q. La formule (V-1) permet une estimation du taux de distorsion $\frac{\Delta a}{a} \cong 2.5\ 10^{-3}$. Mais la variation est plus forte aux grandes valeurs de Q, supérieure même, à la loi en Q^2, propre au paracristal ; ceci indique que la raison principale de l'élargissement, est la perte de translation par un effet de fluctuation des distances intermoléculaires (ii). D'ailleurs, comme nous le décrivons dans le chapitre VI, la diffusion et la diffraction peuvent retrouver, simultanément, leur état initial lorsque le cristal est réchauffé rapidement. Non seulement, ceci met en avant une corrélation entre les deux évolutions, mais montre que l'élargissement ne résulte pas d'une détérioration du monocristal, comme c'est le cas lorsque la recristallisation vers la phase II survient. Par conséquent, l'élargissement ne provient pas d'un accroissement sensible de la mosaïcité.

Il faut signaler qu'une évolution de même type a été remarquée lors de l'étude de la transition vitreuse d'un système $(K\ Br)_{1-x}\ (KCN)_x$ avec x = 0.53 {53}. Cette famille de composés se rattache à la famille des verres de spin et l'élargissement des raies se produit en-dessous de la température de gel.

En dépit de l'incertitude due aux corrections de résolution, il apparaît (figure V-3) que l'intersection de la courbe avec l'axe des ordonnées n'est pas nulle. Ce qui peut indiquer dans cette expérience particulière, une certaine contribution supplémentaire à l'élargissement par effet de taille. Nous verrons au chapitre VII que ce dernier résultat n'est pas général. Par contre, la forte variation de ΔQ en fonction de Q a été systématiquement observée dans toutes nos expériences.

V - 3 - DISCUSSION

Les fluctuations que traduisent ces élargissements proviennent très probablement de distorsions du réseau qui ne sont pas distribuées de manière uniforme dans la matrice et détruisent partiellement l'ordre cubique.

Puisque un parallèle existe entre le développement des domaines (III) et l'accroissement des fluctuations, nous pensons que le mécanisme est le suivant :

La mise en ordre orientationnelle à l'intérieur des domaines induit de légères déformations quadratiques du réseau initial. Des tensions maintiennent la cohérence à l'interface domaine (III) - matrice (I), et font que ces domaines induisent des perturbations locales. Ces dernières donnent lieu à une distribution effective de paramètres de réseau. Une représentation schématique de la situation est donnée sur la figure V-6 En fait, la forte dépendance en Q semble même évoquer une sorte d'amorphisation du système. Le paramètre que mesurent les rayons X est une moyenne sur la matrice et les domaines ; sa décroissance systématique semble indiquer une contraction du réseau à l'intérieur des domaines.

Ces domaines peuvent être à l'origine d'interactions élastiques (à longue portée) dans la matrice.

Nous n'avons pas cherché à analyser la diminution de l'intensité intégrée des raies de Bragg. Une étude quantitative nécessiterait de tenir compte des modifications de facteur de structure effectif dûes au réarrangement moléculaire dans les domaines. Cette mise en ordre peut également induire une augmentation de l'amplitude de fluctuation des distances intermoléculaires. Il en résulte un accroissement apparent des facteurs de Debye waller. L'estimation de cette contribution "statique" devrait alors être menée en parallèle avec une étude précise des élargissements des raies.

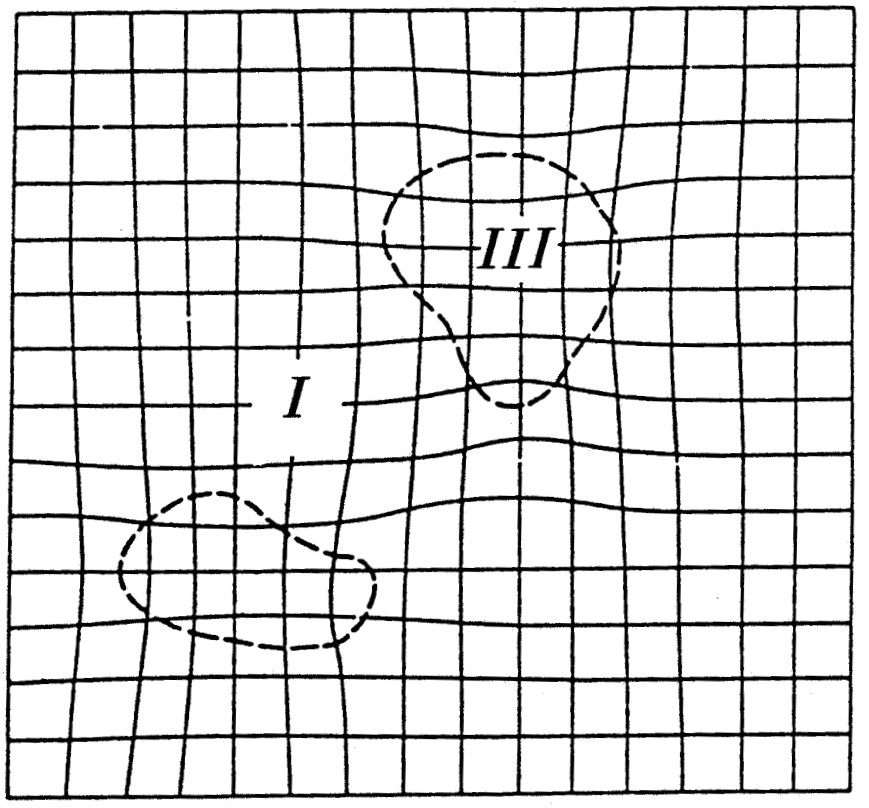


Fig. V-6 : Représentation schématique des perturbations du réseau cubique I créées par la présence des domaines ordonnés III.

CHAPITRE VI

MECANISME DE LA TRANSITION VITREUSE

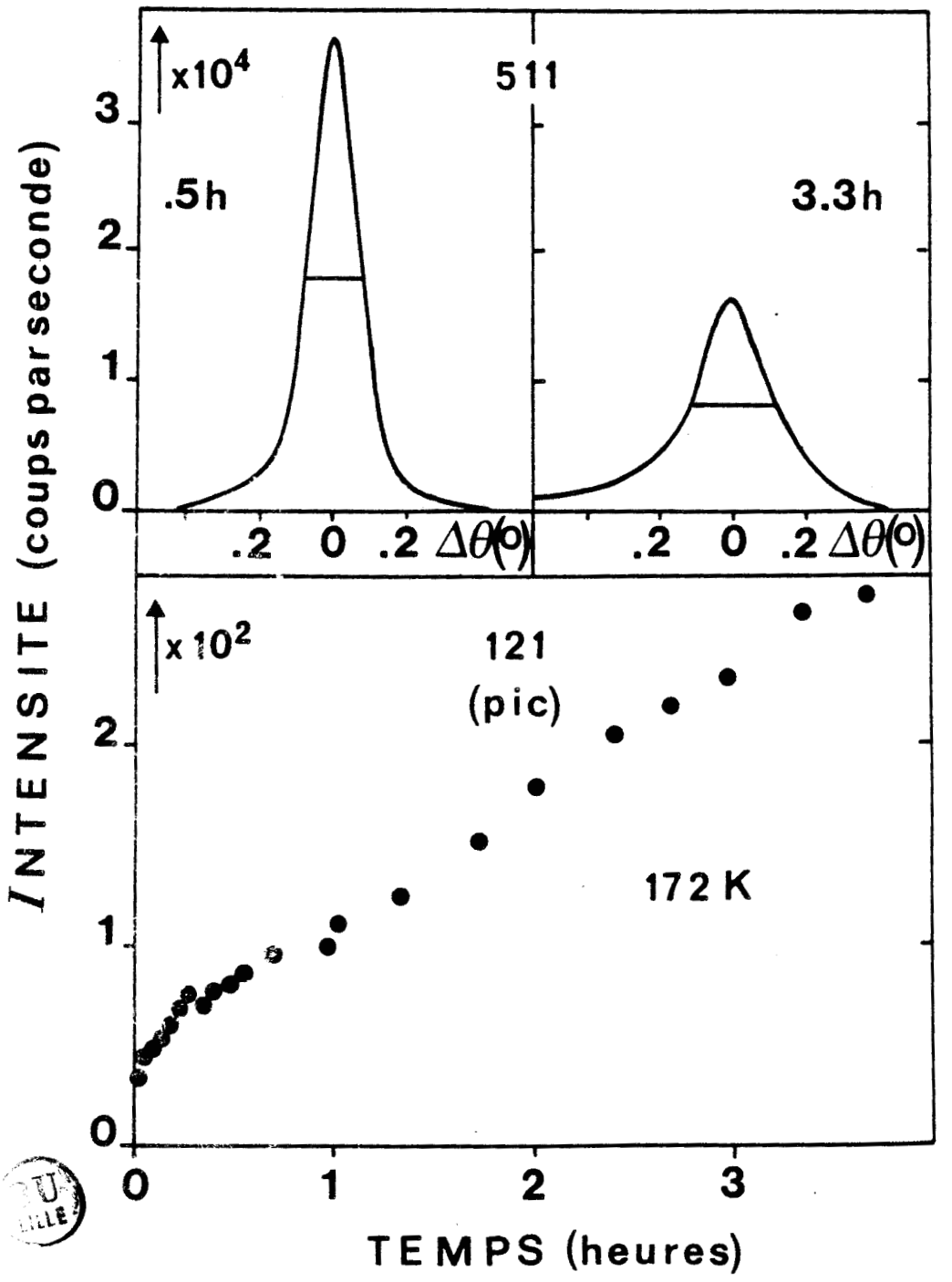


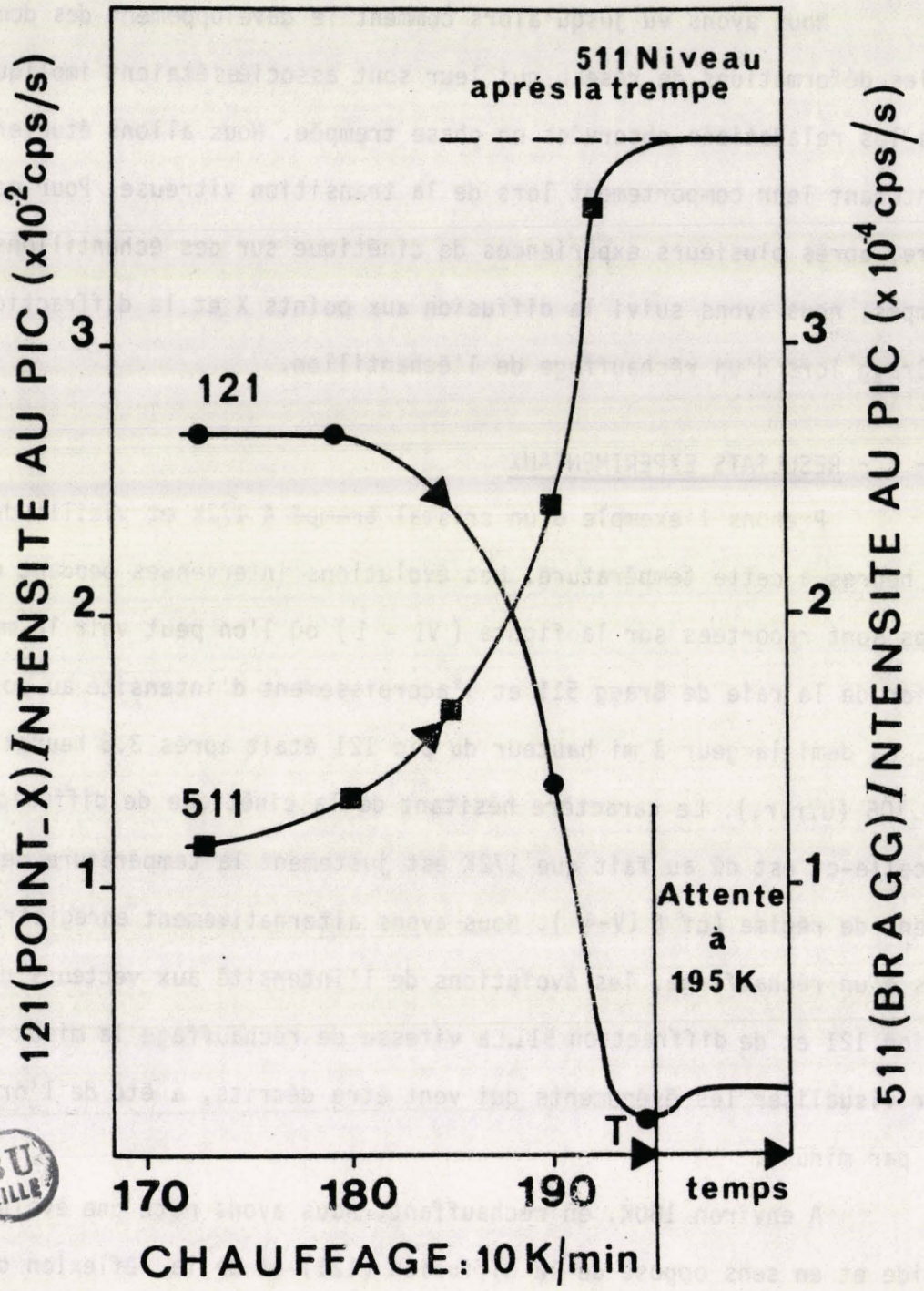
Fig. VI-1 : *Evolutions simultanées du pic de surstructure 121 et de la raie principale 511 pendant un vieillissement à 172K. On peut remarquer le caractère hésitant de la cinétique de diffusion dû au fait que 172K est la température du changement de régime B.T. - H.T. .*

Nous avons vu jusqu'alors comment le développement des domaines et les déformations de réseau qui leur sont associées étaient impliqués dans les relaxations observées en phase trempée. Nous allons étudier maintenant leur comportement lors de la transition vitreuse. Pour ce faire, après plusieurs expériences de cinétique sur des échantillons trempés, nous avons suivi la diffusion aux points X et la diffraction de Bragg lors d'un réchauffage de l'échantillon.

VI - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Prenons l'exemple d'un cristal trempé à 172K et vieilli durant 3.5 heures à cette température. Les évolutions intervenues pendant ce temps sont reportées sur la figure (VI - 1) où l'on peut voir la modification de la raie de Bragg 511 et l'accroissement d'intensité au point X 121. La demi largeur à mi hauteur du pic 121 était après 3.5 heures égale à 0.105 (u.r.r.). Le caractère hésitant de la cinétique de diffusion au début de celle-ci est dû au fait que 172K est justement la température de changement de régime (cf § IV-4). Nous avons alternativement enregistré lors d'un réchauffage, les évolutions de l'intensité aux vecteurs de diffusion 121 et de diffraction 511.La vitesse de réchauffage la mieux adaptée pour visualiser les événements qui vont être décrits, a été de l'ordre de 10° par minute.

A environ 180K, en réchauffant, nous avons noté une évolution rapide et en sens opposé de la diffusion (121) et de la réflexion de Bragg (511) (figure VI - 2). Le pic de Bragg pousse et s'affine rapidement, de sorte que le profil et l'intensité intégrée de la raie mesurés immédiatement après la trempe sont parfaitement recouvrés. Simultanément, le pic de surstructure s'effondre pour donner un niveau de diffusion qui est même inférieur au niveau mesuré juste après trempe. Le rétablissement du spectre



BU LILLE

Fig. VI-2 : réversion des domaines à la transition vitreuse pendant un réchauffage rapide, lequel est suivi d'un bref recuit à 195K. On constate un effondrement de la diffusion au point X (121) alors que la raie principale 511 retrouve le profil et le niveau qu'elle avait initialement.
Au cours du recuit à 195K, on remarque que le niveau de la diffusion au point X n'est pas nul.

initial a été obtenu en moins d'une minute et demi.

Le réchauffage a alors été arrêté à 195K. Pendant deux minutes environ, la diffusion en 121 s'est élevée un peu, comme on le voit au bas de la figure VI - 2 . Pendant les vingt minutes qui suivent, le spectre est resté stationnaire jusqu'à ce que se produise la recristallisation. Elle se manifeste par la disparition des fluctuations aux points X (III) et la croissance rapide de l'intensité autour des points L. Dans cette dernière phase d'observation isotherme, la situation est très semblable à la période d'incubation qui caractérise les modes d'évolution aux températures supérieures à 172K. Elle se distingue par la présence de fluctuations d'ordre quadratique qui sont, en apparence, stationnaires. Dans d'autres expériences, ce temps d'incubation final a varié avec l'échantillon et la vitesse de réchauffage.

Nous avons remarqué sur plusieurs manipulations que la température à laquelle se produit le rétablissement du spectre n'est pas fixe. Elle change un peu avec le vieillissement et apparaît d'autant plus élevée que ce dernier a été poursuivi pendant un temps plus long et à plus haute température. Le tableau ci-dessous fournit les résultats du réchauffage de deux monocristaux dont la cinétique isotherme avait été préalablement enregistrée à des températures différentes. (La taille des domaines est calculée à partir de la formule IV-3).

Vieillissement		Situation avant réchauffage		Température (Début de la réversion)
T	durée (h)	HWHM (121) u.r.r.	Diamètre des domaines Å	
172K	3.5	0.105	41	180K
175K	4	0.08	54	190K

Au chapitre IV, nous avons signalé que toutes les expériences de cinétiques effectuées aux basses températures (T < 172K) ont donné, quelque soit leur durée, des tailles de domaines qui ne dépassaient pas 40 Å (d'après la formule IV-3). Le réchauffage des échantillons après ces études isothermes n'a pas été enregistré aussi attentivement que dans les deux expériences précédentes, mais nous avons toujours noté un rétablissement du spectre qui débute à des températures légèrement inférieures à 180K.

Tous ces faits doivent être mis en parallèle avec les accidents thermiques observés au réchauffage : une anomalie endothermique est visible dans la région 170-185K {10} (figure II-7). Elle culmine en un pic de chaleur spécifique à environ 183K dont la hauteur et la finesse sont d'autant plus grandes que la durée du vieillissement préalable est longue. (Dans ces expériences, le vieillissement n'a pas excédé quelques heures à des températures assez basses - de l'ordre de 160K). Le pic exothermique de recristallisation survient à plus haute température, le plus souvent vers 200K.

2 - ANALYSE

Il apparaît clairement que le prompt *recouvrement des spectres de rayons X* accompagne l'anomalie thermique à 183K, qui a été attribuée à la transition vitreuse. Le mécanisme est la *réversion des domaines et des tensions internes* qui leurs sont associées. Il en résulte que l'état désordonné initial est rétabli avec un degré élevé d'homogénéité : on retrouve parfaitement l'ordre de translation cubique ; ce qui implique que les mouvements de basculement des dipôles moléculaires, attachés aux domaines sont "libérés". Le temps nécessaire au rétablissement du spectre donne une idée de la valeur minimum des facteurs de fréquence de la réorientation des dipôles à cette température. D'ailleurs, c'est exactement dans ce domaine

de température sque la relaxation diélectrique basse fréquence a été détectée {24} avec une fréquence Fc = 33 mHz à T = 184K.

Si l'on garde à l'esprit, la description classique de la transition vitreuse {54}, le pic de transition vitreuse est associé à l'établissement d'une forme métastable (I') de la phase qui a été trempée (I). Ceci est compatible avec nos observations. Il faut signaler qu'au réchauffage, le spectre Raman {39} typique de la phase plastique à température ambiante, a été observé un bref instant avant que l'échantillon ne devienne opaque. Il nous semble donc, que les différences enregistrées entre le spectre de la phase vitreuse en-dessous de Tg et celui de la phase I, puissent être attribuées à la présence des domaines.

Une discussion de la stabilité des domaines est rendue incertaine par le fait que la transition vers la phase monoclinique se produit inévitablement après un temps assez court. De ce point de vue, un éclairage important sera apporté par l'étude de solutions solides Cl_x CN_{1-x} ADM ($0.05 < x < 0.25$) que nous présentons au chapitre suivant. Un résultat essentiel de cette étude est que la réversion n'est pas une transition de phase et que la transition d'équilibre correspondante III - I (virtuelle dans le cas du CN - ADM pur) se situerait à des températures nettement plus hautes.
Dans le cas du CN-ADM nous en avons une présomption dans le fait que la température de réversion n'est pas fixe et qu'il existe après réversion, des fluctuations d'ordre de type III évoquant la période d'incubation caractéristique du régime des plus hautes températures. La suite de l'évolution serait alors masquée par la recristallisation.

Nous pouvons alors tenter d'interpréter nos résultats à l'aide de la théorie classique de la nucléation {55}(cf annexe). Ceci nous conduit à émettre

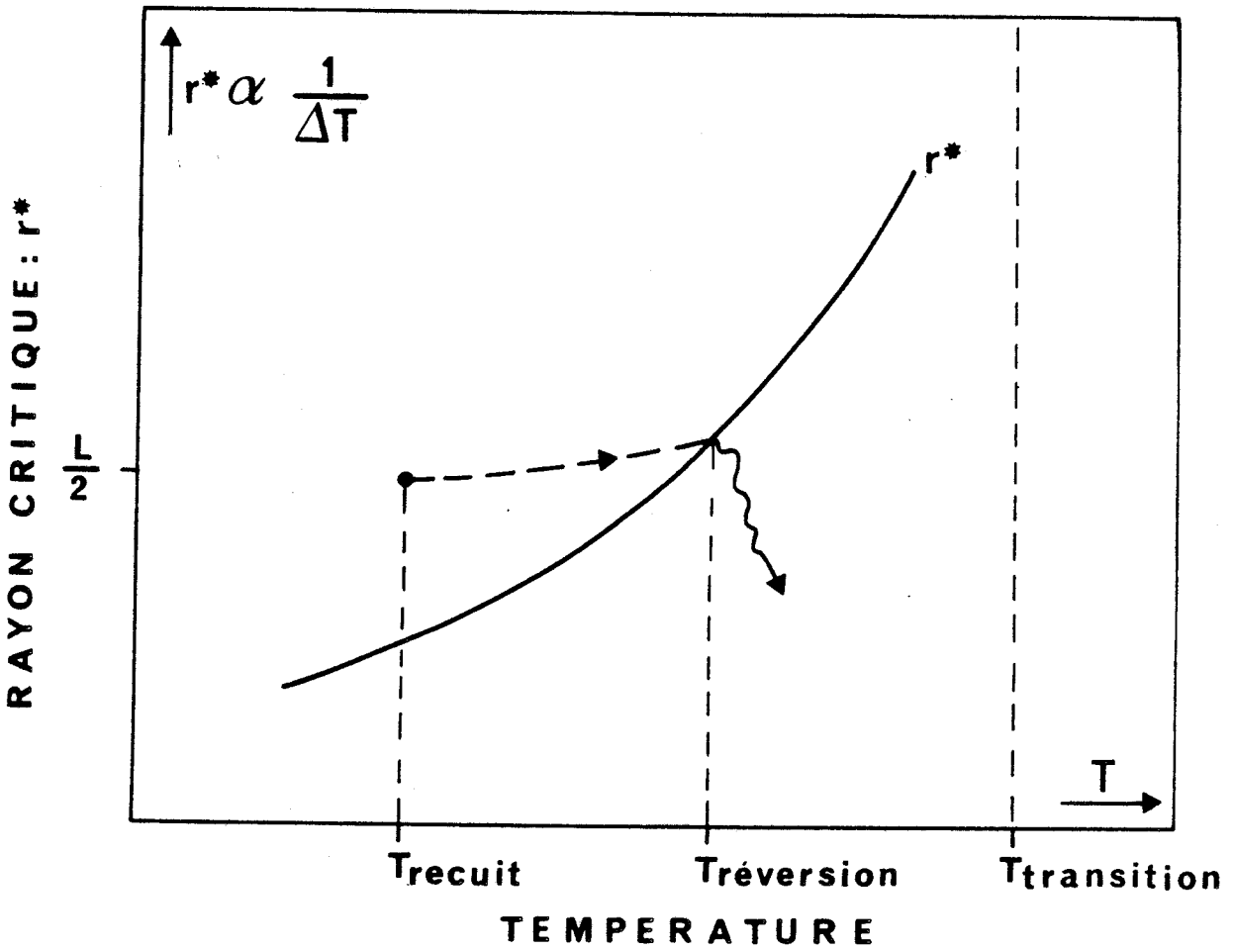


Fig. VI-3 : *Lors du réchauffage, la taille L des domaines ordonnés devient, à la température de réversion, inférieure au diamètre critique* $2r^*$ *; les domaines sont alors instables et "dissolvent".*
— — — évolution de la taille des domaines.

BU LILLE

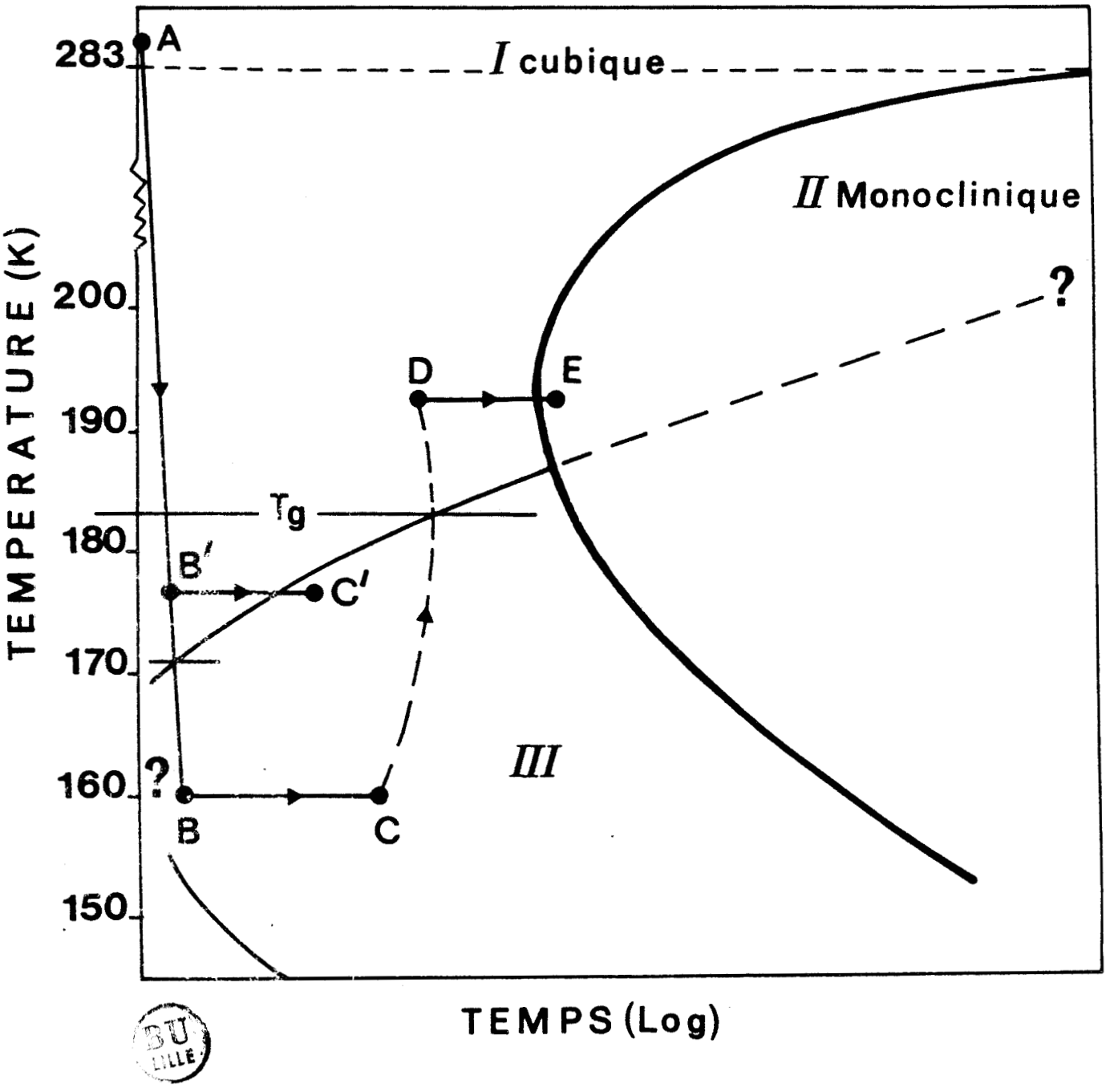
l'hypothèse de l'existence d'une transition d'équilibre entre les phases I et III (transition virtuelle) à une température plus haute que celle où la reversion est observée.

Le rayon critique de nucléation r^* varie en raison inverse du surrefroidissement correspondant (voir annexe : figure 3). Sous l'action d'un réchauffage, les domaines formés pendant un vieillissement à plus basse température, deviennent instables et se "dissolvent" au-dessus de la température pour laquelle le rayon critique est supérieur à leur taille (figure VI-3). La réversion proviendrait alors d'une compétition entre la vitesse de réchauffement et la capacité cinétique des domaines à atteindre le rayon critique caractéristique de la nouvelle température.

Les valeurs des tailles de domaine reportées dans le tableau précédent donnent une transition d'équilibre située environ 50° au-dessus de l'intervalle de températures où se produisent les réversions. Ce résultat est tout à fait compatible avec ce que l'on mesure sur les mélanges $Cl_x\ CN_{(1-x)}$ ADM (cf chapitre VII).

Le CN-ADM présente des similitudes de comportement intéressantes avec certains alliages tels que Al-Cu (4 % de Cu). Après trempe, des zones de Guinier - Preston {56} se forment et donnent lieu à une réversion au réchauffage. La différence importante est qu'ici le paramètre d'ordre n'est pas conservé, alors que dans les alliages métalliques, des diffusions à longue portée sont nécessaires.

Comme dans ces derniers systèmes, une discussion complète nécessiterait de prendre en considération l'énergie élastique de déformation de réseau, liée à l'inclusion cohérente des domaines. Dans les systèmes à



BU LILLE

Fig. VI-4 : diagramme schématique T.T.T. où sont résumées nos observations.

AB ou AB' représentent une trempe de part et d'autre de 172K.

BC ou B'C' représentent un vieillissement isotherme où l'on constate la mise en ordre III suivant 2 régimes distincts de part et d'autre de 172K.

CD représente un réchauffage rapide au cours duquel la réversion à Tg est observée.

DE représente un vieillissement isotherme durant lequel la recristallisation II survient.

paramètre d'ordre conservé présentant une lacune de miscibilité, il est connu que la prise en compte de cette contribution élastique {52} permet d'obtenir une nouvelle fonction d'énergie libre ("cohérente") du système. Il en résulte un abaissement de la température de transition d'équilibre ("incohérente").

VI - 3 - CONCLUSION : DIAGRAMME TTT (Température - Temps - Taux de transformation) du CN-ADM

En guise de conclusion partielle relative au CN-ADM, nous présentons sur la figure (VI - 4) un diagramme T.T.T. schématique où sont résumées les présentes informations. On peut y voir deux courbes qui caractérisent un taux de transformation donné, vers la phase stable II et vers la phase métastable III. Nous avons vu que le mécanisme microscopique de la relaxation, après trempe de la phase I, correspond au développement de domaines ordonnés de la phase III et aux déformations de réseau associées.

Deux événements significatifs reliés à l'existence de ces domaines ont été révélés dans la zone de Tg.

- d'une part la réversion des domaines au réchauffage (chemin CD) à environ 183K. Cette réversion induit une multiplication des degrés de libertés orientationnels. Elle intervient en même temps que l'accident de chaleur spécifique de type transition vitreuse.

- d'autre part le changement de régime dans la cinétique d'évolution à 172K environ : entre un régime haute température (B'C') caractérisé par une période d'incubation pendant laquelle la phase I se maintient en "équilibre métastable" et un régime basse température (BC) d'instabilité où l'ordre III se développe immédiatement.

Quelques régions de ce diagramme restent incertaines :

- spécialement aux temps très courts, dans la zone du Tg où le nez de la transformation I - III ne peut être tracé avec précision. Des trempes plus rapides, de vitesse mieux contrôlée, seraient nécessaires.

- l'établissement rapide des fluctuations au tout début des chemins (B'C') et (D E) qui pourrait sans doute être suivi avec une source RX plus intense (rayonnement synchrotron).

- Mais le problème le plus important est celui de l'existence d'une transition de phase d'équilibre entre les phases I et III, qui est masquée par la transition vers la phase monoclinique. Le chapitre suivant qui traite du cas des solutions solides $Cl_x\ CN_{1-x}$ ADM apporte par prolongement un éclairage sur ce point.

CHAPITRE VII

ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES

CL_x CN_{1-x} ADM AVEC $x = 0.25$

D. Magnier et M. Foulon {18 } ont montré récemment qu'il est possible d'obtenir des solutions solides de chloroadamantane (Cl-ADM) et de cyanoadamantane (CN-ADM) à la température ambiante. Ces deux composés purs ont, à cette température, la même structure cristalline (Fm3m), caractérisée par un désordre orientationnel des dipôles entre les positions d'équilibre confondues avec les axes d'ordre 4 du réseau cubique. Ces propriétés se retrouvent dans les solutions solides $Cl_x\ CN_{1-x}$ ADM ; la principale différence cristallographique apparente, par rapport au CN-ADM, est une légère augmentation du paramètre cubique (a = 9.835 Å pour x = 0.25 à la température ambiante).

Les échantillons dont la concentration en Cl-ADM est inférieure à 70 % peuvent être trempés. Ils gardent la même structure moyenne cubique, tout au moins dans les premiers temps qui suivent la trempe. Une anomalie endothermique de chaleur spécifique, de type transition vitreuse est observée au réchauffage, dans le même domaine de températures que pour le CN-ADM pur {18} .

Nous avons entrepris, sur ces composés, une étude analogue à celle menée sur le CN-ADM et nous présentons ici les résultats qui peuvent éclairer les observations décrites dans les chapitres précédents.

VII - 1 - PREAMBULE A L'ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons examiné des solutions solides trempées de différentes concentrations en Cl-ADM ; mais nous nous sommes intéressés plus spécialement à l'analyse des résultats relatifs à la concentration x = 0.25.

Nous avons utilisé des monocristaux obtenus par évaporation d'une solution de Cl-ADM et de CN-ADM dans le méthanol (x = 0.25 en mole). La mesure des paramètres du réseau cristallin nous a permis de vérifier que les échantillons avaient une concentration proche de celle attendue.

Les mesures de diffusion de rayons X effectuées sur ces monocristaux trempés, ont révélé la présence de taches diffuses aux points X de la Z.B., qui correspondent à une structure locale ordonnée identique à la description faite au § IV-3. Nous avons noté des évolutions des profils, analogues à celles du CN-ADM ; cependant les cinétiques n'ont jamais été interrompues par une recristallisation vers une phase basse température de type monoclinique (avec destruction éventuelle de l'échantillon, assortie d'une accumulation de flux diffusé autour des points L). Il en résulte que les états reliés aux taches de surstructure ont pu être suivis sur des intervalles de températures et de temps plus larges.

L'analyse d'un certain nombre d'expériences étant semblable à celle correspondant au composé pur, nous ne les avons pas reproduites en détails. Nous préférons faire ressortir les similitudes et les différences et les discuter directement.

Les cinétiques d'évolution sont caractérisées, ici aussi, par l'existence de 2 régimes situés de part et d'autre de 170K. Nous exposons ce point en 2. En 3, nous suivons le spectre des rayons X lors du réchauffage jusqu'à la température ambiante, d'un échantillon préalablement vieilli à basse température (157K). Les indications déduites de cette expérience sont complétées par la description d'une cinétique d'évolution après trempe, à une température nettement plus haute (195K), ce qui fait l'objet du paragraphe 4.

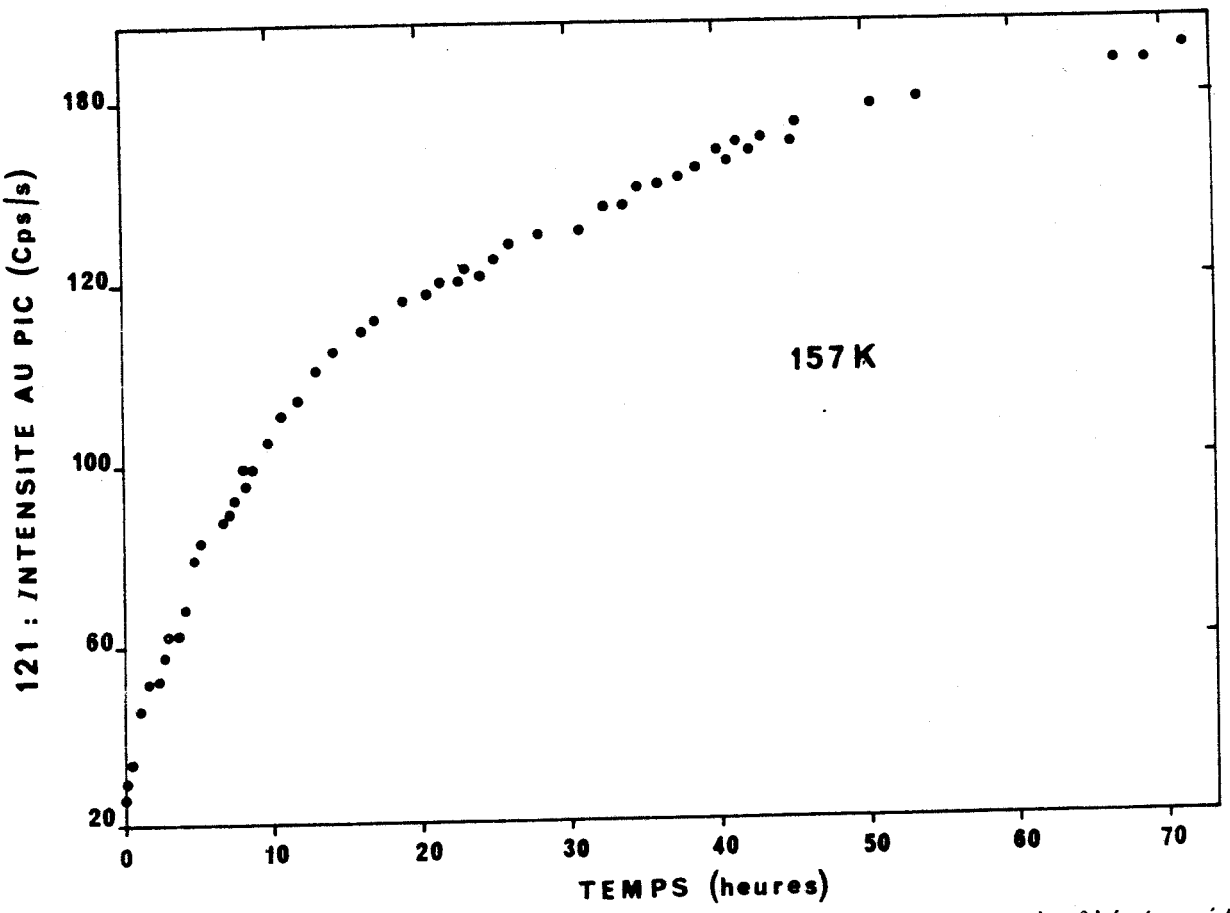
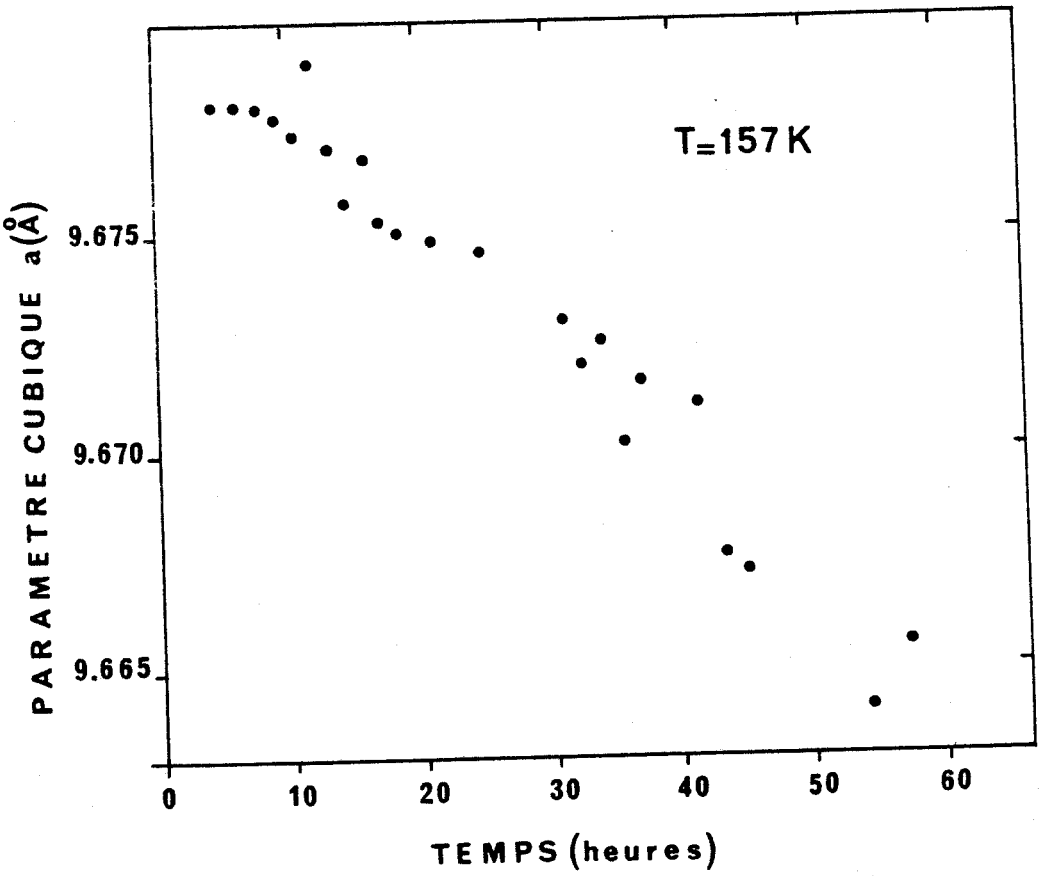


Fig. VII-1 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: *recuit à 157K ; cinétique de l'intensité de la diffusion mesurée au point X 121.*

Fig. VII-2 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: *contraction du paramètre cubique pendant un vieillissement à 157K.*



BU LILLE

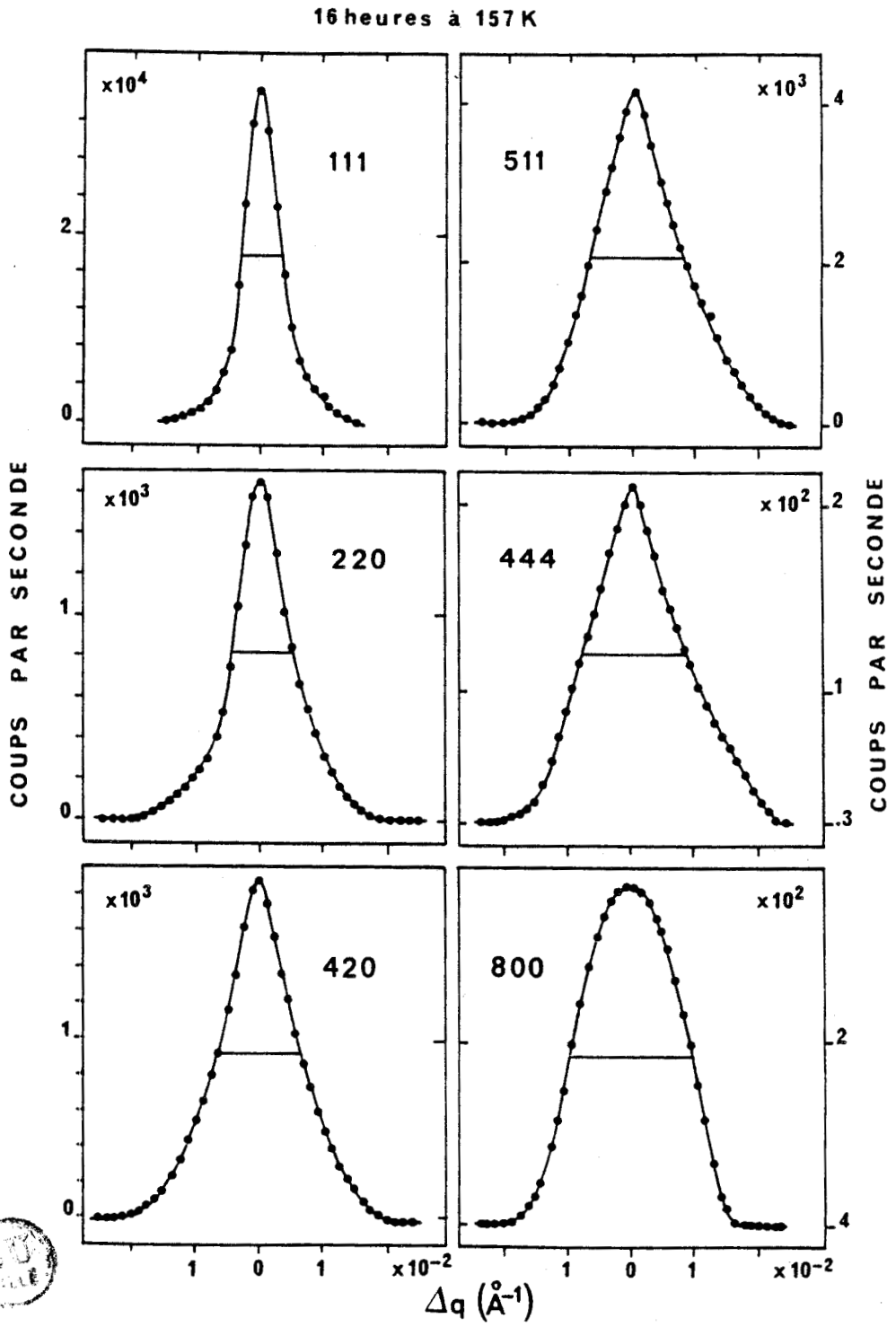


Fig. VII-3 : $Cl_{25}CN_{75}$-ADM
Profils (corrigés du doublet $K_{\alpha 2}$), de différentes raies principales après 16h de recuit à 157K ; on note un élargissement qui est fonction croissante de l'ordre de la réflexion.

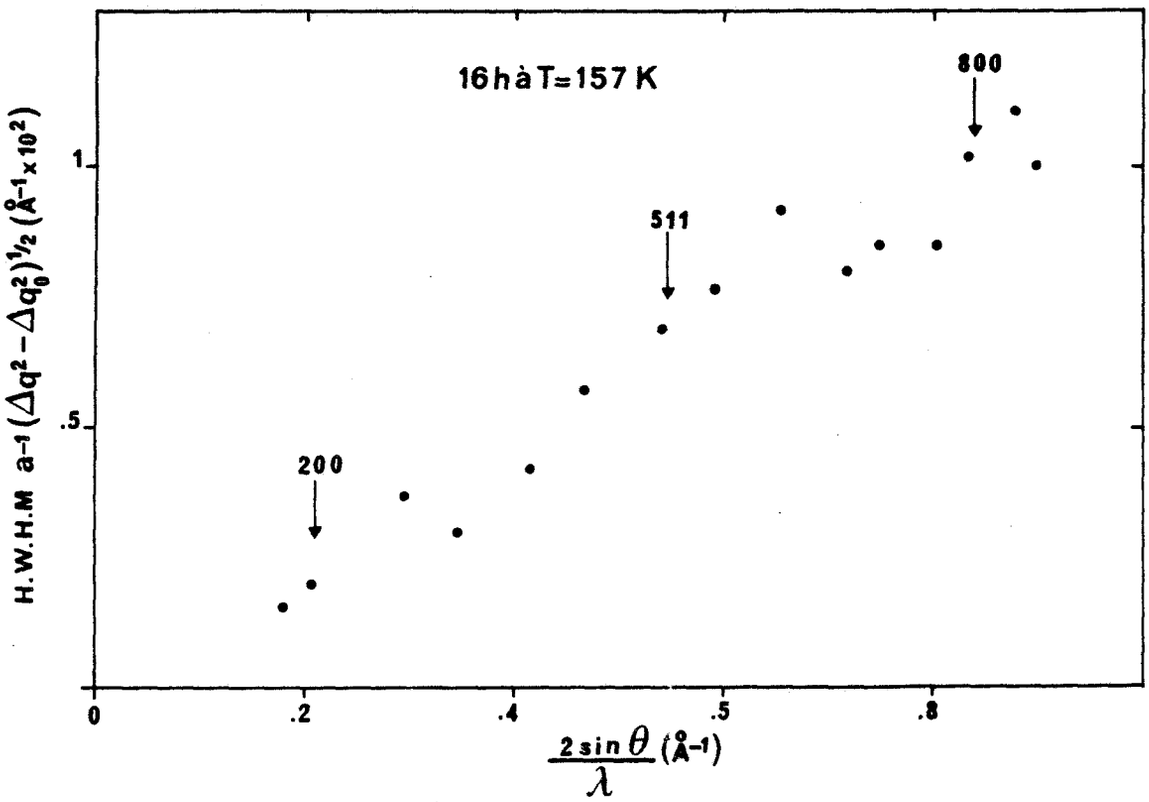


Fig. VII-4 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: *après 16h de recuit à 157K, l'élargissement des raies principales (voir Guinier {30}) est exprimé en fonction de l'ordre de la réflexion. On remarque que dans ce cas, contrairement à ce qui a été observé sur le CN-ADM pur (figure V-3), l'extrapolation à Q = 0 donne un élargissement nul.*

BU LILLE

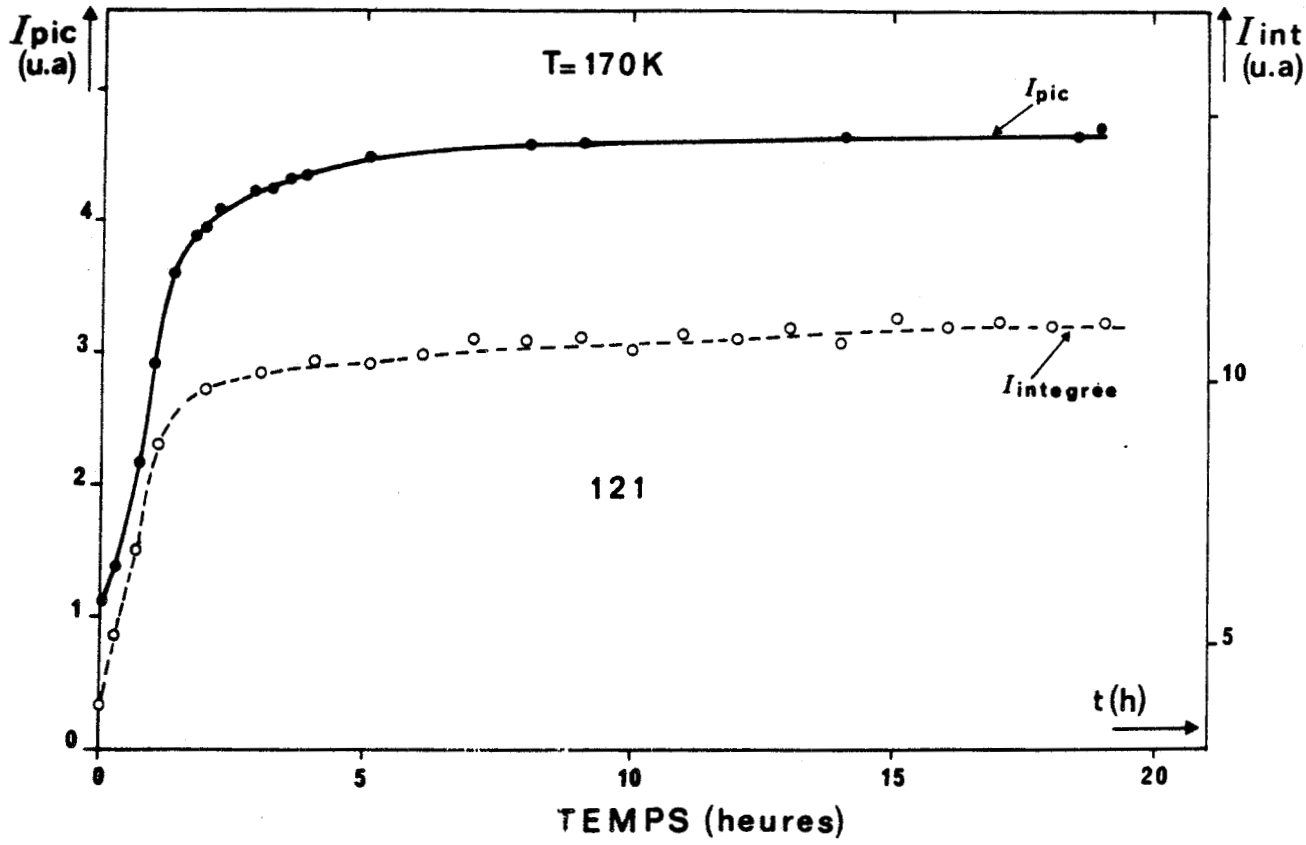


Fig. VII-5 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: recuit à 170K ; évolution au cours du temps de l'intensité au pic de surstructure 121 (I(q=o,t)) et de l'intensité intégrée de la tache de diffusion centrée sur le point X 121. On constate que les cinétiques de ces 2 quantités ont même allure.

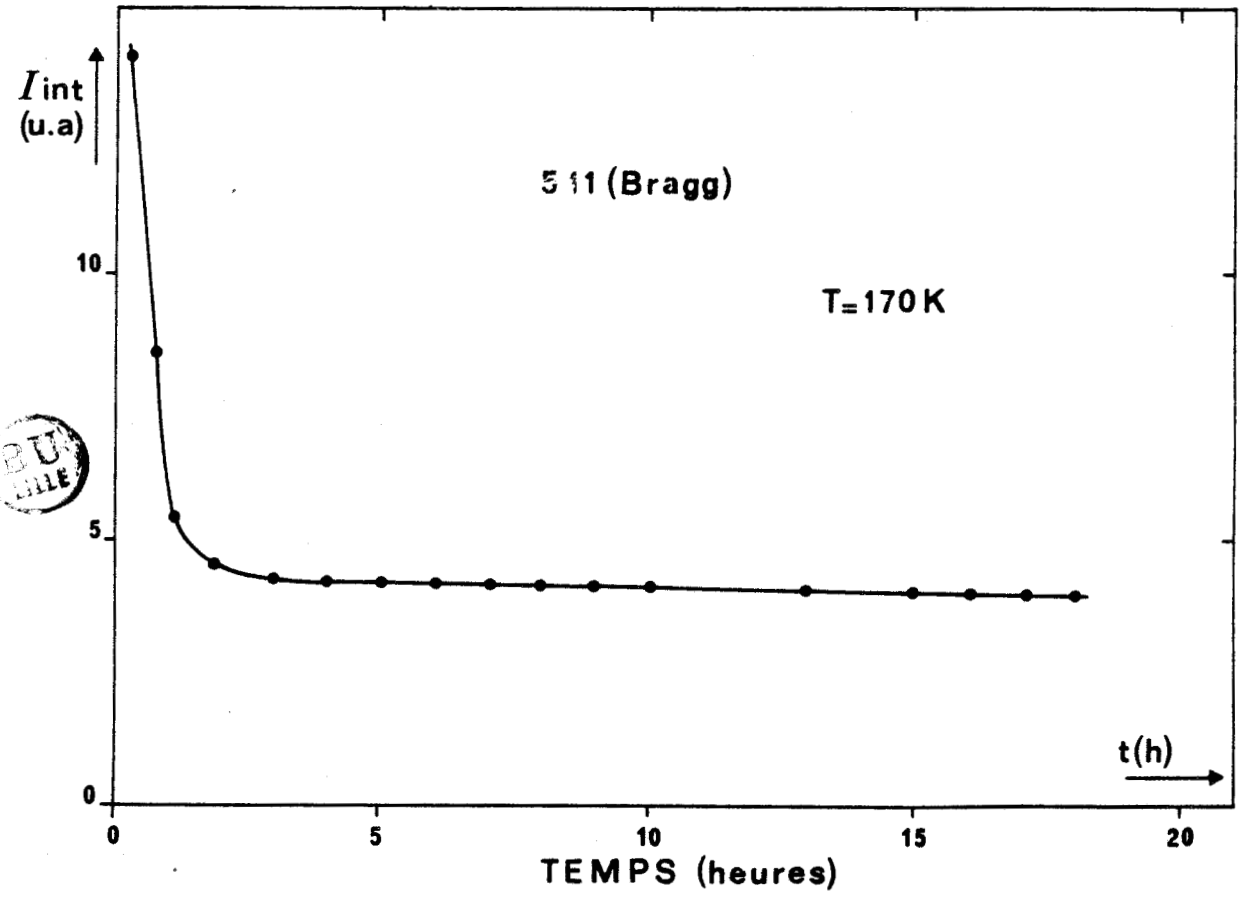


Fig. VII-6 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: recuit à 170K ; évolution au cours du temps de l'intensité intégrée d'une raie principale (511).

VII - 2 - CINETIQUES DE L'ORDRE LOCAL ET DE L'ORDRE A LONGUE PORTEE DE PART ET D'AUTRE DE 170K

VII - 2-a) Régime basse température

Les résultats d'une expérience à 157K sont présentés ci-dessous :

L'évolution de la diffusion au point X 121 (figure VII-1) présente les caractères du régime basse température (cf § IV-4). La seule nuance relevée par rapport au CN-ADM pur est une plus grande vitesse d'évolution du pic : l'intensité est multipliée par 4 en 15 heures alors qu'à 156K, dans le même temps, pour le composé pur, on note une multiplication par 2.

Les profils des raies de Bragg principales (figure VII- 3) montrent ici aussi un important élargissement qui est fonction de $|Q|$ (figure VII-4) et par conséquent traduit l'existence de fortes tensions internes. La relaxation simultanée du paramètre cubique est reportée sur la figure VII-2.

Pour des raisons pratiques, aux basses températures, nous n'avons pu réaliser des vieillissements isothermes de durée supérieure à 3 jours, ce qui nous a empêché d'atteindre un éventuel plateau. Par contre, l'évolution est parvenue assez rapidement à une saturation à 170K qui est la température de changement de régime. Les évolutions des différents paramètres du pic de surstructure 121, à cette température, sont précisées : sur la figure VII-5 pour l'intensité au pic et l'intensité intégrée, et sur la figure VII-7 pour la largeur à mi hauteur. La corrélation avec la chute d'une raie de Bragg principale est établie sur la figure VII-6. Nous avons estimé à 23 % le taux de transformation après 5 heures à 170K.

L'accélération de la cinétique quand on approche 170K par valeurs inférieures est illustrée par la figure VII-8 . Le changement de régime se manifeste, sur l'intensité au pic, par une modification de la courbure à l'origine des temps.

VII - 2-b) Régime haute température

Le régime haute température est caractérisé par un temps d'incubation. La figure VII-9 indique les évolutions de l'intensité du pic de surstructure 121 pour les températures 170K, 172K, 176K et 180K, alors que la figure VII-7 représente l'évolution des largeurs du pic 121.

Trois points importants sont à souligner, que nous n'avions pas pu mettre en évidence nettement dans le cas du composé pur ;

- le temps d'incubation (pendant lequel une situation structurale proche du désordre initial se maintient dans un équilibre métastable), augmente avec la température : à 172K, on observe une évolution lente dans les 15 premières minutes, alors qu'à 180K, il faut attendre près de deux heures avant que l'intensité ne s'élève réellement. Par la suite, la croissance est très rapide : à 180K, entre la première mesure et la saturation qui est atteinte en 8 heures, l'intensité est multipliée par 40 environ pour le pic 121 et par 100 pour le pic 300.

- Une saturation est nettement visible dans tous les cas. On constate cependant sur plusieurs dizaines d'heures, une très légère dérive du niveau atteint : à 180K, par exemple, l'intensité au pic augmente encore de 5 % en 25 heures.

- La demi largeur à mi hauteur des pics relevés pendant le stade de la saturation, est une fonction de la température : elle est de 0.08 (u.r.r.) à 170K et de 0.05 (u.r.r.) à 180K (voir figure VII-7) ; on constate également que la largeur relative à l'évolution à 157K se situe

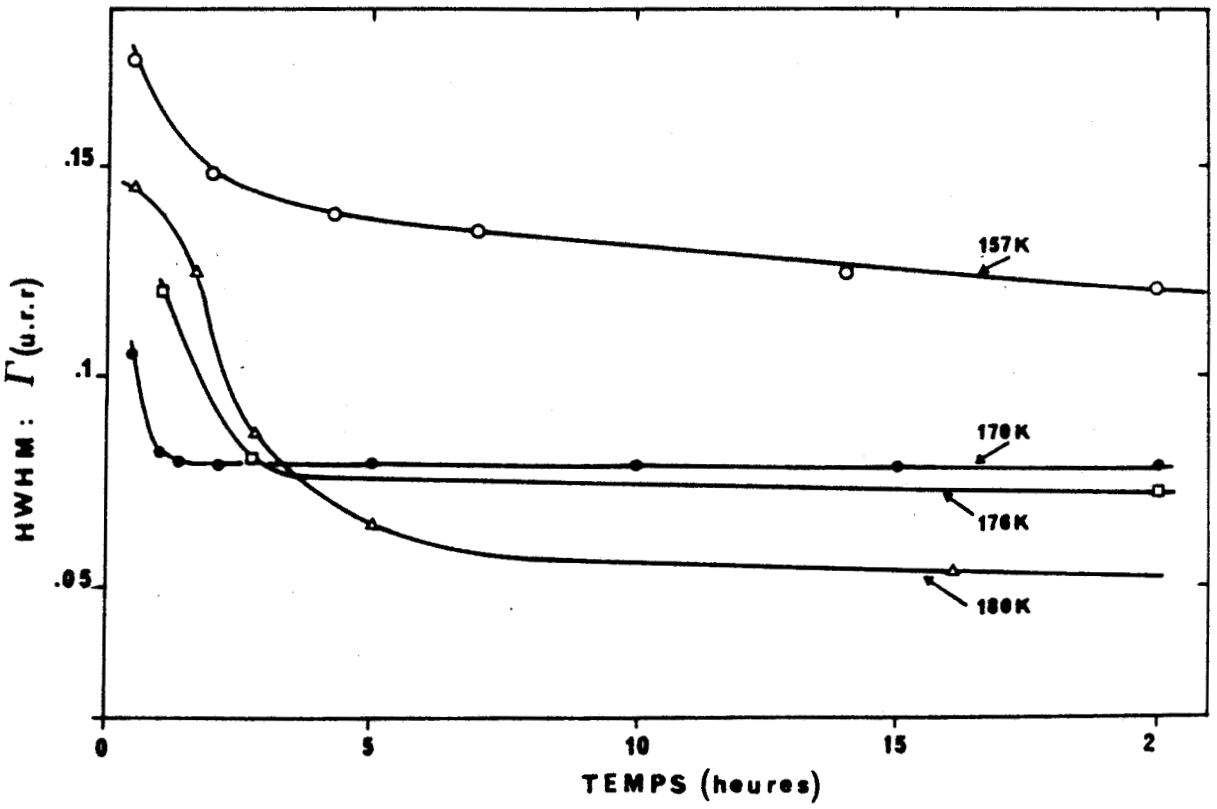
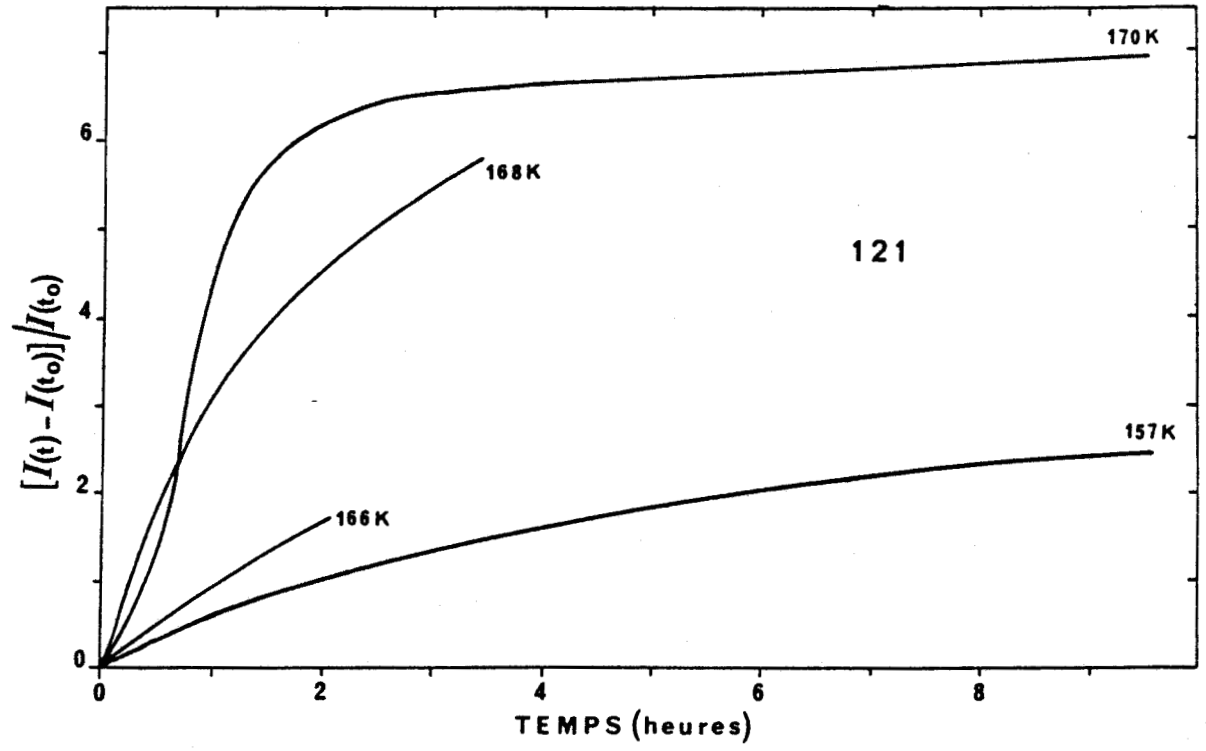


Fig. VII-7 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: *évolutions, au cours du temps, de la demi largeur à mi hauteur des profils de surstructure 121, pour différentes températures. On note qu'une saturation est rapidement atteinte (excepté aux B.T.) ; les tailles apparentes des domaines correspondant sont d'autant plus grandes que la température du recuit est élevée. (Par souci de clarté, nous n'avons reporté que quelques points expérimentaux).*

Fig. VII-8 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: *régime B.T.; évolutions, au cours du temps, de l'intensité au pic des profils 121, après normalisation. La courbe à 170K marque le changement de régime.*



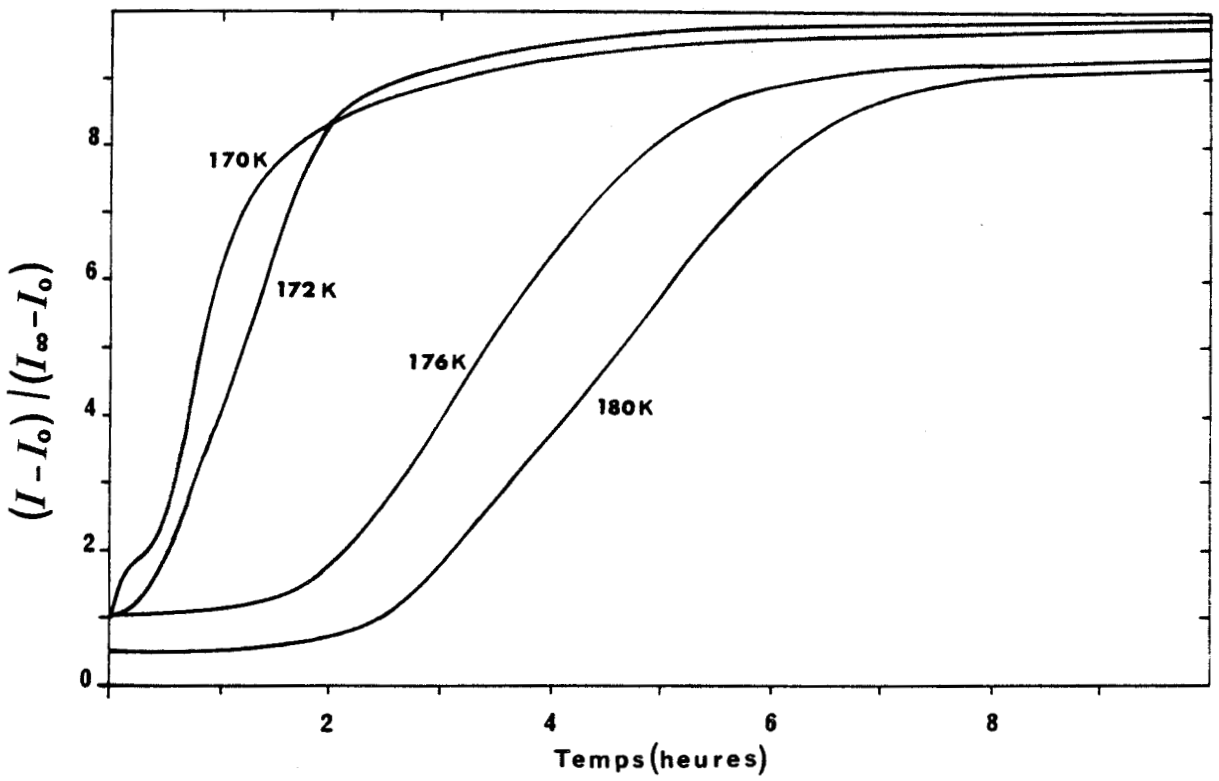


Fig. VII-9 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: régime H.T. ; évolutions, au cours du temps, de l'intensité du pic 121 pour différentes températures. Une saturation ayant été atteinte, nous pouvons alors comparer les différentes cinétiques de manière plus précise que dans le cas des basses températures, en normant l'intensité au pic de surstructure 121 sur sa variation totale au cours du temps. On note que le temps d'incubation augmente avec la température.

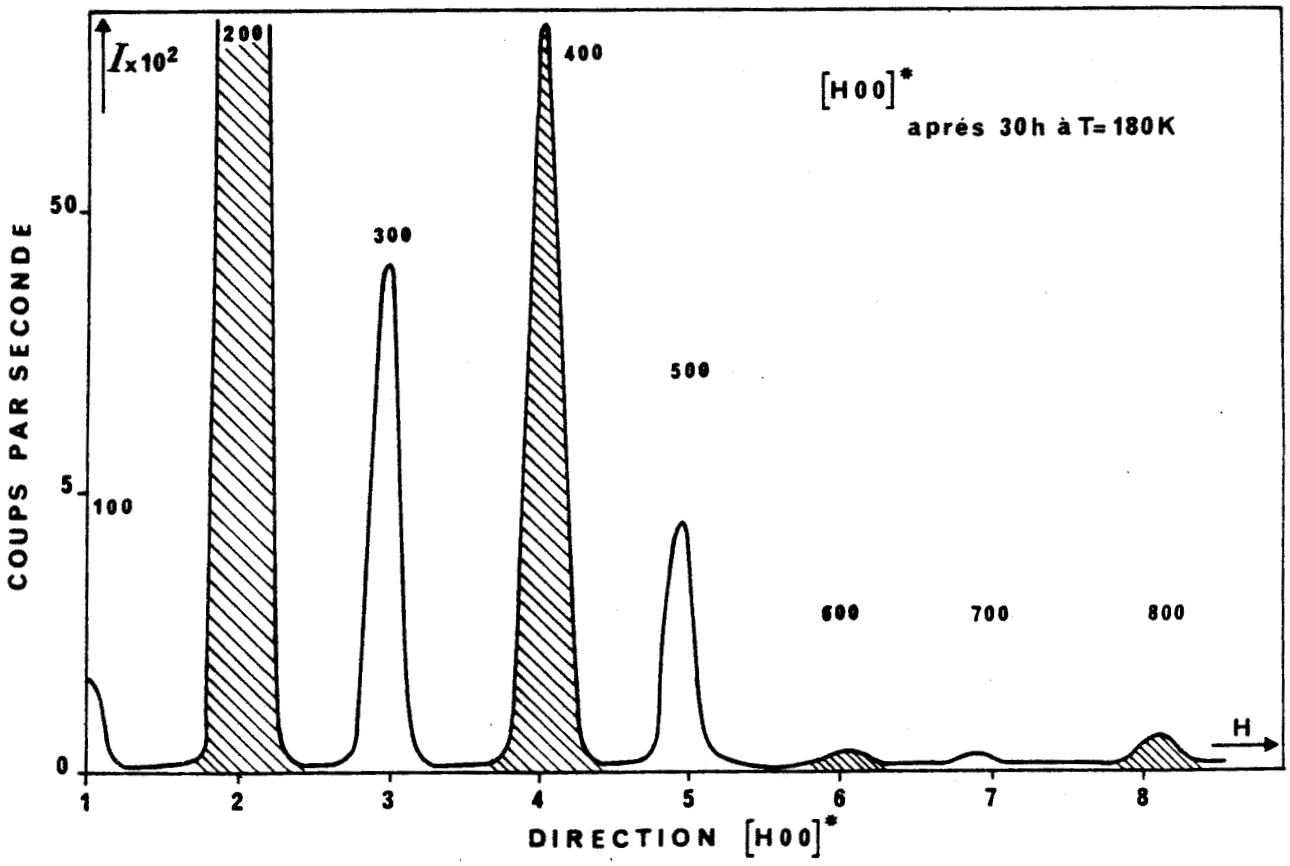
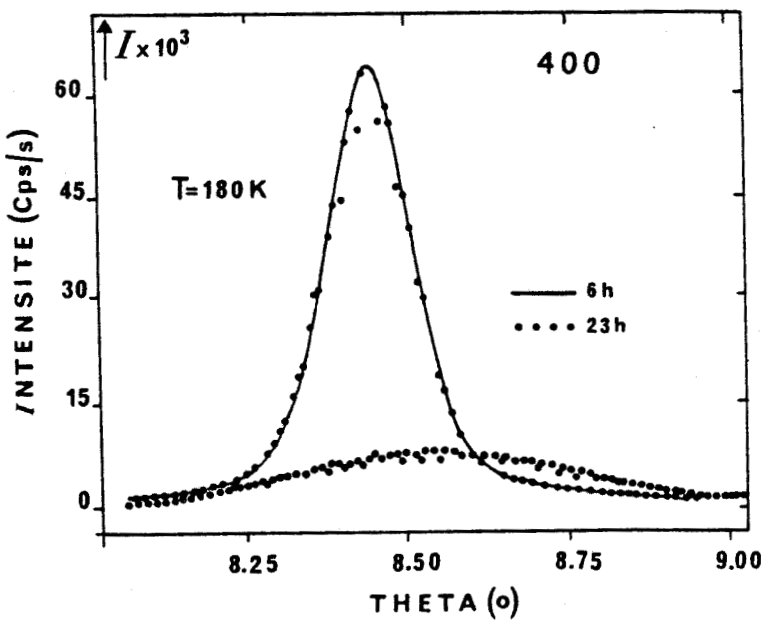


Fig. VII-10 : $Cl_{25}CN_{75}ADM$: recuit à 180K
Balayage dans la direction {H00}* pendant la période de saturation. On distingue les raies principales de Bragg (hachuré) et les pics de surstructure ; la raie 400 a une intensité comparable à celle du pic 300. Cette raie est fortement altérée comme on peut le voir sur la figure ci-dessous qui présente 2 profils en θ de cette raie (à la même échelle en intensité), enregistrés à des stades différents de l'évolution.



BU LILLE

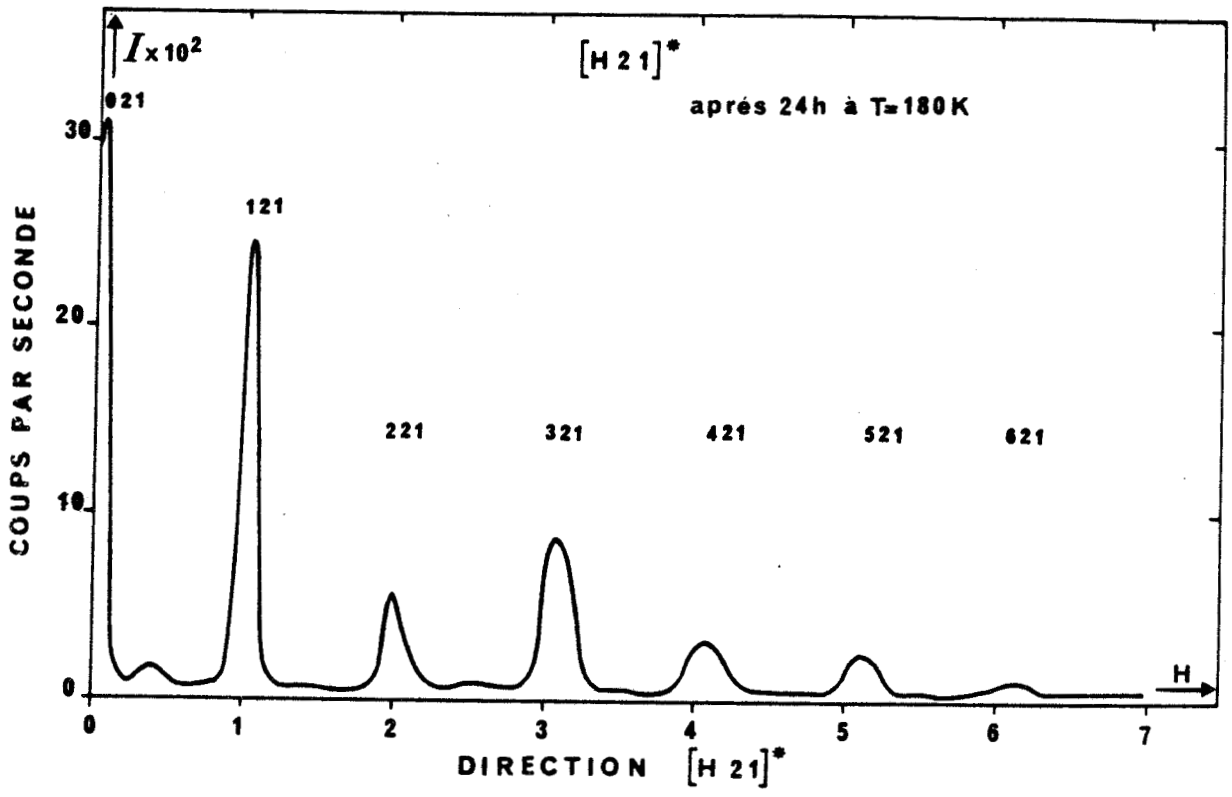


Fig. VII-11 : $Cl_{25}CN_{75}$-ADM : *recuit à 180K*
balayage dans la direction {H 21} enregistré pendant la période de saturation. Tous les pics de surstructure de cette rangée apparaissent et sont bien définis. Nous n'avons jamais mesuré sur le cyanoadamantane pur, quelque soient les conditions, des intensités aussi importantes en valeur absolue.*

BU LILLE

clairement au-dessus de ces valeurs limites. L'état final, quasi stationnaire, est donc caractérisé par l'existence de domaines dont la taille est une fonction croissante de la température. L'évolution de cette taille "limite" n'a pas pu être tracée par manque de mesures sur un grand domaine de températures.

A 176K, pendant l'étape finale de la cinétique, nous avons estimé que la quantité transformée était voisine de 40 % avec des domaines de diamètre effectif de l'ordre de 60 Å (formule IV-3).

Les figures VII - 10 et VII- 11 présentent le résultat de balayages dans les directions $\{H\ 00\}^*$ et $\{H\ 21\}^*$, pendant la période de saturation d'un cristal trempé à 180K. On observe ainsi l'intensité relative aux noeuds de surstructure (300), (500) par rapport à certaines réflexions de Bragg (200, 400, 800).

VII - 3 - COMPORTEMENT AU RECHAUFFAGE : REVERSION, NOUVELLE CROISSANCE DE DOMAINES DE TRANSITION

Nous avons pu suivre le réchauffement des échantillons après un vieillissement à basse température.

VII - 3-a) Expérience réalisée sur un cristal préalablement vieilli pendant 70 heures à 157K

La figure VII-12 décrit le comportement du pic 121 quand on fait subir à l'échantillon des étapes successives de réchauffage et de vieillissements isothermes. Cette évolution est le reflet du développement des domaines.

Le premier réchauffage est déclenché après 70 heures de recuit à 157K, lorsque la demi largeur à mi hauteur du pic 121 est 0.115 u.r.r. et

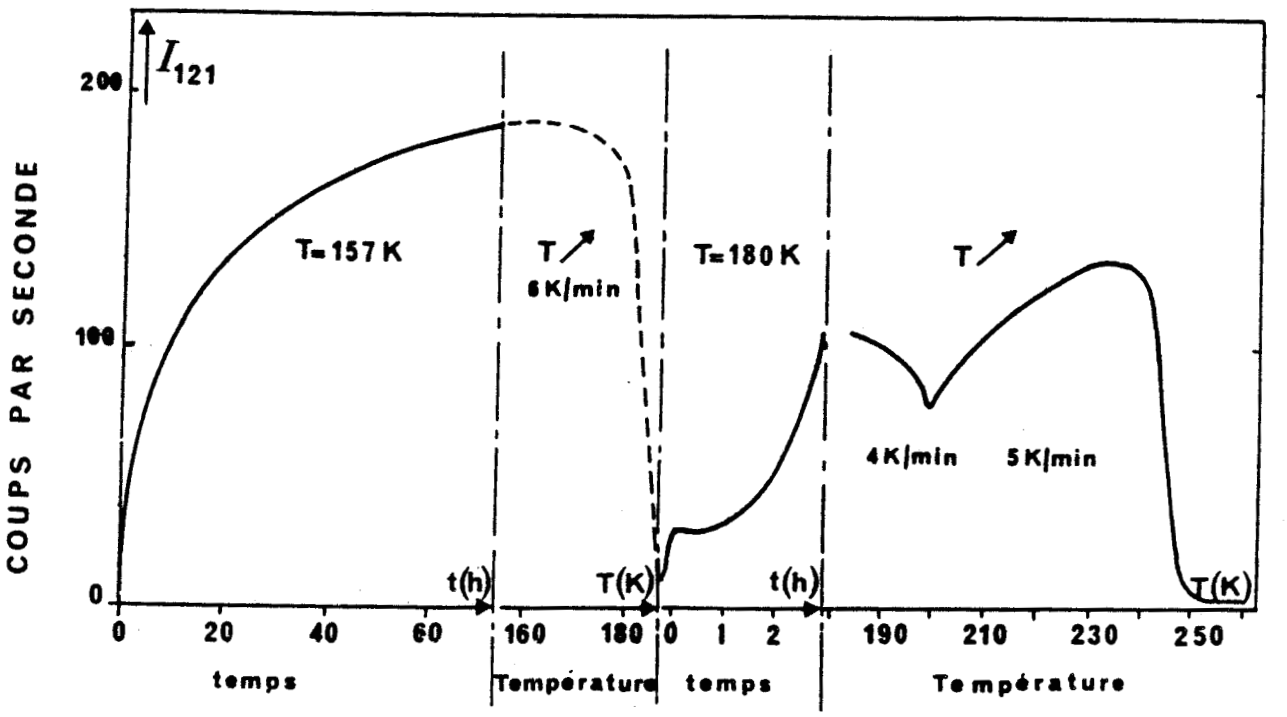


Fig. VII-12 : $Cl_{25}CN_{75}$-ADM

Evolutions de l'intensité au pic de surstructure 121 au cours des différents traitements thermiques subis par le cristal :

a) vieillissement à 157K pendant 70 heures

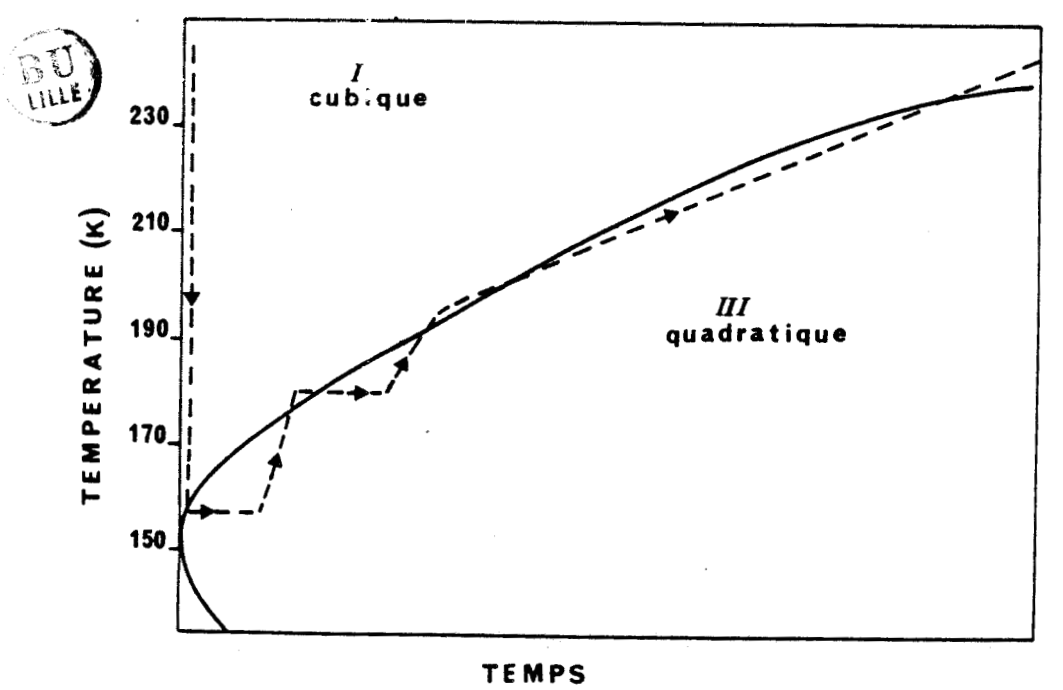
b) réchauffage : réversion vers 180K

c) vieillissement à 180K pendant 3 heures

d) réchauffage : transition III - I vers 237K.

Fig. VII-13 : $Cl_{25}CN_{75}$-ADM

Diagramme schématique T.T.T. où sont résumées les évolutions du cristal, décrites sur la figure VII-12.



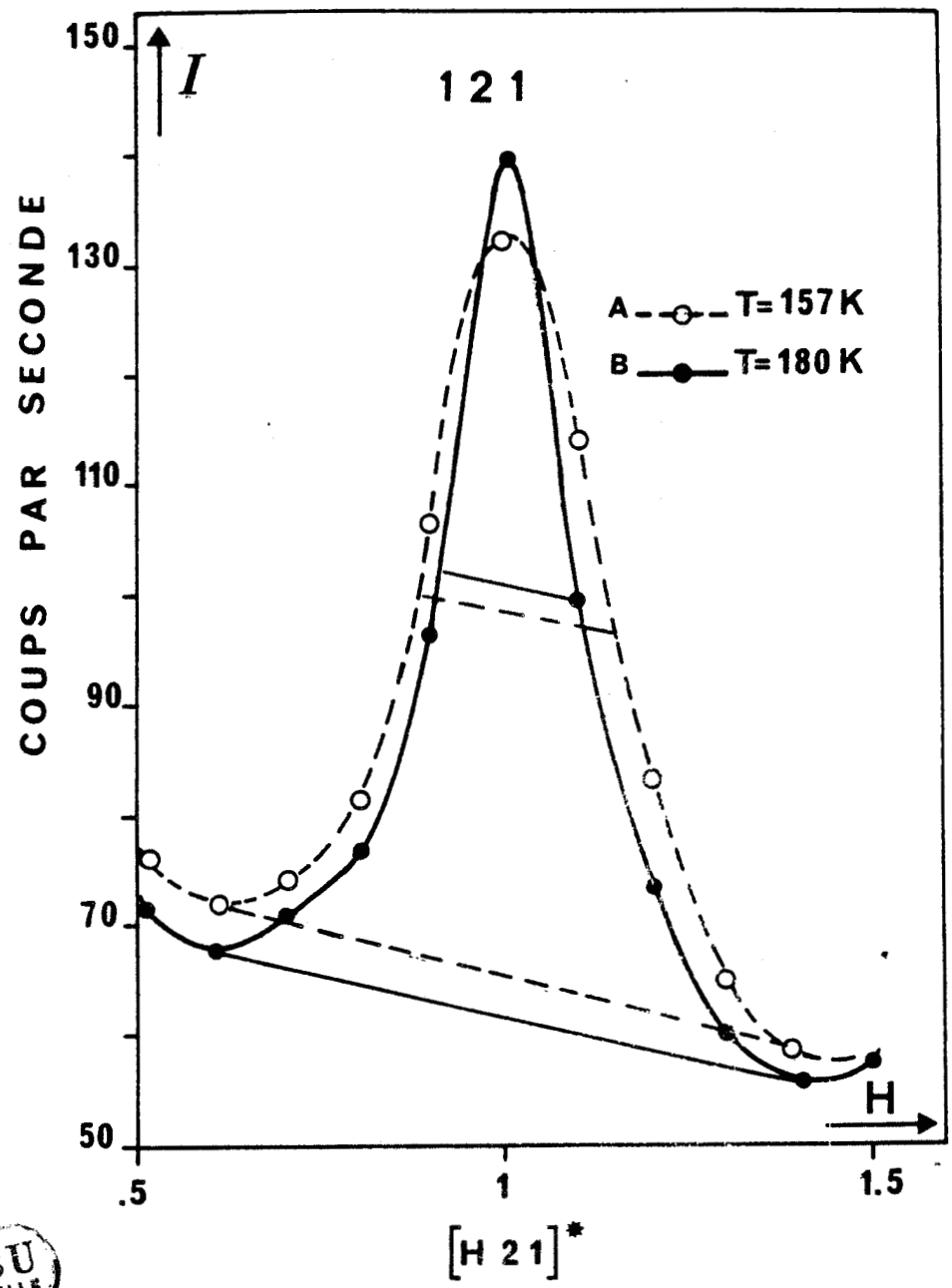
BU LILLE

que l'intensité intégrée de la raie 511 (Bragg) ne représente plus que 40 % de sa valeur initiale après trempe. Il provoque la réversion du spectre de rayons X vers 180K ; ce qui marque un retour vers l'état désordonné métastable avec "dissolution" des domaines ordonnés et rétablissement de l'ordre cubique à longue portée : le pic 121 chute à un niveau plus faible que celui mesuré juste après la trempe, tandis que la raie 511 recouvre pleinement son intensité intégrée et son profil initial.

La température est alors stabilisée à 180K. La diffusion, au pic 121 s'intensifie à nouveau et en 10 minutes un stade d'incubation s'installe, dont le niveau est égal à celui relevé juste après la trempe. Une quarantaine de minutes plus tard, la diffusion augmente, c'est-à-dire que les domaines se reforment, avec, de manière évidente, la même structure quadratique que ceux qui se sont développés à 157K immédiatement après la trempe. Cette nouvelle étape de développement n'avait pu être observée sur le CN-ADM pur. On constate que cette seconde évolution à 180K est analogue à ce qui est enregistré après trempe directe à cette température. Les durées d'incubation, en particulier, sont du même ordre de grandeur.

Il semble que ce soit l'existence de ce temps d'incubation qui permette la réversion, dans la mesure où il est suffisant pour que les domaines se dissolvent, mais insuffisant pour permettre une nouvelle croissance.

Après trois heures à 180K, l'échantillon est à nouveau réchauffé avec une vitesse approximative de 4K/minute. Nous avons observé à une température un peu plus élevée (≅ 196K), une deuxième réversion qui n'a été que partielle ; l'intensité au pic a d'abord diminué de 30 % environ



BU LILLE

Fig. VII-14 : $Cl_{25}CN_{75}$-ADM

Deux profils du pic 121 enregistrés

- à 157K (A) lors du premier recuit décrit sur la figure VII-12.
- à 180K (B) lors du second recuit.

Ces profils ont un niveau de diffusion presque égal, mais celui enregistré à 180K est plus fin.

de sa valeur initiale mais le réchauffage se poursuivant, elle a repris une croissance rapide.

Vers 235K, la diffusion au point X chute définitivement et la phase cubique stable est parfaitement rétablie comme l'indiquent le profil et la valeur de l'intensité intégrée de la raie 511.

Nous avons tracé une sorte d'escalier dans un diagramme TTT (température - temps - taux de transformation) présenté schématiquement sur la figure VII - 13 . Les différentes marches décrivent les éloignements et les rapprochements successifs de l'état I métastable. La courbe de transformation ne dépasse pas 235K environ qui, comme nous allons le voir au paragraphe suivant, doit être considérée, en réalité, comme la température de transition entre phase I et III.

Nous avons encore quelques remarques à ajouter sur cette expérience. La figure VII - 14 présente deux profils du pic 121 dont les hauteurs au maximum sont très voisines : l'un, de largeur 0.28 u.r.r. a été enregistré 4 H 15 après la trempe à 157K (repère A sur la figure VII-14) et l'autre de largeur 0.19 u.r.r. a été relevé à 180K, 2 H 25 après la 1ère réversion (repère B). On observe que, à niveau à peu près égal de diffusion au point X, les profils sont beaucoup plus fins lors de la 2ème cinétique à 180K. D'autre part, nous avons constaté que les réflexions de Bragg sont moins affectées par ce second recuit du point de vue de leur finesse et de leur intensité intégrée. Le tableau VII-1 en donne une indication en comparant les intensités intégrées de la raie 511 mesurées lorsque la diffusion au point X (au-dessus de la ligne de base) est presque égale pour les deux températures.

Température	temps de recuit	I_{121} (Point X) en 100 s	I_{511} (Bragg) intégrée (u.a.)
157K	8H30	9 700	146 000
180K	2H40	9 500	167 800

Tableau VII - 1

Ces constatations indiquent vraisemblablement que, à 180K, les domaines sont plus gros (profils de surstructure plus fins) mais moins nombreux (intensité des raies de Bragg plus importante) que pendant le premier recuit à 157K.

VII- 3 - b) Effet du recuit préalable sur la température de réversion

Comme dans le cas du CN-ADM (cf § VI-1), nous avons étudié, avec des résultats expérimentaux plus nombreux, l'effet du recuit préalable, sur la température où se produit la réversion au cours d'un réchauffage rapide. Un exemple est donné par l'expérience suivante.

Après 6 heures de recuit à 176K, le pic 121 atteint une saturation et demeure ensuite stationnaire pendant 40 heures (figure VII-9) avec une demi largeur à mi hauteur proche de 0.07 u.r.r. . Au réchauffage, nous avons enregistré une réversion qui a débuté vers 193K. Puis, après un second recuit de 15 minutes environ à 199K - pendant lequel l'intensité de la raie principale 511 chute et celle du pic 121 augmente rapidement - nous avons noté, au réchauffage, la transition finale à 236K environ.

Nous donnons (tableau VII-2) les valeurs des températures de réversion, obtenues au réchauffage, sur des échantillons préalablement recuits à des températures différentes. Ces valeurs semblent liées à la taille des domaines atteinte juste avant le réchauffage. Cette taille effective est déduite de la largeur des profils de surstructure à partir

de la formule IV-3. Les résultats sont en accord avec l'explication fournie au § VI-2.

Température de recuit	Demi largeur du profil 121 juste avant le réchauffage (u.r.r.)	Taille des domaines (Å)	Température du début de la réversion
157K	0.115	35	179K
168K	0.09	48	186K
170K	* 0.08	54	190K
176K	* 0.07	62	193K
180K	* 0.05	86	pas de réversion mais transition à 237K

Tableau VII - 2

* : cristal pour lequel nous avons noté une saturation

- La vitesse de réchauffage a toujours été de l'ordre de 6K/minute

VII - 4 - CINETIQUE A 195K : DOMAINES INCOHERENTS

Nous n'avons étudié que partiellement ce domaine de température et nous ne pouvons présenter des résultats systématiques.

L'évolution à 195K que nous décrivons, apporte cependant des renseignements complémentaires quant à la géométrie des domaines et l'existence d'une transition de phase I - III.

La cinétique de l'intensité au pic 121 est indiquée sur la figure VII-15 . On ne note pas de palier franc d'incubation mais une croissance à deux vitesses.L'accélération de l'évolution se produit environ une heure après la trempe et est suivie d'un plateau de saturation stable une heure plus tard. L'intensité intégrée de la raie de Bragg 511, se stabilise également (figure VII - 15). Pour enregistrer plus précisé-

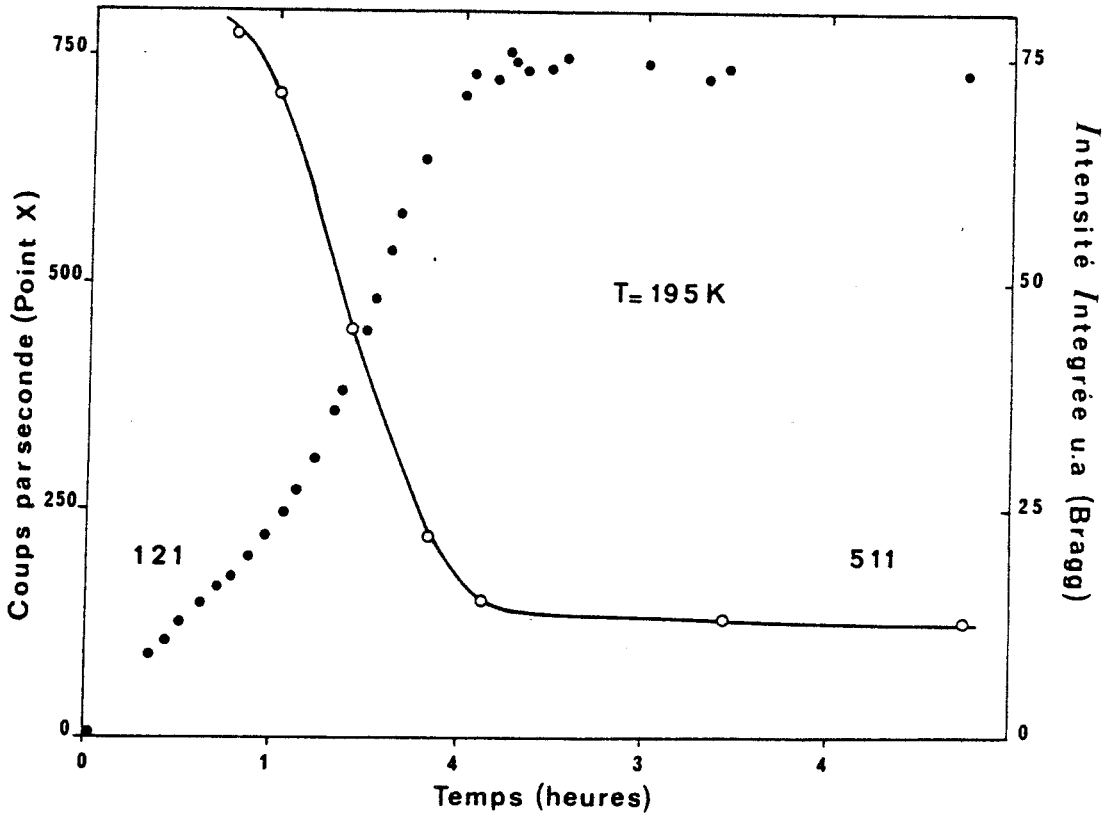
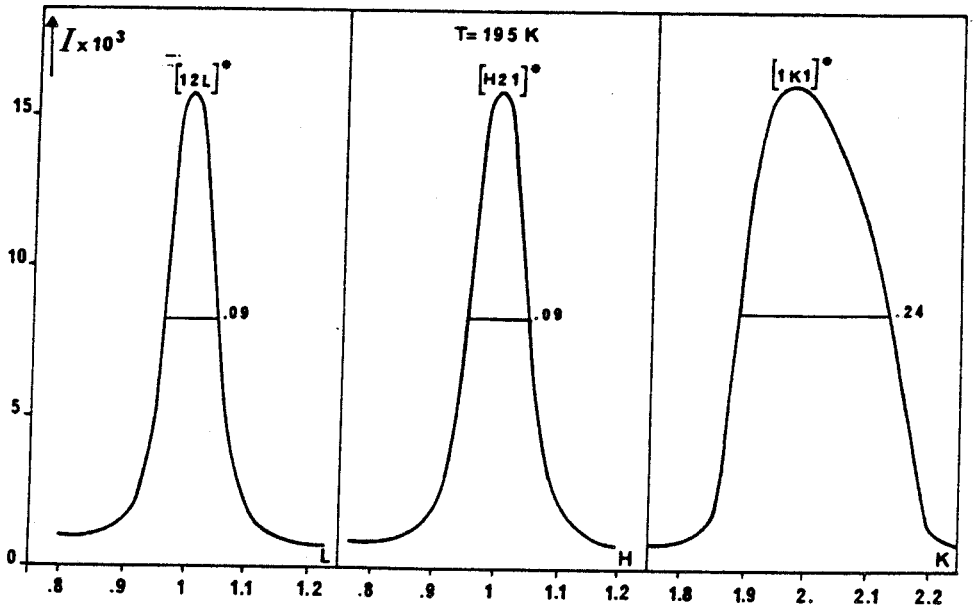


Fig. VII-15 : $Cl_{25}CN_{75}$-ADM
Recuit à 195K : cinétiques de l'évolution de l'intensité au pic de surstructure 121 et de la raie principale 511. On note la corrélation entre les deux enregistrements. De plus, nous remarquons l'absence de palier d'incubation.

Fig. VII-16 : $Cl_{25}CN_{75}$-ADM
Recuit à 195K : 3 sections orthogonales du pic 121 enregistrées après 20 heures de recuit : la tache de diffusion au point X n'est pas isotrope et suggère que les domaines ont une forme de plaquette.



ment l'évolution des profils, nous avons dû utiliser un pas de balayage de l'espace réciproque plus fin (.05 u.r.r.). Dès le départ, les pics sont apparus anisotropes et nous n'avons pas relevé de modification notable de leur largeur pendant la cinétique. La figure VII-16 présente trois sections orthogonales du pic 121 après 20 heures à 195K. Il apparaît que le pic est beaucoup plus fin dans les directions $\{H\ 00\}^*$ et $\{00\ L\}^*$. Ceci permet alors d'attribuer une forme de plaquette carrée de 100 Å environ de côté et de 35 Å d'épaisseur, aux domaines qui contribuent à cette tache de surstructure. Nous avons vérifié cette anisotropie sur plusieurs taches diffuses, mais il n'a pas été possible d'établir un lien clair entre l'orientation des plaquettes et le type de domaine tel qu'il est décrit au § IV-3.

Les profils des raies de Bragg sont très altérés et larges ; nous avons constaté, pendant la période de saturation, que les intensités intégrées de la raie 511 et du pic 121 étaient du même ordre de grandeur.

Pendant le réchauffage, nous avons constaté la disparition des pics de surstructure vers 237K. Elle accompagne une augmentation de l'intensité des raies de Bragg qui ne *retrouvent cependant, ni leur profil, ni leur intensité du départ*. Il s'ensuit que la qualité du monocristal a été fortement altérée au cours du vieillissement. Lors d'un second refroidissement de cet échantillon, nous n'avons plus observé d'hystérésis en-dessous de 237K : l'intensité au point X ainsi que les raies de Bragg changent brusquement. Ceci est probablement dû au fait que la nucléation de la phase III est maintenant hétérogène et rapide (aidée par des dislocations) ce qui favorise la rupture de métastabilité. La croissance de plaquettes assez grandes et dissymétriques pourrait entraîner une rupture partielle de cohérence entre les réseaux I et III - phénomène fréquemment observé lors des changements de phase en métallurgie -.

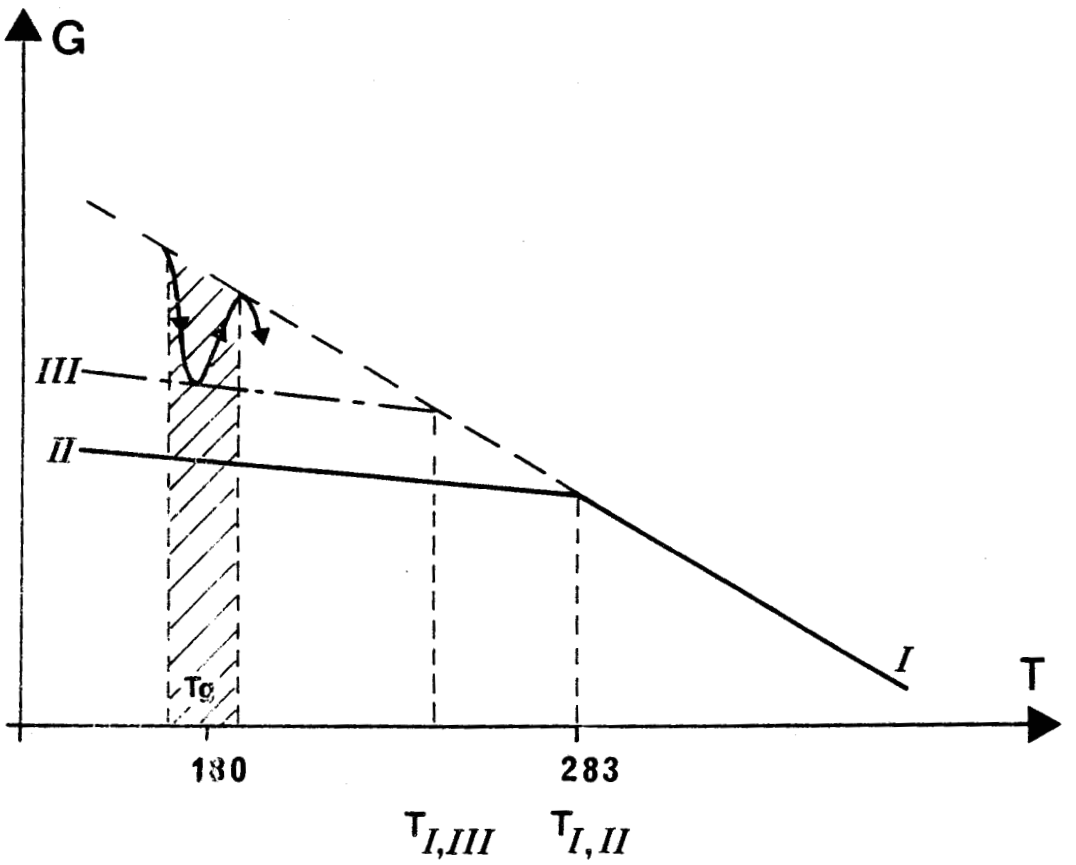


Fig. VII-17 : Diagramme schématique d'enthalpie libre G dans le cas du cyanoadamantane pur.

BU LILLE

On peut également évoquer la présence de dislocations et de nucléation hétérogène pour expliquer l'absence de palier horizontal d'incubation puisque des plaquettes de phase III, de grandes dimensions y sont décelées dès le départ.

Quoiqu'il en soit, cette expérience prouve que, pour le mélange ($x \cong 0.25$), *237K est bien une température de transition d'équilibre entre la phase I et la phase III.* Cette transition est partiellement destructive quand on laisse se développer des domaines assez importants.

Les évolutions observées dans le cas du mélange $Cl_x\ CN_{1-x}$ ADM confirme l'existence d'une transition (I→ III) *pour le composé pur,* transition masquée par la recristallisation vers la phase monoclinique.

La phase III est métastable dans ce cas et l'on peut imaginer que l'on a un diagramme d'enthalpie libre pour ce composé de type de celui de la figure VII-17 où la zone hachurée indique le domaine de la transition vitreuse, zone où les capacités cinétiques du système permettent de mettre en évidence les réversions décrites précédemment.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION

Dans ce rapport, nous avons présenté une étude du spectre de rayons X d'un verre à désordre d'orientation : le cyanoadamantane (CN-ADM). Cette étude a été menée en fonction de la température et du temps. Elle nous a permis de caractériser les mécanismes moléculaires impliqués dans les phénomènes de relaxation lents observés à l'état vitreux. De plus, nous avons pu mettre en évidence les modifications structurales qui accompagnent la transition vitreuse thermodynamique.

Immédiatement après une trempe, aucune modification essentielle de l'ordre cubique moyen n'est observée. Néanmoins, nous avons mis en évidence que des corrélations intermoléculaires antiparallèles s'installent lentement dans le système pendant un recuit en-dessous de Tg, avec des temps caractéristiques de plusieurs dizaines d'heures. Elles sont révélées par des pics de surstructures aux points X de la zone de Brillouin. La rupture de la symétrie qu'ils traduisent correspond à un ordre local quadratique (III) avec les dipôles moléculaires rangés de manière antiparallèle suivant les axes < 100 > du cube, ce qui entraîne une dégénérescence thermodynamique d'ordre 6. Il n'y a aucun lien de structure entre cet état métastable (III) et la phase stable monoclinique (II). La mise en ordre prend place de manière cohérente avec la matrice et nécessite la réorientation des dipôles, activée thermiquement. Le paramètre d'ordre de cette transformation est donc non conservé.

Nous avons enregistré les cinétiques d'évolution des pics de surstructure et observé deux régimes situés de part et d'autre de 172K.

Pour T $\leqslant$ 172K, l'évolution démarre dès la trempe, puis ralentit progressivement au cours du recuit. L'analyse des profils, à l'aide de loi d'échelle, suggère que l'on est en présence d'un milieu composé de domaines ordonnés (III) dans la matrice cubique désordonnée (I),

plutôt que de fluctuations d'ordre local (de type prétransitionnel). La dépendance temporelle des paramètres du profil précise que le stade de la coalescence n'est pas encore tout à fait atteint.

Le second régime ($172K \leqslant T < 183K$) se distingue du précédent par l'existence d'un temps d'incubation. L'aspect sigmoïdal de la cinétique haute température suggère un processus de nucléation croissance d'un état métastable (III). En fin de recuit, un stade de saturation semble atteint avec des petits domaines de l'ordre de 55 Å de diamètre.

Le passage vers le régime basse température pourrait correspondre à une chute de la barrière de nucléation et à une transition d'un état de métastabilité à un état d'instabilité.

Pour expliquer la faible dépendance temporelle de la cinétique, il convient d'invoquer le rôle important des tensions internes dûes aux distorsions quadratiques ; elles peuvent donner lieu à des interactions élastiques capables de stabiliser un ensemble de domaines.

Nous avons, en effet, observé parallèlement à la croissance des domaines, un élargissement progressif des raies de Bragg, caractérisé par une forte dépendance en Q. Ceci révèle l'installation d'un champ de contraintes dans le cristal, qui résulte probablement de la mise en ordre orientationnelle. A cela s'ajoutent une baisse des intensités intégrées et une contraction du réseau moyen. Un telle relaxation volumique est observée couramment dans les verres.

Si l'échantillon est réchauffé, on observe le rétablissement intégral du spectre de rayons X initial, vers 180K : simultanément, les pics de surstructure disparaissent et les raies de Bragg recouvrent toute

leur finesse et leur intensité. Cette réversion du spectre dépend légèrement de la durée et de la température du recuit préalable. Il est clair qu'elle est le mécanisme qui accompagne l'absorption de chaleur détectée à Tg par M. Foulon et Coll.{10 }. Du point de vue microscopique, l'état désordonné homogène est rétabli grâce à la "dissolution" rapide des microdomaines et des déformations qui leur sont associées. Une explication simple peut être fondée sur la théorie classique de nucléation ; elle implique l'existence d'une transition virtuelle I - III à plus haute température. Au réchauffage, les domaines formés pendant le vieillissement, deviennent instables et se dissolvent au-dessus de la température pour laquelle le rayon critique r* est supérieur à leur taille. La réversion résulte alors d'une compétition entre la vitesse de réchauffage et la capacité cinétique qu'ont les domaines de suivre l'augmentation de la taille critique. Elle est visible car le temps de disparition des domaines est inférieur à un nouveau temps d'incubation.

Pour le CN-ADM, les investigations sur l'état du système après réversion sont impossibles à cause de l'inévitable recristallisation. Les solutions solides Cl_x CN_{1-x} ADM, où ce phénomène n'intervient pas, permettent des études plus larges en température. Elles ont conduit à l'observation d'une transition d'équilibre entre les phases I et III à une température nettement plus élevée que celles du domaine des réversions. Ceci confirme les hypothèses que nous avons avancées pour l'interprétation des expériences relatives au composé pur.

Nos résultats semblent montrer que les domaines ordonnés observés jouent un rôle majeur dans le comportement vitreux du CN-ADM. On voit difficilement comment leur réversion, par exemple, serait seulement

un effet surajouté à la transition vitreuse ou alors permis par celle-ci dans la mesure où la transition d'équilibre I - III correspondante se situe à une température nettement plus élevée.

Ces domaines sont ordonnés mais peu nombreux : dans la plupart des expériences, ils n'occupent que 20 % environ de l'échantillon. Se pose la question de savoir s'ils peuvent induire un gel des molécules de la matrice désordonnée située entre les domaines. Par voie de conséquence, ce gel pourrait ralentir le développement des domaines et expliquer que les cinétiques observées sont très faiblement dépendantes du temps. De ce point de vue, un modèle analogue à celui élaboré par K. Michel, dans le cas des systèmes $(KB_r)_{1-x}$ $(KCN)_x$ {58} pourrait être proposé. Les domaines (jouant le rôle des Br dans le système précédent) créeraient des champs élastiques aléatoires qui se couplent aux degrés de liberté d'orientation. A partir d'une certaine concentration de domaines, il se produirait alors un gel effectif des orientations.

A N N E X E

THEORIE CLASSIQUE DE NUCLEATION HOMOGENE

L'apparition de germes d'une nouvelle phase n'est possible que si elle entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système refroidi. Pourtant le germe, par sa présence, nécessite une certaine énergie : il est séparé de la matrice par un interface possédant une énergie de surface ; à cela, s'ajoute une énergie de déformation élastique dûe au fait que le volume moyen moléculaire dans le germe est différent de celui dans la matrice. De plus, la cohérence totale ou partielle des deux réseaux de part et d'autre de l'interface peut contribuer à augmenter l'énergie élastique du système.

Dans cette présentation, nous négligerons les termes d'énergie élastique et nous supposerons que l'énergie de surface γ ($\gamma > 0$) est indépendante de l'orientation de la surface ; dans ce cas, la forme sphérique du germe minimise le terme d'énergie de surface.

L'apparition d'un germe sphérique de rayon r entraîne une variation ΔG_v de l'enthalpie libre par unité de volume ; $\Delta G_v < 0$ puisque la nouvelle phase est plus stable (figure 1). La variation d'enthalpie libre du système est alors :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \qquad (1)$$

elle passe par un maximum G* pour une valeur particulière r* de r appelée taille critique du germe (figure 2).

Lors de fluctuations, la croissance éventuelle d'embryons de taille inférieure à r* entraîne une augmentation de ΔG ; aussi, dès leur formation, ces embryons sont instables et se dissolvent dans la matrice.

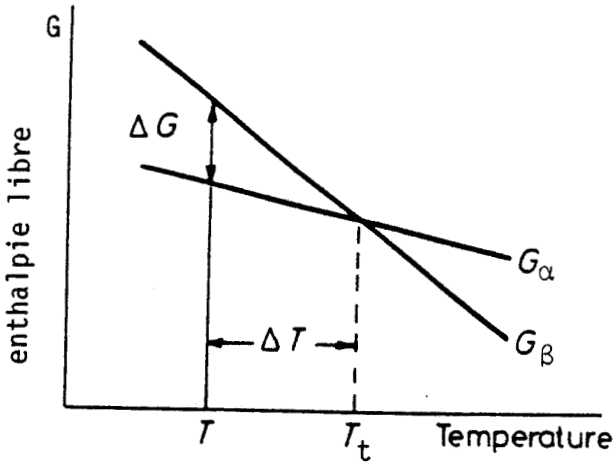


Fig. 1 : *Enthalpie libre des phases α et β en fonction de la température ;*
T_t est la température de transition α - β;
Δ G est appelée force motrice de la transformation: ΔG α ΔT

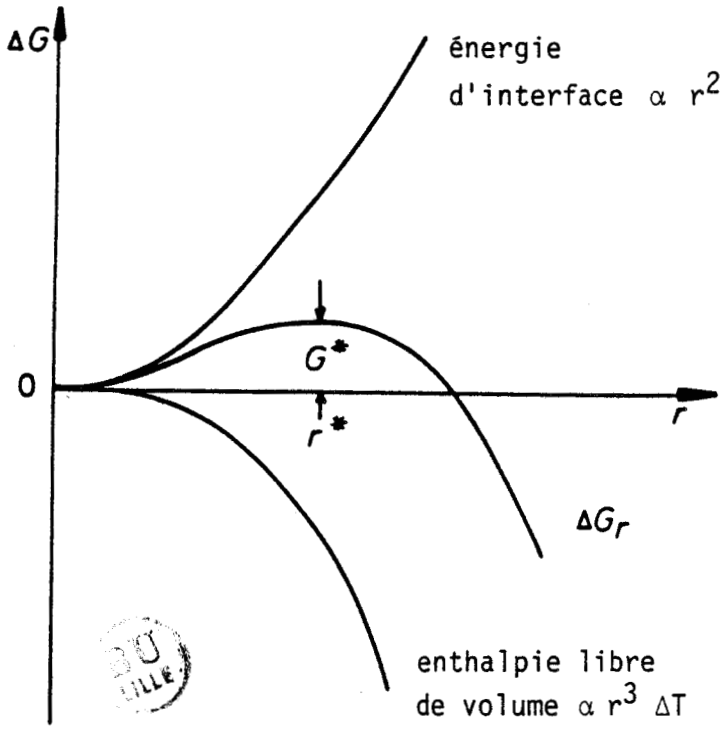
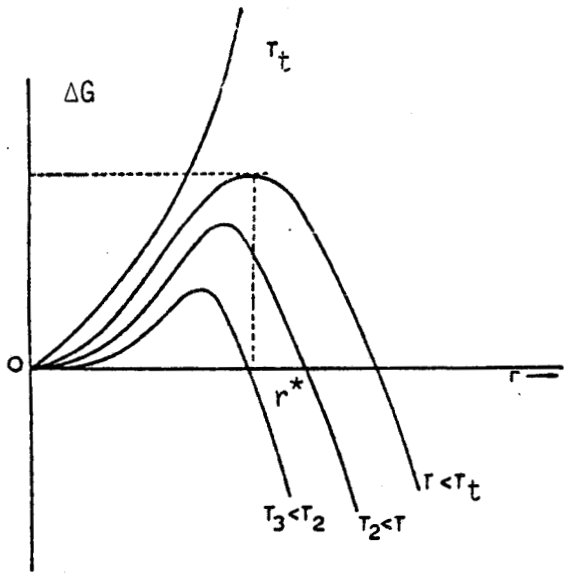


Fig. 2 (ci-dessus) : *enthalpie libre associée à la nucléation homogène d'une sphère de rayon r pour une température donnée.*

Fig. 3 (ci-dessous) : *Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique en fonction du rayon r pour diverses températures.*



Toutefois, si au hasard des fluctuations, un embryon atteint la taille critique r*, sa croissance est alors favorisée car elle diminue l'enthalpie libre.

On calcule à partir de la relation (1)

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \alpha \frac{1}{\Delta T} \quad (2) \qquad G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \alpha \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (3)$$

$\Delta T = T_t - T$ représente le degré de surrefroidissement

T_t est la température de transition et T la température du système.

G* est appelée barrière thermodynamique de nucléation.

La relation (2) montre que le rayon critique est d'autant plus petit que le surrefroidissement est grand (figure 3).

Lorsqu'un embryon, par suite de fluctuations a atteint le rayon critique r*, il devient un germe qui peut croître. Ce processus se réalise par la réorientation des molécules à l'interface germe - matrice ; la vitesse de réorientation moléculaire sur un site est une fonction de la température et il lui correspond une énergie d'activation Q. La vitesse de nucléation Γ qui exprime le nombre de germes créés par unité de temps est alors représentée par une loi de la forme :

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp - \frac{Q + G^*}{RT} \quad (4)$$

En général Q varie peu avec la température ; par contre G* décroît quand la température diminue (car ΔT augmente dans la formule 3). Au voisinage de la température de transition, G* tend vers l'infini et Γ tend vers zéro. Pour les surrefroidissements importants (ΔT grand), G* est petit et la vitesse de nucléation est alors contrôlée par la

barrière cinétique Q ; Γ varie alors comme exp $-\frac{Q}{R\,T}$. L'allure de la variation de Γ avec la température est présentée sur la figure 4. Γ passe par un maximum à une température T_m ($T_m < T_t$) telle que

$$\left(\frac{d\,G^*}{d\,T}\right)_{T_m} = \frac{G^* + Q}{T_m}$$

REVERSION :

La théorie classique explique l'existence de ce phénomène : des germes stables se forment dans le système à une température T_1 et atteignent une taille r_1 supérieure à la taille critique r_1^*. Lorsque l'échantillon est ensuite réchauffé à une température T_2 ($T_1 < T_2 < T_t$), les germes ne sont plus stables si leur taille r_1 est inférieure à la taille critique r_2^* de la nouvelle température T_2 ; ils se dissolvent alors (figure VI-3). Puis le processus de nucléation recommence et seuls parmi les germes formés à T_1, ceux de taille supérieure à r_2^* vont croître dès le début du traitement à T_2.

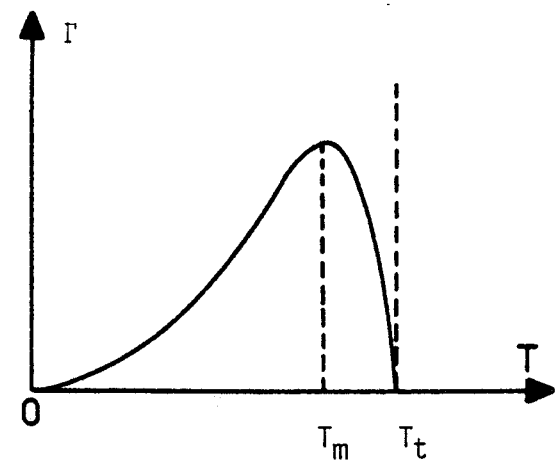


Fig. IV (ci-contre) : Vitesse de nucléation homogène en fonction de la température.

REFERENCES ET BIBLIOGRAPHIE

{ 1 } J.M. Rowe, J.J. Rush, D.G. Hincks, S. Susman, Phys. Rev. Lett. (1979) 43, 1158

{ 2 } E. Courtens, Phys. Rev. Lett. (1984) 52, 69

{ 3 } K. Adachi, H. Suga et S. Seki, Bull. Chem. Soc. Japan (1968) 41, 1073

{ 4 } K.K. Kelley, J. Am. Chem. Soc. (1929) 51, 1400

{ 5 } H. Suga, Pure and Appl. Chem (1983) 55, n° 3, 427

{ 6 } M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, M. Descamps, J. Phys. C. Solid State Phys. (1983) 16, L 265

{ 7 } R. Calemczuck, Thèse de Doctorat (1983) Grenoble

{ 8 } - R. Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig) (1847) 12, 393
- G. Williams, D.C. Watts, Trans. Faraday Soc. (1970) 66, 80

{ 9 } R.G. Palmer, D.L Stein, E. Abrahams, F.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. (1984) 53, n° 10, 958

{10 } M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J.P. Cavrot, M. Muller, J. Phys. C ; Solid State Phys. (1984) 17, 4213

{11 } H. Nakanishi, H. Takano, Physics Letters A (1986) 115 n° 3, 117

{12 } G.H. Fredrickson, H.C. Andersen, Phys. Rev. Lett. (1984) 53, n° 13 1244. J. Chem. Phys. (1985) 83, 5822

{13 } J.H. Gibbs, E.A. Di Marzio, J. Chem Phys. (1958) 28, 373
G. Adams, J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. (1965) 43, 139

{14 } G.S. Grest, M.H. Cohen, Chem. Phys. (1981) 48, 455

{15 } J.C. Phillips, Physics Today (February 1982) 27

{16 } J.M. Ziman "models of disorder", Cambridge University Press (1979) pp 67 et sq

{17 } W.H. Zachariasen, J. Chem. Phys. (1935) 3, 162

{18 } D. Magnier, Thèse de l'Université de Lille, 1986

{19 } J.D. Gunton, M. San Miguel, P.S. Sahni dans "Phase transition and critical phenomena" vol 8 C. Domb and J.L. Lebowitz eds. Academic Press (N.Y.) 1983

{20 } J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, M. Bee, Acta. Cryst. (1981) A37, 97

{21 } D. Ceccaldi, F. Denoyer, M. Lambert, H. Szwarc, J. Physique Lett. (1980) 41, L 365

{22 } M. Foulon, J. Lefebvre, J.P. Amoureux, M. Muller, D. Magnier, J. Physique (1985) 46, 919

{23 } M. Bee, M. Foulon, J.P. Amoureux, C. Caucheteux, C. Poinsignon, J. Phys. C. Solid State Phys. à paraître

{24 } J.P. Amoureux, G. Noyel, M. Foulon, M. Bee, L. Jorat, Molecular Physics (1984) 52 n° 1, 161

{25 } K. Pathmanathan, G.P. Johari, J. Phys. C. Solid State Phys. (1985) 18, 6535

{26 } Rapport scientifique 1981-1985, Equipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires UA 801, Lille I

{27 } R. Vacher, J. Pelous, J.P. Bonnet, M. Boissier, J.L. Sauvajol Proceeding of the XVth European Symposium on Dynamical properties of solids, Leuven (Belgique) 1983

{28} M. Descamps, J. Phys. C. Solid State Phys. (1982) 15, 7265

{29} E. Stanley "introduction to phase transition and critical phenomena". Clarendon Press 1971 Oxford

{30} A. Guinier "Théorie et technique de la radiocristallographie" Dunod, Paris (1956)

{31} K. Kawasaki, M.C. Yolakic, J.D. Gunton, Phys. Rev. A (1978) 17, 455
S.M. Allen, J.W. Cahn Acta. metall (1979) 27, 1085
T. Ala Nissila, J.D. Gunton, K. Kasli, Phys. Rev. B (1986) 33, n° 11, 7583

{32} Hirshfeld, Mirsky, Acta. Crist. (1979) A35, 366

{33} Sahour M. El Haddi, thèse de 3ème cycle, Mai 86, Lille I

{34} A.I. Kitaigorodski, K.V. Mirskaya, Soviet Physics Crystallography (1962) vol 6 n° 4

{35} J.W. Christian, "the theory of transformations in metals and alloys" Pergamon, 1965

{36} I. Gutzow, Contemp. Phys. (1980) 21, 121
K.C. Russell, Adv. in Colloid and interface Sc. (1980) 13, 205

{37} D.R. Uhlmann
Journal of Non-Crystalline Solids (1972) 7, 337

{38} J. Lefebvre, J.P. Rolland, J.L. Sauvajol, B. Hennion, J. Phys. C. Solid State Phys. (1985) 18, 241

{39} J.P. Rolland, J.L. Sauvajol, J. Phys. C. Solid State Phys. (1986) 19, 3475

{40} J.W. Cahn et J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. (1958) 28, 258

{ 41} K. Binder, "spinodal decomposition" dans "systems far from equilibrium" ; Lecture notes in Physics n° 132 (1980 Springer Verlag)

{ 42} A.L. Greer, Acta Metal (1982) 30, 171

{ 43} Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quere "Eléments de métallurgie physique". La documentation française 1978 t. 4 chap. 28

{ 44} J.D. Axe, Proceedings of the Sixth International Meeting on Ferroélectricity, Kobe 1985, Japan J. of Applied Physics, 1985 vol. 24, supplément 24-2, 46

{ 45} S.M. Allen, J.W. Cahn, Acta Metall (1979) 27, 1085

{ 46} P.S. Sahni, G.S. Grest, M.P. Anderson, D.J. Srolovitz, Phys. Rev. Lett. (1983) 50, n° 4, 263

{ 47} S.A. Safran, Phys. Rev. Lett. (1981) 46 n° 24, 1581

{ 48} O.G. Mouritsen, Phys. Rev. Lett. (1986) 56 n° 8, 850

{ 49} W.A. Rachinger, J. Sci. Instr. (1948) 25, 254

{ 50} A.J.C. Wilson X. Ray optics, Methuen et Co London (1949)
B.E. Warren, B.L. Averbach, J. Appl. Phys. (1950) 21, 595

{ 51} O.R. Buchanam, R.L. Mc Cullough, R.L. Miller, Acta Cryst. (1966) 20, 922

{ 52} R. Hosemann, Z. Physik (1950) 128 1 et 465
R. Bonart, R. Hosemann, R.L. Mc Cullough Polymer (1963) 4, 199

{ 53} A. Loidl, J de chimie physique (1985) 82, n° 2-3

{ 54} G.O. Jones "Glass", Chapman and Hall Ltd (1971)

{ 55} J. Burke, "The Kinetics of Phase transformations in Metals, Pergamon Press, Oxford, 1965

{56} A. Guinier Nature (1938) 142, 569
G.D. Preston, Proc. Roy. Soc. (1938) A 167, 526

{57} J.W. Cahn, Acta Met. (1962) vol 10, 907

{58} K. Michel, à paraître

Bibliographie sur les travaux effectués récemment sur le cyanoadamantane

PROPRIETES STATIQUES : Structures, propriétés thermodynamiques, théorie, mise en évidence de l'état vitreux.

- J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, M. Bee
  "A symmetry adapted function, analysis of plastic crystals. Application to 1-cyanoadamantane at room temperature".
  Acta Cryst. (1981) A37, 97-104

- M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J.P. Cavrot, M. Muller
  " Differents aspects, of an interesting glassy crystal : 1-cyanoadamantane".
  J. Phys. C : Solid State Phys. (1984) 17, 4213-4229

- M. Foulon, J. Lefebvre, J.P. Amoureux, M. Muller, D. Magnier
  "Structural aspects of a glassy phase of cyanoadamantane"
  J. Physique (1985) 46, 919-926

- J.L. Sauvajol, M. Foulon, J.P. Amoureux, J. Lefebvre, M. Descamps
  "Premières investigations de la phase cristal vitreux du 1-cyanoadamantane obtenue par trempe de la phase plastique"
  J. Phys. C9, (1982) suppl. n° 12 - 43, 521-524

- M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, M. Descamps
  "Evidence of a glassy crystal phase obtained by the quenching of the plastic phase of the cyanoadamantane"
  J. Phys. C : Solid State Phys. (1983) 16, L265-L269

- A. Dworkin, A.H. Fuchs, M. Ghelfenstein, H. Szwarc
  J. Physique Lettre (1982) 43, L21

- M. Descamps
  "Intermolecular correlations and neutron scattering in plastic adamantane derivatives : Mean Field treatment of the hard core repulsions"
  J. Phys. C : Solid State Phys. (1982) 15, 7265-7282

- R. Fouret
"Orientational probability density of some orientationally disordered crystals"
Transactions ACA (1981) vol 17

- P. Zielinski
"A phenomenological approach to phase transitions in solid cyanoadamantane"
J. Phys. C : Solid State Phys. (1986) 19, 6339-6346

MOUVEMENTS MONOMOLECULAIRES :

- M.D. Benadda, J.C. Carru, J.P. Amoureux, M. Castelain, A. Chapoton
"Experimental and theoretical study of the dielectric properties of 1-cyanoadamantane : spectrum of the compact crystal from measurements on powder"
J. Phys. D. : Appl. Phys. (1982) 15, 1477-1489

- J.P. Amoureux, M. Castelain, M.D. Benadda, M. Bee, J.L. Sauvajol
"Dielectric properties of 1-cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$ in its plastic phase
J. Phys. (1983) 44, 513-520

- J.P. Amoureux, G. Noyel, M. Foulon, M. Bee, L. Jorat
"Low frequency dielectric properties of 1-cyanoadamantane"
Molecular physics (1984) vol 52 n° 1, 161-171

- K. Pathmanathan, G.P. Johari
"Molecular relaxations in a rigid molecular glassy crystal"
J. Phys. C. : Solid State Phys. (1985) 18, 6535-6545

- A. Peneau, A.M. Fuchs, L. Guibé, H. Szwarc
C.R. Acad. Sc. Paris (1984) t. 298, série II n° 13, 551

- J.P. Amoureux, M. Castelain, M. Bee, B. Arnaud, M.L. Shouteenten
"An N.M.R. study of molecular motions in the plastic phases of 1-cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$"
Molecular physics (1981) vol 42 n° 1, 119-127

- M. Bee, M. Foulon, J.P. Amoureux, C. Caucheteux, C. Poinsignon
"The glassy phase of 1-cyanoadamantane ; a study of the molecular reorientations by high-resolution quasi electric neutron scattering"
J. Phys. C : Solid State Phys., à paraître

- M. Bee, M. Foulon, J.P. Amoureux
"Reorientations and local order in the glassy and plastic phases of 1-cyanoadamantane $C_{10}H_{15}CN$
41e meeting of Dynamics of molecular crystals : Grenoble 1986.
Proceedings à paraître chez Elsevier Science Publishers, Amsterdam

MOUVEMENTS COLLECTIFS ET LOCALISES

- J.L. Sauvajol, M. Bee, J.P. Amoureux
"The Raman spectra of the 1-cyanoadamantane plastic phase at T = 295K"
Molecular Physic (1982) Vol 46 n° 4, 811-826

- J.L. Sauvajol
"Low frequency Raman scattering in plastic crystals"
J. Chimie Physique (1985) 82 n° 2/3

- J.P. Rolland, J.L. Sauvajol
"Raman studies of reorientational glassy phase : the 1-cyanoadamantane glassy crystal phase"
J. Phys. C. : Solid State Phys. (1986) 19, 3475-3486

- J.P. Bonnet, M. Boissier, J. Pelous, R. Vacher, M. Descamps, J.L. Sauvajol
"Glassy and plastic crystals of cyanoadamantane : a Brillouin scattering investigation"
J. Physique Lett. (1985) 46, L617-L621

- J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, J.P. Amoureux, M. Muller
"The elastic coherent neutron scattering function S(Q, ν=0) from cyanoadamantane plastic phase"
J. Phys. C. : Solid State Phys. (1984) 17, 2257-2269

- J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, B. Hennion
"The coherent quasi elastic neutron scattering function S(Q,ω) from cyanoadamantane plastic phase"
J. Phys. C. : Solid State Phys. (1984) 17, 6573-6580

- J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, J.P. Amoureux, M. Bee
"Dynamical properties of 1-cyanoadamantane in the disordered phase"
J. Phys. C. (1982) 15, 6523-6532

- J. Lefebvre, J.P. Rolland, J.L. Sauvajol, B. Hennion
"Coherent neutron scattering on the glassy crystal of cyanoadamantane"
J. Phys. C : Solid State Phys. (1985) 18, 241-255

- M. Descamps, C. Caucheteux, G. Odou, J.L. Sauvajol
"Local molecular order in the glassy crystalline phase of cyanoadamantane : diffuse X-ray scattering analysis"
J. Physique Lett. (1984) 45, L719-L727

- M. Descamps, G. Odou, C. Caucheteux
"First observation of molecular and volume relaxation in glassy crystal cyanoadamantane"
J. Physique Lett. (1985) 46, L261-L265

- M. Descamps, C. Caucheteux, G. Odou
"Local order and non equilibrium behaviour in glassy crystal cyanoadamantane"
J. Physique (1985) T.46 n° 12, colloque C8, 329

- M. Descamps, C. Caucheteux
"The mechanisms of annealing and glass-like transition in a glassy plastic phase : cyanoadamantane
41e meeting of Dynamics of Molecular Crystals. Grenoble 1986.
Proceedings à paraître chez Elsevior Science Publishers Amsterdam

- M. Descamps, C. Caucheteux
"The orientationnal glassy state and glass transition in cyanoadamantane. Kinetics of metastable ordering and clusters reversion"
J. Phys. C : Solid State Phys., à paraître

THESES CONSACREES TOTALEMENT OU PARTIELLEMENT AU CYANOADAMANTANE

- J.P. Amoureux, Thèse d'Etat Lille I (1980)
  "Structure et mouvements monomoléculaires dans l'adamantane et ses dérivés substitués"

- M. Bee, Thèse d'Etat Lille I (1980)
  "Etude, par diffusion quasiélastique des neutrons, des mouvements monomoléculaires des cristaux plastiques"

- J.L. Sauvajol, Thèse d'Etat Lille I (1983)
  "Cyanoadamantane - bicyclo-octane : deux exemples de phase plastique de molécules à symétrie ternaire"

- A. Fuchs, Thèse d'Etat Orsay (1983)
  "Cristaux vitreux et transition vitreuse"

- J.P. Rolland, Thèse de Docteur Ingénieur Lille I (1985)
  "Excitations thermiques dans la phase "cristal vitreux" du 1-cyanoadamantane"

- Y. Guinet, Thèse de Docteur d'Université Lille I (1986)
  "Apport de la spectroscopie Raman à l'étude des phases ordonnées et désordonnées de cristaux moléculaires : phase I du fluoroadamantane : phase II du cyanoadamantane"

- M. Sahour el Haddi, Thèse de 3ème cycle Lille I (1986)
  "Application de la RMN à l'étude des mouvements moléculaires à l'état solide : cas du 1-cyanoadamantane"

- D. Magnier, Thèse de Docteur d'Université Lille I (1986)
  "Structure et thermodynamique de cristaux mixtes de cyanoadamantane et chloroadamantane"

Rapport final pour le contrat avec la D.R.E.T.
"Transition vitreuse et évolution spontanée des phases métastables du 1-cyanoadamantane"
Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires. Bât. P5 - Lille I - Villeneuve d'Ascq 59655

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

036 M2 909

RESUME

Une analyse des spectres des rayons X, résolue en temps et en température, permet de caractériser les mécanismes moléculaires impliqués dans les phénomènes lents de relaxation et dans la transition vitreuse d'un verre d'orientation : le 1-cyanoadamantane.

Immédiatement après la trempe, des corrélations intermoléculaires antiparallèles s'installent progressivement dans le système au cours d'un recuit au-dessous de Tg, avec des temps caractéristiques de plusieurs dizaines d'heures. Elles sont révélées par des pics de surstructure aux points X de la Zone de Brillouin. Cet ordre se met en place de manière cohérente avec la matrice cubique et nécessite des réorientations des dipôles activées thermiquement. Le paramètre d'ordre de la transformation n'est pas conservé.

On observe 2 régimes distincts de transformation, correspondant apparemment à un régime de métastabilité à haute température et à un régime quasi spinodal à basse température.

Des distorsions du réseau support sont corrélées au développement des domaines ordonnés et se traduisent par un élargissement des pics de Bragg qui dépend fortement du vecteur d'onde. Ceci révèle l'existence de contraintes internes associées à un couplage translation - rotation. A cela s'ajoute une contraction du réseau moyen.

La signature cristallographique de la transition vitreuse est la réversion de cet ordre local qui se manifeste par la disparition des taches de surstructure et le rétablissement de l'intégrité des pics de Bragg principaux.

Ce système modèle apporte un éclairage intéressant sur l'état vitreux et la transition vitreuse en général.

BIBLIOTHÈQUE INTERUNIVERSITAIRE SECTION DE SCIENCES LILLE

MOTS CLES :

Cyanoadamantane - Verre d'orientation - Transition vitreuse - Diffusion des Rayons X - Microstructure - Cinétique - Relaxation - Déformation de réseau - Lois d'échelle.