

50376
1993
125

50376
1993
125

n° d'ordre : 1140

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

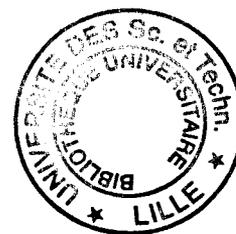
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

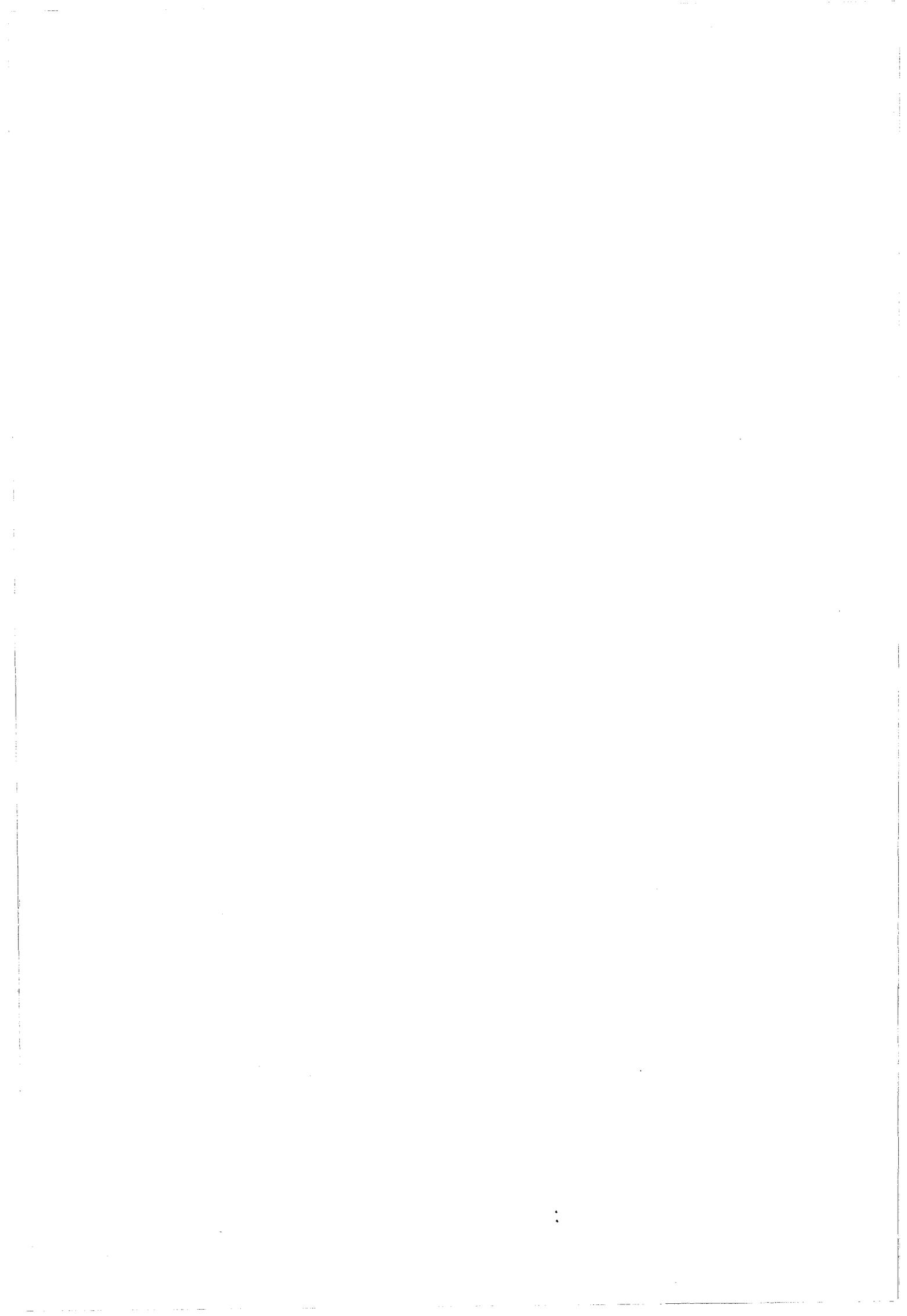
OLIVIER DELCOURT



EFFET DE TAILLE ET BISTABILITE THERMODYNAMIQUE DANS LE CYANOADAMANTANE

Soutenue le 9 juillet 1993 devant la commission d'Examen

J.	LEFEBVRE	Professeur,	Université de Lille I	Président
M.	BERTAULT	Professeur,	Université Rennes I	Rapporteur
J.	NAUDTS	Professeur,	Université d'Anvers	Rapporteur
J.	VANIMENIUS	Directeur CNRS	E.N.S. Paris	Examineur
B.	MACKÉ	Professeur,	Université de Lille I	Examineur
M.	DESCAMPS	Professeur,	Université de Lille I	Directeur de Thèse



Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres Artois dans le Laboratoire de Dynamique et de Structure des Matériaux Moléculaires (UA CNRS 801) dirigé par Messieurs les Professeurs H. FONTAINE puis J. LEFEBVRE. Je les remercie des moyens matériels qu'ils ont mis à ma disposition pour sa réalisation.

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

Je remercie Monsieur le Professeur J. LEFEBVRE de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur M. BERTHAULT de l'Université de Rennes, m'a très gentiment accueilli dans son laboratoire pendant une semaine. Son expérience et ses compétences en calorimétrie, dont j'ai largement bénéficié, ne sont plus à souligner. Je suis heureux qu'il ait accepté de juger ce travail et le prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

Monsieur J. NAUDTS, Professeur à l'Université d'ANVERS a accepté d'être rapporteur de cette thèse. J'en suis très honoré et lui exprime toute ma reconnaissance et mon respect.

Que messieurs J. VANNIMENUS, Directeur de Recherche au CNRS à l'E.N.S. Paris et B. MACKE, Professeur à l'Université de Lille I, fassent partie de mon Jury me fait particulièrement honneur et je les en remercie vivement.

J'adresse également un merci amical et sincère à Messieurs G. ODOU, ingénieur C.N.R.S., M. MULLER, ingénieur et D. PREVOST, pour leur assistante technique efficace, leurs conseils indispensables, et leur constante bonne humeur.

Je n'oublierai pas les collègues du laboratoire, qui à un moment ou à un autre, m'ont fait profiter de leur savoir et savoir faire.

Je terminerai ces remerciements en rendant hommage aux membres de l'U.F.R. de Physique qui ont participé à la réalisation matérielle de ce mémoire. Tous se sont acquittés avec beaucoup de compétence et avec le sourire de cette tâche que l'on sait être pénible et délicate.

Mademoiselle S. DESCHAMPS s'est chargé de la frappe de cette thèse ainsi que Mesdames S. BUISINE, B. DUPONT et C. PARSY qui se sont chargées de la frappe de nombreux autres documents au cours de ces trois dernières années. Monsieur J.M. RAFFAUD a confectionné les figures et Monsieur S. FAUQUEMBERGUE s'est chargé de la reproduction. A tous merci.

SOMMAIRE

	page
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	8
I - LES CRISTAUX PLASTIQUES ET VITREUX.....	9
II - INTERET DE CES SYSTEMES POUR ETUDIER LES SITUATIONS DE NON EQUILIBRE.....	1 1
III - INTERET DE L'ETUDE DU CYANOADAMANTANE	1 3
IV - PRESENTATION SPECIFIQUE DE L'ETUDE.....	1 4
<i>REFERENCES</i>	1 7
 CHAPITRE II	
TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	2 0
I - ELABORATION DES ECHANTILLONS	2 1
II - LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE.....	2 2
III - SOURCE DE RAYONNEMENT SYNCHROTRON	2 5
IV - MESURE EN TEMPERATURE - TREMPE.....	2 7
V - MESURE DE LA DIFFRACTION ET DE LA DIFFUSION.....	2 7
VI - CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE PAR COMPENSATION DE PUISSANCE DSC.....	2 8
<i>REFERENCES</i>	3 4

CHAPITRE III

RAPPEL SUR LES COMPOSES (CN-ADM)_{1-x} (CI-ADM)_x

(x = 0, x = 1, x = 0,25).....	3 8
I - INTRODUCTION	3 9
II - PHASES STABLES DU (CN-ADM) _{1-x} (CI-ADM) _x POUR LES COMPOSES (x = 0, x = 1, x = 0,25)	4 2
II-1) <i>phase désordonnée haute température</i>	42
II-2) <i>phases stables basses températures</i>	43
II-3) <i>phase métastable des composés x = 0,25 et x = 0</i>	45
III - DYNAMIQUE D'APPARITION DE LA PHASE IV DANS LE COMPOSE x = 0,25	4 7
IV - EFFET D'HISTOIRE THERMIQUE.....	5 3
 REFERENCES	5 4

CHAPITRE IV

ETUDE D'HISTOIRE THERMIQUE DU (CN-ADM)_{1-x}(CI-ADM)_x X = 0,25 PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE

DIFFERENTIELLE	5 8
I - INTRODUCTION.....	5 9
II - TRANSITION VITREUSE, INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE T	6 0
III - EFFETS DE VIEILLISSEMENT ISOTHERME	6 3
III-1) <i>Effet de vieillissement à 160 K</i>	63
III-2) <i>Analyse des expériences de vieillissement à 160 K...</i>	67
III-3) <i>Expériences de vieillissement à T ≥ T_g (170 K et 180 K</i>	75
 REFERENCES	8 2

CHAPITRE V

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REVERSION PAR

DIFFRACTION DES RAYONS X RESOLUE EN TEMPS REEL 8 6

I - INTRODUCTION	8 8
II - PROPRIETE D'EQUILIBRE : DETERMINATION DE LA SUSCEPTIBILITE GENERALISE $\chi(\vec{q})$ POUR L'ECHANTILLON ETUDIE	9 0
III - ETUDE DES RELAXATIONS POUR 160 T 175 K	9 3
III-1) <i>Mode opératoire</i>	92
III-2) <i>Résultats expérimentaux</i>	95
III-3) <i>Conclusion</i>	100
IV - COMPORTEMENT DES RAIES DE SURSTRUCTURE DURANT UN RECHAUFFAGE	1 0 2
IV-1) <i>Détails expérimentaux</i>	102
IV-2) <i>Résultats</i>	104
IV-3) <i>Analyse</i>	112
V - INVESTIGATION A HAUTE RESOLUTION SPATIALE ET TEMPORELLE DES RELAXATIONS DE RESEAU.....	1 1 6
V-1) <i>Détails expérimentaux</i>	118
V-2) <i>Le réseau cubique dans les conditions d'équilibre et de trempe</i>	120
V-3) <i>Effet de vieillissement au centre de zone de Brillouin</i>	120
V-4) <i>Etude de l'évolution d'une raie de Bragg au cours d'un réchauffage</i>	121
V-5) <i>Analyses-discussions</i>	122

VI - INFLUENCE DE LA VITESSE DE RECHAUFFAGE SUR LES PHENOMENES DE REVERSION	1 2 4
VI-1) <i>Réchauffage lent</i>	127
VI-2) <i>Mise en évidence d'une vitesse de réchauffage critique T_c</i>	130
VII - REPOSE A UNE EXCITATION THERMIQUE CONTRÔLÉE..	1 3 1
VIII - DISCUSSION	1 3 8
VIII-1) <i>Relaxations structurales</i>	138
VIII-2) <i>Réversion de la mise en ordre</i>	148
REFERENCES.....	1 5 8

CHAPITRE VI

SIMULATION D'UN MECANISME DE NUCLEATION

CROISSANCE : MISE EN EVIDENCE D'UN EFFET DE

TAILLE D'ECHANTILLON.....162

I-INTRODUCTION	1 6 4
II - CINETIQUE GLOBALE DE TRANSFORMATION.....	1 6 8
II-1) <i>Temps naturel d'une transformation par nucléation croissance</i>	168
II-2) <i>Quantité transformée - évolution au premier temps...</i>	169
II-3) <i>Théorie prenant en compte les collisions entre grains en cours de croissance</i>	171
II-4) <i>Longueur naturelle intrinsèque d'une transformation par nucléation croissance-influence de.</i>	

<i>la taille de l'échantillon sur la cinétique globale</i>	174
II-5) <i>Existence d'une loi d'échelle</i>	177
III - SIMULATION D'UN MECANISME DE NUCLEATION	
CROISSANCE EN VUE D'ETUDIER L'INFLUENCE DE LA	
TAILLE DE L'ECHANTILLON	179
III-1) <i>Description de l'échantillon et de ses frontières</i>	179
III-2) <i>Nucléation</i>	181
III-3) <i>Croissance-choix d'une métrique</i>	182
IV - SIMULATION DE L'EVOLUTION DE LA FRACTION	
TRANSFORMÉE	185
IV-1) <i>Introduction</i>	185
IV-2) <i>Résultats relatifs à la longueur caractéristique $\zeta = 75$</i>	
<i>et au temps caractéristique $t_a = 75$</i>	187
IV-3) <i>Analyse</i>	188
V - DISCUSSION - CONCLUSION	197
 REFERENCES	203



CHAPITRE I
INTRODUCTION



I) Les cristaux plastiques et vitreux

Certains cristaux moléculaires qui sont le siège d'un désordre orientationnel dynamique des molécules ("cristaux plastiques") [1] à haute température (cf fig I-1) peuvent être profondément sous refroidis en dessous de la température de transition de mise en ordre (T_t). Certains ("cristaux vitreux") [2] peuvent même atteindre un état de verre orientationnel. Ces situations sont représentées sur le diagramme TTT de la figure I-2. Les principales caractéristiques de ce diagramme peuvent être justifiées de la manière suivante :

- la transition, évitée à T_t , si la vitesse de refroidissement

\dot{T} est assez grande, est du 1^{er} ordre. La transformation vers la phase ordonnée se produit donc par un mécanisme de nucléation croissance (cf annexe I).

Selon la théorie classique de la nucléation elle se produit par création de germes de la nouvelle phase au sein de la phase mère dans un état métastable. Si l'on désigne par ΔG^* la barrière d'énergie qui doit être passée pour que ce mécanisme se produise, la vitesse d'apparition des germes est donnée par :

$$N = v(T) \exp - \frac{\Delta G^*}{kT}$$

$v(T)$ est un facteur directement proportionnel à la fréquence des mouvements moléculaires. Il a donc un comportement arrhénien en température. La barrière de nucléation ΔG^* elle, décroît quand la force de transformation (donc le sous refroidissement $T_t - T$) augmente. A trois dimensions on a $\Delta G^* \propto \frac{1}{(T-T_t)^2}$. La ligne correspondant à une fraction transformée (x%) donnée présente alors un nez pour une certaine température T_0 . Pour $T < T_0$ la force de transformation est contrebalancée par la décroissance de la mobilité moléculaire. La variation de la durée de vie de l'état métastable en fonction de la température a la même allure.

Pour atteindre l'état vitreux, il faut tremper l'échantillon assez vite pour passer rapidement le nez où la durée de vie d'état métastable est la plus courte.

Le gel qui est observé dans la phase plastique métastable, à assez basse température, présente tous les caractères thermodynamiques et relaxationnels d'un verre obtenu par trempe d'un liquide. Cela a été montré pour la première fois par Suga et al [3] sur le cas du cyclohexanol. Dans un

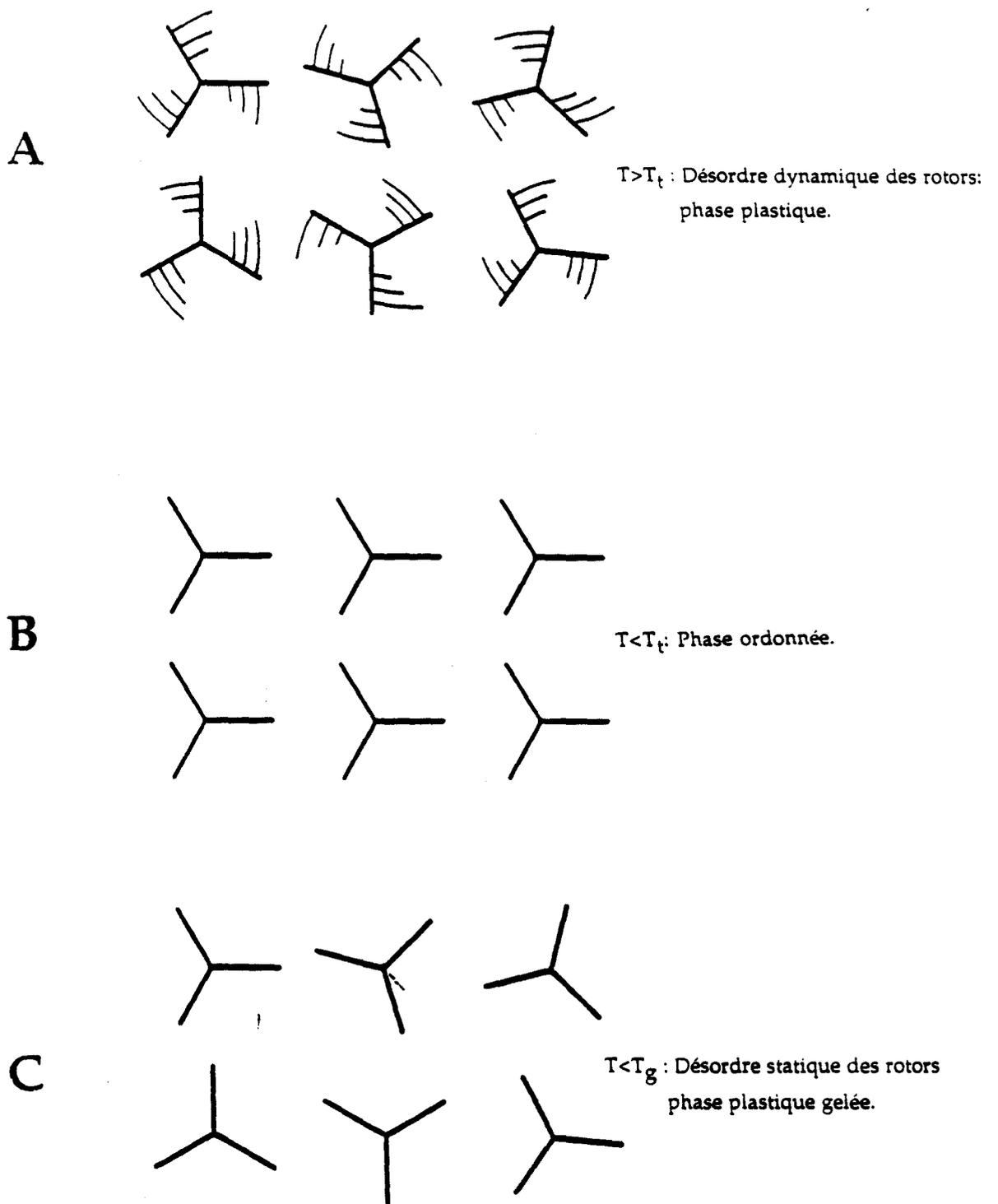


Fig I-1: Exemples de configurations pour un cristal plastique suivant la température:

A: Pour $T > T_i$: le système est phase plastique.

B: Pour $T_g < T < T_i$: phase ordonnée

C: Pour $T < T_g$ phase plastique gelée

tel système, le gel ne peut être attribué à un désordre translationnel mais uniquement au gel des degrés de liberté d'orientation moléculaire alors que l'ordre de translation cristallographique n'est pas altéré a priori.

II) Intérêt de ces systèmes pour étudier les situations de non équilibre.

La persistance d'un réseau support et le nombre limité de degrés de liberté impliqué dans le désordre fait de ces systèmes des modèles pour l'étude des situations de non équilibre.

Les deux points intéressants sont :

1) - L'étude de la cinétique de la transformation de phase du 1^{er} ordre.

2) - L'état vitreux et la transition vitreuse

Ces deux domaines d'investigation ne sont pas abordés en général par la même communauté scientifique mais font l'objet d'un intérêt actuel considérable.

Dans le cas 1, un des problèmes est de déterminer [18, 19]:

- si les lois d'évolution des différents paramètres physiques caractérisant le système en transformation peuvent avoir des aspects universels et quelles sont les éventuelles classes d'universalité correspondantes.

- Un autre point est de caractériser les états métastables et instables. Jusqu'à présent, les avancées ont surtout été théoriques. Du point de vue expérimental, ce sont essentiellement les systèmes diffusifs (à paramètre d'ordre conservé tel que les séparations de phase) qui ont pu être étudiés du fait de la lenteur intrinsèque des mouvements moléculaires [4].

Les cinétiques de transformation des systèmes à paramètre d'ordre non conservé (tels que les ferroélectriques - les transitions ordre - désordre etc.....) ont été très peu étudiées expérimentalement alors que les théories prédisent qu'ils appartiennent à une classe d'universalité particulière. En particulier (à part le cyanoadamantane comme nous le montrerons par la suite), jamais un tel système n'a pu être amené dans le domaine d'instabilité absolu où les dynamiques de transformation sont intrinsèquement rapides car se produisant sur une échelle de temps qui est celle des mouvements moléculaires eux-mêmes [5].

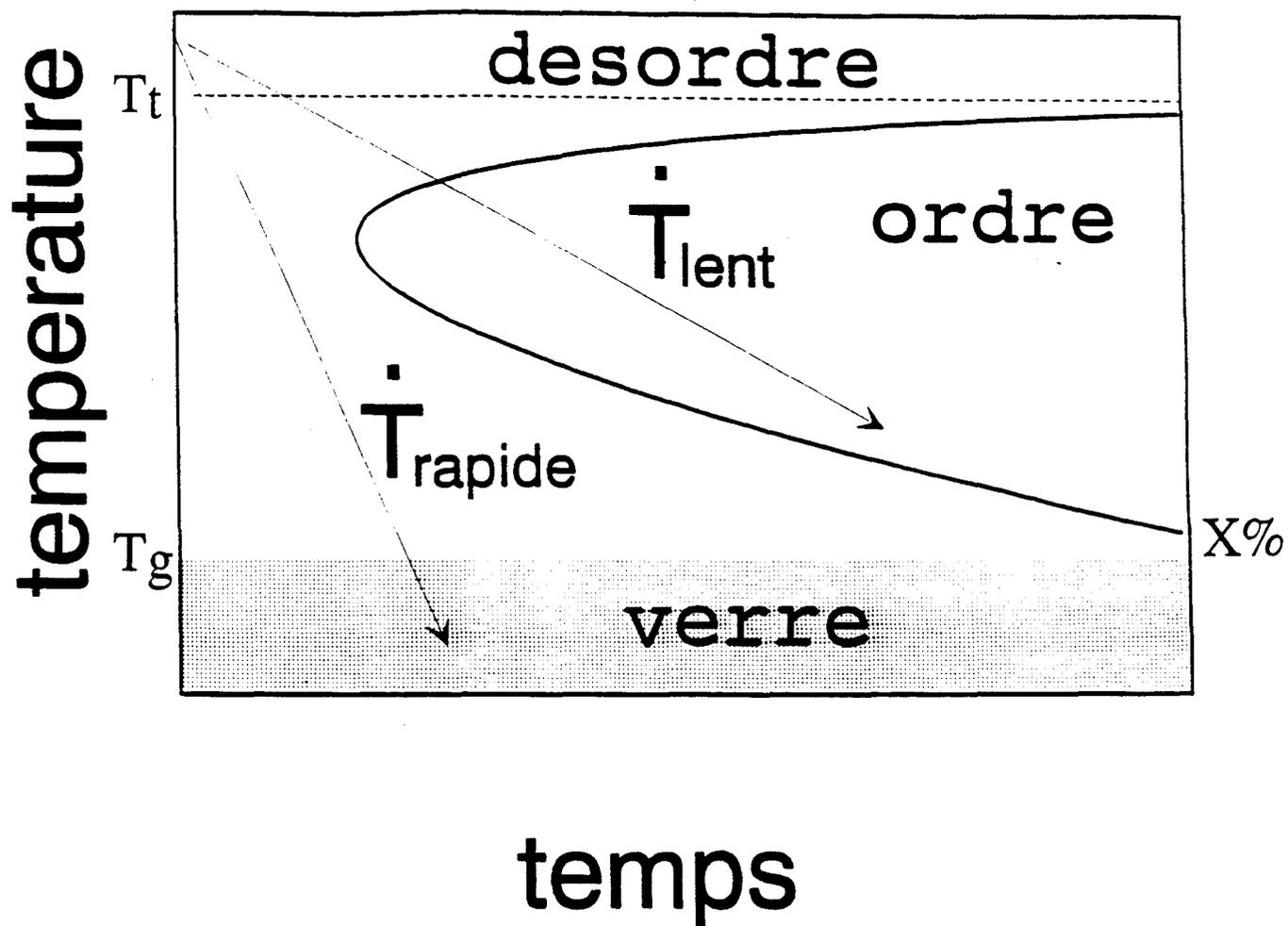


Fig. I-2: Diagramme Température-Temps-Taux de transformation (T.T.T.). La ligne courbe correspond à un taux donné (x%) de transformation. Il permet de situer la transition d'équilibre à T_t , le domaine de métastabilité et le domaine du verre. Pour atteindre l'état vitreux il faut tremper rapidement la phase désordonnée de manière à passer rapidement le nez de transformation le plus rapide.

La transition d'ordre-désordre des cristaux plastiques se rattache à cette catégorie de système non diffusif à paramètre d'ordre non conservé. Ils sont à priori des systèmes privilégiés pour étudier la dynamique de transformation sous trempe profonde puisque l'on attend alors un ralentissement considérable des mouvements de rotation moléculaire.

Il y a par ailleurs un regain d'intérêt pour l'étude de la transition vitreuse (point 2) dû en particulier à l'apparition récente d'une théorie de couplage de mode [6] sensée apporter une explication purement dynamique à l'accroissement considérable de la viscosité observée aux températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g .

Ce type de théorie est en opposition avec les approches qui considèrent que la transition vitreuse est associée à une transition de phase thermodynamique (de nature inconnue) située à des températures inférieures à T_g [7].

Les méthodes d'études structurales des cristaux sont en grande partie impuissantes dans l'étude des liquides et des verres dans la mesure où les informations sont obtenues par le biais d'un facteur de structure $S(|\vec{Q}|)$ moyenné sur les orientations (\vec{Q} : vecteur de diffusion). Les investigations des cristaux vitreux doivent pouvoir être menées en principe à l'aide d'un facteur de structure non moyenné $S(\vec{Q})$. On peut donc espérer obtenir des informations beaucoup plus fines qui guident une approche théorique. Les études structurales de ces systèmes devraient permettre

- de caractériser les degrés de libertés gelés
- de détecter des corrélations statiques
- de caractériser des relaxations structurales en phase vitreuse s'il y en a.

III) Intérêt de l'étude du cyanoadamantane

Les avantages potentiels des cristaux vitreux ne peuvent être exploités pleinement que si bien sûr leurs propriétés peuvent être étudiées sur des monocristaux.

D'un point de vue pratique, cela pose des problèmes dans la mesure où les points de fusion de ces cristaux sont situés près de la température ambiante ou en dessous [10]. De plus, il sont souvent mécaniquement plastiques et très sublimables.

Cela nécessite de les utiliser dans un environnement spécial qui rend leur manipulation et trempe difficiles. De plus, l'information structurale que l'on peut tirer des cristaux plastiques, souvent très désordonnés, est en générale limitée du fait du peu de réflexions de Bragg existantes. Le cyanoadamantane (CN-ADM) présente l'avantage sur les autres cristaux vitreux connus de donner des cristaux parfaits qui peuvent être trempés sans dommage [11]. Cela a permis d'obtenir des informations structurales précises [12] qui éclairent les études dynamiques. Des conditions expérimentales plus favorables encore ont été rencontrées lors de l'étude d'un composé mixte de CN-ADM et Cl-ADM (CN-ADM_{.75} Cl-ADM_{.25}) [20]. La phase désordonnée de ce composé est isostructurale au CN-ADM à température ambiante. Les conditions (en particulier la vitesse de trempe) pour atteindre l'état vitreux sont moins délicates et l'on peut étudier plus facilement le domaine métastable car par rapport au CN-ADM, il y a un glissement des courbes TTT vers les grands temps.

Les études de diffraction des rayons X en temps réels sur monocristaux de ce composé ont permis:

- de caractériser son diagramme de phase d'équilibre [15].
- de mettre en évidence pour la première fois dans un système à paramètre d'ordre non conservé l'approche de la limite absolue de métastabilité de la phase haute température [16].
- de mettre en évidence une corrélation entre cette singularité et la transition vitreuse [17].

Toutes ces propriétés du CN-ADM et du CN-ADM_{.75} Cl-ADM_{.25} sont rappelées dans le chapitre III. La connaissance précise du diagramme de phase d'équilibre et de non équilibre de ces composés nous a permis d'aborder une étude plus spécifique des phénomènes dépendant du temps en particulier du composé mixte.

IV) Présentation spécifique de l'étude

Le mémoire comporte deux parties qui sont associées à deux aspects différents de phénomènes dépendants du temps dans le composé mixte CN-ADM_{.75} Cl-ADM_{.25} sous refroidi.

- l'une concerne l'étude de l'influence de la taille des échantillons sur la cinétique de mise en ordre. Elle concerne le domaine de température $T_g < T < T_t$ du diagramme (1). C'est une étude théorique qui résulte de l'observation faite précédemment [13] que les lois d'évolutions

temporelles de la fraction transformée après trempe prise à une même température sont très dépendantes de la taille du système [21]. Une réduction de taille de grain entraîne généralement une accélération des cinétiques due à l'introduction de défauts et par conséquent à un mécanisme de nucléation hétérogène [14]. L'inverse est observé dans le CN-ADM et CN-ADM₇₅ Cl-ADM₂₅. Par ailleurs la loi elle-même semble changer et aucune remise à l'échelle ne permet d'amener en coïncidence les courbes de croissance.

Nous proposons une interprétation fondée sur l'existence d'une compétition entre la taille du système L et la taille intrinsèque ζ associée à un processus de nucléation croissance. Cela a motivé l'étude systématique de cette compétition qui devrait être un phénomène général, à attendre pour toute transformation par nucléation croissance. Nous avons réalisé une simulation à 2 dimensions de ce processus. Cela nous a permis de mettre en évidence et de caractériser les changements de régime se produisant pour $L \cong \zeta$. Chronologiquement, nous avons réalisé cette étude au premier temps de la thèse mais nous la reporterons en fin de mémoire (Chap VI) car sa présentation ne nécessite pas une connaissance étroite de l'ensemble des propriétés connues des composés étudiés.

- l'autre partie (chapitre IV et V) est une étude expérimentale des effets d'histoire thermique dans le domaine de température avoisinant T_g . Cette étude a été réalisée par analyse enthalpique différentielle (DSC), et diffraction des rayons X résolu en temps à l'aide d'une source conventionnelle au laboratoire et d'une source synchrotron du HASYLAB (Hambourg). L'utilisation d'un monocristal est très importante pour ces expériences de diffraction car elle permet de suivre le développement d'un ordre local sur des pics de surstructure et de suivre également les évolutions des raies de Bragg principales qui témoignent de l'évolution du réseau support.

Cette étude nous a permis de suivre en détail les évolutions des fonctions de corrélation au cours de la relaxation structurale du système à basse température ce qui, bien sûr, est impossible avec un composé amorphe.

Habituellement les verres de liquide sont supposés relaxer vers l'état liquide métastable d'équilibre. Notre étude sur monocristal d'un cristal vitreux révèle un mécanisme plus complexe par lequel un ordre à longue portée émerge doucement d'un ordre à courte portée en cours de rééquilibrage.

On s'attend à ce que les fluctuations d'ordre à longue portée s'installe de manière irréversible. Par une étude où sont contrôlées les durées de vieillissement et de sauts de température, nous avons observé que ces fluctuations peuvent cependant reverser totalement au réchauffage. Cette réversion contribue à donner un maximum dans la courbe de chaleur spécifique $C_p(T)$ situé juste au dessus de T_g . Un maximum de ce type est traditionnellement observé sur les verres conventionnels. Il lui est attribué une origine purement cinétique car il est admis que le verre relaxe vers le liquide métastable et non vers l'état cristallin. Notre étude met en évidence, la réversion d'un ordre au dessus de T_g différent de celui de la phase désordonnée métastable et par conséquent remet en cause partiellement les interprétations traditionnellement proposées pour les verres.

Par ailleurs, nous montrons que le comportement d'ensemble des phénomènes observés semble pouvoir être décrit dans le cadre d'un mécanisme de bistabilité thermodynamique. Ce dernier met en jeu les attracteurs que sont les états stables et métastables du système. Il montre la réalité d'une séparatrice entre ces deux états sur laquelle, apparemment on peut amener le système de manière dynamique si l'on utilise convenablement les paramètres temps-températures. Cette étude a été rendue possible du fait de la lenteur exceptionnelle des mouvements moléculaires à basse température. Elle semble montrer la réalité de l'existence d'un potentiel thermodynamique hors équilibre ce qui est une notion très contestée.

REFERENCES

CHAPITRE I

- [1] -"The plastically crystalline state", edited by J.N. Sherwood (Wiley), 1979.
- [2] -U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl, *Adv. Phys*, 39, (1990), 405.
-K. Binder, J.D. Reger, *Adv. Phys.*, 41, (1992), 547.
- [3] -H. Suga, S. Seki, *J. of non Crystalline solids*, (1974), 16, 171.
- [4] -P. Guyot, J.P. Simon, "Dynamics of phase separation", *J. de Phys.*, 83, n°11/12, 703.
-Tatouo Izumitani, Takeji Hashimoto (1988), *J. Chem. Phys*, 83, 3694.
- [5] -M. Descamps, C. Caucheteux, *J. Phys. C. Solid State Phys.* (1987), 20, 5073.
- [6] -W. Götze : "Aspect of structural glass transitions in liquids freezing and the glass transition", North Holland, (1990) J.P. Ansen et al eds.
- [7] -C. A. Angell (1988), *J. Phys. Chem. Solids*, 49, n°8, 863.
- [8] -J. Sethna, J.D. Shove, M. Huang, *Phys. Rev.*, (1991), B44, n°10, 4943.
- [9] -J. Souletie, *J. Phys (france)*, (1990), 51, 883.
- [10] -C.A. Angell, L.E. Busse, E.I. Cooper, R.K. Hadiyale, A. Dworkin, M. Ghelfenstein, H. Szwarc A. Vassal, *J. Chem Phys.*, 82 n°2/3, (1985).
- [11] -M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, et M. Descamps, *J. Phys. C : Solid States Phys*, (1983), 16 2265.
- [12] -M. Foulon, Thèse d'Etat, Lille I (1987).

- [13] -M. El. Adib, M. Descamps, N.B. Chanh, *Phase transitions* 14 (1989) 85.
- [14] -M. Descamps, J.F. Willart, G. Odou, K. Eichhorn, *J. Phy. I (France)*, 2 (1992), 813.
- [15] -N. Benzakour, *Thèse de l'Université de Lille I*, 1992.
- [16] -J.F. Willart, *Thèse de l'Université de Lille I*, 1992.
- [17] -M. Descamps, *Dynamics of disordered Materials*, Springer Proceeding in Physics Vol.37, Edit D. Richter, A.J. Dianous, W. Petry, J. Teixeira, Springer Verlag 1989.
- [18] -K. Binder, "Theory of first order phase transitions" (1987), *Report. Prog. Phys.*, 50, 783.
- [19] -J.D. Gunton, M. San Miguel, P. S. Sahni, in "phase transition and critical phenomena", Vol. 8C Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press (N. Y.) (1983).
- [20] -C. Caucheuteux, *Thèse de l'Université de Lille I*, 1987.
- [21] -M. Descamps, "Cinétique des transition de phase du premier ordre", *Transition de phase dans les solides, congrès de Galerne* (1989).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I Elaboration des échantillons

II Le diffractomètre automatique

- II-1) production de rayon X
- II-2) système de détection
- III-3) goniomètre à quatre cercles
- IV-4) procédure automatique

III Source de rayonnement synchrotron

IV Mesure en température-trempe

V Mesure de la diffraction et de la diffusion

- V-1) diffraction
- V-2) diffusion

VI Calorimétrie différentielle à balayage par compensation de puissance : DSC

- VI-1) principe de fonctionnement
- VI-2) mesures de chaleur spécifiques

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

I Elaboration des échantillons

Les produits dont nous avons besoin ont été soit achetés comme le cyanoadamantane (CN-ADM), soit synthétisés au laboratoire par l'équipe de cristallogénèse comme le chloroadamantane Cl-ADM . Ces produits ont été purifiés pour obtenir des échantillons purs à 99,99%. Les monocristaux du composé mixte $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$ (avec $x = 0,25$) sont obtenus par évaporation lente d'une solution légèrement sous-saturée des deux composés purs dans le méthanol.

La composition des monocristaux est vérifiée en deux étapes :

- Au début de l'étude sur diffractomètre automatique, on effectue une mesure de paramètre de la maille cubique "a" puis elle est comparée aux valeurs prévues par l'étude cristallographique de Foulon [1]. Le paramètre "a" vaut 9,83 Å à la température ambiante.

- A la fin de l'expérience, une étude chromatographique permet de déterminer les différentes concentrations avec une précision limitée par la petite taille des échantillons.

Les cristaux nécessaires pour effectuer l'expérience, sont extraits directement de la solution de croissance et utilisés rapidement. Cette méthode permet de travailler avec un cristal qui a un éclat et un état de surface de bonne qualité. En effet, si on laisse un cristal assez longtemps à température ambiante, la sublimation crée une altération de l'état de surface.

Les cristaux qui sont utilisés pour les expériences de diffraction des rayons X doivent posséder une taille inférieure à celle du collimateur utilisé (0,8 x 0,8 x 0,8 mm³). Des cristaux de taille supérieure ne seraient pas baignés

entièrement par le faisceau de rayons X. Ils sont collés à l'extrémité d'une baguette de lindeman par une quantité infime de colle. Cette colle doit supporter les traitements thermiques que l'on inflige.

Pour les expériences de calorimétrie, nous utilisons une poudre obtenue par broyage des monocristaux qui ont été préalablement préparés.

II le diffractomètre automatique

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100. Cet appareil qui est entièrement automatique comporte quatre parties principales.

II-1) Production des rayons X

Un tube à rayons X, utilisant une anticathode au molybdène, alimenté par un générateur de haute tension d'une puissance de 1 500 W (50kV et 30 mA), sert à la production des rayons X. L'appareil possède un monochromateur au graphite pyrrolytique qui permet de sélectionner la radiation $K_{\alpha,1,2}$ de longueur d'onde moyenne $\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$. Le dispositif expérimental est muni d'un collimateur de diamètre 0,8 mm qui limite la divergence et le diamètre du faisceau incident.

II-2) Un système de détection

Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical et dont la position est repérée par l'angle 2θ (Fig II-1). Deux fentes placées devant ce détecteur permettent de limiter l'ouverture angulaire verticale et horizontale. Pour nos mesures, nous avons toujours utilisé des fentes dont les ouvertures angulaires ont été fixées à 1° .

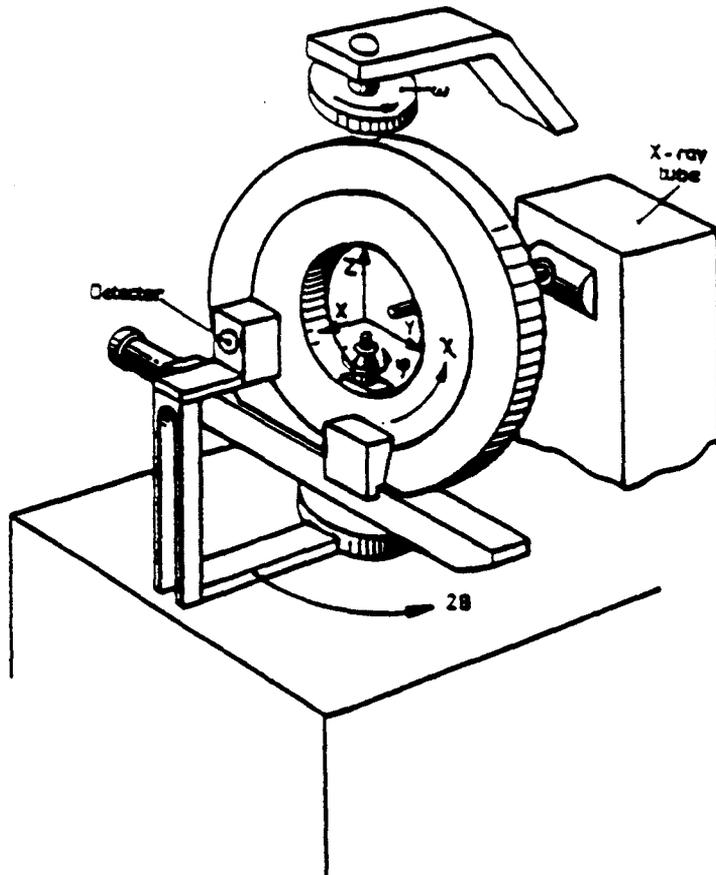


Figure II-1 : Goniomètre à quatre cercles installé sur le diffractomètre Philips (PW1100).

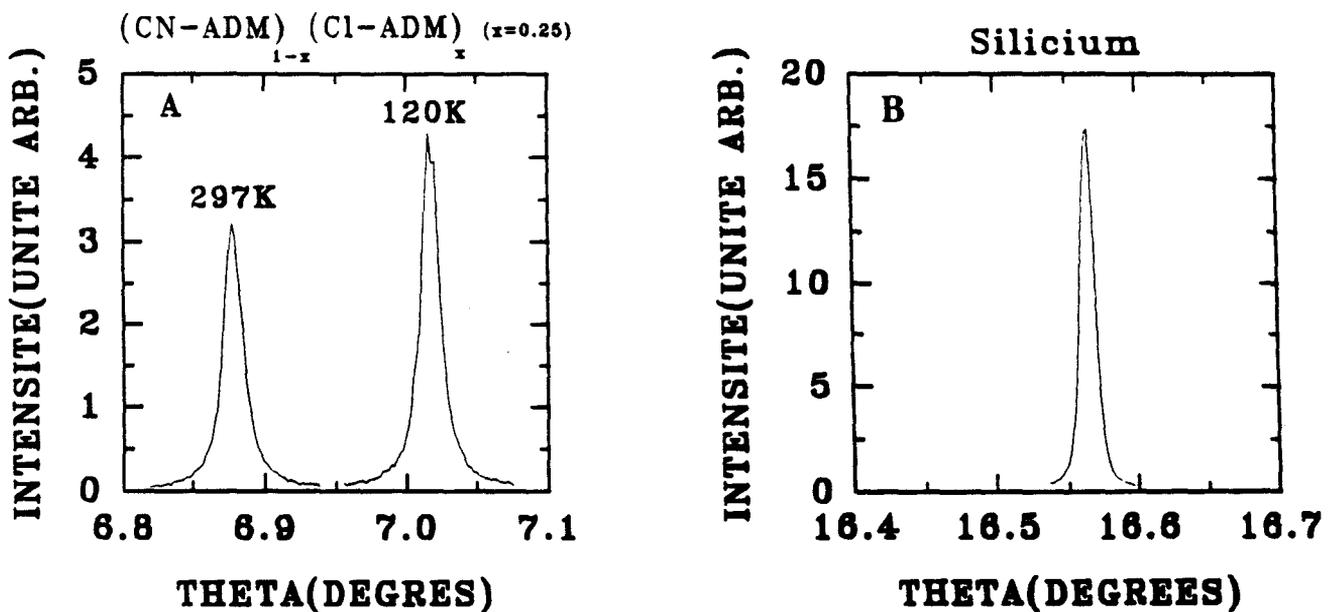


Fig II.2: Représentation de deux profils de raie de Bragg (fig II 2a) en $\vec{Q} = (1, 1, 3)$ obtenus sur le diffractomètre D3 du HASYLAB (Hambourg) couplé à avec une source de rayonnement synchrotron ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$), à partir d'un cristal de (CN-ADM)_{1-x} (Cl-ADM)_x, ($x = 0,25$) à température ambiante et à 120K. On note la finesse des raies dont la largeur à mi hauteur est d'environ $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Cette largeur est la même que celle mesurée pour un cristal de silicium parfait (Fig II 2b)

II-3) Goniomètre à quatre cercles

Ce dispositif permet de faire varier indépendamment quatre paramètres de rotation :

- trois d'entre eux concernent directement le cristal (angle ω, χ, ϕ)
- le 4° (2θ) est relatif au détecteur

L'ensemble de ces rotations permet de placer une famille de plan réticulaire (h, k, l) espacé de d_{hkl} en position de réflexion sélective θ_0 selon la loi de Bragg.

$$\lambda = 2 d_{h, k, l} \sin (\theta_0) \quad (1)$$

La rotation rapide des cercles rend ce dispositif particulièrement adapté à l'étude des phénomènes dépendants du temps.

II-4) Procédure automatique

L'appareil possède un certain nombre de logiciels qui permettent de piloter les rotations et d'accumuler les données.

Après avoir centré l'échantillon, une procédure efficace appelée "Peak hunting" détermine les paramètres de 25 réflexions de Bragg et calcule les paramètres caractéristiques du cristal.

Le diffractomètre automatique est conçu pour des mesures d'intensité aux noeuds du réseau réciproque, c'est à dire pour des valeurs entières des indices h, k, l . Il est cependant possible d'étudier la diffusion en des points d'indices fractionnaires en dilatant artificiellement les paramètres de la maille réelle, de sorte que la maille réciproque est divisée dans le même rapport.

III Source de rayonnement synchrotron

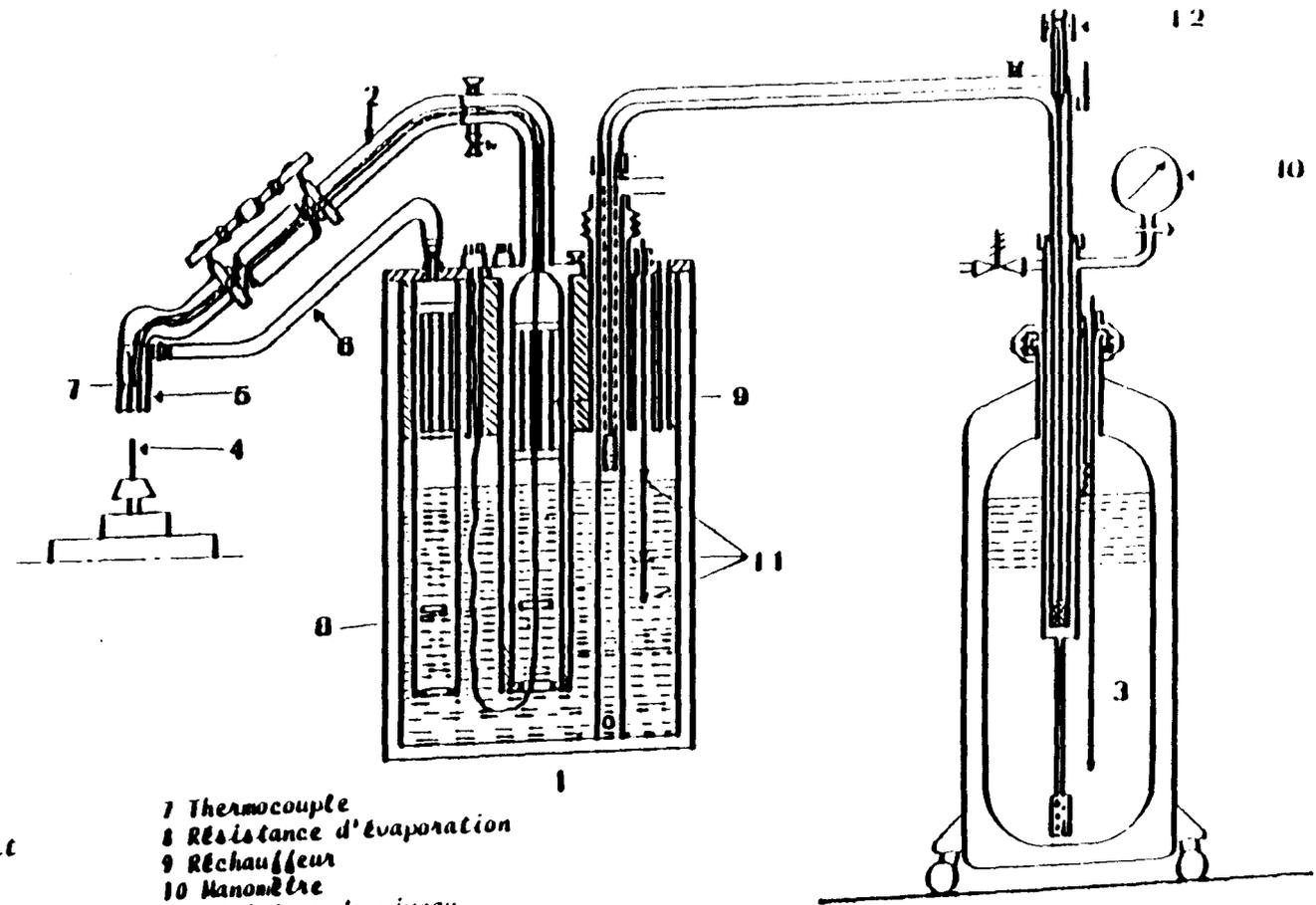
Nous avons eu la possibilité d'effectuer des expériences sur le diffractomètre automatique à quatre cercles D3 du HASYLAB (Hambourg, Synchrotron, Laboratory) couplé à une source de rayonnement synchrotron produite par l'accélérateur de particules DESY (Deutsche Elektronen Synchrotron).

Ce dispositif possède un monochromateur réglable permettant d'ajuster la longueur d'onde du rayonnement synchrotron. Cette caractéristique technique nous a permis d'ajuster la longueur d'onde à 0,71 Å qui est la longueur d'onde de notre source conventionnelle. Contrairement à cette dernière le rayonnement monochromaté délivré par une source synchrotron ne nécessite pas une correction de la radiation $K\alpha_2$ car le rayonnement synchrotron n'est pas contaminé par cette dernière.

Le diffractomètre 4 cercles qui est couplé à cette source possède la même géométrie que le diffractomètre de la source conventionnelle du laboratoire.

Un ordinateur VAX commande l'ensemble des opérations que l'on peut effectuer sur le diffractomètre.

La figure II-2 présente deux profils de la raie de Bragg 113 qui nous montrent la perfection du cristal à température ambiante dans sa phase désordonnée et immédiatement après une trempe à 120K. La demi largeur à mi-hauteur est de 0,007° en θ , c'est typiquement la largeur observée sur cet appareil pour un cristal de silicium parfait. Compte tenu de la finesse du profil, la résolution expérimentale est fournie par la demi-largeur à mi hauteur qui est d'environ $7,2 \cdot 10^{-4}$ Å. L'enregistrement d'un profil de Bragg en 30 secondes donne une idée de la résolution temporelle pour les études en temps réel. Cette rapidité nous permet de suivre l'évolution d'un profil de Bragg au court d'un réchauffage rapide (5K/min).



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

Fig II.3: Chambre basse température utilisée pour les expériences de diffraction des rayons X

IV Mesure en température-trempe

Quel que soit le dispositif de diffraction des rayons X (Philips, HASYLAB), le système de refroidissement utilisé est une chambre basse température à flux gazeux (Leybold Heraeus) qui permet d'étudier un domaine de température allant de 295 K à 90 K (fig II-3).

Un régulateur détermine le débit et la température d'un flux d'azote qui s'écoule dans une canne de transfert jusqu'au cristal sans perturber le fonctionnement du goniomètre. Un second flux d'azote, sec et légèrement supérieur à 0°C, concentrique au premier évite les risques de givre sur l'échantillon. La température de la veine froide est mesurée par thermocouple situé à proximité du cristal. Le gradient de température qui existe entre le thermocouple et l'échantillon limite la précision en température à environ 1K, et le contrôleur de température limite les fluctuations de température à $\pm 0,50$ K.

L'inertie du système entraîne une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10°K/mn. Pour réaliser des trempes plus rapides, il convient de plonger brutalement le cristal dans le flux gazeux préalablement réglé à la température voulue. Les échantillons étant de petite taille, la trempe est quasiment instantanée.

V Mesure de la diffraction et de la diffusion

V-1) diffraction

Une famille de plans réticulaires (h, k, l) espacés de d_{hkl} diffracte avec un angle θ_0 qui est donné par la relation de Bragg (équation 1).

L'enregistrement des profils s'est fait avec les deux techniques suivantes:

-balayage en $\theta - 2\theta$

-balayage en ω scan

V-2) Diffusion

Les expériences de diffusion de rayons X en temps réel ont consisté à suivre l'évolution d'une raie interdite hkl du réseau cubique face centré au cours de vieillissements isothermes et de réchauffages rapides. Pour suivre les cinétiques d'évolution de la raie de surstructure immédiatement après la trempe, nous avons dû prendre comme référence la maille cubique déterminée à température ambiante. La recherche des nouveaux paramètres de la maille retarderait les mesures de diffusion d'environ 15 minutes ce qui nous priverait d'informations essentielles associées aux premiers temps de la transformation. Cela nous empêche de connaître précisément la localisation du point de surstructure dans la nouvelle maille.

VI Calorimétrie différentielle à balayage par compensation de puissance : DSC

VI-1) principe de fonctionnement

La calorimétrie différentielle à balayage par compensation de puissance (ou DSC : differential Scanning Calorimetry) est une méthode dynamique de mesure de dégagement de chaleur (phénomène exothermique) ou l'absorption de chaleur (phénomène endothermique). Contrairement à la calorimétrie adiabatique, elle utilise une programmation en température, variable selon l'appareillage. Les avantages de la DSC résident dans la faible quantité de matériau utilisé (de l'ordre du milligramme ou de la dizaine de milligrammes) et dans la rapidité des mesures. L'appareil est conçu pour effectuer des recuits à une température donnée pendant un temps Δt variable. Cette caractéristique nous permet d'étudier les effets de vieillissement.

L'appareil utilisé est le DSC7 Perkin Elmer dans la configuration basse température de l'Université de Rennes I. La vitesse de remontée ou de descente

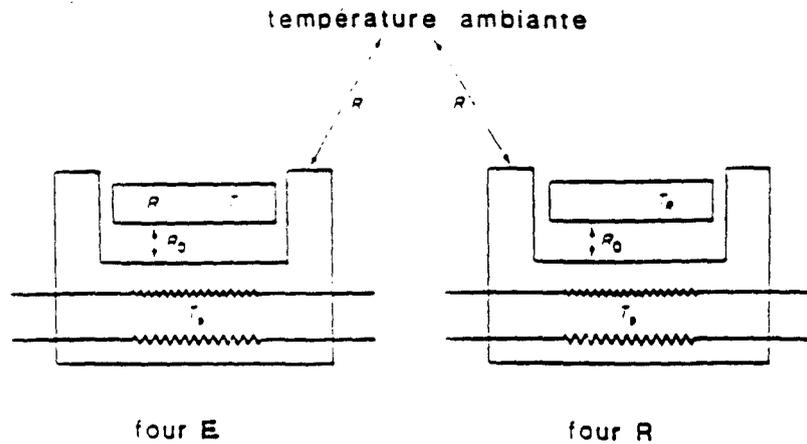


Fig II-4 : Cellule chauffante d'un appareil de DSC : les fours contenant l'échantillon (à gauche) et la référence (à droite) sont pourvus d'éléments chauffants individuels. Parmi les différentes résistances thermiques indiquées, R_0 , la résistance thermique capsule-four, joue le rôle le plus important.

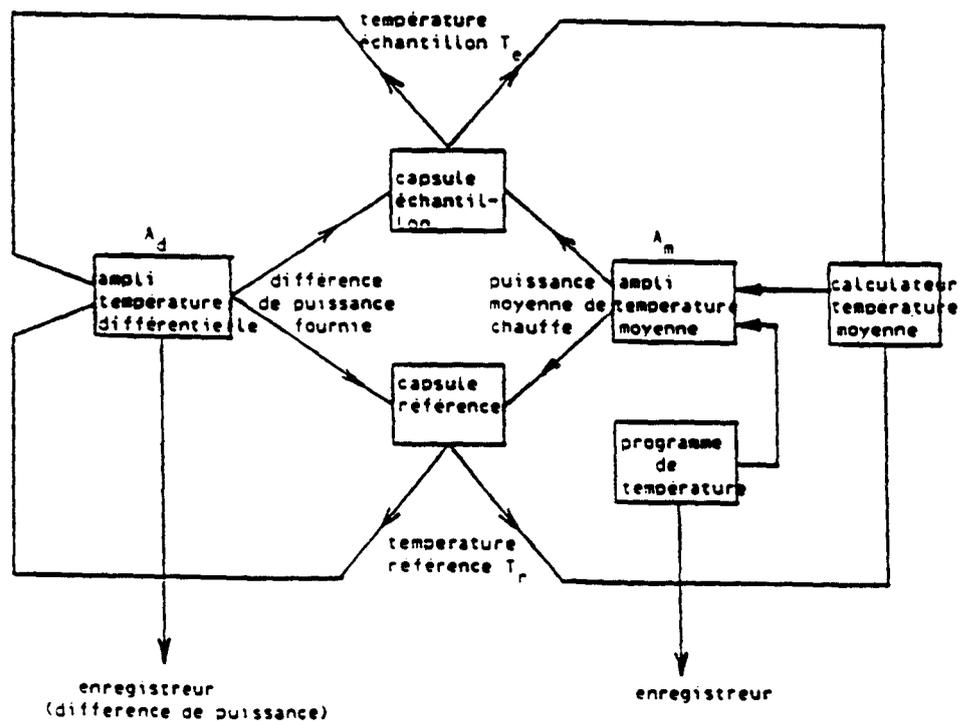


Fig II-5 : Le système des deux boucles qui contrôlent le fonctionnement du calorimètre.

en température peut varier de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ce dispositif permet une étude de l'influence de la vitesse sur le phénomène que l'on désire étudier (transition vitreuse). Les fluctuations thermiques de la ligne de base induisent une incertitude de l'ordre de $4\mu\text{W}$ pour des signaux d'environ 8mW lors des mesures de chaleur spécifique.

La figure II-4 décrit schématiquement la cellule chauffante. Les fours contenant l'échantillon (four E) et la référence (four R) sont pourvus d'éléments chauffants individuels et les températures sont mesurées par des résistances de platine au niveau des fours. Le calorimètre peut être refroidi par azote liquide jusqu'à -170°C ($T \sim 100\text{K}$) en utilisant l'hélium comme gaz d'échange.

La quantité mesurée expérimentalement est la différence entre la chaleur fournie par effet joule à l'échantillon et la chaleur fournie à la référence. La figure III permet d'illustrer le principe de l'analyseur enthalpique différentiel. Le système comporte deux boucles de contrôle (Fig II-5). La première règle l'asservissement de la température moyenne à la programmation de température souhaitée, la deuxième enregistre les écarts entre les deux températures et en déduit la différence de puissance à fournir entre l'échantillon et la référence (habituellement une capsule vide). Les échanges thermiques lors des mesures sont nombreux, mais on peut néanmoins introduire des équations simplifiées pour expliquer le principe de fonctionnement de l'appareil [4,5].

VI-2 Mesures de chaleurs spécifiques

Deux enregistrements sont effectués, avec la même référence (une capsule vide) dans le four R : un premier enregistrement est effectué avec une capsule vide dans le four E, puis un second avec une capsule (différente de la 1^{ère}) contenant l'échantillon. Par différence, entre les deux enregistrements, on

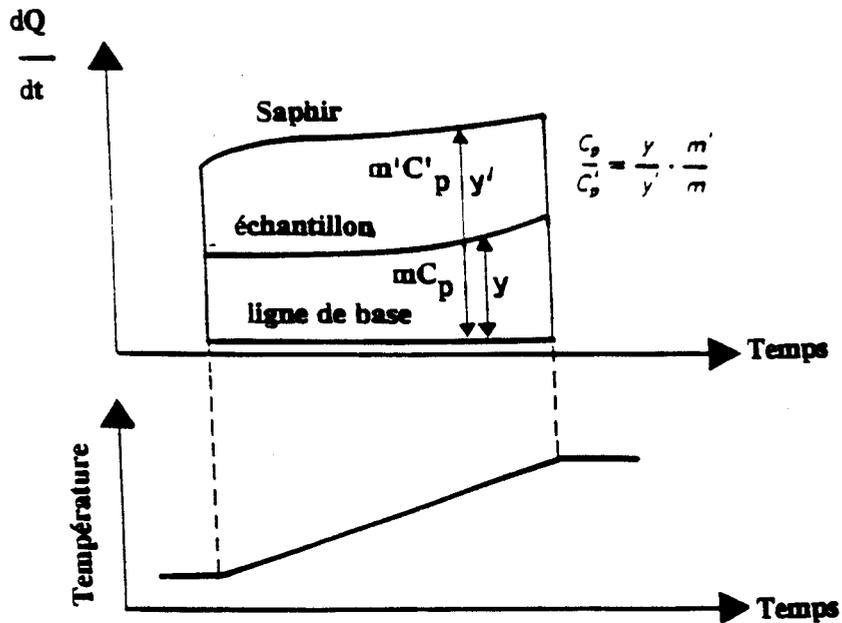


Fig II-6 : Détermination des chaleurs spécifiques par la méthode des ratios [4].

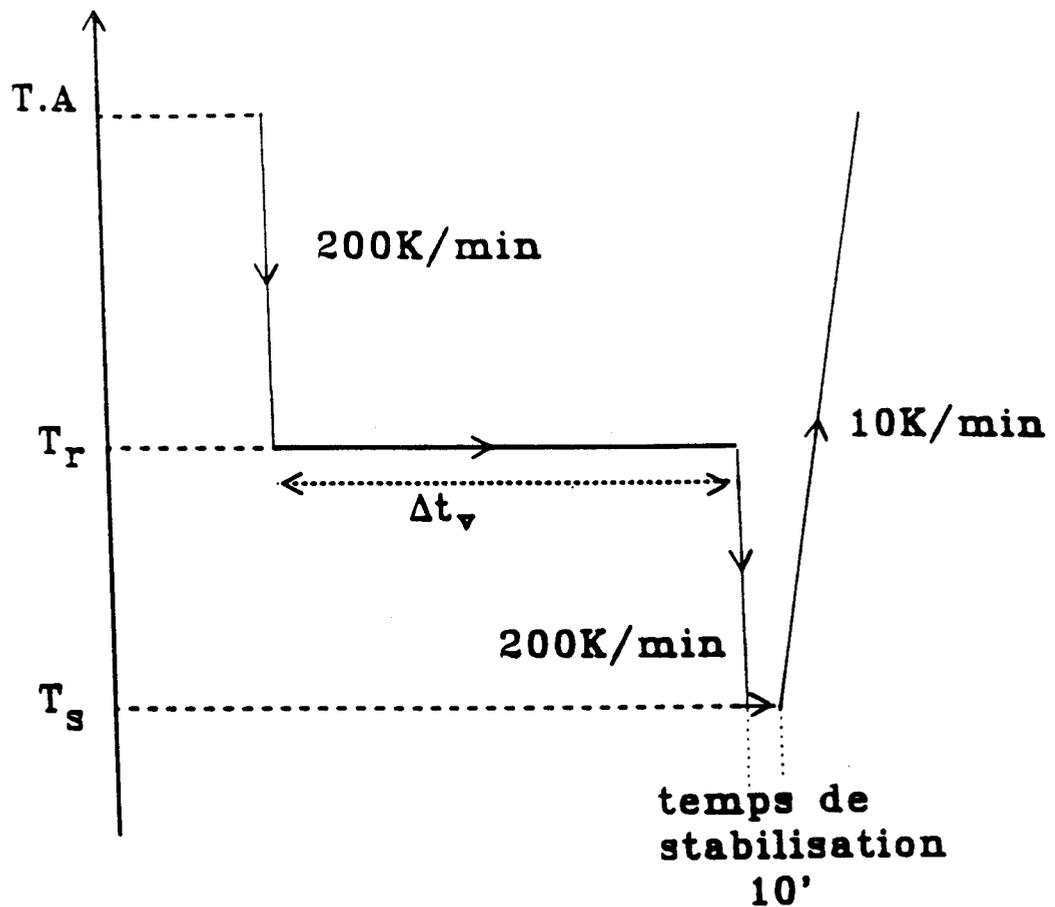


Fig II-7: Traitement thermique effectué durant une expérience en DSC

- L'échantillon est trempé à T_r où il est vieilli pendant Δt_v
- l'échantillon est refroidi à T_s .
- Après stabilisation en énergie de l'appareil de DSC, on réchauffe à une vitesse de 10k/min

s'affranchit de la chaleur spécifique de la capsule et on obtient le signal (flux de chaleur) correspondant à l'échantillon seul. Pour remonter à la chaleur spécifique proprement dite il faut ensuite considérer l'équation suivante [6]:

$$m C_p \cong \frac{1}{v} \frac{d Q_e}{dt}$$

v: vitesse de remonté ou de descente de la température

m: masse de l'échantillon

$\frac{d Q_e}{dt}$: chaleur dissipée par l'échantillon

C_p : Capacité calorifique de l'échantillon étudié

Cette équation peut être utilisée pour obtenir les valeurs de C_p directement mais des erreurs de lecture sur $\frac{d Q_e}{dt}$ et sur les vitesses programmées v peuvent diminuer la précision. Pour minimiser ces erreurs, la manipulation est répétée avec une masse bien connue de saphir, produit dont la chaleur spécifique est bien établie et un nouveau thermogramme est tracé. En tout point de la courbe (Fig II-6) l'amplitude y ($= \frac{d Q_e}{dt}$) est égal à vmC_p où m est la masse de l'échantillon, C_p la capacité calorifique de l'échantillon.

Si pour le saphire, on mesure $y'=v m' C'_p$ et pour l'échantillon étudié on mesure $y=v m C_p$ on obtient directement

$$\frac{y}{y'} = \frac{m C_p}{m' C'_p}$$

d'où

$$C_p = \frac{y m'}{y' m} C'_p$$

VI-3) Méthode expérimentale

Les transitions de phase du mélange (CN-ADM)_x (Cl-ADM)_{1-x} (x~ 0,25) ont lieu à basse température. Dans ces conditions, l'étalonnage en température est effectué à partir de la transition cristal-cristal plastique du cyclohexane située à -87,06° C et de sa transition solide-liquide située à 6,54° C. L'étalonnage

en énergie est réalisé à partir de l'enthalpie de fusion d'une des transitions du cyclohexane ($-87,06^{\circ}\text{C}$ et $6,2^{\circ}$).

Pour chaque expérience, nous avons suivi le protocole expérimental suivant (fig II 7):

- la température de l'échantillon est descendue à $200\text{K}/\text{min}$ de $+ 297^{\circ}\text{K}$ (ambiante) à T_v la température de vieillissement (qui prendra les valeurs de 160 K , 170 K , 180 K). On effectue des recuits de durées Δt différentes pour les différentes valeurs T_v .

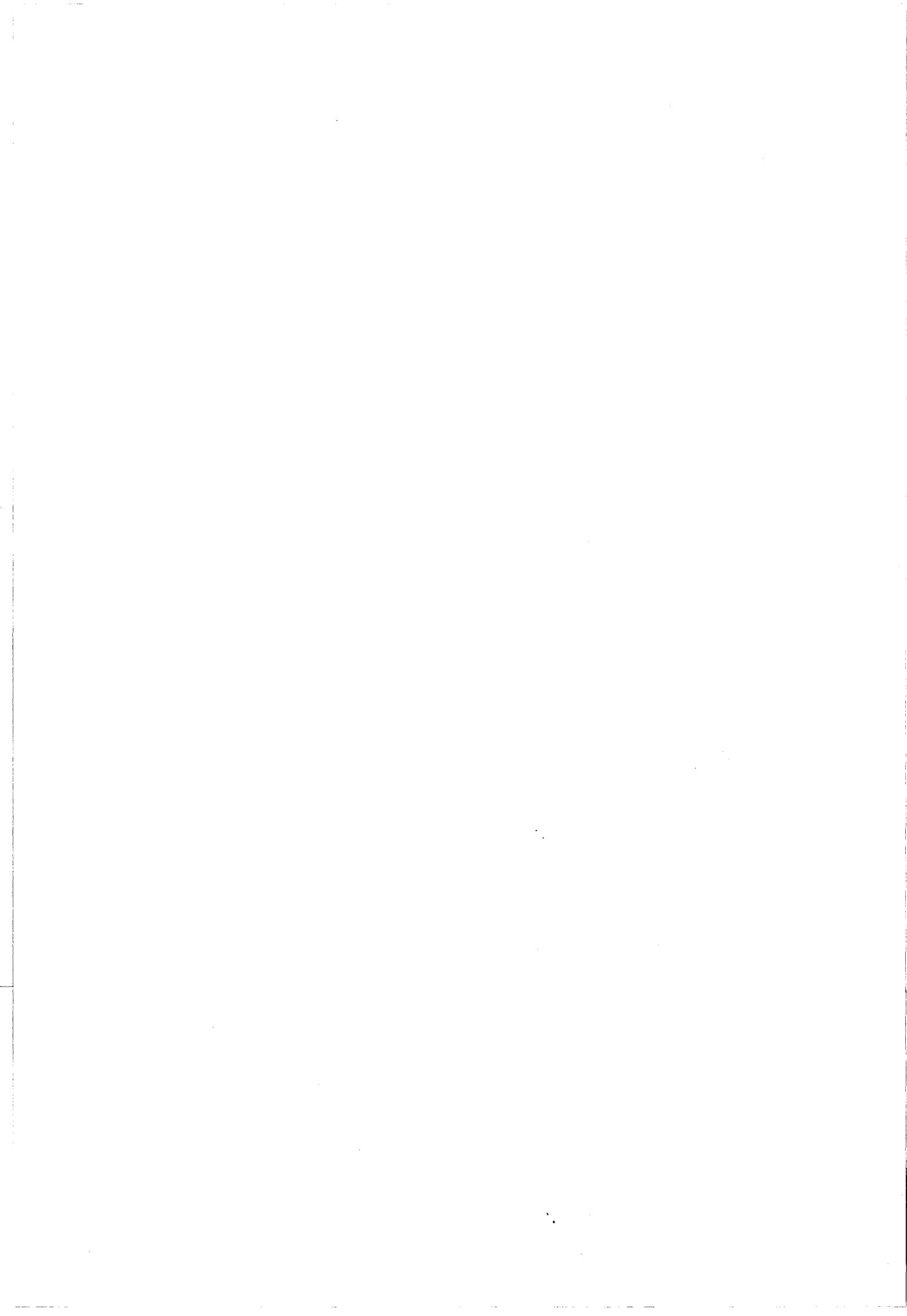
- quand le recuit est terminé, l'échantillon est plongé à 123 K à la vitesse de $200\text{ K}/\text{min}$. Après stabilisation de l'appareil (qui prend 5 minutes), l'échantillon est réchauffé jusqu'à la température ambiante à la vitesse de $10^{\circ}\text{K}/\text{min}$.

- l'échantillon est ensuite laissé à la température ambiante pendant quelques minutes (10 minutes) afin qu'il retrouve toutes ses propriétés pour l'expérience suivante.

REFERENCES

CHAPITRE II

- [1] -M. Foulon, Thèse d'état de Lille I (1987)
- [2] -Notice technique du diffractomètre Philips PW 1100
- [3] -M. Muller, Mémoire Ingénieur CNAM, LILLE, (1981)
- [4] -M.J. O'NEIL, Anal. Chem. 36 (1964) 1238.
- [5] -B. WUNDERLICH in "Thermal Analysis" Academic Press, Inc (1990)
- [6] -J. EVEN ,Thèse de l'université de Paris VI



CHAPITRE III

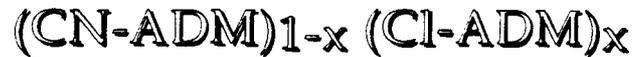
RAPPELS SUR LES COMPOSES

(CN-ADM) $_{1-x}$ (Cl-ADM) $_x$

($x = 0$, $x = 1$ et $x = 0,25$)

CHAPITRE III

RAPPELS SUR LES COMPOSES



($x = 0$, $x = 1$ et $x = 0,25$).

I Introduction

II Phases stables des composés $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$ ($x = 1 ; 0 ; 0,25$)

II-1) phase désordonnée haute température

II-2) phases stables basses-températures

II-3) phase métastable des composés $x = 0,25$ et $x = 0$

III Dynamique d'apparition de la phase IV dans le composé $x \approx 0,25$

IV Effet d'histoire thermique

I INTRODUCTION

Le cyanoadamantane (CN-ADM) et le chloroadamantane (Cl-ADM) sont tous les deux des cristaux présentant des phases à désordre d'orientation moléculaire à température ambiante. Ils ont des structures isomorphes de haute symétrie cependant ils se comportent de manière très différente au refroidissement. Le CN-ADM et le Cl-ADM présente l'avantage de posséder une structure désordonnée simple [3] (cubique face centré: c.f.c.).

Le chloroadamantane transite inmanquablement en la phase ordonnée basse température, alors que la phase désordonnée du CN-ADM peut être aisément sous refroidie [1]. Sous trempe assez profonde, elle peut même donner un état de type vitreux qui présente toutes les caractéristiques d'un verre conventionnel malgré la présence d'un réseau cubique support.

Après sous refroidissement, on peut noter de très intéressantes manifestations de non équilibre [6]. Elles consistent en des cinétiques de mise en ordre orientationnelle extraordinairement lentes qui peuvent être suivies en temps réel par diffraction des rayons X.

Malheureusement, une investigation complète du système au dessus de T_g est impossible car la durée de vie de l'état métastable est trop courte et la transformation vers la phase stable basse température (BT) détruit rapidement le monocristal.

Pour une concentration pas trop élevée en Cl-ADM (typiquement $x < 0,5$). les composés mixtes $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$ offrent des perspectives d'étude des états hors équilibre beaucoup plus étendues [7, 8, 10]. De plus comme les autres composés le composé mixte possède une structure désordonnée simple (c.f.c). Ils présentent l'avantage sur le Cl-ADM de pouvoir être trempés et sur le CN-ADM de ne pas voir leurs cinétiques de mise en ordre interrompues par la destruction du monocristal. La concentration $x \approx 0,25$ a en particulier fait l'objet d'investigations structurales plus détaillées.

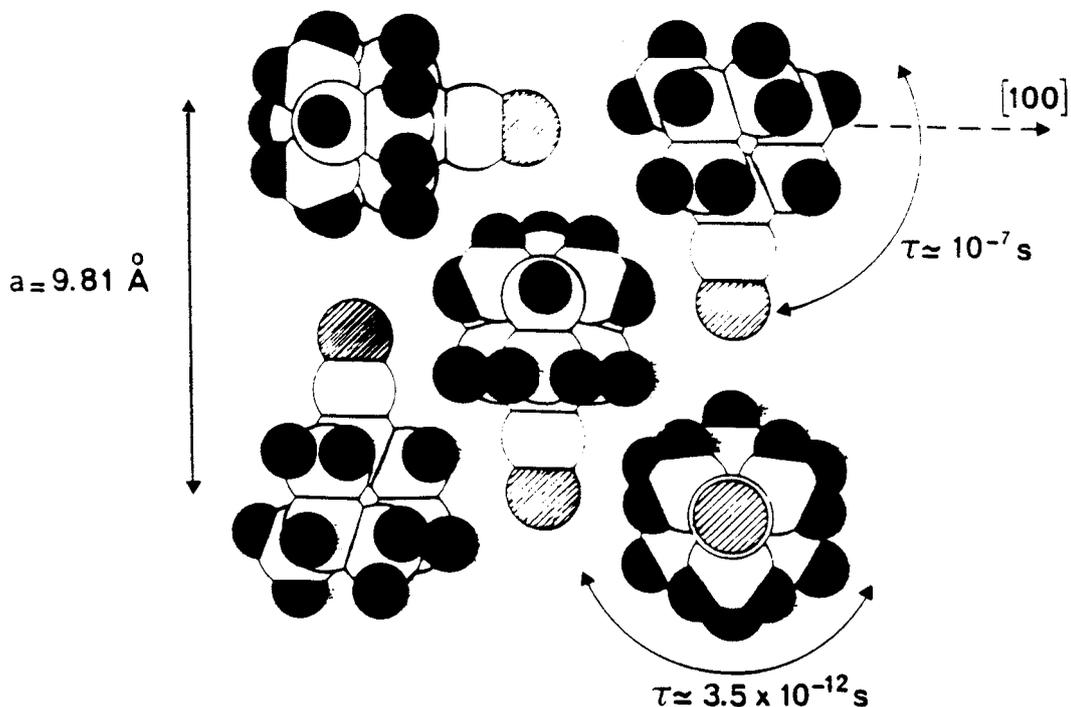


Fig III-1 : Exemple de configuration instantanée de molécules dans le plan [100] en phase plastique (d'Après Amoureux [4] et coll). (structure cubique face centrée (CFC), groupe spatial Fm3m). Les dipôles moléculaires peuvent prendre 6 orientations le long des axes d'ordre 4 du cube. Les mouvements observés sont

- un basculement lent des dipôles entre les axes d'ordre 4
- une rotation rapide autour de l'axe dipolaire.

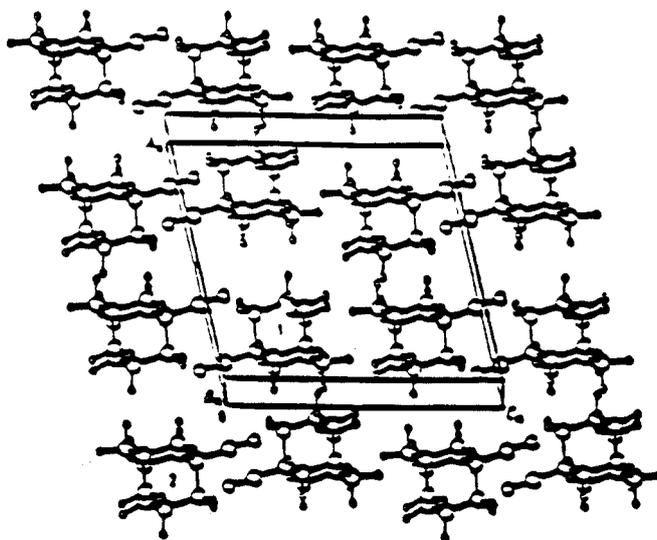


Fig III-2 : CYANOADAMANTANE : PHASE II

Arrangement moléculaire dans la maille monoclinique (phase ordonnée et stable à basse température : noté II) (Foulon et coll [3]). Les orientations privilégiées dans le plan ne sont plus respectées. La phase est caractérisée par un ordre antiferroélectrique des dipôles le long des directions $\langle 111 \rangle$ de la maille cubique mère (I) fortement distordue. C'est ce changement structural important qui entraîne probablement la destruction d'un monocristal

Tableau I : Résumé des propriétés structurales pour $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$ pour les concentrations x en Cl-ADM de 0, 0,25 et 1 à différentes températures.

Cl-ADM concentration x	Structure H.T désordonné et paramètre de maille (Å)	Température de transition d'équilibre	Structure stable B.T.	Cristal vitreux et Tg	Référence
0	I, CFC Fm3m a = 9,81	I-II 283 K	II monoclinique C2/m	oui 170K	3
0,25	I, CFC Fm3m a = 9,83	I-III 238 K	pseudo cubique III monoclinique P 2 ₁ /C	oui 163 K	10
1	I, CFC Fm3m a = 9,97	246 K	pseudo cubique III	non	9

Au paragraphe II nous rappellerons les propriétés des phases stables pour des composés ($x = 0 ; 1 ; 0,25$)

Au paragraphe III nous résumerons les propriétés de non équilibre du mélange établies préalablement.

Au paragraphe IV, nous décrirons un effet d'histoire thermique remarquable observé sur CN-ADM qui est à l'origine de notre travail sur le composé $x = 0,25$.

II PHASES STABLES DES COMPOSES (CN-ADM)_{1-X} (CL-ADM)_X POUR (X = 1, 0, 0,25)

Les différentes propriétés structurales sont résumées dans le tableau 1. Nous allons brièvement rappeler les caractéristiques des phases stables.

II-1) phase désordonnée haute température

A température ambiante, les trois composés ($x = 0 ; 1 ; 0,25$) sont en phase cubique (cfc) à désordre d'orientation (cf fig III-1). Ils ont même groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Cependant, comme le montre le tableau I leurs paramètres de maille diffèrent.

$$a_{x=0} = 9,81 \text{ \AA} \quad a_{x=1} = 9,97 \text{ \AA} \quad a_{x=0,25} = 9,83 \text{ \AA}$$

Leurs structures sont isomorphes (notée I) [3,4,9]. Les dipôles moléculaires peuvent prendre aléatoirement 6 orientations le long des axes d'ordre 4 du cube.

Par contre pour les compositions extrêmes, on observe à température ambiante (TA) des temps de résidence des dipôles très différents.

$$\tau_{x=0} = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ s} \quad \tau_{x=1} = 7,2 \times 10^{-13} \text{ s} \quad \text{à } T = 295 \text{ K [11, 12]}$$

et par ailleurs dans le cas $x = 0$, les dipôles moléculaires sont localisables.

Les paramètres et les temps de résidence des composés $x = 0,25$ ($\tau_{x=0,25} = 3 \cdot 10^{-7}$ T = 295 K [13]) et $x = 0$ sont très voisins ce qui semble indiquer que l'encombrement stérique [14] est aussi efficace dans les deux composés pour localiser et ralentir les dipôles. C'est probablement cette contrainte qui permet aux composés $x = 0$ et $x = 0,25$ d'être facilement trempés.

II-2) Phases stables basses températures

a) CN-ADM ($x = 0$). Pur

En dessous de 283 K, la phase stable (noté II) est monoclinique $C \frac{2}{m}$ [3] (cf fig III-2). Elle est caractérisée par un ordre antiferroélectrique des dipôles le long des directions $\langle 111 \rangle$ de la maille cubique mère (I) fortement distordue. Cette distorsion entraîne la destruction de l'échantillon monocristallin. La transition d'équilibre (II-I) se produit à 283 K et ne peut être observée au réchauffage qu'après vieillissement prolongé à BT.

b) Cl-ADM ($x = 1$). pur

La phase d'équilibre basse température noté III est monoclinique $P \frac{2_1}{c}$ [9]. Les dipôles s'ordonnent en gardant les orientations privilégiées initiales selon les directions $\langle 100 \rangle$ de la maille cubique faiblement déformée. On observe également une mise en ordre complexe des dipôles dans l'un des plans [100] de la phase mère (fig III-3). La transition I-III est observée au refroidissement et au réchauffage à $T_t = 246$ K sans hystérésis notable.

Contrairement à l'arrangement de type II du CN-ADM la mise en ordre dipolaire respecte les orientations privilégiées (100). La maille pseudo cubique est distordue.

c) composé Mixte (CN-ADM) $_{1-x}$ (Cl-ADM) $_x$ ($x = 0,25$)

Le composé mixte (CN-ADM) $_{1-x}$ (Cl-ADM) $_x$ ($x = 0,25$) possède la même structure stable III BT que le Cl-ADM. Il possède l'avantage de ne pas présenter

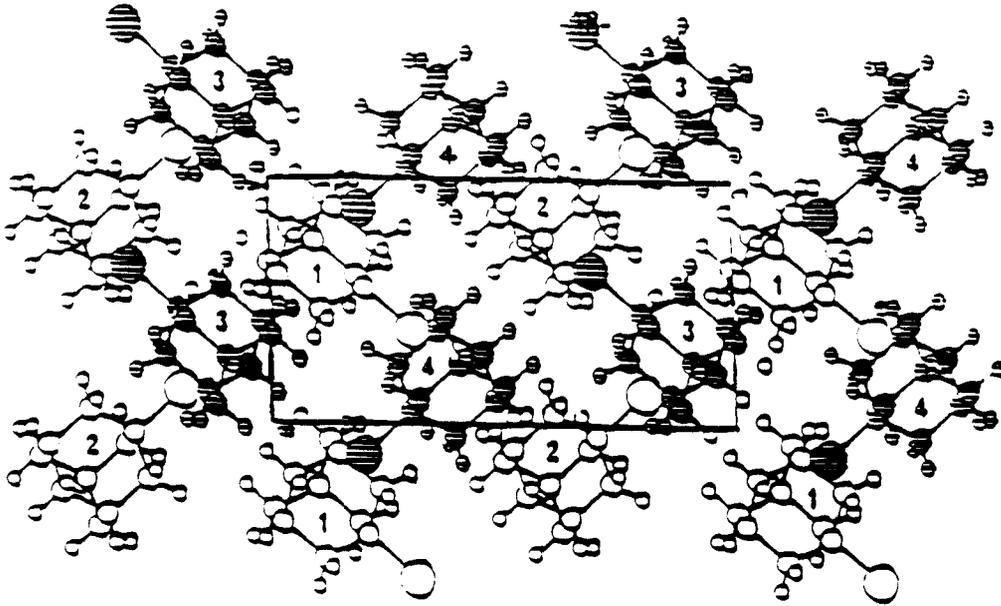


Fig III-3 : CHLOROADAMANTANE : phase III

Orientations des axes dipolaires dans les mailles monoclinique et pseudo-cubique projetées dans le plan (b, c) (Foulon et Coll. [9]).

- * les orientations 1 et 2 appartiennent au plan de cote 1/4.
- * les orientations 3 et 4 appartiennent au plan de cote 3/4.

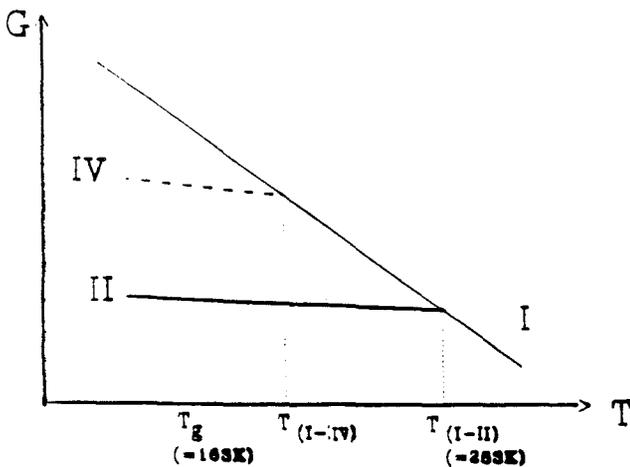


Fig III-4-a

Diagramme d'enthalpie libre G du CN-ADM pur ($x = 0$). La phase IV est une phase métastable dont la transition est masquée par la recristallisation vers la phase II monoclinique d'équilibre (IV-II). (Caucheteux [5])

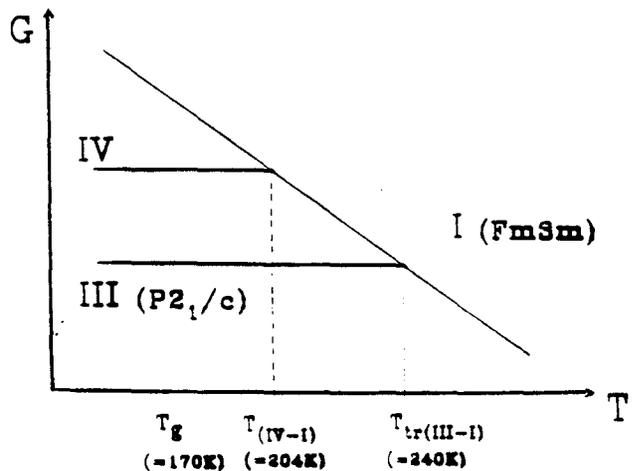


Fig III-4-b

Diagramme d'enthalpie libre G dans le cas du composé mixte $(\text{CN-ADM})_{1-x}(\text{Cl-ADM})_x$. La température T_{tr} correspond à la température de transition vers la phase I monoclinique. La phase IV est une phase métastable dont la température de transition vers I se situe à 204 K. Cette transition est du 1^{er} ordre. Il a été possible d'observer la spinodale de cette transition (Benzakour [13], Willart [8]).

Fig III-4 : Diagramme d'enthalpie libre pour les composés $x = 0$ et 0,25

de transition destructive ce qui constitue une différence essentielle avec le CN-ADM pur. Cette différence va nous permettre d'effectuer des investigations du domaine de non équilibre beaucoup plus large en temps et en température.

Comme pour le composé $x = 0$, la phase désordonnée I peut être trempée. La transition d'équilibre se produit à 238 K [10] et peut être observée uniquement au réchauffage après un long temps de recuit à B.T. Les cinétiques de transformation de la phase métastable I vers la phase BT sont les plus rapides pour des sous refroidissements de l'ordre de 30°K. A BT, le composé mixte présente toutes les caractéristiques de la phase III du Cl-ADM ($x = 0$) (et sera noté III comme elle). L'arrangement dipolaire doit être similaire à celui représenté sur la fig III-3. Contrairement à la phase II du (CN-ADM) les molécules sont orientées selon la direction $\langle 100 \rangle$ de la phase mère.

Il n'a jamais été possible de mettre en évidence une recristallisation vers la phase monoclinique (noté II) comme dans le CN-ADM ce qui constitue une différence essentielle.

II-3) Phase métastable des composés $x = 0,25$ et $x = 0$

Les études cinétiques réalisées sur le composé $x = 0,25$ ont permis de mettre en évidence une phase basse température (notée IV) moins stable que la phase III [15]. Après refroidissement à assez basse température depuis la T.A., la cinétique d'apparition de cette phase (cinétique I \rightarrow IV) est plus rapide que la cinétique (I \rightarrow III), ce qui permet de la caractériser transitoirement.

En particulier la transition d'équilibre IV \rightarrow I a pu être mise en évidence dans le domaine d'équilibre de la phase III mais avant que cette dernière n'aie le temps de s'installer. Le diagramme représentant les domaines d'équilibre des phases stables et métastables de ce composé est repris sur la fig III-4-b.

Les études réalisées antérieurement [6] sur le composé $x = 0$ ont permis de mettre en évidence des évolutions cinétiques structurales basses températures similaires (apparition des mêmes taches de surstructure avec des cinétiques

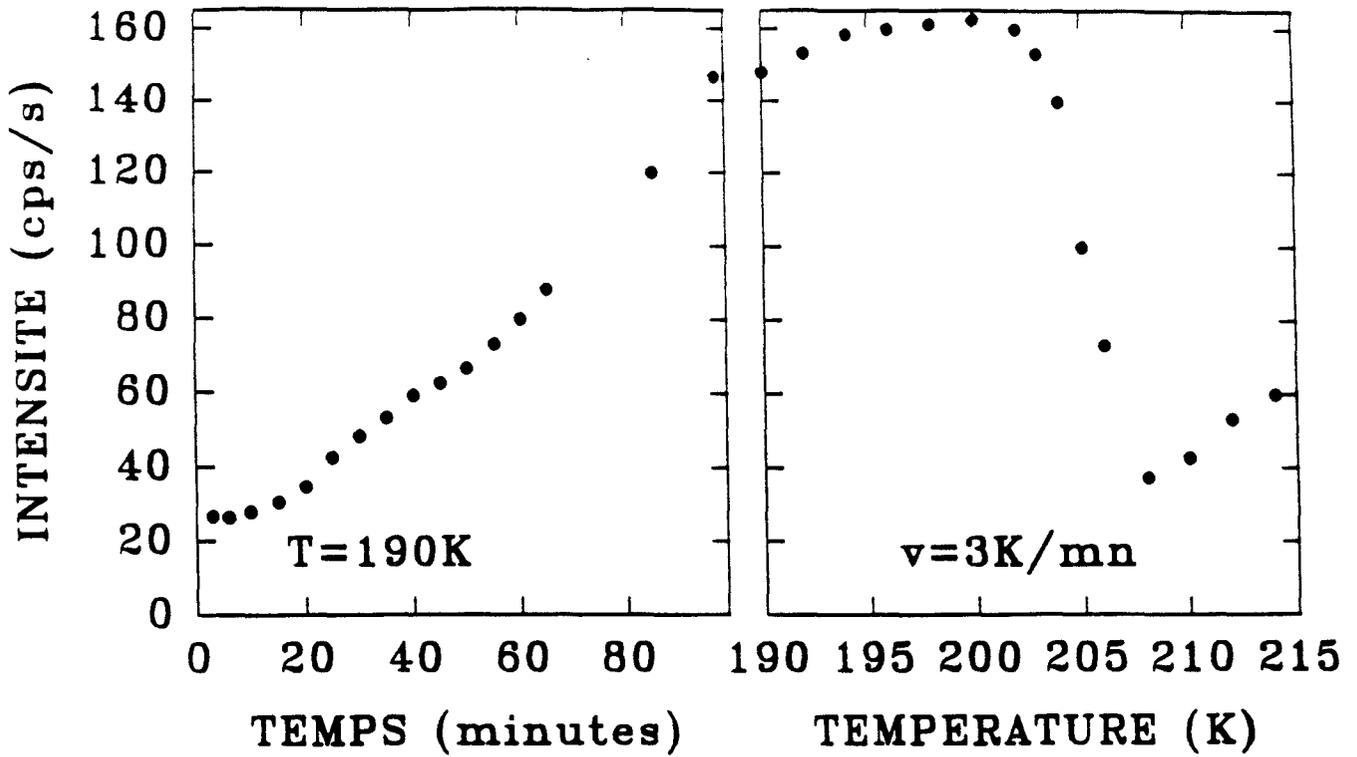


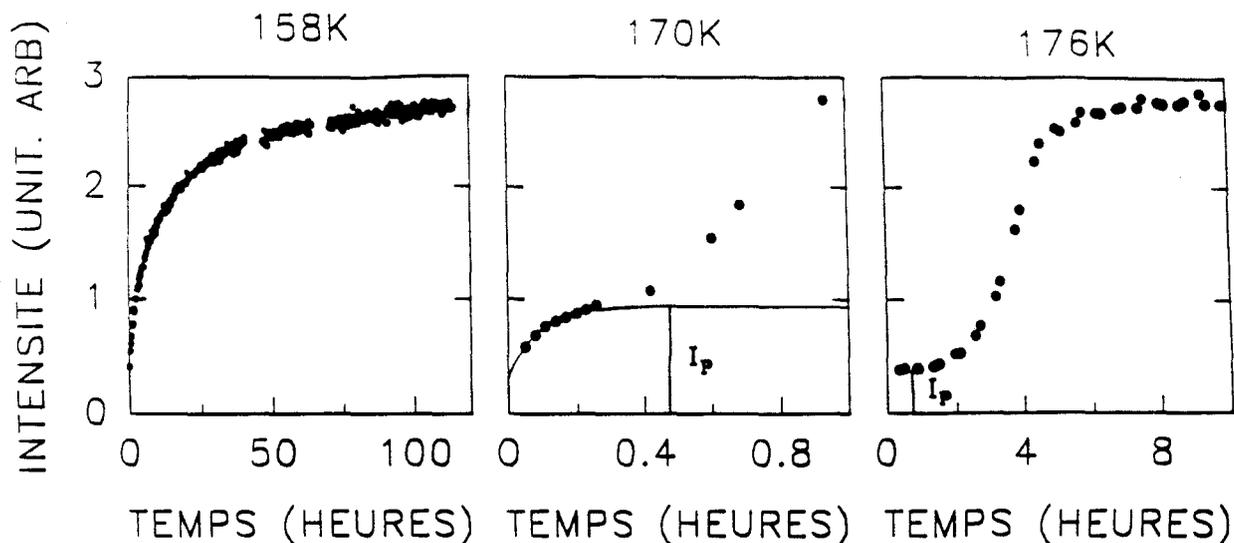
Figure III-5 : Evolution isotherme de l'intensité de la raie $(121)_c$ pendant un recuit de 100 mn, à 190 K suivie d'une évolution en fonction de la température lors d'un réchauffage. On note une chute brutale d'intensité vers 204 K. (Benzakour [13]) qui est la transition IV-I.

analogues) à celles observées pour le composé mixte. Ces observations permettent d'établir qu'une phase de type IV peut aussi se développer transitoirement mais cette fois pendant l'induction relative à la cinétique $I \rightarrow II$. Cette induction étant très courte à haute température, on ne peut suivre en détail l'évolution $I \rightarrow IV$. En particulier une transition $IV \rightarrow I$ n'a pu être observée. La figure III-4-a donne un diagramme de phase schématique du composé $x = 0$. Cette phase IV étant transitoire sa structure n'a pas pu être déterminée à l'équilibre. Elle est caractérisée dans un diagramme de RX par la présence de raie de surstructure telles que la raie 121 ou 300 qui sont suivie dans de nombreuses expériences, situées en bord de zone de Brillouin aux points X qui sont des raies interdites du réseau c.f.c. Une investigation approximative de cette structure à partir des mesures des intensités diffusées aux différents points X à permis de mettre l'hypothèse d'un arrangement antiparallèle des dipôles moléculaires dans une structure pseudo-quadratique qui préserve les directions d'alignement des dipôles propres à la phase c.f.c.

III Dynamique d'apparition de la phase IV dans le composé $x = 0,25$.

La transition $IV \rightarrow I$, quand elle peut être observée au réchauffage, est clairement du 1^{er} ordre ($\Delta H > 6 \text{ J/g}$ [15]) et elle se traduit par la chute brutale de la raie de surstructure 121 (point X de la zone de Brillouin du réseau cfc) à $T_{IV-I} \approx 204 \text{ K}$ (fig III-5).

L'étude cinétique isotherme de l'apparition de ce type de raie pour après trempe à $T < T_{IV-I}$, a permis [8] de préciser le diagramme de non équilibre. L'analyse des courbes de croissance permet de mettre en évidence les différents régimes suivants (fig III-6):



Figures III-6 : ces figures représentent trois types de courbes de croissance pour trois domaines de températures différents (Willart [6])

- a) $T < 170$ K. On remarque l'absence de temps d'incubation.
- b) $T \approx 170$ K, après trempe l'intensité n'est pas nulle. On peut distinguer la dynamique de rééquilibrage de l'ordre local en phase désordonnée de la cinétique de mise en ordre.
- c) $T > 170$ K, dans ce cas l'intensité du plateau initial (I_p) est atteint immédiatement après la trempe, la mise en ordre est précédée d'un temps d'incubation. La longueur du plateau correspond à la durée de vie τ_i de la phase désordonnée métastable.

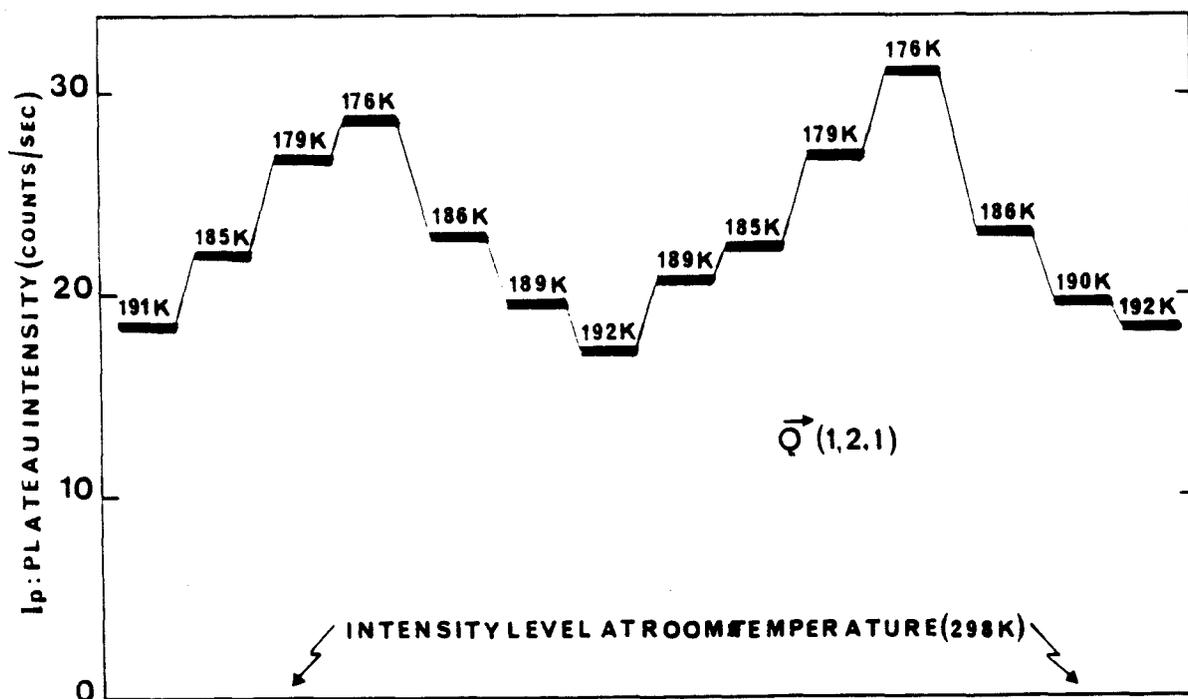


Figure III-7 : Variation avec la température de la hauteur du plateau d'intensité métastable pendant la période d'incubation. On peut noter le caractère réversible de la hauteur du plateau qui révèle un état d'équilibre métastable à chaque température (Willart [6]).

* aux températures supérieures à 170 K, la mise en ordre est précédée d'un temps d'incubation, ce qui donne aux courbes de transformation une forme sigmoïdale. On peut de plus remarquer que l'intensité I_p mesurée pendant cette incubation, n'est pas nulle (fig III-6-c). Elle correspond à un pic stationnaire qui s'établit rapidement après la trempe. Des cycles en température effectués pendant l'incubation montrent que l'intensité au point X du réseau réciproque varie réversiblement avec la température (fig III-7). Cela montre qu'il existe un équilibre métastable à chaque température et permet d'associer la longueur du plateau à sa durée de vie τ_i .

* aux températures inférieures à 160 K (fig III-6-a), les évolutions sont par contre immédiates mais très lentes. Elles traduisent l'instabilité du système.

* $160 \text{ K} < T < 170 \text{ K}$. Ce domaine de température n'a pas été étudié jusqu'à présent mais une expérience à 170K révèle qu'il n'y a plus de plateau bien défini. Le temps d'incubation τ_i tend vers 0 lorsque la température décroît. Les courbes de croissance présentent cependant une inflexion (fig III-6-b) ce qui semble indiquer que la transformation s'opère en deux temps. Nos expériences nous amènent à clarifier ce point fondamental pour déterminer le mécanisme des effets de relaxations structurales en dessous de T_g ainsi que les effets d'histoire thermique

Le pic de surstructure stationnaire correspondant au plateau est en fait associé à un ordre local antiparallèle des molécules existant de manière homogène dans la phase I métastable. D'après le théorème de fluctuation dissipation, l'intensité observée est reliée à la susceptibilité généralisée par

$$I_p(Q) \propto \sum_r \{ \langle \mu_0 \mu_r \rangle - \langle \mu_0 \rangle \langle \mu_r \rangle \} e^{iqr}$$

$$\chi(Q) = \frac{I(Q)}{T} \quad \Leftrightarrow \quad \chi^{-1}(Q) = \frac{T}{I}$$

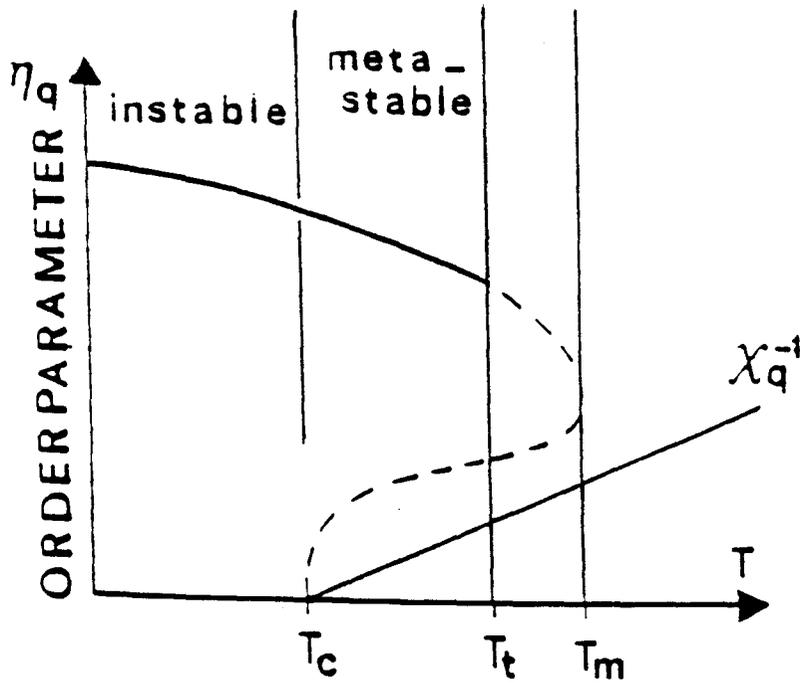


Figure III-8 : Variation de $F(\eta)$ et avec la température pour une transition du premier ordre. T_m est la limite métastable de la phase basse température, T_c est la limite métastable de la phase haute température, T_t est la température de transition.

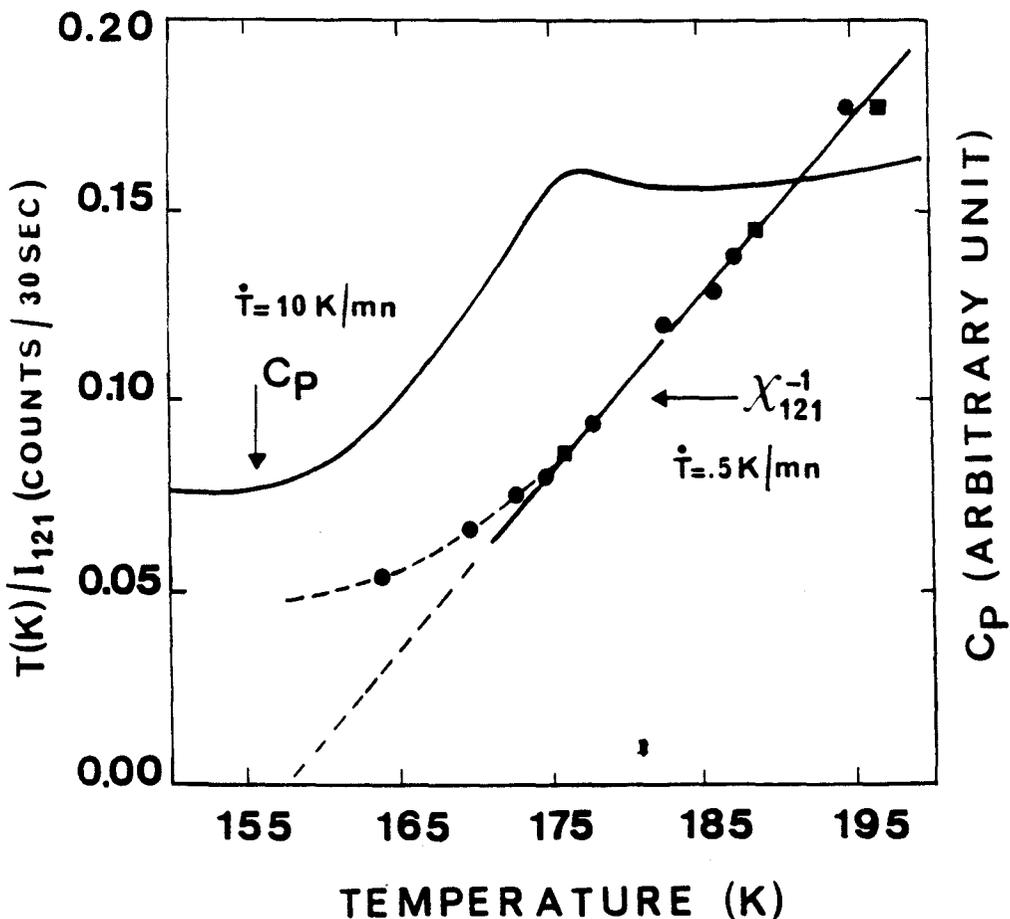


Figure III-9 : Evolutions parallèles de la chaleur spécifique C_p (déterminée par D.S.C.) et de la susceptibilité inverse χ_{121}^{-1} (les données sont celles de la figure IV-11). On peut noter la parfaite coïncidence entre le saut de C_p typique d'une transition vitreuse et la rupture d'ergodicité qui se manifeste par un coude sur la courbe $\chi_{121}^{-1} = f(T)$ (Willart [6]).

où

le dernier terme est la transformée de Fourier spatial de la fonction de corrélation ($\vec{\mu}(r)$ spécifie l'orientation moléculaire au site r). Il a été observé que l'augmentation de $I_p(Q)$ à basse température prolonge l'évolution d'intensité en phase I stable et présente un début de comportement divergent quand T diminue. L'intensité RX d'ordre local $I_p(Q)$ est associée à la susceptibilité généralisée $\chi(Q) = I_p(Q)/T$. Les évolutions enregistrées en bord de zone de Brillouin (point X) révèlent un comportement linéaire de $\chi^{-1}(Q) = T/I_p(Q)$ sur plus de 100°K. L'extrapolation de ce comportement conduit à une singularité pour une température T_c située entre 150°K et 160°K. Cela peut s'expliquer par l'approche de la limite absolue de métastabilité de la phase I où l'on attend en champ moyen une divergence de $\chi(Q)$ caractéristique de la mise en ordre selon une loi

$$\chi(\vec{q} = X) \propto \frac{1}{T - T_c}$$

où

T_c est la limite absolue de métastabilité de la phase désordonnée (selon le schéma (fig III-8) équivalent de la spinodale pour les systèmes à démixtion). Ce point spinodal ne peut être approché car le système rentre dans une situation non ergodique à une température supérieure et qui correspond à T_g . Lors d'un refroidissement, on gèle une situation d'ordre local (comme l'indique la figure III-9) et l'on observe à BT un pic dont l'intensité garde le même niveau que celui observé à T_g . Un sous refroidissement beaucoup plus rapide gèle un ordre local moins développé.

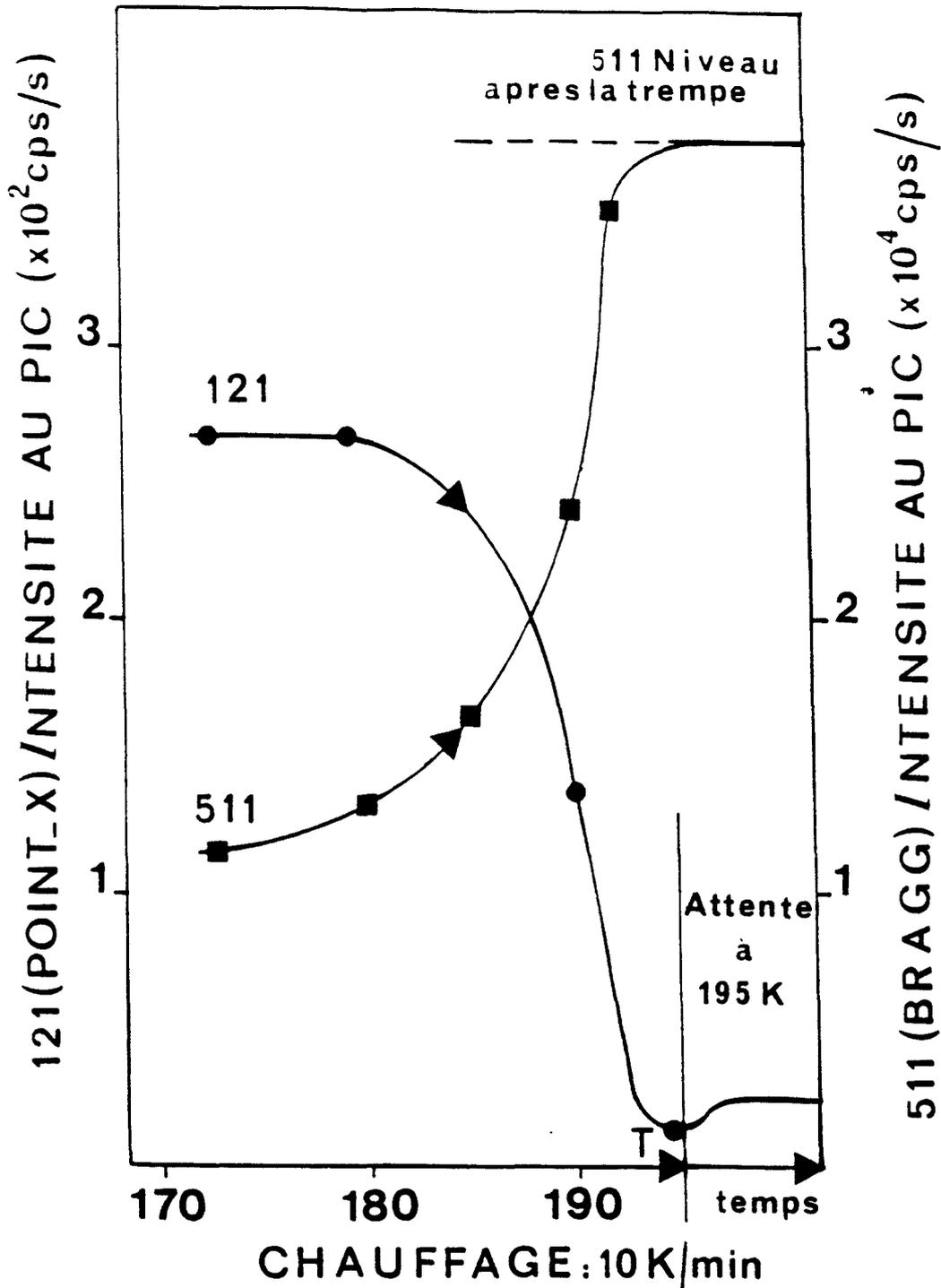


Figure III-10 : réversion pendant un réchauffage rapide, lequel est suivi d'un bref recuit à 195 K. On constate un effondrement de la diffusion au point X (121) alors que la raie principale 511 retrouve le profil et le niveau qu'elle avait initialement. Au cours du recuit à 195 K, on remarque que le niveau de la diffusion au point X n'est pas nul. (Caucheteux [5]).

IV Effet d'histoire thermique

Dans le CN-ADM pur après un recuit prolongé à basse température, on observe un effondrement et un élargissement apparent des raies de Bragg alors que les pics de surstructure poussent et s'affinent [16]. Si l'on pratique un réchauffage après le recuit, il est possible de noter une évolution rapide et en sens inverse des raies de surstructure et des pics de Bragg à des températures très en dessous de la température de transition d'équilibre (IV-I) T_t : les pics de Bragg croissent et s'affinent de sorte que le profil et l'intensité mesurés immédiatement après la trempe sont parfaitement rétablis. Pendant le même temps les pics de surstructure s'effondrent pour donner un niveau de diffusion identique à celui mesuré après la trempe (fig III-10).

Ce phénomène s'interprète comme la réversion de l'ordre établi pendant le recuit à BT. Cependant toute observation ultérieure est impossible car aux températures supérieures à 180 K, la cristallisation vers la phase II survient rapidement et entraîne une destruction des monocristaux.

Le composé mixte $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$ ($x = 0,25$) ne voit jamais sa cinétique de mise en ordre interrompues par une destruction du monocristal. Cette caractéristique va nous permettre d'étudier ce phénomène de réversion dans des domaines de température qui n'ont jamais pu être pratiqués avec le CN-ADM pur $x = 0$. Nous allons pouvoir explorer plus en détail le domaine de non équilibre.

REFERENCES

CHAPITRE III

- [1] -Foulon M, Amoureux J.P, Sauvajol J.L, Lefebvre J and Descamps M, 1983, J. Phys. C : Solid State Phys. 16, L265.
- [2] -Suga H, Sehi S, 1974, J. Non-Cryst. 16, 171.
- [3] -Foulon M, Amoureux J.P, Sauvajol J.L, Cavrot J.P, Muller M, 1984, J. Phys. C : Solid State Phys. 17, 4213.
- [4] -J.P. Amoureux, J.L. Savajol, M. Bee, Acta Cryst. (1981) A37, 97
- [5] -Caucheteux C, 1987 Thèse Université de Lille I
- [6] -Descamps M, Caucheteux C, 1987, J. Phys. C : Solid State Phys. 20, 5073.
- [7] -Descamps M, Willart J.F, Odou G, Eichhorn K, 1992, J. Physique I 6, 813.
- [8] -Willart J.F, 1991, Thèse Université de Lille I.
- [9] -Foulon M, Belgrand T, Gors C, More M, 1989, Acta Crystallogr., B45, 404.
- [10] -Willart J.F, Descamps M, Berthault M, Benzakour N, 1992, J. Phys : Condens. Matter, 4, 9509.

- [11] -Amoureux J.P, Noyel G, Foulon M, Bee M, Jorat L, Mol. Phys. 52, 161.

- [12] -Bee M, Amoureux J.P, 1983, Mol. Phys. 48, 68.

- [13] -Descamps M, Willart J.F, Legrand C, Gbrihaye O, 1992, en cours de publication.

- [14] -Descamps M, 1982, J. Phys. C : Solid State Phys. 15, 7265.

- [15] -Benzakour N, 1992, Thèse Université de Lille I.

- [16] -Descamps M, Caucheteux C, Time-dependent Effects in disordered materials (R. Pynn-Triste EDS) PLENUM, 1988, 388.

CHAPITRE IV

**ETUDE D'HISTOIRE THERMIQUE
DU (CN-ADM)_{1-x} (Cl-ADM)_x $x = 0,25$
PAR CALORIMETRIE
DIFFERENTIELLE**

CHAPITRE IV

ETUDE D'HISTOIRE THERMIQUE DU (CN-ADM)_{1-x} (Cl - ADM)_x X=0,25 PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE

I Introduction

II Transition vitreuse, influence de la vitesse de balayage T

III Effets de vieillissement isotherme

III-1) Effet d'un vieillissement à 160 K

III-2) Analyse des expériences de vieillissement à 160 K.

III-3) Expériences de vieillissement à $T \geq T_g$ (170 K et 180 K)

I. INTRODUCTION

Au cours des premières études réalisées sur le CN-ADM ($x=0$) il a été signalé l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon lors d'expériences (D.S.C.[1], RX[2], Raman[3]) réalisées aux alentours de la transition vitreuse de ce composé.

Nous avons entamé une étude systématique de ces effets sur le composé mixte CN-ADM_{1-x} Cl-ADM_x ($x \approx .25$) qui permet des investigations sur un domaine plus large de température bien que les manifestations d'histoire thermique soient similaires à celles obtenues dans le cas $x = 0$. En particulier l'absence de transformation rapide vers la phase la plus stable à des températures voisines de T_g permet de réaliser une systématique à partir de recuits réalisés également à diverses températures supérieures à T_g .

Dans ce chapitre, nous présentons un ensemble de mesures calorimétriques par D.S.C. dans des conditions de traitement thermique parfaitement contrôlées. Cela concerne les vitesses de changement de température, les durées et les températures de vieillissement isotherme. Avant chaque série d'expériences, une calibration en chaleur spécifique, ainsi qu'un étalonnage en température de l'appareil ont été réalisés soigneusement selon la procédure décrite au chapitre II.

Nous présentons tout d'abord des mesures permettant de localiser la transition vitreuse (T_g) et de mettre en évidence l'influence de la vitesse de balayage en température ($\dot{T} = dT/dt$) sur sa manifestation calorimétrique.

Nous exposons ensuite l'influence de traitements isothermes de longueur (Δt_v) et de températures (T_v) variables sur les courbes de C_p enregistrées au réchauffage. Nous avons envisagé différentes températures situées de part et d'autre de T_g ce qui permet de mettre en évidence des analogies et des différences avec les verres conventionnels.

II .TRANSITION VITREUSE, INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE \dot{T}

Afin de localiser la transition vitreuse macroscopique pour une vitesse de balayage \dot{T} donnée, l'échantillon est tout d'abord trempé directement à 110 K avec la vitesse de refroidissement maximum ($\approx 200\text{K}/\text{min}$). Après équilibration du calorimètre, l'échantillon est réchauffé à la vitesse \dot{T} . La figure IV-1 représente l'évolution de $C_p(T)$ enregistrée entre 120 K et 260 K après une trempe rapide suivie d'une remontée immédiate à $\dot{T} = 10\text{ K}/\text{min}$ (la chaleur spécifique de cette expérience sera notée C_p^0 dans la suite). Dans ces conditions, on ne note pas d'effet exothermique signalant une transformation irréversible vers la phase stable. On peut observer l'accroissement rapide de chaleur spécifique, typique de la transition vitreuse à T_g séparant le domaine métastable pour $T > T_g$ du domaine non ergodique (cristal vitreux : V). Dans ces conditions expérimentales, on évite un "overshoot" endothermique prononcé observé habituellement si l'échantillon est vieilli quelques temps en dessous de T_g .

Sur la Fig (IV-2) sont rassemblés les résultats obtenus pour $\dot{T} = 2,10$ et $20\text{ K}/\text{mn}$ on observe dans les trois cas un saut de C_p aux alentours de 170 K. L'amplitude de celui-ci est tel que $\frac{C_{pe}}{C_{c.v}} \approx 1,35$. (c.v = cristal vitreux, méta = métastable). Si l'on adopte la classification d'Angell [4] pour les verres conventionnels, cela situerait le cristal vitreux étudié entre les situations de verres :

$$\text{fragiles } \frac{C_{liq}}{C_{c.v}} \approx 1,5 \quad \text{pour le O. Terphenyl [4]}$$

et

$$\text{fort } \frac{C_{liq}}{C_{c.v}} \approx 1,09 \quad \text{pour le } G_eO_2 \text{ [4]}$$

C'est une valeur voisine de celle mesurée dans le cyclohexanol $\frac{C_{liq}}{C_{c.v}} \approx 1,4$ [4].

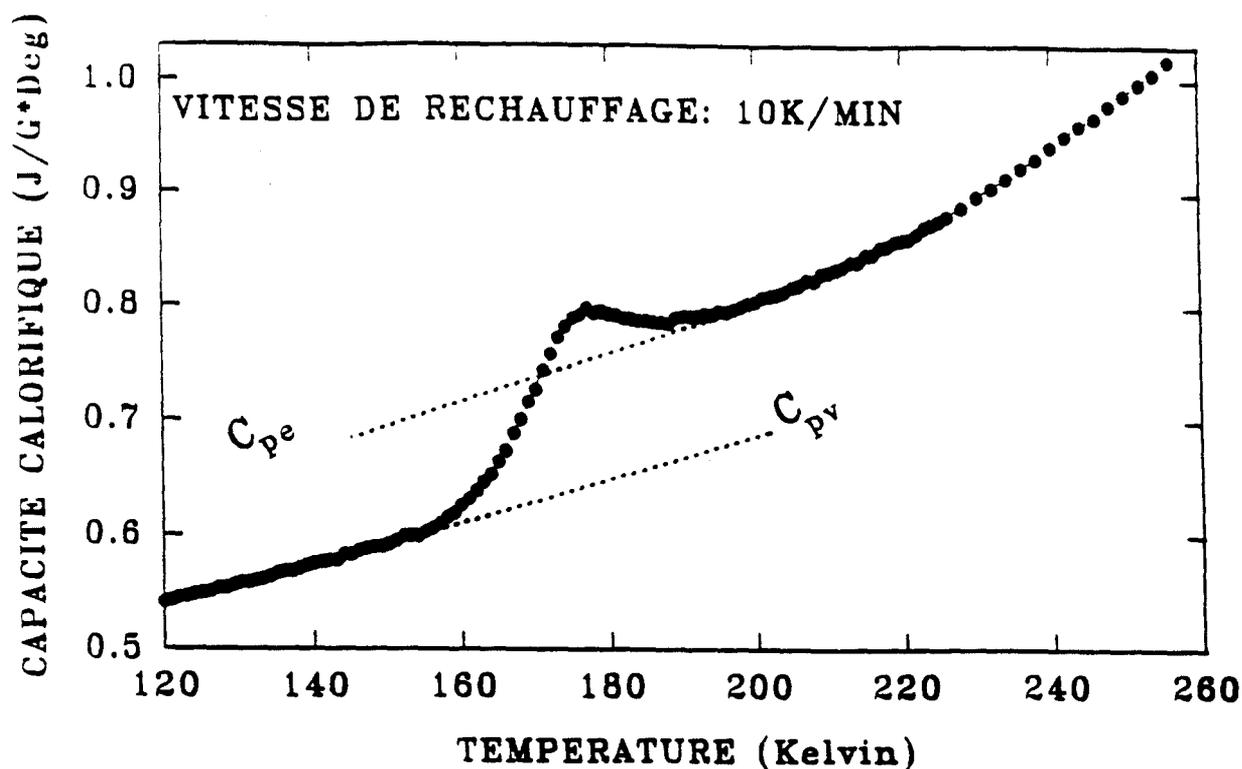


Fig IV-1 : Courbe représentant l'évolution de la capacité calorifique (C_p) en fonction de la température après une trempe rapide suivi d'une remontée immédiate à la vitesse de 10K/min. On observe un saut de C_p qui est caractéristique d'une transition vitreuse. Sur la figure, nous avons indiqué par un prolongement en trait pointillé:

- C_{pe} : le C_p associé à l'état d'équilibre métastable de la phase plastique
- C_{pv} : le C_p associé à l'état cristal vitreux (c.v)

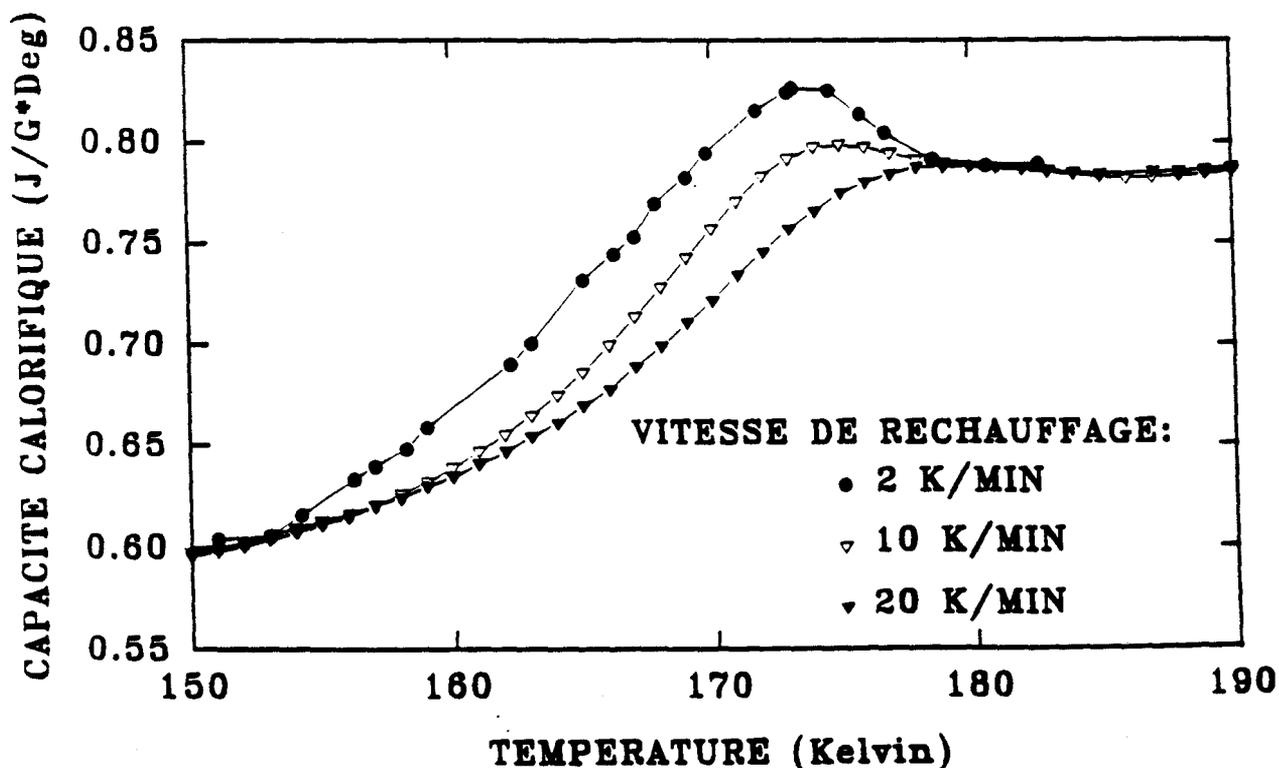


Fig IV-2 : Influence de la vitesse de réchauffage sur la température de transition vitreuse T_g .

Plus T augmente, plus la valeur de T_g . Pour $T = 2K/min$, on observe un "overshoot". Tout se passe, dans ce cas, comme si l'on avait pratiqué un recuit à température inférieure à T_g .

De manière usuelle, il est admis que le saut de C_p reflète la libération des degrés de liberté configurationnels gelés en dessous de T_g . Dans le cas présent, les degrés de liberté d'orientation seulement sont à priori gelés et la classification d'Angell fondée sur l'amplitude du saut de C_p est certainement à revoir dans le cas d'un gel partiel.

Si l'on définit la température de transition vitreuse par la position du déclenchement du saut (intersection des prolongements des droites définies de part et d'autre du coude de C_p), on constate que T_g augmente légèrement quand \dot{T} augmente (d'environ 5 K en accroissant la vitesse de réchauffage de 2 K/mn à 20 K/mn). Cela est classiquement observé dans les verres et attribué au caractère purement cinétique de l'accident.

Si l'on admet que la manifestation calorimétrique de la transition vitreuse se produit quand le temps de relaxation enthalpique τ_A du système est comparable au temps associé à la vitesse de balayage \dot{T}_A , on peut attendre pour deux vitesses de balayages \dot{T}_A et \dot{T}_B différentes la relation suivante (10):

$$\dot{T}_A \tau_A = \dot{T}_B \tau_B$$

De plus, si l'on suppose que le comportement de τ avec la température est Arrhénien ($\tau \propto e^{A/kT}$) sur ce domaine étroit de température, on peut en déduire l'énergie d'activation A . Les thermogrammes de la figure IV-2 conduisent à une énergie d'Activation $A = 6500$ K

Bien que cette détermination de A soit relativement imprécise, elle montre clairement que l'énergie d'activation près de T_g est nettement supérieure à celle fournie par les expériences de relaxation diélectrique à température ambiante ($E = 5800$ K) [5]. Cela traduit globalement un effet non Arrhénien sur l'ensemble du domaine de température compris entre l'ambiante et T_g .

III. EFFET DE VIEILLISSEMENT ISOTHERME

Les mesures ont été réalisées selon un protocole décrit au paragraphe VI-3 du chapitre II (Fig II-8).

Les expériences présentées ont été réalisées pour des températures de vieillissement $T_v = 160 \text{ K}$, 170 K , 180 K , et des durées de vieillissement Δt_v comprises entre 5 mn et 5 heures.

Les expériences ont pu être effectuées sur le même échantillon qui a été ramené à température ambiante pendant un temps assez long avant chaque nouvelle trempe. Nous avons vérifié préalablement que cette procédure était équivalente à celle qui consiste à employer un nouvel échantillon à chaque expérience.

Dans la suite, nous présentons et analysons séparément les résultats de vieillissements à 160 K . Pour cette température inférieure à T_g , on observe des effets comparables, à première vue, à ceux observés pour les verres classiques. Nous en ferons une analyse fondée sur les hypothèses alors traditionnellement employées. Les expériences réalisées aux autres températures apportent des informations complémentaires nous permettant de mettre en évidence que ces interprétations traditionnelles ne sont pas suffisantes dans notre cas.

III-1) EFFET D'UN VIEILLISSEMENT A 160 K

La figure IV-3 montre l'influence de la durée (Δt_v) de vieillissement sur la courbe de C_p ($\Delta t_v = 5,5 ; 12,5 ; 30 \text{ mn} ; 1 ; 2 ; 4 ; 5 \text{ h}$).

Cet effet se manifeste par un dépassement ("overshoot") du saut de C_p caractéristique de la transition vitreuse. Pour des recuits assez prolongés (4h, 5h) cela se transforme en un fort effet endothermique. On constate que le maximum du dépassement se déplace vers les hautes températures quand la durée de recuit augmente alors que le pic lui-même s'affine.

Pour caractériser les évolutions des différents paramètres du pic de dépassement (position, largeur, aire) nous avons tracé les évolutions des paramètres caractéristiques de $C_p - C_p^0$ où C_p^0 a été obtenue dans les mêmes conditions de réchauffage ($\dot{T} = 10 \text{ K/min}$) mais sans recuit. La figure IV-4

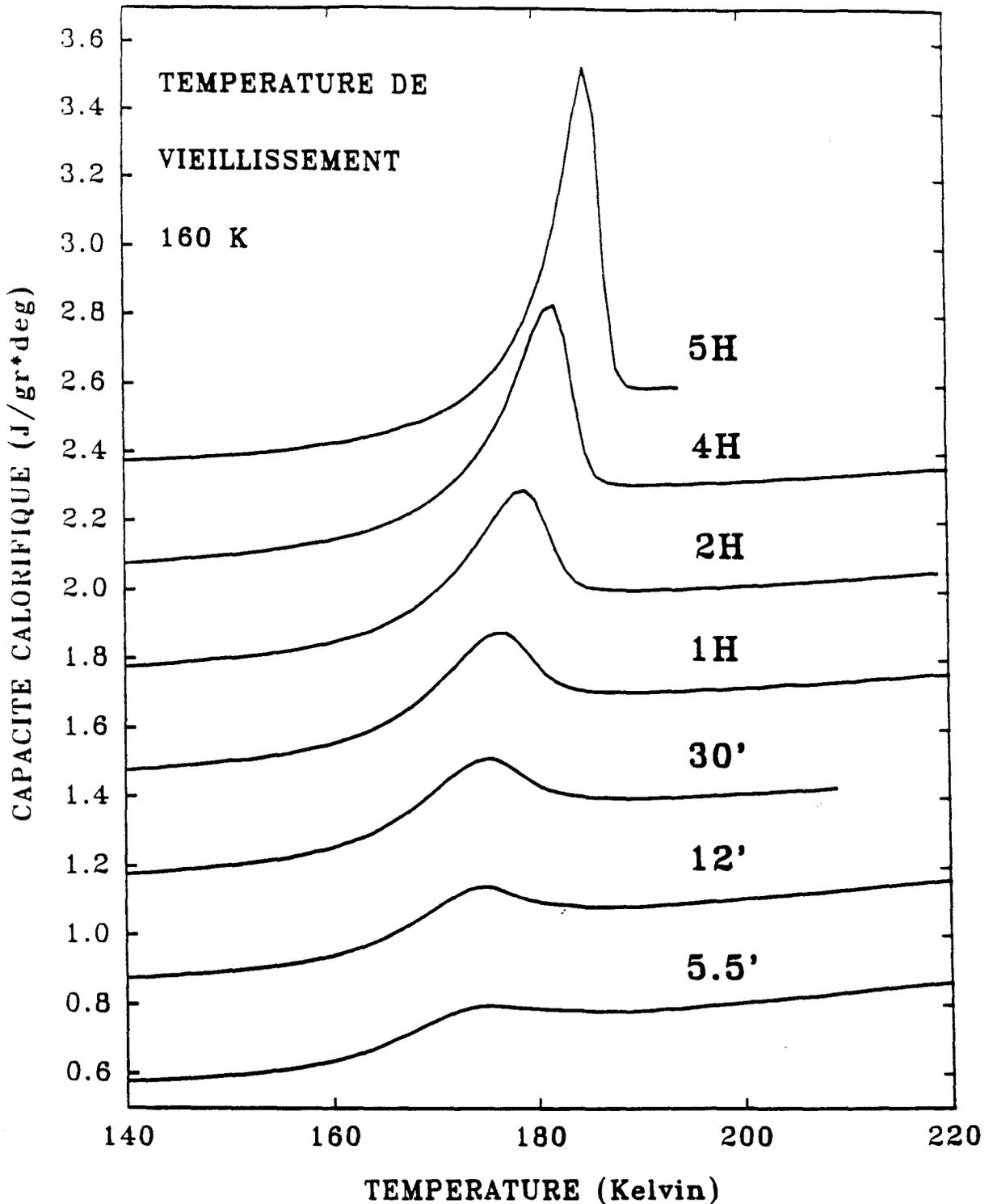


Fig IV-3 : capacités calorifiques mesurées au cours d'un réchauffage à la vitesse de 10K/min pour différents temps de vieillissement à $T_V = 160$ K. L'échelle des ordonnées correspond à la courbe $C_p(T)$ la plus basse (correspondant à une durée de recuit préalable de 5,5'). Pour des raisons de clarté, les autres ont été décalées de 0,3 J/gr*deg les unes par rapport aux autres. On observe le développement avec le temps de vieillissement de "l'overshoot" qui suit le saut de C_p à la transition vitreuse.

résume les résultats. On observe simultanément une augmentation considérable de l'aire du pic, un affinement de celui-ci et un glissement de son maximum vers les hautes températures. Un tel pic traduit un processus endothermique. Puisqu'il se développe quand le vieillissement augmente-cela indique- que le système a évolué au cours de celui-ci vers un état plus stable et que cet état disparaît au réchauffage. Il ressort que si l'on corrèle l'amplitude des différentes évolutions à une amplitude de relaxation enthalpique isotherme à basse température, le système est loin d'un équilibre après 5 heures de recuit. On peut noter également que l'influence du vieillissement semble plus marquée en ses premiers temps. Nous verrons que ces évolutions sont sensiblement parallèles aux évolutions isothermes enregistrées en diffraction des rayons X à 160K (Fig V-7 à V-12) qui témoignent elles d'un phénomène de relaxation structurale. A cette température, le temps caractéristique de ce phénomène est dans les deux cas de plusieurs heures. Bien que l'on ne puisse pas obtenir des renseignements isothermes très détaillés, on peut constater une différence notable de comportement aux temps courts et aux temps plus longs. Les évolutions des trois paramètres tracés sur la figure IV-4 sont sensiblement plus rapides dans la première heure.

Compte tenu des évolutions notées pour les éléments caractéristiques du pic nous avons remis à l'échelle en représentant dans chaque cas les évolutions de $(C_p - C_p^0)/(C_m - C_p^0)$ en fonction de $(T - T_m)/W$ où C_m et T_m sont respectivement le maximum de la courbe et la température correspondante à ce maximum (C_p^0 = courbe de la fig IV-1). W est la largeur à mi-hauteur. On constate que les pics se superposent bien (Fig IV-5) et se confondent en un seul excepté pour les ailes. Ce résultat suggère qu'une loi d'échelle puisse décrire les évolutions temporelles par le biais d'un seul paramètre pertinent: la largeur du pic. Des lois d'échelles sont recherchées dans les cinétiques de mise en ordre pour décrire les évolutions des facteurs de structures $S_q(t)$. Dans ce cas on peut mettre en évidence l'existence d'une longueur caractéristique $L(t)$ qui permet de remettre à l'échelle les données selon une relation:

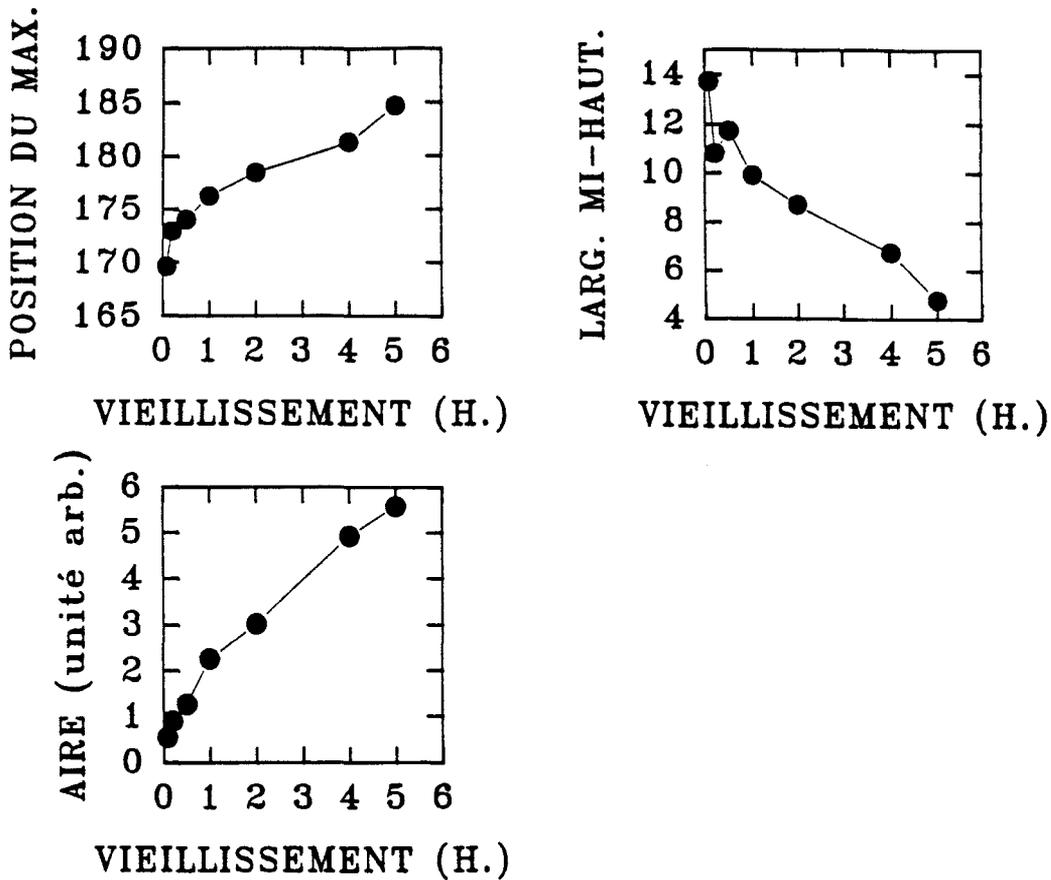


Fig IV-4 : Pour le pic endothermique nous avons suivi l'évolution en fonction de la durée du vieillissement de

- la position du maximum (A)
- de la largeur à mi-hauteur (B)
- de l'aire du pic (C).

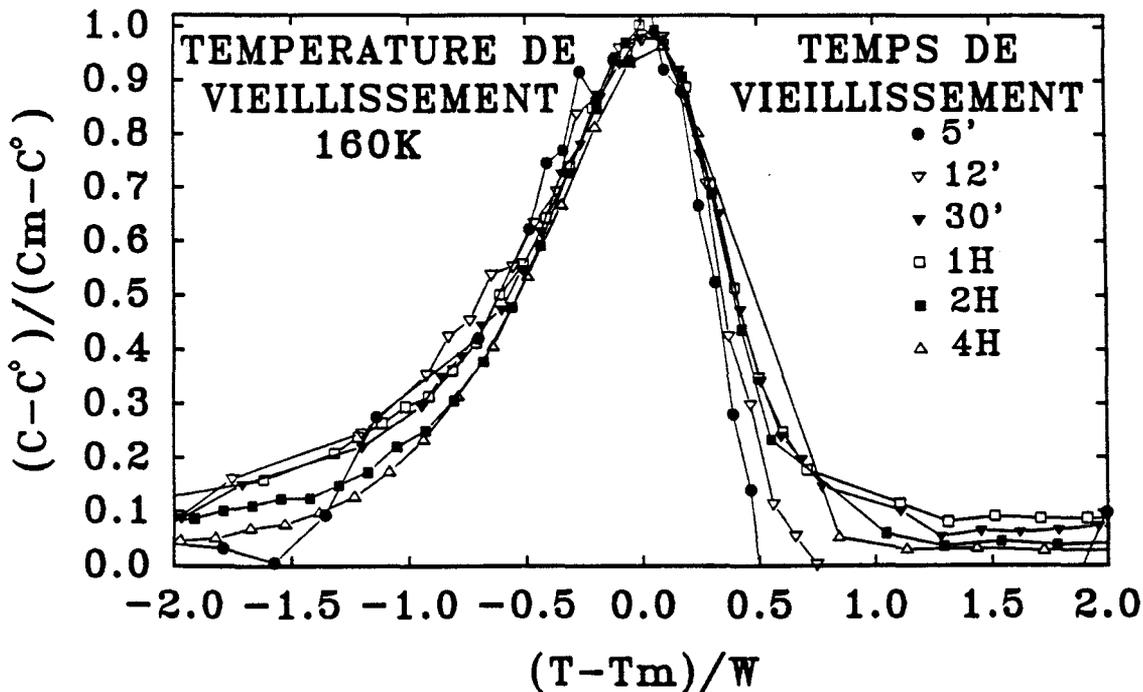


Fig IV-5 : Mise en évidence d'une loi d'échelle dans l'évolution du dépassement de la courbe de $C_p(T)$. Les évolutions de $(C_p - C_p^0) / (C_m - C_p^0)$ en fonction de la variable réduite $(T - T_m) / W$.

$$S_q(t) = L^{-x} S(q L)$$

On peut donc penser que la largeur du pic W serait associé à l'inverse d'une longueur caractéristique se développant lors de la relaxation isotherme.

1 De tel effets de vieillissement sont classiquement observés avec les verres conventionnels issus de la trempe d'un liquide : les figures (IV-6) et (IV-6-b) montrent des effets de vieillissement isotherme sur les courbes de chaleur spécifique du sélénium [6] et d'un alliage arsenic-sélénium [7].

Comme dans ces derniers cas, l'évolution des courbes de chaleur spécifique traduisent le fait que le système sous refroidi n'est pas en équilibre thermodynamique. Durant le recuit, il a relaxé en diminuant son enthalpie. L'augmentation de l'aire sous le pic avec la durée de vieillissement correspond au fait que l'échantillon regagne au réchauffage une quantité de chaleur égale à celle perdue par effet de relaxation.

III.2 ANALYSE DES VIEILLISSEMENTS A 160 K

Dans le cas des verres conventionnels ce type d'expérience est interprété de la manière suivante ref [7]:.

Au dessus de la région de transition vitreuse, on admet que les relaxations structurales se produisent rapidement en réponse à un changement de température et les propriétés mesurées (H , V , etc...) sont supposées être celles du liquide d'équilibre donc métastable ; si, bien sûr, aucune cristallisation parasite n'intervient. En dessous de la région de transition vitreuse, les réarrangements structuraux sont cinétiquement bloqués et les changements mesurés de H , V en réponse aux variations de température ne contiennent pas de contributions de ces réarrangements structuraux : le matériau est vitreux. En conséquence, il y a en général une différence entre les dérivées secondes de l'enthalpie libre de Gibbs (par exemple C_p ou α) mesurées pour le liquide d'équilibre et le verre.

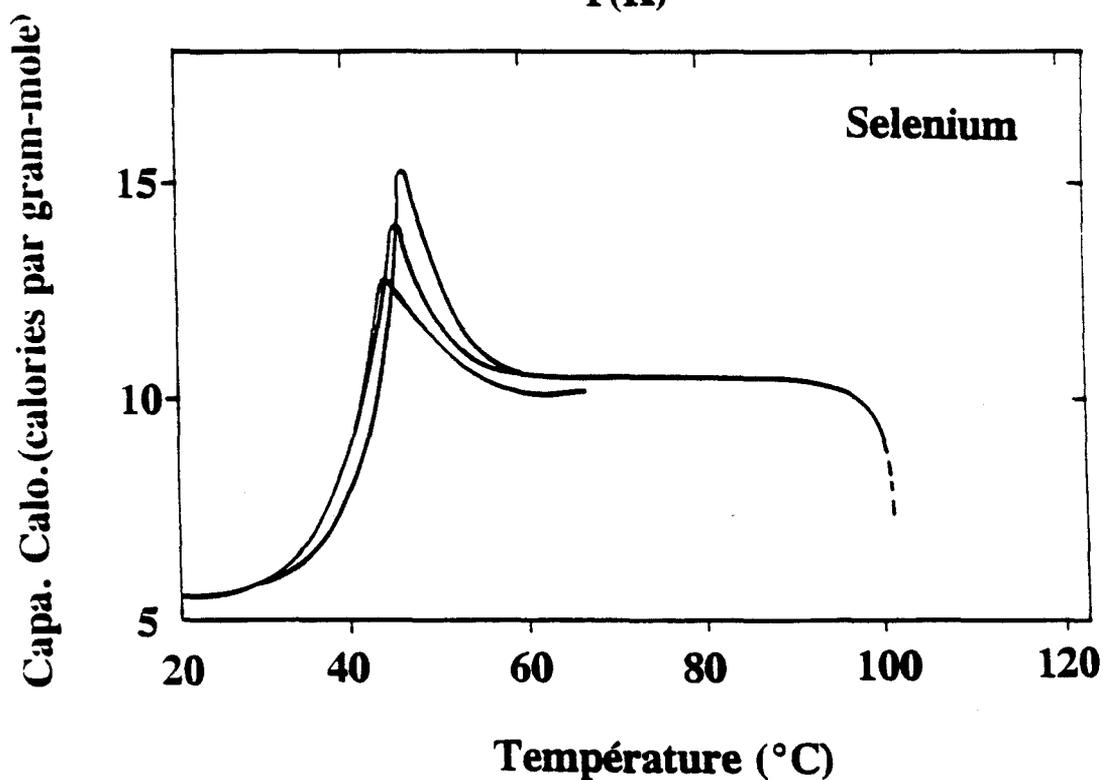
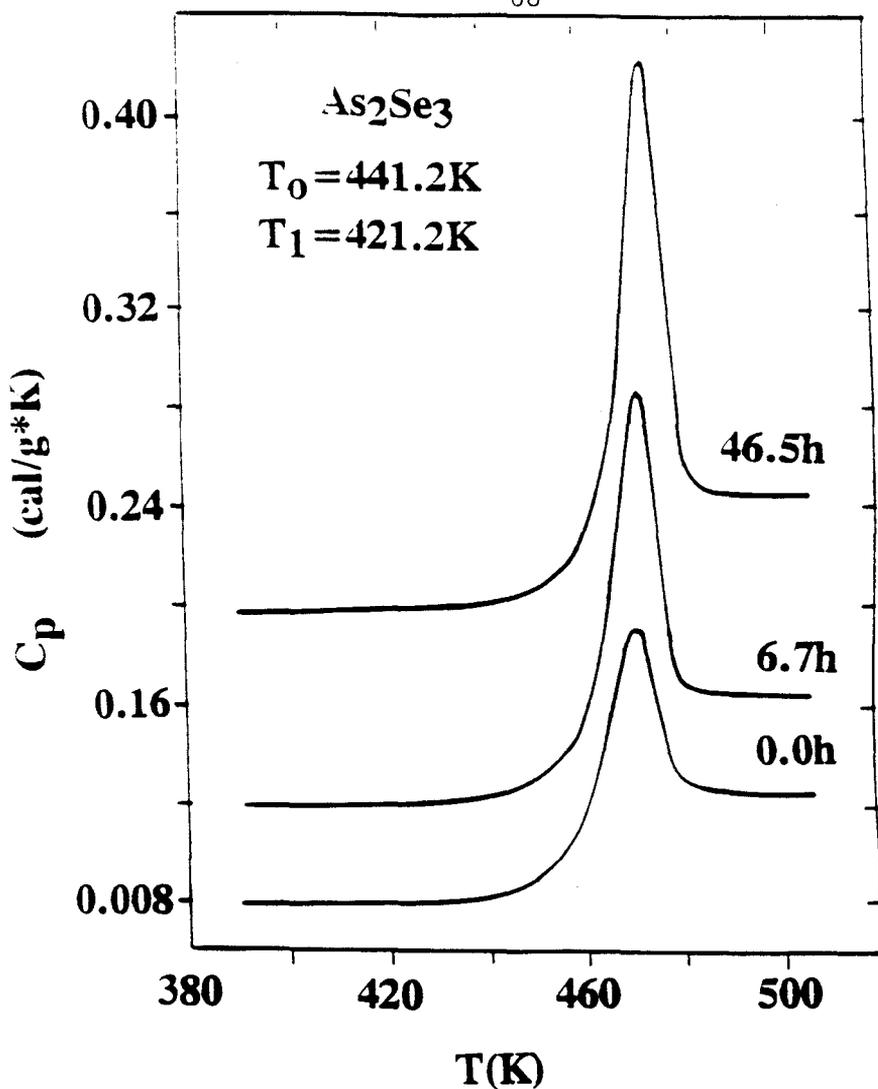


Fig IV-6 : exemples de vieillissements isothermes sur des verres conventionnels [6,7]. On note dans les deux cas une augmentation du maximum de dépassement avec le temps de recuit. Plus l'échantillon est recuit plus la position du maximum croit vers les hautes températures.

Les expériences sont alors habituellement situées par rapport au diagramme $H(T)$ de la fig (IV-7). Lors d'un refroidissement à vitesse finie, $\dot{T} = dT/dt$, la courbe $H(T)$ expérimentale s'écarte de celle du liquide d'équilibre.

A température assez haute le temps requis pour que la relaxation structurale se produise est court devant l'échelle du temps associée à la vitesse de refroidissement : la courbe $H(T)$ suit celle du liquide d'équilibre. A plus basse température le temps de relaxation structural s'allonge de sorte que lors d'un refroidissement à vitesse finie la courbe s'écarte de celle d'équilibre.

Bien en dessous de la transition vitreuse les relaxations structurales sont si longues qu'aucune évolution de l'état configurationnel du système ne se produit et la courbe $H(T)$ correspond à celle du verre qui est grossièrement parallèle à celle du cristal.

Dans le domaine dit de transformation (quelques degrés de part et d'autre de T_g), des relaxations lentes peuvent cependant se produire lors d'un vieillissement isotherme. Le système relaxe vers l'équilibre. L'hypothèse prise pour interpréter les expériences est que l'état liquide d'équilibre est toujours plus accessible, au verre qui relaxe, que l'état cristallin [8]. On suppose donc que la relaxation structurale implique des modifications de la configuration moléculaire du liquide qui amènent progressivement la courbe $H(T)$ en coïncidence avec celle du liquide d'équilibre.

Au réchauffage la courbe $H(T)$ (fig IV-7) suit une évolution différente de celle suivie lors du refroidissement initial puisqu'elle intègre un certain effet de relaxation.

Si l'on réchauffe à une vitesse comparable à celle de refroidissement la courbe $H(T)$ dépasse celle d'équilibre et ne peut la rattraper que quand le système atteint une température où les temps caractéristiques moléculaires deviennent assez rapides (de l'ordre de celui associé à la vitesse de réchauffage).

La chaleur spécifique C_p est la pente de la courbe $H(T)$. Au refroidissement, dans la région de transition vitreuse, C_p chute continûment de

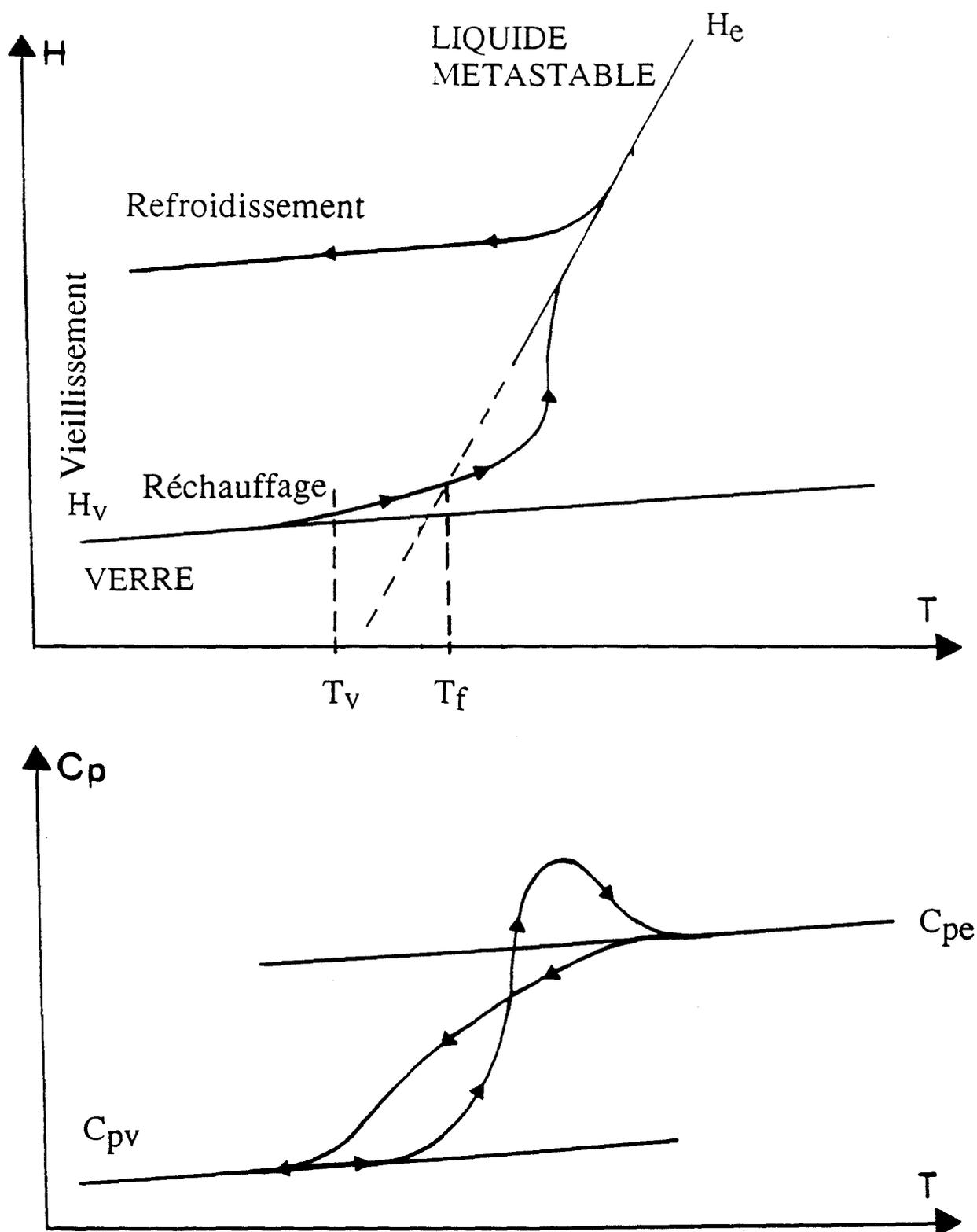


Fig IV-7 : évolution de l'enthalpie et de la capacité calorifique C_p .

Le système est trempé (courbe A). Il est vieilli à $T_v = 160K$. Durant ce vieillissement il relaxe. Il est réchauffé à la vitesse T (courbe B). La courbe de C_p s'écarte brutalement de C_{pv} (courbe d'équilibre du verre) et passe par un maximum qui correspond au maximum de la pente $H(T)$. Sur la figure nous avons déterminé la température fictive T_f . On remarque que $T_f > T_v$

la valeur C_{pe} associée à celle du liquide d'équilibre à la valeur C_{pv} associée au verre. Au réchauffage C_p s'écarte assez brutalement de C_{pv} , passe par un maximum qui correspond au maximum de la pente $H(T)$ (cf fig IV-7) et décroît à plus haute température vers la valeur C_{pe} .

a) Température fictive

Dans le cadre de l'approche phénoménologique décrite précédemment on introduit une température fictive T_f [9] caractérisant l'état structural d'un système vu au travers d'une propriété macroscopique telle que l'enthalpie H .

En terme d'enthalpie, la définition générale prise alors pour T_f est

$$H_e(T_f) - H(T) = \int_T^{T_f} C_{pv} dT$$

où $H_e(T_f)$ est la valeur d'équilibre de l'enthalpie à la température T_f , C_{pv} est la capacité calorifique du verre et $H(T)$ l'enthalpie expérimentale.

T_f est donc la température correspondant à l'intersection des courbes $H(T)$ et $H_e(T)$ extrapolées du verre et du liquide. Selon cette définition on voit que la valeur de T_f dépend de l'histoire préalable de l'échantillon. Elle est d'autant plus basse que le système a eu le temps de relaxer à basse température soit par l'effet d'un vieillissement isotherme soit lors d'un refroidissement lent.

Il faut noter que si l'on s'en tient à l'hypothèse que le système relaxe vers l'état liquide d'équilibre, la valeur de T_f déterminée après un recuit isotherme à une température T_v est telle que $T_f \geq T_v$ (à quelques effets relaxationnels pris en cours de réchauffage). $T_f(T)$ tend donc vers T_v en fin de relaxation.

b) Détermination expérimentale de T_f

Considérons T_A et T_B , températures situées respectivement en dessous et au dessus de la région de transition. Les chaleurs spécifiques dans ces deux zones sont égales respectivement à celle du verre C_{pv} et celle de l'équilibre C_{meta} . La détermination expérimentale de T_f est fondée sur l'égalité des bilans enthalpiques suivant

$$H_B - H_A = (H_B - H_{T_f}) + (H_{T_f} - H_A)$$

en exprimant que l'on peut suivre soit les portions de courbe H_v et H_e sécantes en T_f soit la courbe expérimentale (fig IV-7)

En terme de chaleur spécifique cela s'écrit

$$\int_{T_A}^{T_B} C_p dT' = \int_{T_f}^{T_B} C_{pe} dT' - \int_{T_f}^{T_A} C_{pv} dT'$$

$$= \int_{T_f}^{T_B} C_{pe} dT' - \int_{T_f}^{T_B} C_{pe} dT' - \int_{T_B}^{T_A} C_{pv} dt$$

$$\text{Soit } \int_{T_A}^{T_B} (C_p - C_{pv}) dT' = \int_{T_f}^{T_B} (C_{pe} - C_{pv}) dT'$$

Cette manière de déterminer T_f est illustrée sur la Fig (IV-8) pour deux verres conventionnels.

c) Recherche d'une température fictive pour le composé mixte vieilli à 160 K.

Pour les différents temps de vieillissement t_v effectués à cette température, nous avons appliqué la procédure de recherche de T_f . Dans notre cas la courbe d'équilibre hypothétique est alors celle de la phase I métastable. Un exemple de détermination est représenté sur la figure IV-9 pour un vieillissement de 4 heures.

L'évolution de T_f en fonction de t_v est représentée sur la fig IV-10. Il apparaît clairement que pour les valeurs $t_v \geq 30'$ on obtient des valeurs de $T_f < T_v$.

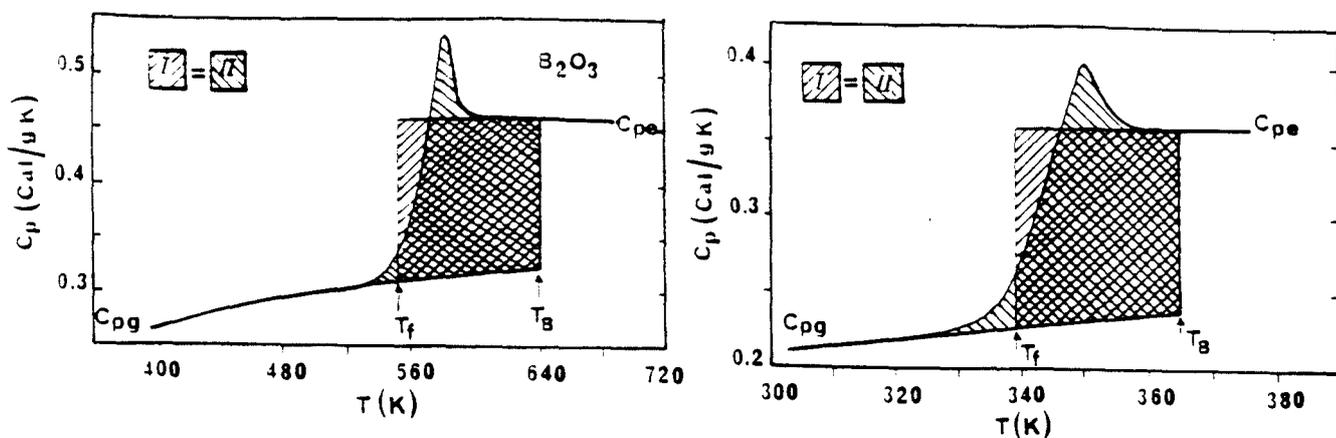


Fig IV-8 :Exemples de calcul de température fictive T_f pour deux verres conventionnels.

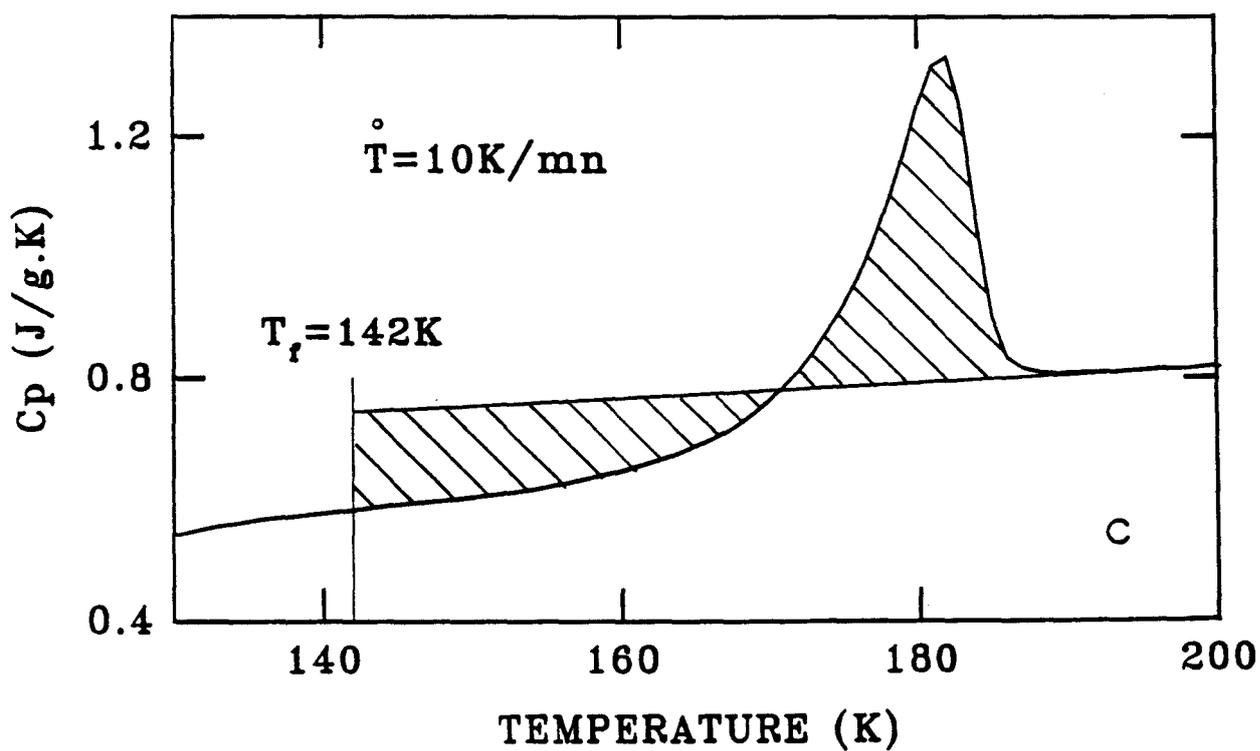


Fig IV-9 :Exemples de calcul de température fictive pour un vieillissement à 160K d'une durée de 4h. On remarque que T_f est inférieure à la température de vieillissement

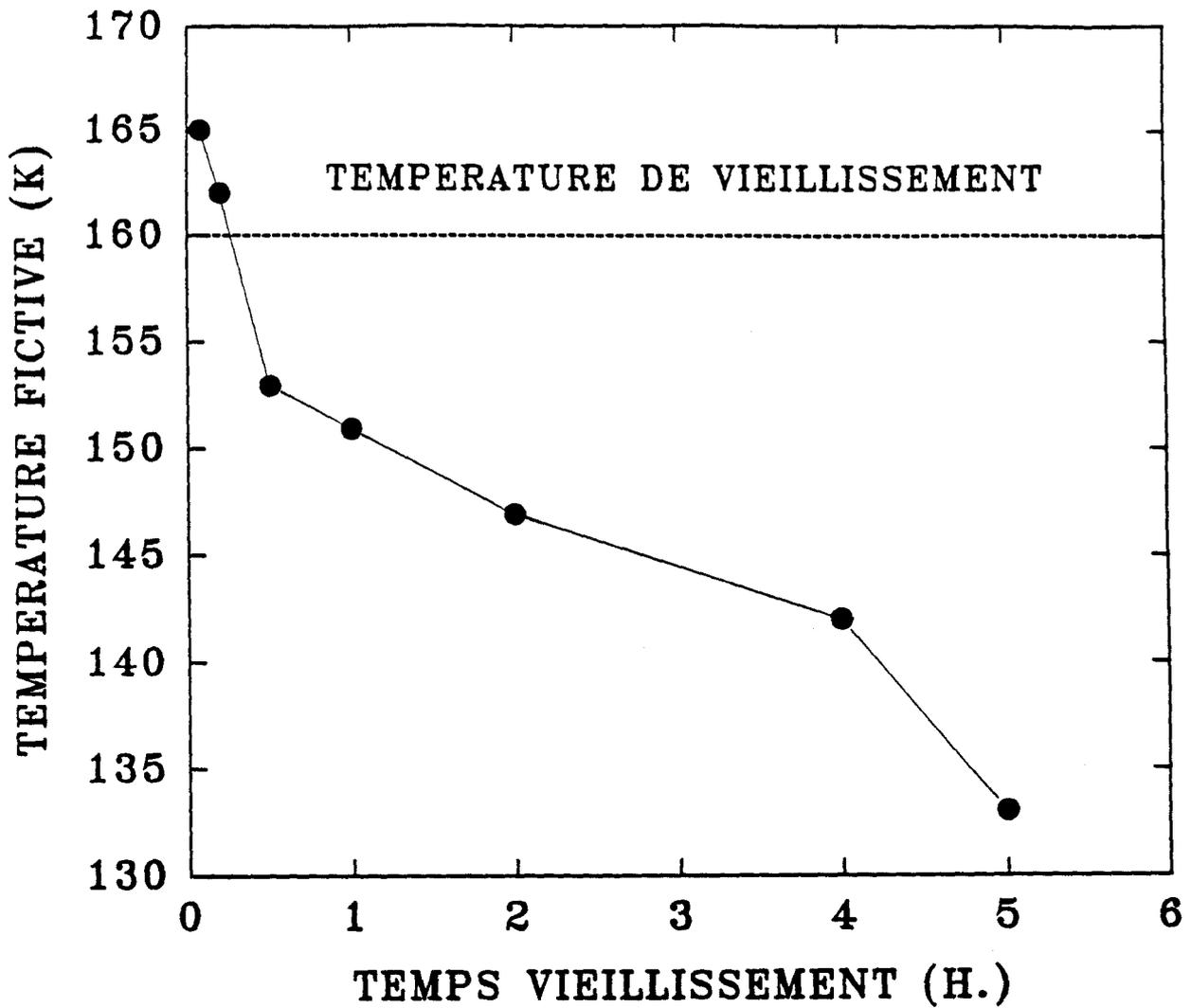


Fig IV-10 : Evolution de la température fictive T_f en fonction du temps de vieillissement. On remarque que pour des vieillissements supérieurs ou égaux à 30 minutes la température fictive dépasse la température de vieillissement.

Cette valeur est tout à fait incompatible avec l'hypothèse d'une relaxation vers la phase I (métastable). Dans ce dernier cas, on attendrait bien sur que T_v soit la limite inférieure de T_f au temps infini.

Il faut donc admettre :

- i - que le système a relaxé vers un état différent plus stable.
- ii - que le pic endothermique est la signature d'une réversion de l'ordre qui a pu s'installer dans le système pendant le vieillissement. Cette réversion ne serait plus alors un simple "rattrapage" de la courbe d'équilibre métastable quand la dynamique le permet.

Pour des recuits inférieurs à 30' qui donnent des valeurs de $T_f > T_v$ on ne peut exclure, au moins partiellement, une interprétation du type de celle développée plus haut.

III-3 EXPERIENCES DE VIEILLISSEMENT A $T \geq T_g$ (170 K ET 180).

Nous avons effectué des séries de mesures de C_p après vieillissement à 180 K et 170 K respectivement situées au dessus de T_g et dans la zone de transition vitreuse. Ces mesures ont été réalisées dans les conditions exactes des précédentes (refroidissement rapide après vieillissement et réchauffage à 10 K/mn). Ces résultats sont présentés sur les Fig (IV-11) à (IV-12).

i) **Après un vieillissement relativement court** la courbe présente dans chaque cas le saut typique de la transition vitreuse et un dépassement endothermique. Il est à noter que le dépassement de chaleur spécifique est beaucoup moins prononcé que dans les mêmes conditions de vieillissement à 160 K. A durée de vieillissement égal il est par ailleurs moins prononcé à 180 K qu'à 170 K.

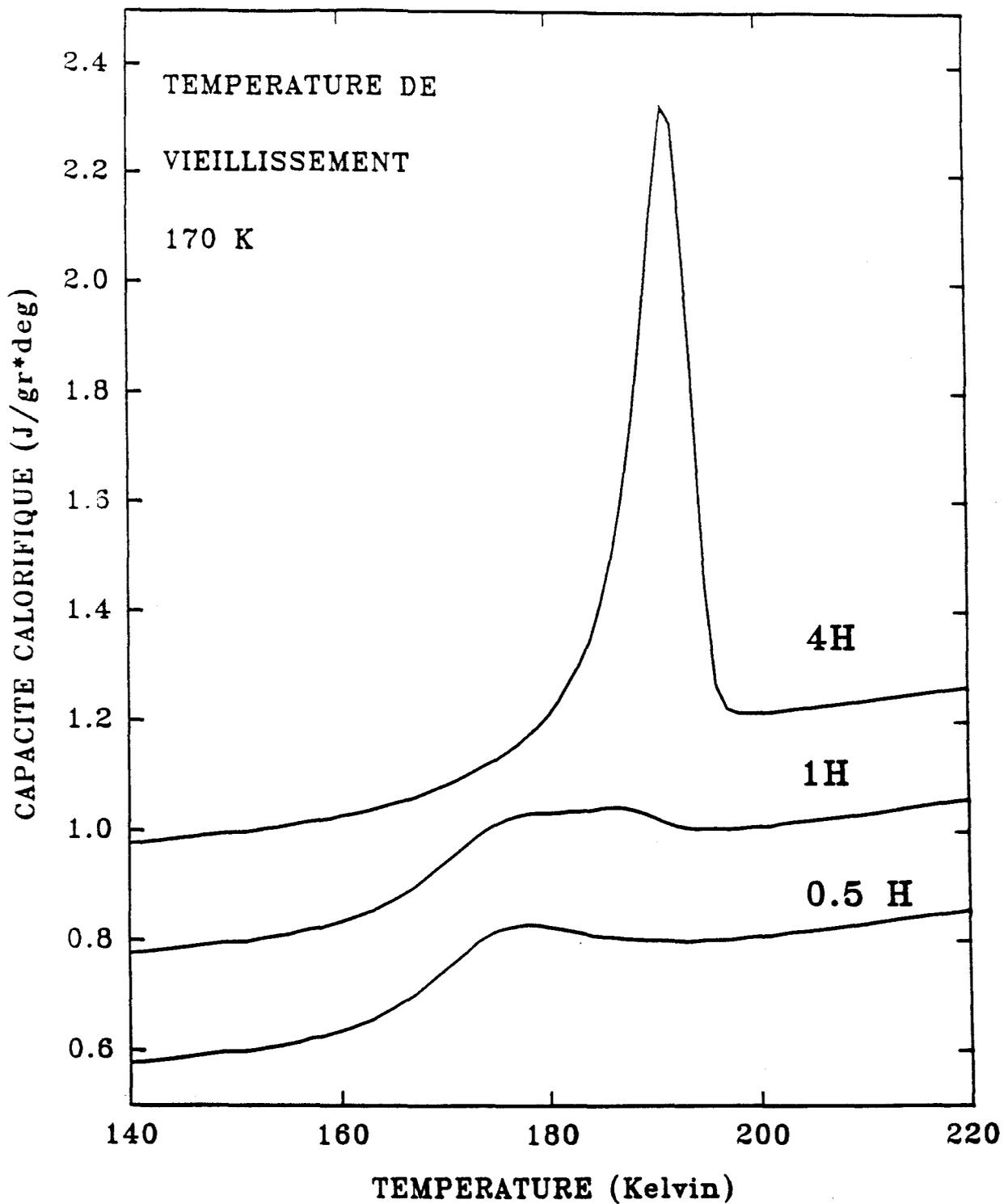


Fig IV-11 : capacités calorifiques mesurées au cours d'un réchauffage à la vitesse de 10K/min pour différents temps de vieillissement à $T_V = 170$ K. La valeur de C_p pour 0,5 H de vieillissement est correcte. Les autres expériences sont décalées respectivement de 0,2 et de 0,4 J/gr*deg. Pour un vieillissement de 1h, on peut distinguer la présence de 2 pics.

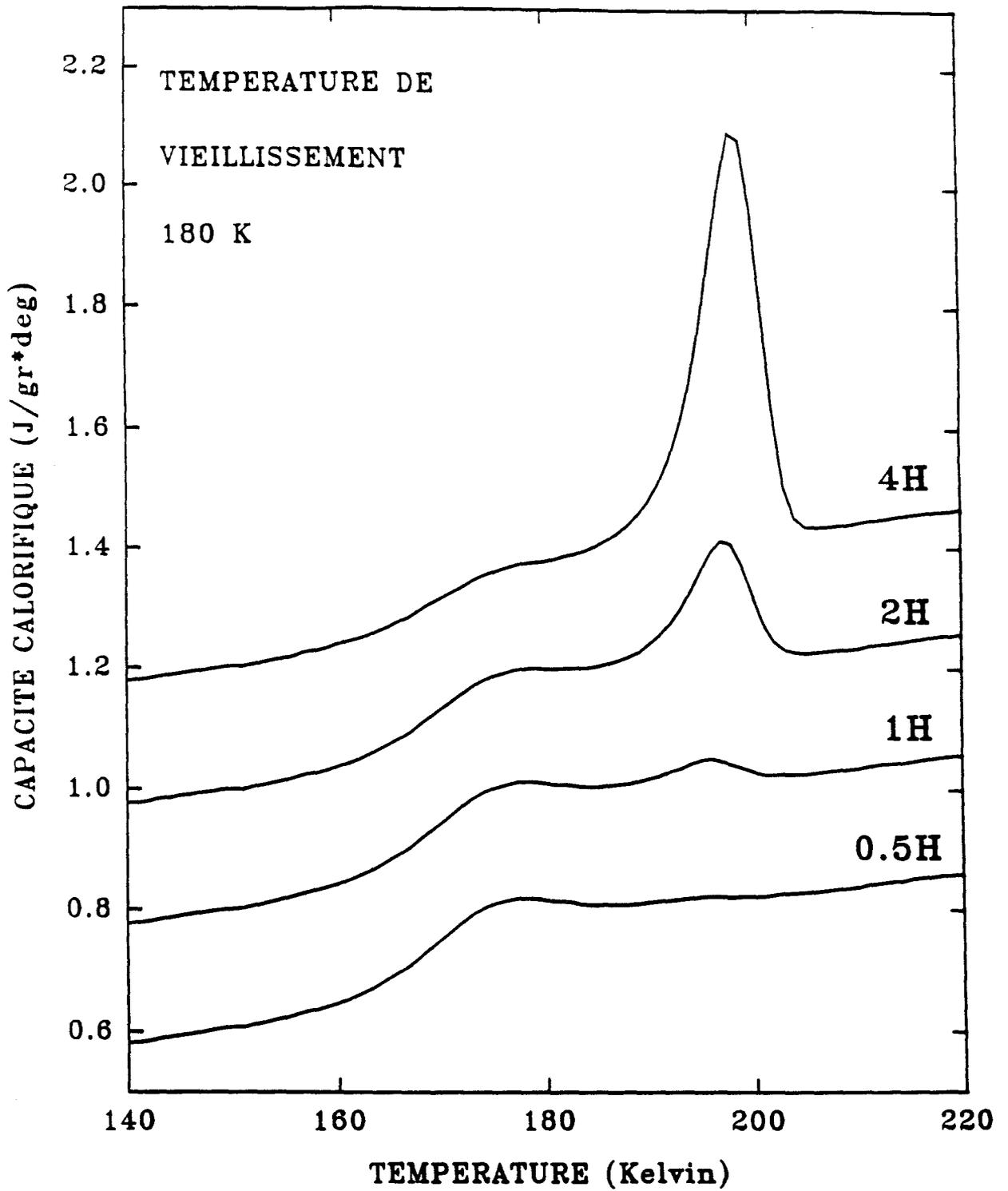


Fig IV-12 : capacités calorifiques mesurées au cours d'un réchauffage à la vitesse de 10K/min pour différents temps de vieillissement à $T_v = 180$ K. La valeur de C_p pour 0,5 H de vieillissement est correcte. Les autres expériences sont décalées respectivement de 0,2 ; 0,4 et de 0,6 J/gr*deg. On observe distinctement un saut de C_p et un pic endothermique.

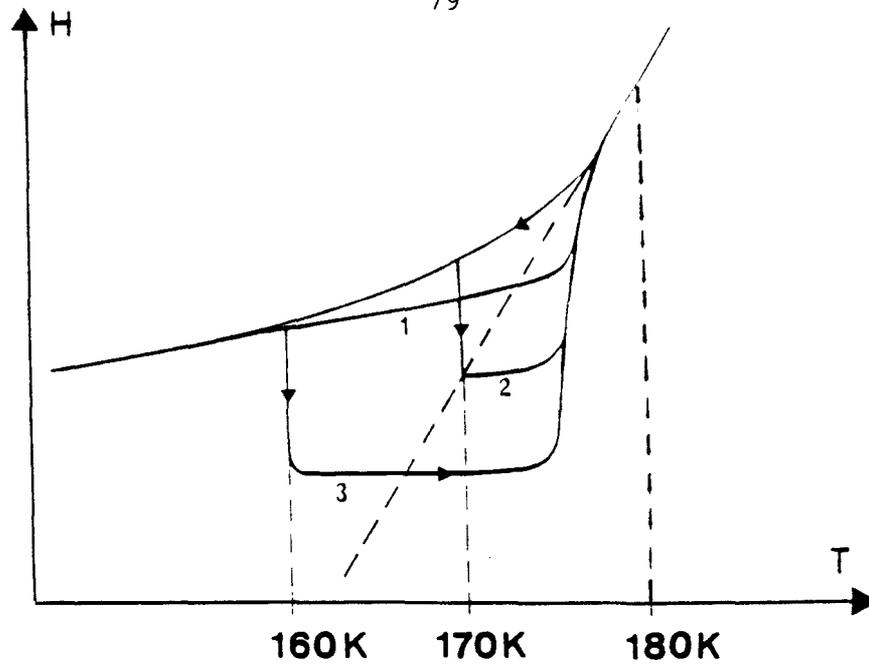


Fig IV-13: Interprétation des phénomènes observés après des vieillissement courts (<30 min). Courbe représentant l'évolution de l'enthalpie au refroidissement et au réchauffage. Pour les trois températures de vieillissement (160K,170K,180K) nous avons schématisé l'évolution au réchauffage

*vieillissement à 180K : chemin 1. Un vieillissement de 30 min est largement suffisant pour assurer l'équilibre métastable. Au réchauffage on observe un dépassement endothermique peu marqué.

*vieillissement à 170K : chemin 2. Après 30 min le système a atteint son équilibre métastable, le dépassement est toutefois plus prononcé que celui observée à 180K.

*vieillissement à 160K : chemin 3. Après 30 min le système n'a pas atteint son équilibre. Le dépassement endothermique est très marqué.

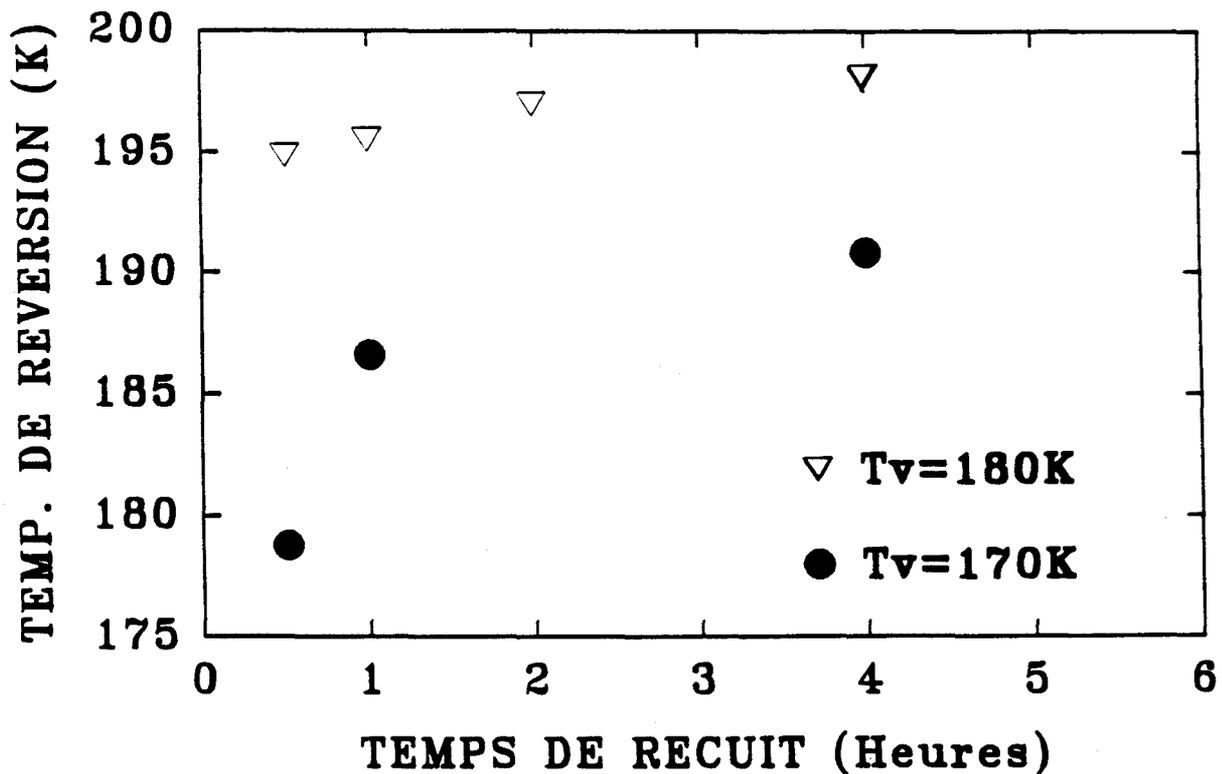


Fig IV-14: évolution de la position du maximum en fonction du temps de vieillissement pour les températures $T_v=170K$, $180K$. On remarque que l'évolution pour un vieillissement à $180K$ est beaucoup plus faible qu'à $170K$

Ces évolutions peuvent être bien comprises par référence aux descriptions des verres classiques (en ne prenant en considération que des relaxations vers l'état métastable). Les trois situations sont alors schématisées sur la Fig IV-13.

- Lors d'un vieillissement à 180 K, si le système n'a pas transité vers sa phase stable (ce qui est clair ici puisqu'aucun pic endothermique n'a été remarqué à la transition d'équilibre T_f lors du réchauffage), 1/2 heure est largement suffisante pour assurer l'équilibre métastable. Lors de la descente et remontée en température suivant le recuit (- chemin 1) - peu de relaxation s'est produite en dessous de T_g . Cela ne donne lieu qu'à un dépassement endothermique peu marqué.

- 170 K est une température située dans la zone intermédiaire du saut de C_p . Les relaxations y sont plus rapides qu'à 160 K. Le dépassement étant moins prononcé qu'après vieillissement à 160 K, cela indique que très vraisemblablement après 1/2 h, le système a atteint son équilibre métastable.

Une observation attentive des diagrammes correspondant aux différentes température montre cependant quelques différences de détail.

Le pic de dépassement est plus étalé après recuit à 170 K qu'à 160 K. Ils ne peuvent être superposés par remise à l'échelle.

Par ailleurs, après recuit à 180 K, un très léger bombement endothermique peut être observé vers 190 K. Comme nous le verrons, ces "anomalies" sont les premières manifestations d'accidents nettement plus marqués après de longs recuits et probablement de même origine.

ii) Après des vieillissements de durées supérieure à 1/2 heure on voit se développer un pic bien séparé du saut intervenant à T_g . De l'observation de ces figures fig (IV-10) et (IV-11) on déduit que :

- à durée de recuit égale, la température du maximum du pic T_m est d'autant plus élevée que la température de vieillissement T_v est plus haute .

- à température de vieillissement donné, T_m augmente avec la durée du vieillissement Δt_v .

Ces 2 observations sont quantifiées sur la fig (IV-14)

Ces pics ont clairement la même origine que le pic observé après d'assez longs vieillissements à 160 K. Ils confirment l'analyse proposée qu'ils correspondent à une réversion d'un ordre développé pendant le vieillissement. Puisque 180 K est supérieur à la température de la transition vitreuse, il s'agit clairement d'une relaxation à partir de la phase I métastable vers une phase plus stable.

L'expérience réalisée à 170 K met particulièrement bien en évidence la séparation entre

- un dépassement endothermique du saut intervenant à T_g .

Selon l'interprétation conventionnelle, il s'agirait du "rattrapage" de l'ordre local.

- du pic de réversion de la mise en ordre.

Ces deux anomalies endothermiques évoluent clairement en sens inverse. Ce qui tend à montrer que la relaxation structurale intervenant dans le système met en jeu tout d'abord un développement d'ordre local puis une mise en ordre qui se fait au dépend de l'ordre local.

On peut noter que, après 4 heures de vieillissement, l'aire sous le pic (et la valeur du maximum C_m) est moins importante après recuit à 180 K qu'après recuit à 170 K. Cela semble indiquer que la cinétique de la mise en ordre est moins avancée après ce temps dans le premier cas. De toute manière, cela montre que l'aire sous le pic n'est pas simplement corrélé à la valeur de T_m .

Il résulte des trois expériences que la réversion peut se produire sur un domaine étendu de température.

Elle n'est pas la marque d'une transition de phase d'équilibre de l'échantillon macroscopique : une mise en ordre ayant eu lieu à 160 K peut

reverser à 180 K, température à laquelle la même mise en ordre peut se produire à nouveau pour reverser elle-même à une température plus élevée.

Ces températures de réversion sont inférieures aux températures de transition d'équilibre déterminées dans les travaux précédents (T_{IV-I} , T_{III-I}).

REFERENCE

CHAPITRE IV

- 1 -D. Magnier,1986,Thèse Université de Lille I
- 2 -C. Caucheteux, 1987, Thèse Université de Lille I
- 3
- 4 - C.A. ANGELL, J. Non-Crystalline Solids 131-133 (1991), 13
- 5 - J.P. Amoureux, G. NOYEL, M. FOULON, M. BEE, et L. JORAT,
Mol. Phy 52 (1984), 161
- 6 -J.C. Phillips, Physico Today, February (1982), 27
- 7 - CT Moynihan, P.B. Macedo, C.J. Montrox, An. of the New York
Academy of science 279 (1976), 15
- 8 -A. Angel, R Mac Farlane, M Aguni Annals of the NY Acad of Science
Vol 484 (1986) 241
- 9 - C.T. Moynihan, A. Easteal, M.A. Debolt, J. Tucker, J. of the Am.
Ceramic Society, Vol 59, (196) p 12.
- 10 -H. Baxi, T.B. Massalski, Mat. Scie. and Eng.,97 (1988) 291

CHAPITRE V

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION STRUCTURALE ET DES EFFETS D'HISTOIRE THERMIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

CHAPITRE V

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION STRUCTURALE ET DES EFFETS D'HISTOIRE THERMIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

I Introduction

II Propriété d'équilibre : Détermination de la susceptibilité généralisée $\chi(\vec{q})$ pour l'échantillon étudié.

III Etude des relaxations structurales pour $160 \text{ K} \leq T \leq 175 \text{ K}$

- III - 1) Mode opératoire
- III - 2) Résultats expérimentaux
- III - 3) Conclusion

IV Comportement des raies de surstructure durant un réchauffage

- IV - 1) Détails expérimentaux
- IV - 2) Mise en évidence d'une réversion structurale
- IV - 3) Analyse

V Investigation à haute résolution spatiale et temporelle des relaxations de Réseau :

- V - 1) Détails expérimentaux
- V - 2) Le réseau cubique en phase stable et après trempe profonde
- V - 3) Effet de vieillissement au centre de zone de Brillouin
- V - 4) Etude de l'évolution d'une raie de Bragg au cours d'un réchauffage
- V - 5) Analyses-discussions

VI Influence de la vitesse de réchauffage sur les phénomènes de réversion

- VI - 1) réchauffage lent
- VI - 2) Mise en évidence d'une vitesse de réchauffage critique \dot{T}_c

VII Réponse à une excitation thermique contrôlée

VIII Discussion

- VIII - 1) Relaxations structurales
- VIII - 2) Réversion de la mise en ordre

I Introduction

L'analyse des résultats de calorimétrie réalisés sur le composé mixte laisse penser que lors d'un vieillissement isotherme après trempe, le système peut relaxer vers un état d'équilibre cristallin différent de celui de la phase cubique métastable. Les pics endothermiques observés à des températures inférieures à T_t correspondraient à une réversion de cet ordre par lequel le système se retrouve transitoirement dans son état métastable.

Nous avons rappelé au chapitre II que des expériences antérieures de diffraction des rayons X résolues en temps, réalisées sur le CN-ADM [1] ont permis de mettre en évidence lors d'un réchauffage une signature structurale de réversion d'une mise en ordre (cf chapitre III). Après un vieillissement, réalisé pour $T < T_g$, au cours duquel la croissance de pics de surstructure a témoigné d'une mise en ordre, on observe au réchauffage la disparition brutale de ces pics pour une température voisinant T_g (cf fig III-10).

Ce phénomène ne peut être étudié en détail sur ce composé car, pour $T > T_g$, la transformation vers la phase II se produit rapidement et détruit l'échantillon. Nous avons donc entrepris une série d'expériences sur les mélanges $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$ ($x = 0,25$), destinées à mettre en évidence clairement la signature structurale des expériences DSC sur une gamme de température identique. Nous nous sommes surtout concentrés sur l'étude en temps réel du voisinage des points X de la zone de Brillouin où les évolutions avaient été observées sur le composé pur ($x = 0$). Il est à noter que ce type d'investigation structurale est grandement facilitée par le fait de pouvoir travailler sur des monocristaux ce qui permet de recueillir une intensité importante au niveau des tâches diffuses et rend possible une étude en temps réel. Une telle investigation n'est pas envisageable avec une source conventionnelle sur un liquide où les informations structurales apparaissent toujours au travers d'une fonction $S(|\vec{Q}|)$ moyennée spatialement. On voit l'intérêt de disposer d'un composé qui présente toutes les caractéristiques d'un

verre conventionnel mais qui soit cristallin et pour lequel on puisse suivre les relaxations structurales sur monocristal.

Dans un premier temps, nous avons mené une investigation parallèle à celle conduite en DSC. Elle a consisté à réaliser des vieillissements isothermes de durées variables après trempe rapide depuis la température ambiante. Les évolutions structurales sont suivies pendant le vieillissement et au cours du réchauffage qui le suit. L'analyse de ces données nécessite de connaître parfaitement les propriétés d'équilibre du monocristal utilisé. Nous avons donc tout d'abord déterminé le niveau d'ordre local et son évolution en phase stable ($T > T_t$) et métastable. Cela permet de tracer la courbe de susceptibilité généralisée $\chi(\vec{Q})$ et de localiser la limite extrême (virtuelle) de métastabilité (cf chapitre II). Ce résultat est présenté au paragraphe II.

Les vieillissements ont été effectués en particulier dans le domaine de température voisinant T_g . Indépendamment de l'étude spécifique du phénomène structural, signature du pic endothermique révélé au chapitre IV, nous avons pu mettre en évidence des changements de régime cinétique qui sont décrits séparément au paragraphe III. Cette description est utile à l'analyse des phénomènes de réversion eux mêmes. Les évolutions observées au cours de réchauffage sont décrites au paragraphe IV, elles permettent de mettre clairement en évidence un mécanisme de réversion structurale. Nous montrons en particulier qu'elle met en jeu deux types d'ordre (ordre local et à longue portée).

Toutes les évolutions suivies sur la source Rayons X conventionnelle ne concernent que les diffusions larges de bord de zone de Brillouin. Les évolutions susceptibles de se produire au voisinage des raies de Bragg nécessitent une meilleure résolution spatiale. Cela a pu être obtenu avec la source synchrotron DESY (Hasylab, Hambourg) ; au paragraphe V nous présentons les résultats d'une investigation en temps réel de l'évolution au réchauffage des profils des raies de Bragg. Les évolutions de centre de zone

donnent des informations concernant les couplages entre mise en ordre d'orientation et déformations locales du réseau.

Nous montrerons dans le paragraphe VI que la vitesse de réchauffage \dot{T} est un paramètre important. Selon la valeur de cette vitesse on peut obtenir le phénomène de réversion ou l'éviter. Cela nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une vitesse critique \dot{T}_c par laquelle toute évolution structurale est bloquée.

Dans une dernière série d'expériences que nous présentons au chapitre VII, nous avons contrôlé à la fois la durée de vieillissement isotherme Δt_v (à la température T_v) et l'amplitude du saut de température ΔT imposée ensuite au cristal. Selon les valeurs de Δt_v et ΔT ($T_2 - T_v$) les expériences permettent de montrer qu'il est possible de faire apparaître ou disparaître le phénomène de réversion. D'autre part, le traitement thermique préalable influence les cinétiques d'évolution ultérieures (à T_2).

L'ensemble de ces résultats est discuté au paragraphe VIII. Les différentes manifestations de non équilibre semblent pouvoir être décrites en terme d'un phénomène de bistabilité thermodynamique qui donnerait un sens à l'existence d'un potentiel thermodynamique hors équilibre, notion très controversée.

II Propriété d'équilibre : Détermination de la susceptibilité généralisée $\chi(\vec{q})$ pour l'échantillon étudié.

Avant toute étude de relaxation structurale sur un échantillon donné et à fin de situer le niveau d'intensité atteint au pic de surstructure par rapport à l'intensité $I(\vec{Q})$ associé à l'ordre local correspondant à l'équilibre métastable, nous avons entrepris de déterminer la courbe de susceptibilité généralisée d'équilibre $\chi(\vec{Q}) = I(\vec{Q})/T$ (cf chap II). Pour cela nous avons suivi l'évolution de l'intensité en $\vec{Q}=121$ en fonction de la température dans tout le domaine de

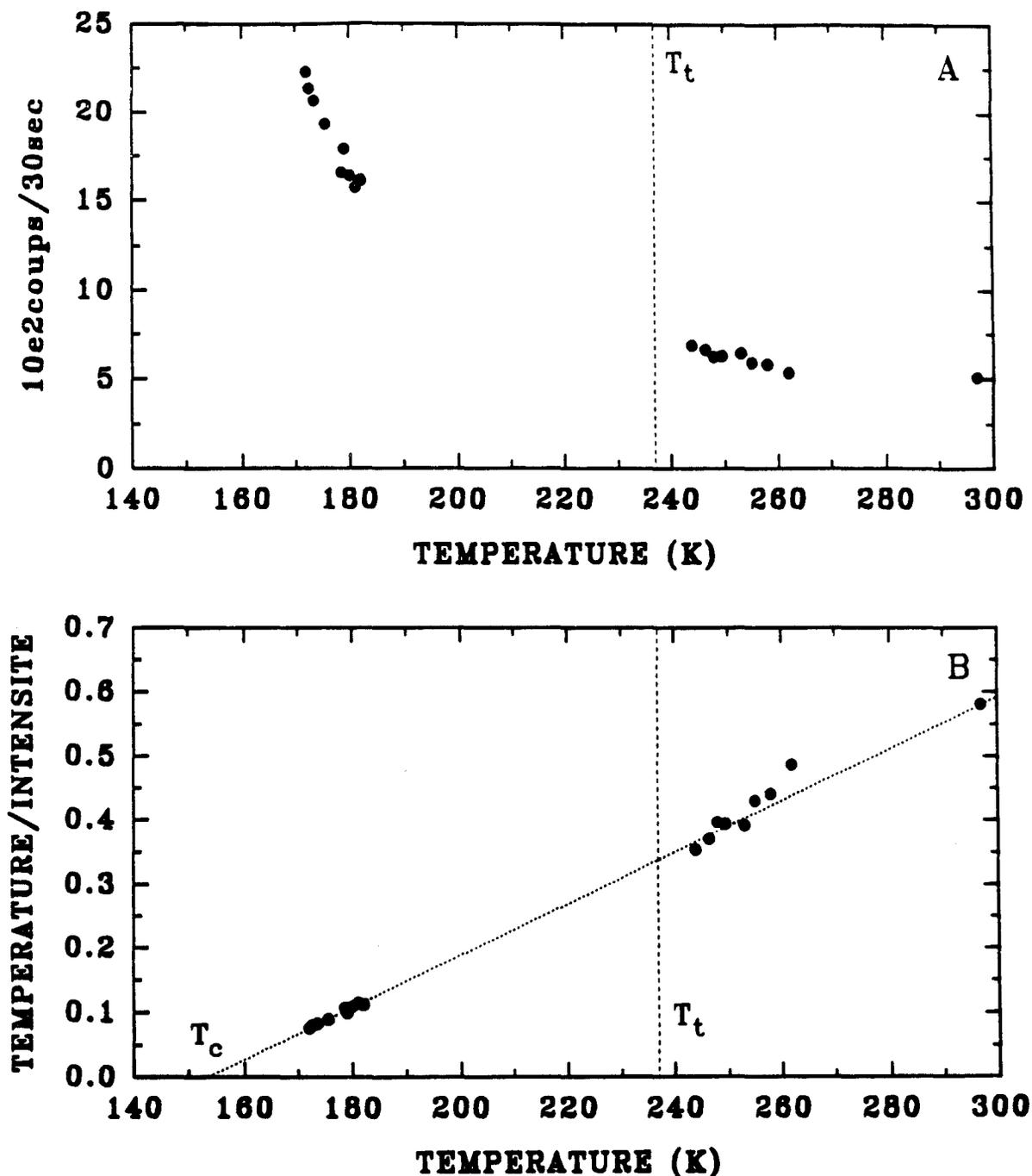


Figure V-1 :

a) Evolution des niveaux d'intensité stable ($T > T_t$) et métastable ($T < T_t$) de la raie 121.

b) Variation de la susceptibilité inverse $\chi_{121}^{-1} = \frac{T}{I_{121}}$ en fonction de la température.

On constate que les données hautes ($T > T_t$) et basse ($T < T_t$) températures s'alignent sur une seule droite. L'extrapolation à 0 de cette droite permet d'estimer avec une bonne précision la température critique T_c (= 153 K) qui marque la limite métastable champ moyen de la phase haute température.

stabilité [240 K, TA] et également pendant l'induction métastable après trempe dans le domaine [175 K - 190 K]. Les figures V-1-a et V-1-b représentent, pour le cristal étudié, les variations en température de l'intensité et de la susceptibilité inverse $\chi^{-1}(\vec{Q})$. On constate sur la figure V-1.

- qu'il y a continuité de l'évolution à haute ($T > 237$ K) et basse ($T < 237$ K) température.

- que la courbe $I(T)$ commence à présenter un caractère divergent à basse température (l'intensité à 175 K est 3,8 fois celle mesurée à température ambiante).

Sur la figure V-1-b, on remarque que les valeurs hautes ($T > T_t$) et basses ($T < T_t$) températures de la susceptibilité inverse s'alignent sur une seule droite. L'extrapolation de cette droite permet d'estimer avec une bonne précision la température critique $T_c = 153$ K qui marque la limite intrinsèque de métastabilité (pseudo-spinodale) de la phase plastique I.

Les températures de vieillissement envisagées par la suite se rattachent au domaine de non ergodicité. Lors d'un refroidissement à vitesse donnée \dot{T} le passage dans le domaine non ergodique est marqué par un coude dans la courbe $\chi^{-1}(\vec{Q})$ (Fig III-9) à une température T_{er} [2] qui dépend de la valeur \dot{T} . Pour $T < T_{er}$ l'intensité de l'ordre local est inférieure à celle estimée par continuité et correspond à une valeur de $\chi^{-1}(\vec{Q})$ supérieure à celle donnée par le prolongement virtuel de la droite d'équilibre.

Lors d'une relaxation isotherme pour $T < T_{er}$ on observe une croissance d'intensité au point X. Le tracé de l'évolution de $\chi^{-1}(\vec{Q})$ en fonction du temps permet de situer le niveau atteint par rapport à celui d'ordre local attendu par prolongement. Cela doit permettre d'obtenir des informations sur la nature structurale du phénomène de relaxation. Il est clair que si l'intensité atteint des valeurs nettement supérieures à celles qui correspondent au prolongement linéaire de $\chi^{-1}(\vec{Q})$ l'on n'a plus seulement à faire à un phénomène de

relaxation vers la phase métastable à l'équilibre par modification du seul ordre local.

III Etude des relaxations structurales pour $160K \leq T \leq 175K$

Dans le but d'analyser les phénomènes de réversion qui seront mis en évidence dans le prochain paragraphe, nous avons étudié préalablement les effets de vieillissement à différentes températures. Certains domaines de température ont fait l'objet d'études antérieures à la nôtre [2], cependant dans la zone]160K, 170 K[les cinétiques de mise en ordre n'ont pas encore été étudiées en détail. Ce domaine couvre justement le domaine dit "de transformation" correspondant en gros à la largeur en température du saut de C_p intervenant à T_g (cf fig IV-1). Cet intervalle de température se situe entre deux domaines où les cinétiques de transformation ont des caractères très typés (cf Fig III-6) :

- pour $T \geq 175 K$ la mise en ordre se produit après un temps d'induction caractérisant un état métastable.

- pour $T \leq 160 K$ le système est immédiatement instable, les courbes de croissance d'intensité ne présentent pas les formes typiques en S du régime haute température .

Il est important de caractériser les évolutions structurales du cristal vitreux dans ce domaine de transformation [160 K, 170 K] où les évolutions sont assez rapides. Elles pourront aider à déterminer les structures hypothétiques de l'état vitreux après un temps infini ce qui reste un problème ouvert.

III - 1) Mode opératoire

Toutes les cinétiques de mise en ordre que nous présentons ont été réalisées sur la raie de surstructure 121 (qui est un point de bord de zone de Brillouin). La cinétique est suivie par des mesures de 30 secondes de l'intensité

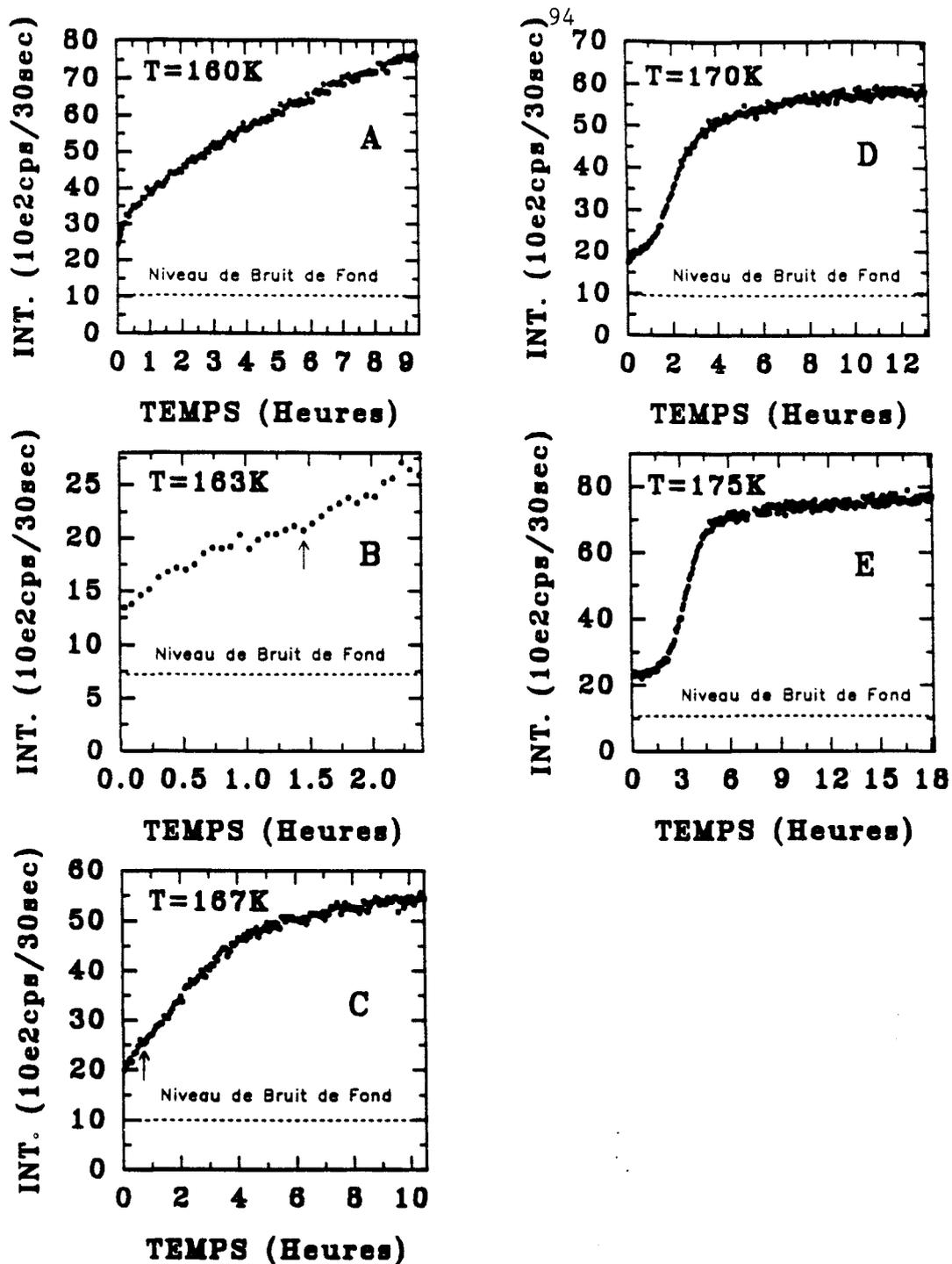


Figure V-2 : Evolutions isothermes de l'intensité de la raie de surstructure 121 à différentes températures. Elles montrent les modifications de forme des courbes de croissance.

a) $T = 160 \text{ K}$: on observe une mise en ordre immédiate sans période d'incubation.

b) $T = 163 \text{ K}$: Mise en ordre immédiate sans incubation. On peut noter une accélération de la cinétique de mise en ordre après 1h30. La première partie de la courbe peut être ajustée sur une exponentielle⁽¹⁾ avec un temps caractéristique $\tau = 11\ 000$ secondes ($\sim 3 \text{ h}$).

c) $T = 167 \text{ K}$: Evolution immédiate sans incubation. On remarque un changement de courbure à $t = 1 \text{ h}$. La première partie de la courbe peut être ajustée sur une exponentielle (1) avec un temps caractéristique $\tau = 11\ 000$ secondes.

d) $T = 170 \text{ K}$: le temps d'incubation $\tau_i \rightarrow 0$ et le temps de relaxation τ des fluctuations de l'ordre local augmente considérablement. τ et τ_i sont du même ordre de grandeur. Il est possible d'observer la relaxation des fluctuations d'ordre local vers leur équilibre métastable immédiatement suivie par une forte augmentation d'intensité liée à la nucléation de la phase stable.

e) On note une période d'incubation d'environ 15 minutes pendant laquelle I_{121} est constant, mais non nul.

au pic de la raie. Les trempes sont réalisées en plaçant l'échantillon sous un jet d'azote régulé à la température désirée. Cette méthode nous permet d'atteindre des vitesses de refroidissement de l'ordre de 50 K/min. Les cinétiques présentées ont été réalisées sur le même monocristal à $T = 175$ K, 170 K, 167 K, 163 K, 160 K entre ces différents vieillissements isothermes nous avons réalisé des séries d'étapes vieillissement-réchauffage qui seront décrites au paragraphe IV.

III - 2) Résultats expérimentaux

Les expériences réalisées à 160 K et 175 K permettent de bien caractériser les modifications de forme des courbes de croissance observées dans ces domaines de température.

α) Vieillissement à 160 K (Fig V-2-a)

Immédiatement après la trempe l'intensité est non nulle. En se référant à la courbe d'équilibre de $\chi^{-1}(\vec{Q})$ elle correspond au niveau d'intensité associée à l'ordre local attendu à $T_{er}=184$ K. Cela veut dire que, avec la vitesse de trempe utilisée, le système a échappé à l'équilibre à cette température. On constate ensuite une évolution immédiate d'intensité sans observer la période d'incubation caractéristique du domaine métastable à plus haute température. Cependant cette évolution est lente. Après 9 heures, l'intensité est multipliée par 4 et il est clair qu'une saturation est loin d'être atteinte. On peut remarquer de plus que cette croissance est monotone, sans accident qui pourrait indiquer un net changement de régime. Après 9 heures de vieillissement, la valeur de l'intensité attendue à cette température, sur la seule hypothèse d'une relaxation vers l'ordre local d'équilibre (déduit de la courbe $\chi(\vec{Q})$), est légèrement dépassé (cf fig V-11-c). On peut en conclure que la relaxation structurale dont témoigne cette évolution d'intensité n'est certainement pas limitée à une évolution du système vers son état métastable d'équilibre.

Toute tentative d'ajustement sur une loi exponentielle simple (1) a échoué, quelle que soit l'intensité à saturation envisagée :

$$I(t) = I_0 + (I_\infty - I_0) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$

avec

- I_0 est la valeur estimée du niveau d'intensité atteint quand le système échappe à l'équilibre lors d'une trempe rapide.

- I_∞ niveau d'intensité à la saturation

- τ : temps de relaxation

Un ajustement est possible sur une exponentielle étirée (2) comme cela est fait habituellement dans l'étude des relaxations des verres classiques. L'intérêt d'un tel ajustement est de mettre en évidence qu'il n'y a pas un seul temps de relaxation mais en fait une distribution.

$$I(t) = I(t) = I_0 + (I_\infty - I_0) (1 - e^{-(t/\tau)^\beta}) \quad (2)$$

avec

$$0 < \beta < 1$$

Le meilleur ajustement est obtenu pour $\beta = 0,822$, $\tau = 38791,8$

β) Vieillissement à 175 K (Fig V-2-e)

On note un temps d'incubation de l'ordre de 1h pendant lequel le niveau d'intensité est stationnaire. La croissance ultérieure est associée à la mise en place de l'ordre à grande portée. La forme en S de la courbe de croissance est du type de celle rencontrée classiquement dans les transformations par nucléation croissance représentées phénoménologiquement par une loi d'Avrami [26]. On rencontre également un régime d'Avrami sigmoïdal à plus

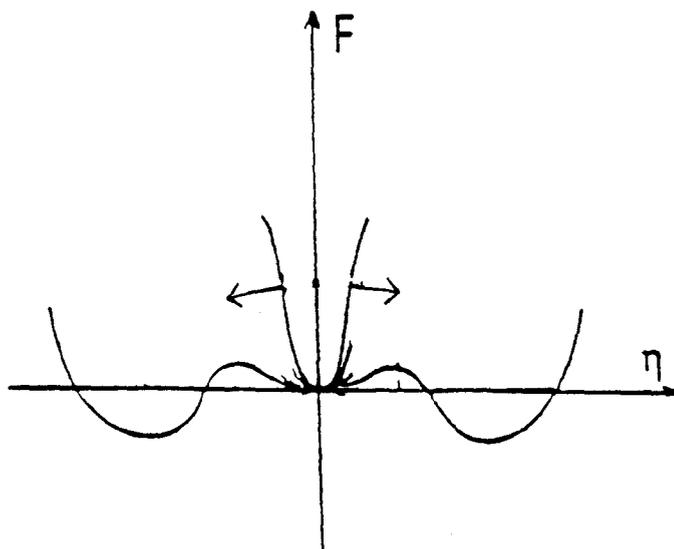


Figure V-3 : Variation de l'énergie libre F en fonction du paramètre d'ordre η . Après la trempe, la première étape correspond à l'ouverture du puit métastable c'est à dire le changement de $\frac{\partial^2 F}{\partial^2 \eta} = \chi^{-1}$ assimilable à l'ordre local.

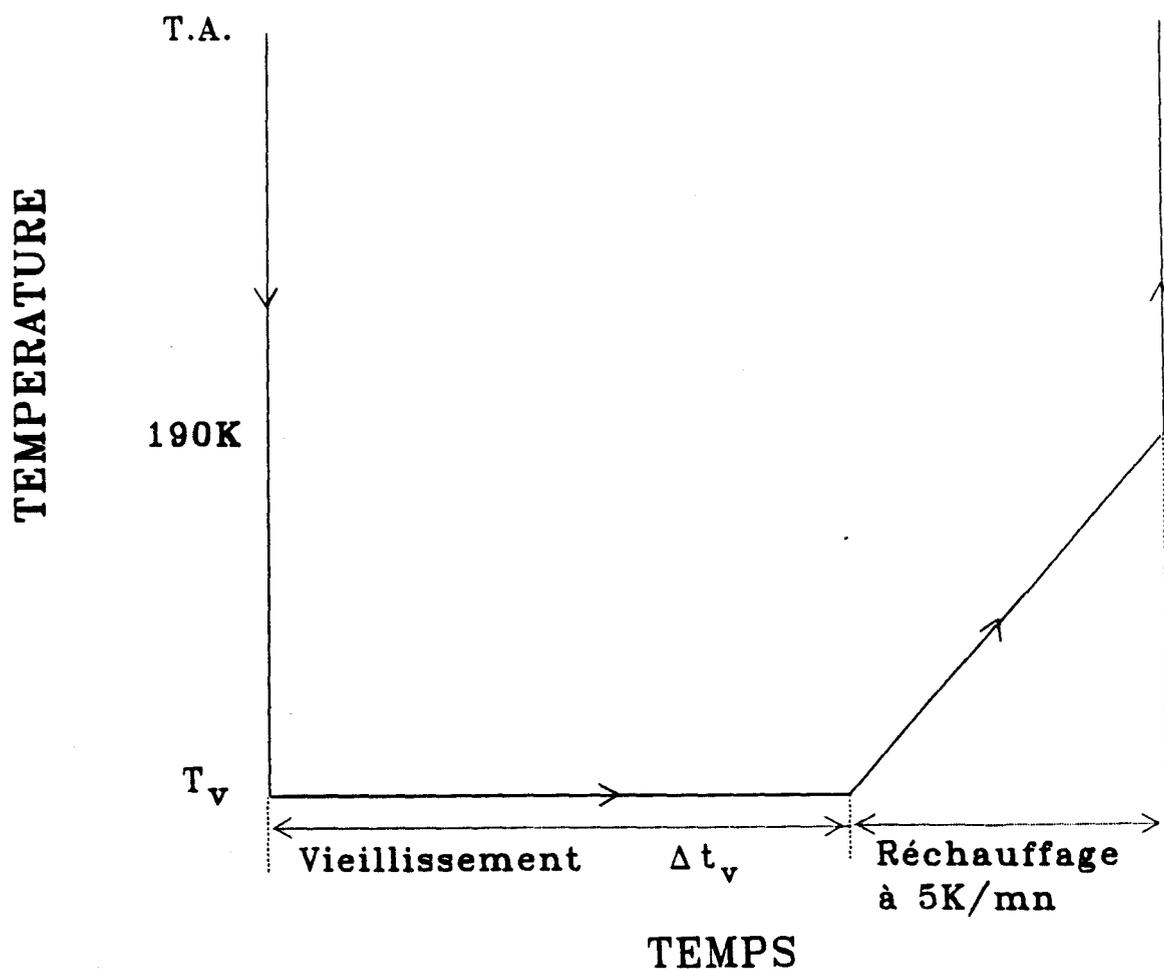


Figure V-4 : Schématisation du traitement thermique à fin d'étude le phénomène de réversion.

- trempe à 160 K
- vieillissement Δt_v
- remonté à 5K/min
- remise à l'ambiante à 190 K à fin d'éviter l'apparition de la phase III.

haute température. A l'approche de la limite absolue de métastabilité, il n'est probablement plus possible d'imaginer la formation de "gouttes" de la nouvelle phase avec une interface bien définie, et parfaitement ordonnées en leur intérieur.

γ) vieillissement à 170 K (Fig V-2-d)

A 170 K (fig V-2-d), on ne constate plus la présence d'un plateau bien défini mais on peut noter la présence de deux points d'inflexion, ce qui révèle deux régimes d'évolution que l'on peut interpréter de la manière suivante. Il y a simultanément

- diminution de la durée de vie de l'état métastable τ (correspondant à la longueur du plateau (cf Fig(V-2-e)).

- augmentation du temps de relaxation de l'ordre local : la relaxation de $\chi(\vec{Q}, t)$ devient perceptible à cette température car les temps de relaxation dipolaires deviennent de l'ordre de grandeur des temps expérimentaux macroscopiques.

La rencontre de ces deux phénomènes cinétiques se manifeste par une double inflexion. Schématiquement, on peut représenter les mécanismes associés sur une courbe d'énergie libre fig (V-3) : après trempe, la première étape (1) correspondant à l'ouverture du puits métastable c'est à dire le changement de $\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = \chi^{-1}$ qui est assimilable à l'ordre local.

Le deuxième processus est l'évolution vers le puits stable, c'est à dire la mise en ordre à longue portée. Pour cette température le temps de relaxation de l'ordre local rejoint la valeur de la durée de vie métastable τ_i .

La portion de courbe relative à la relaxation de l'ordre local peut être ajustée sur une exponentielle (1) avec un temps caractéristique τ .

La valeur de L_{∞} correspond à la valeur déterminée par extrapolation à 170 K de la droite T/I (Fig V-1-B). Pour déterminer la valeur de L_{∞} nous avons dû tenir compte de la sublimation de l'échantillon à chaque retour à la température ambiante ce qui entraîne une diminution d'intensité. Durant l'ajustement, cette valeur de L_{∞} est fixée. Nous obtenons le temps de relaxation $\tau = 480$ sec. Il est intéressant de comparer cette valeur de τ à celle que l'on peut estimer à partir des mesures diélectriques. Il faut noter cependant que, dans une expérience de relaxation diélectrique, on mesure le temps de relaxation de la polarisation macroscopique, c'est donc une mesure en $\vec{q} = 0$ (centre de zone de Brillouin). La mesure en temps réel de la relaxation de l'ordre local s'effectue en bord de zone de Brillouin (au point X). Sur le composé pur ($x = 0$), en diélectrique, on peut estimer, à cette température, un temps de relaxation diélectrique de l'ordre de 500 s [3-4]. Le temps est tout à fait comparable à celui de la relaxation de l'ordre local.

δ) Vieillessement à 167 K (Fig V-2-c)

Il est impossible d'ajuster la courbe de croissance sur une "exponentielle étirée" comme il avait été possible de le faire pour les cinétiques à 160 K. En effet, si l'on observe attentivement cette courbe, on remarque un changement de forme après un temps de 1 heure environ, où la cinétique s'accélère. Cette modification de forme a pu être mise en évidence de manière reproductible sur trois échantillons différents. Elle révèle que le processus de relaxation structural peut comme à 170 K être séparé en deux étapes. La première étape est à attribuer à une relaxation de l'ordre local dipolaire. La deuxième étape émerge avant une rééquilibration totale de la phase désordonnée métastable et correspond au développement d'un ordre à longue portée plus stable. En partant de l'hypothèse que la première partie de la courbe correspond à la relaxation de l'ordre local nous l'avons ajustée sur une exponentielle ce qui donne un temps $\tau = 3100$ secondes (1h)

ε) Vieillissement à 163 K (Fig V-2-b)

On peut noter après 1h30 un changement de forme de la courbe semblable à celui observé à 167 K. Comme précédemment, nous avons tenté d'ajuster le début de la cinétique sur une exponentielle (1). Nous obtenons un temps de relaxation τ de l'ordre de 11000 secondes (~ 3 heures).

III - 3) Conclusion

Les mesures de vieillissement isotherme réalisées dans le domaine dit de "transformation" révèlent une relaxation en deux temps ; relaxation de l'ordre local suivi de l'installation d'un ordre à longue portée.

Quand la température décroît, on observe un allongement considérable du temps de rééquilibration de l'ordre local. Des quelques mesures effectuées sur ce domaine restreint de température et dans l'hypothèse d'un comportement d'arrhénius, la barrière effective décrivant l'évolution est $A = 10000$ K, valeur notablement supérieure à celle déduite des mesures diélectriques à température ambiante. On peut observer cependant que le temps d'induction grossièrement estimé par la cassure apparente dans les cinétiques augmente mais beaucoup moins rapidement. On peut penser que cela est dû à l'effet contraire de

- l'allongement des temps moléculaires individuels
- la baisse catastrophique de la barrière de nucléation à l'approche de la spinodale.

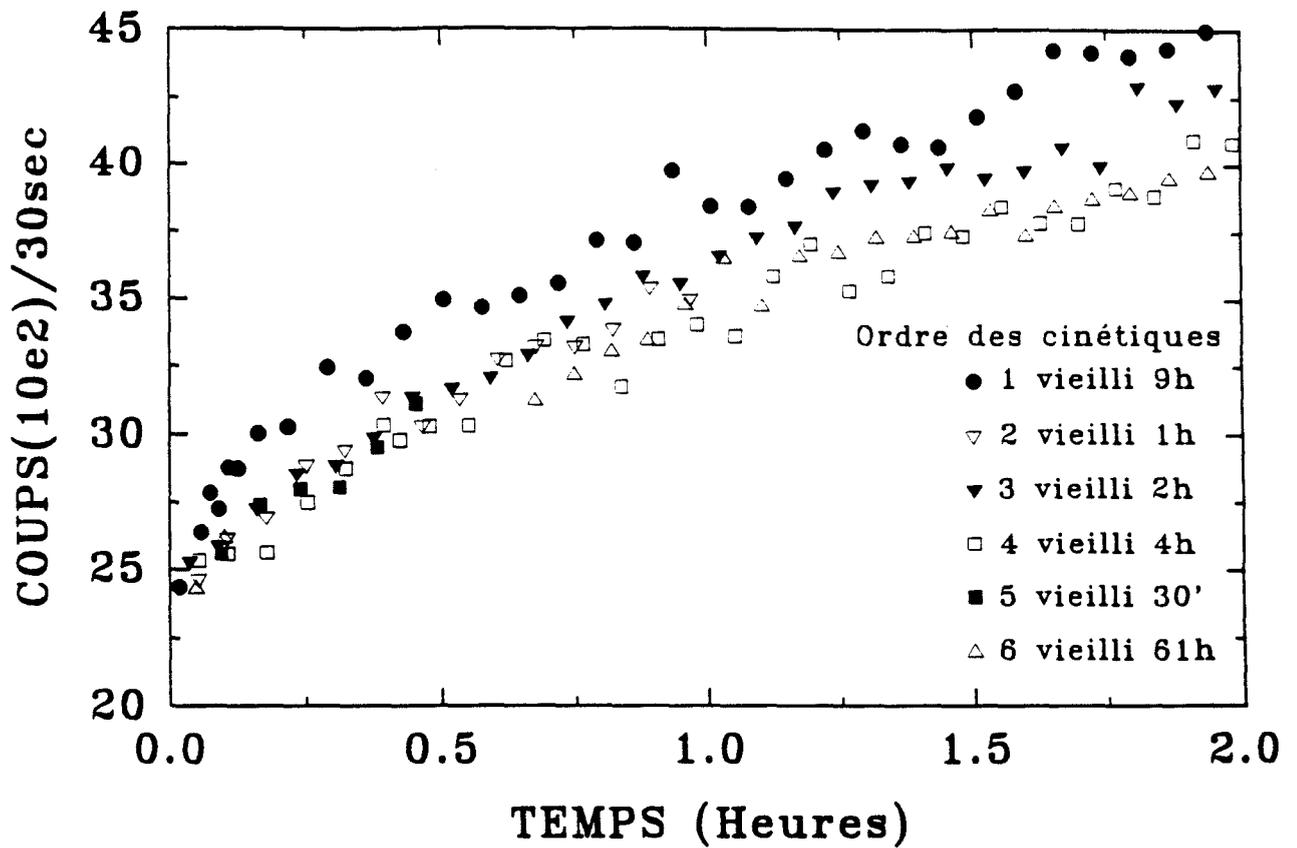


Figure V-5 : Comparaison de l'intensité de la raie 121 après plusieurs cycles thermiques. On remarque une chute de l'intensité après plusieurs cycles qui est due à la sublimation de l'échantillon lors de sa remise à l'ambiante.

IV Comportement des raies de surstructure durant un réchauffage

IV - 1) Détails expérimentaux :

Les résultats que nous rapportons ont été obtenus sur le même monocristal qui a subi plusieurs cycles thermiques (selon la figure V-4):

-des vieillissements de durées $\Delta t_v = 30 \text{ min}, 1\text{h}, 2\text{h}, 4\text{h}, 9\text{h}, 61\text{h}$ à la température de 160 K suivi d'un réchauffage à 5K/min.

- réchauffage à 5K/min.

Les évolutions sont suivies sur la raie de surstructure 121 par des mesures d'intensité au pic de 30 secondes. Sur la figure V-5 l'ensemble des cinétiques isothermes ont été reportées. On note qu'immédiatement après chaque trempe le niveau d'intensité est sensiblement le même. Cependant, aux temps longs, les cinétiques ne se superposent plus exactement ; l'intensité diminue légèrement avec le nombre de cycles. L'échantillon séjourne à la température ambiante entre chaque cycle, ce qui provoque une légère sublimation et explique la diminution d'intensité. Cela est gênant pour des interprétations quantitatives fines mais l'on peut cependant tirer de l'ensemble des résultats des conclusions indiscutables.

Après la relaxation isotherme, l'échantillon est réchauffé jusqu'à 190 K puis il est brutalement remis à la température ambiante afin d'éviter l'apparition de la phase III ce qui endommagerait l'échantillon et le rendrait inutilisable par la suite. Un enregistreur nous permet de suivre en temps réel l'évolution rapide de l'intensité observée pendant le réchauffage. La source conventionnelle que nous utilisons (diffractomètre automatique Phillips) ne permet pas d'enregistrer les profils complets de la raie de surstructure car cette mesure nécessite elle même 10 minutes alors que l'ensemble du réchauffage ne dure que 6 minutes.

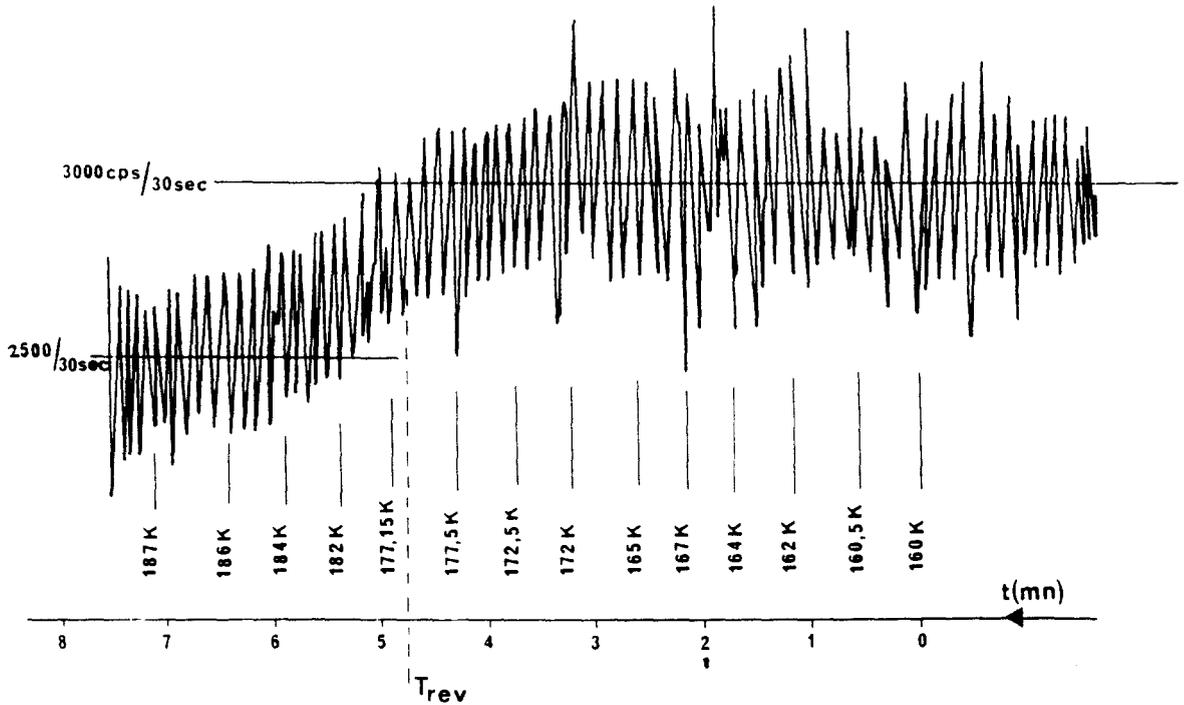


Figure V-6-a : La chute d'intensité est plus brutale. $T_r = 175$ K.

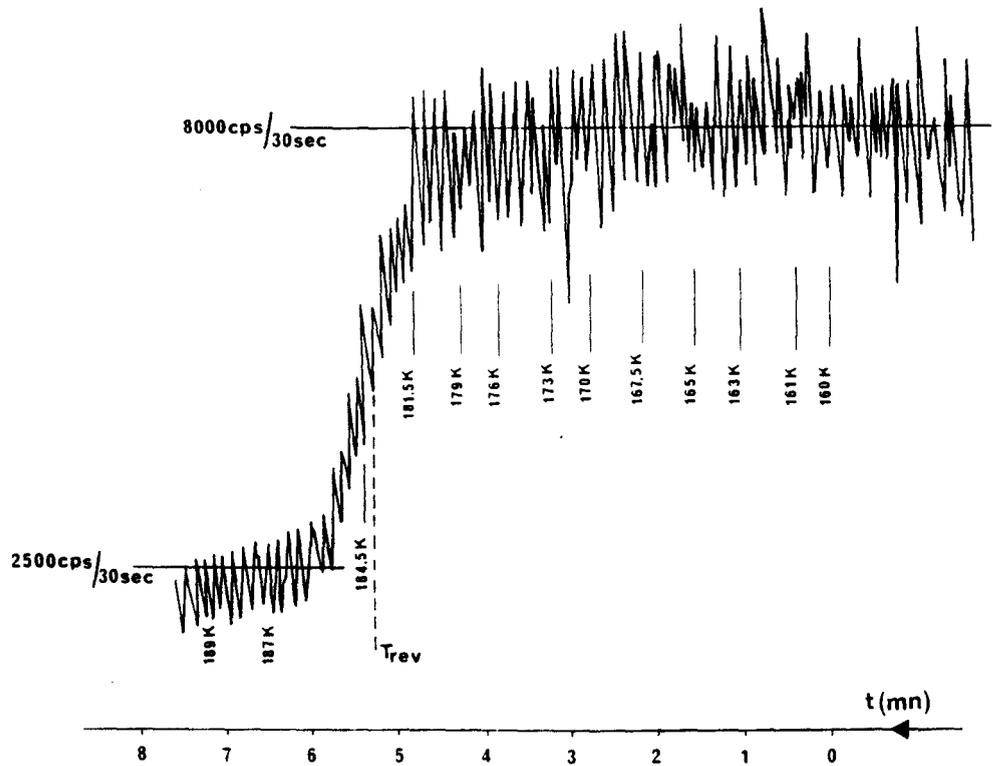


Figure V-6-b : La chute d'intensité est plus brutale $T_r = 184$ K. On peut noter qu'elle se prolonge après (187 K) par une décroissance. Si l'on se réfère à la Fig V-1, elle correspond à la diminution de l'intensité en fonction de la température.

Figure V-6 : Enregistrement en temps réels de réversion pour des vieillissements de 30 minutes (Fig V-6-a) et de 9 heures (Fig V-6-b). La température de réversion T_r indiquée sur les figures, est définie comme étant la température pour laquelle l'intensité est divisée par 2.

IV - 2) Mise en évidence d'une réversion structurale :

Afin de préciser le mode d'obtention des résultats, nous allons décrire plus spécialement les expériences correspondant aux deux temps de vieillissement $\Delta t_v = 30 \text{ min}$ (expérience a) et $\Delta t_v = 9 \text{ h}$ (expérience b). Sur la figure V-6, nous avons représenté les enregistrements effectués en temps réel de la variation d'intensité en fonction de la température et du temps au cours du réchauffage. Les fluctuations sont importantes. A la fin du vieillissement isotherme, les niveaux d'intensité en $Q=121$ sont:

pour $\Delta t_v = 30 \text{ min}$ $I = 3100 \text{ coups/30 sec}$ (expérience a)

pour $\Delta t_v = 9 \text{ h}$ $I = 8000 \text{ coups/30 sec}$ (expérience b)

(cf Figure V-6-a et V-6-b).

Pour les deux enregistrements, on remarque que l'intensité reste pratiquement constante au début du réchauffage, puis elle commence à décroître assez brusquement. Il faut cependant noter que la chute d'intensité se produit à des températures différentes dans les cas a et b. Les fluctuations de l'intensité rendent impossible la détermination précise du début de la chute d'intensité surtout pour l'expérience a.

La chute d'intensité dure 2 minutes pour le recuit le plus court alors qu'elle prend 1 minute pour le plus long.

Sur la figure V-6-b où l'enregistrement a été poursuivi jusqu'à 190 K, on peut noter une deuxième étape de décroissance plus lente de l'intensité qui fait suite à la réversion brusque. Si l'on se réfère à la courbe de susceptibilité inverse que nous avons définie au paragraphe II, on sait qu'à l'équilibre, l'intensité diminue lorsque la température augmente ce qui explique la diminution

d'intensité observée après la réversion (cf Fig V-1). Il y a accord quantitatif avec les valeurs des intensités mesurées préalablement et caractérisant l'état métastable (cf paragraphe II). La chute d'intensité observée traduit donc la réversion totale de l'ordre qui s'est développé pendant la relaxation isotherme à basse température.

En résumé on peut noter une différence très nette d'allure entre les courbes 6-a et 6-b qui se traduit dans ce 2e cas par l'existence d'une cassure vers 185 K séparant les 2 régimes de chute d'intensité. En fait la chute d'intensité du cas "a" semble correspondre essentiellement à un rattrapage de l'évolution d'intensité caractéristique du cristal métastable à l'équilibre. Cela apparaît clairement sur la figure V-7-B où sont reportées les valeurs d'équilibre. Il n'est pas exclu qu'un régime de chute rapide existe aussi dans le cas "a", mais il doit se produire sur une étendue d'intensité faible et un domaine de température étroit inférieur à la précision de mesure.

L'ensemble des résultats correspondant à des vieillissements réalisés à 160K est représenté sur les fig V-7 à Fig V-12. Chaque figure représente d'une part l'évolution isotherme en $\vec{Q} = 121$ et l'évolution de l'intensité au cours du réchauffage qui suit ce vieillissement. Ces cinétiques présentent toutes la forme que nous avons décrite au paragraphe précédent. Il faut cependant noter que la cinétique de 61h (Fig V-12) présente une chute d'intensité inexplicée après 27 heures.

Après chacun de ces vieillissements isothermes, nous avons suivi l'évolution de l'intensité au réchauffage. Dans le cas du vieillissement le plus court (30 min) on peut constater que l'évolution de l'intensité suit la courbe d'équilibre est pratiquement suivie aux températures supérieures à celle pour laquelle le niveau d'intensité d'équilibre est égal au niveau atteint pendant le vieillissement. Après des recuits plus longs on peut constater que la courbe d'équilibre est suivie avec retard. Il y a effectivement réversion brutale de la

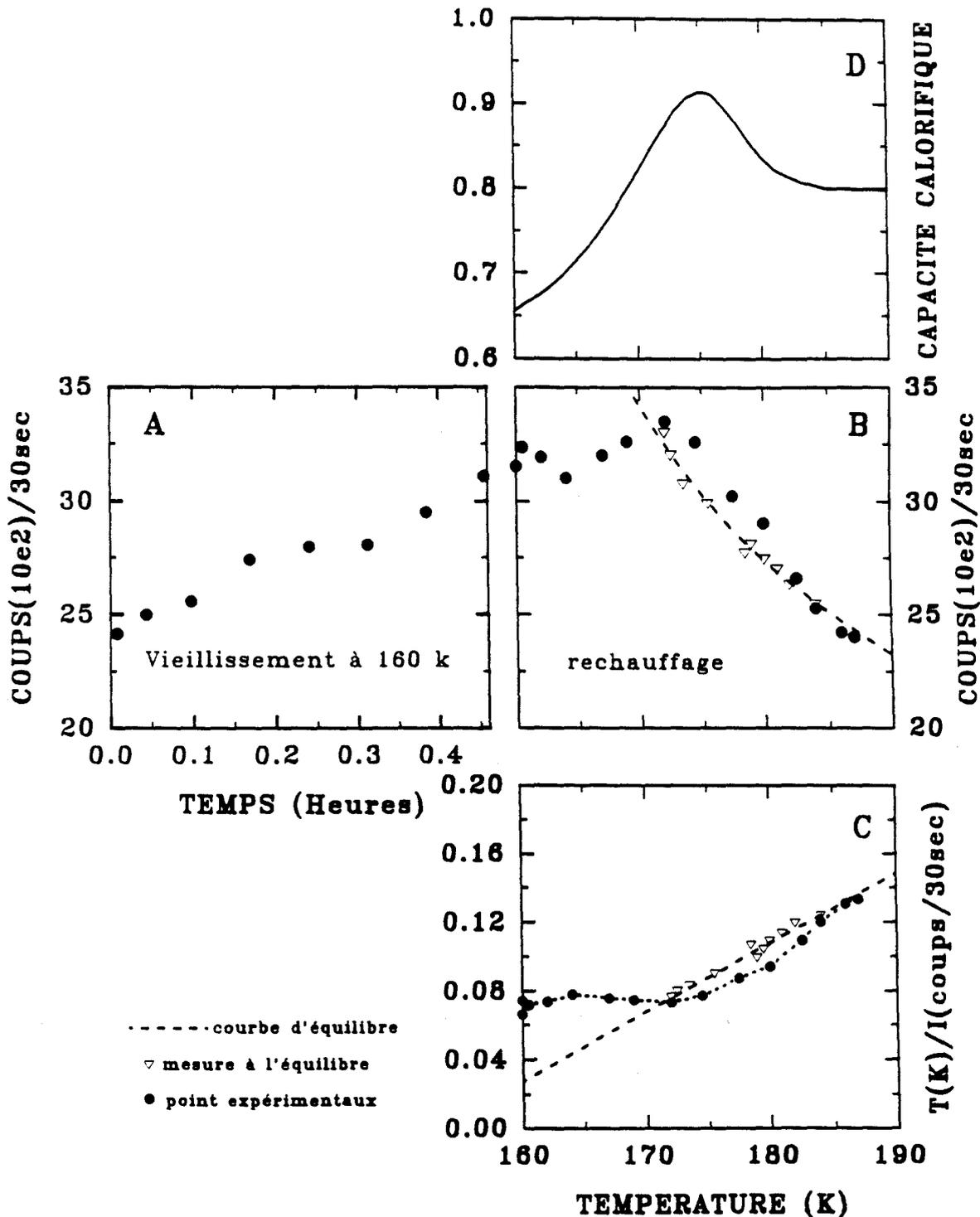


Figure V-7 : Chaque figure représente

- Figure V-7-a** - L'évolution isotherme à 160 K de l'intensité de la raie 121 pour un vieillissement de 30 minutes.
- Figure V-7-b** - L'évolution au cours du réchauffage qui suit le vieillissement isotherme à 160 K.
- L'évolution de l'intensité mesurée à l'équilibre.
- Figure V-7-c**: Sur ce graphe nous avons reporté
- La droite χ^{-1} (O) en fonction de T
- L'évolution de l'intensité au réchauffage en variable réduite T/I en fonction de la température.
- Figure V-7-d**: La courbe de C_p correspondant à un vieillissement de 30'. On note que l'overshoot en température (Fig c) correspond au même intervalle en température que la chute d'intensité. Sur les fig B et C, on voit que le système rattrape la courbe d'équilibre au réchauffage.

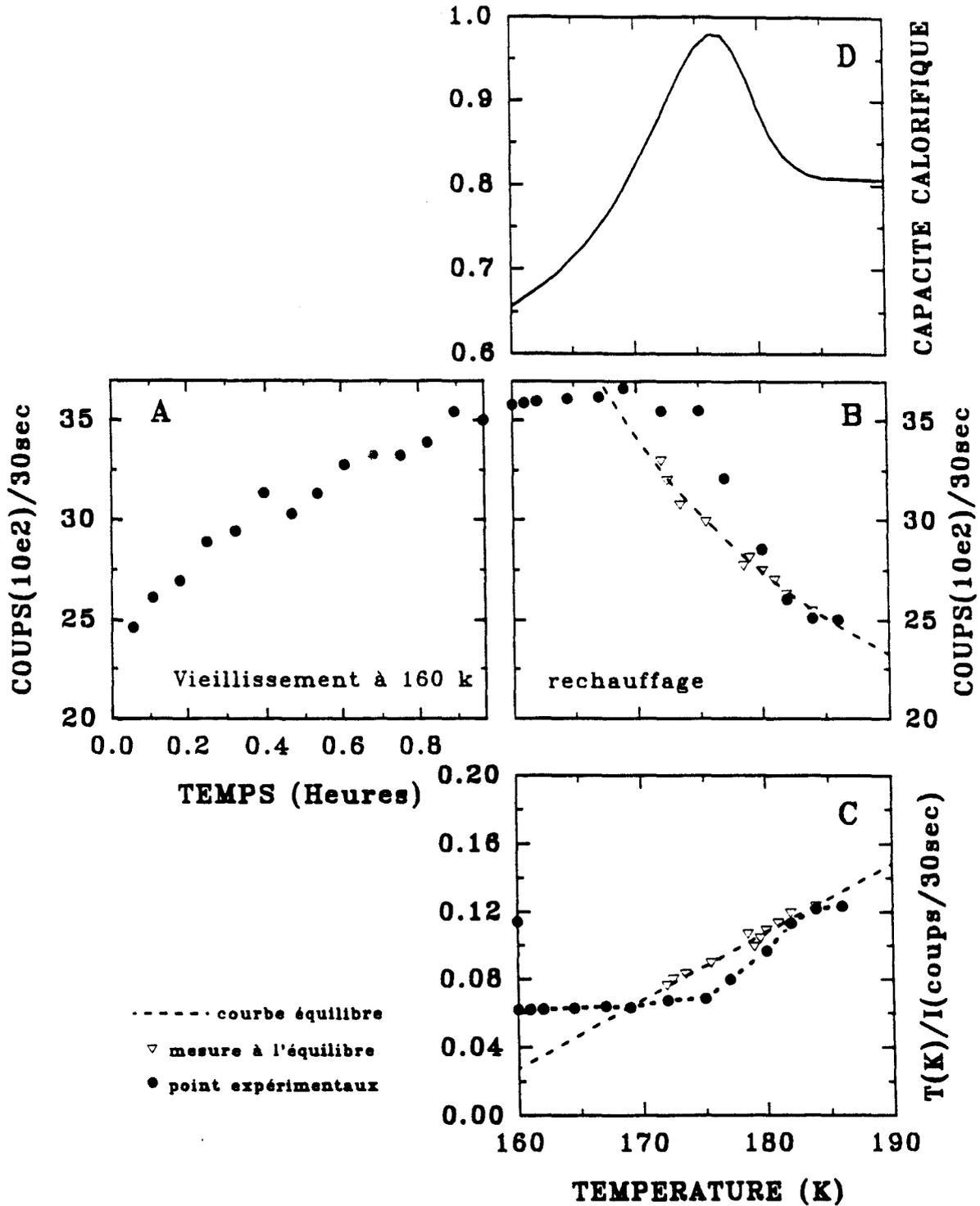


Figure V-8 : Chaque figure représente

Figure V-8-a : L'évolution isotherme à 160 K de l'intensité de la raie 121 pour un vieillissement de 1 heure.

Figure V-8-b : L'évolution au cours du réchauffage qui suit le vieillissement isotherme à 160 K.

Figure V-8-c : Sur ce graphe, nous avons reporté

- La droite $\chi^{-1}(\vec{Q})$ en fonction de T
- L'évolution de l'intensité au réchauffage en variable réduite T/I en fonction de la température.

Figure V-8-d : La courbe de C_p correspondant à un vieillissement de 30'. On note que l'overshoot en température (fig c) correspond au même intervalle en température que la chute d'intensité. Sur les Figure B et C, on voit que le système rattrape la courbe d'équilibre au réchauffage.

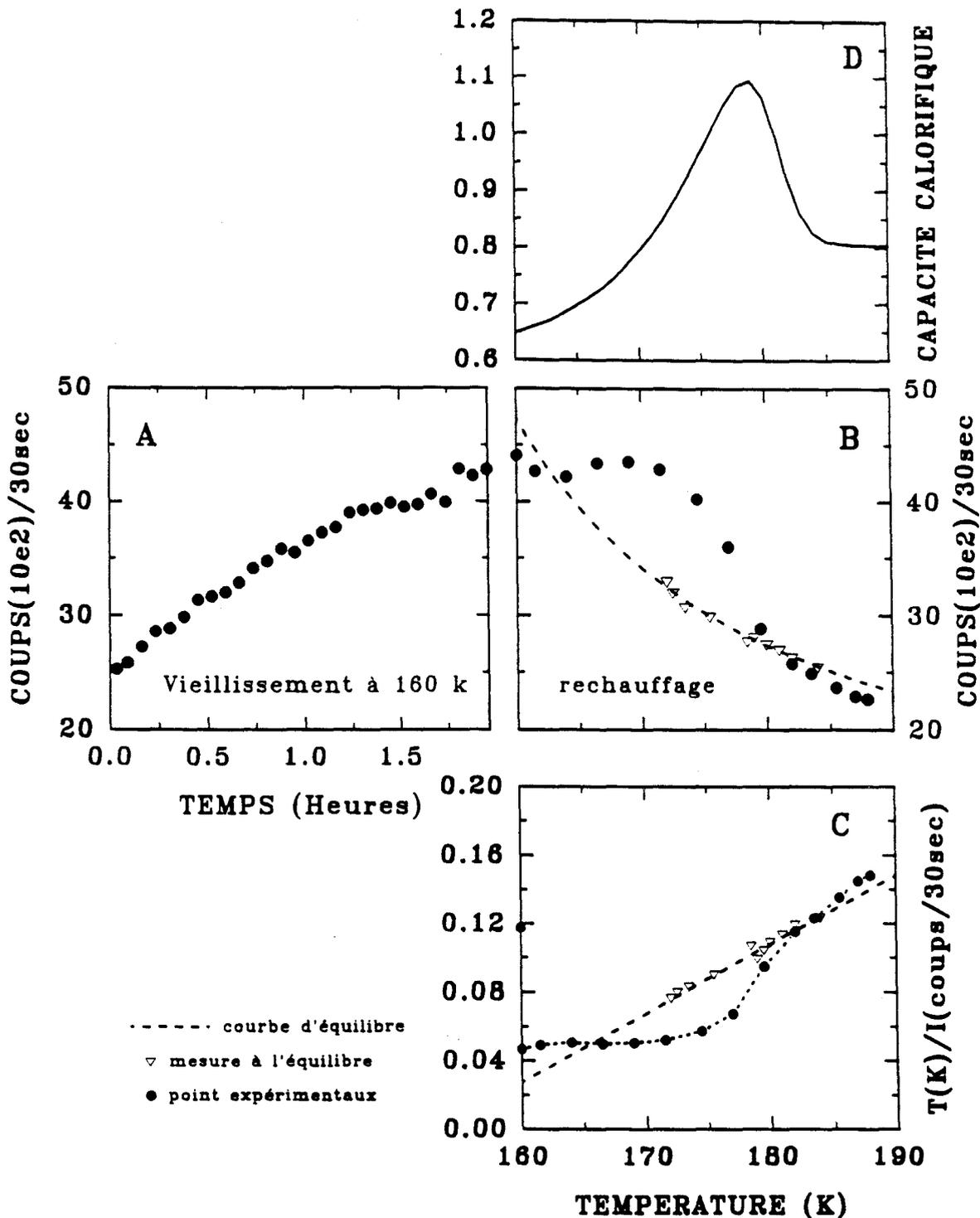


Figure V-9: Chaque figure représente

Figure V-9-a L'évolution isotherme à 160 K de l'intensité de la raie 121 pour un vieillissement de 2 heures.

Figure V-9-b L'évolution au cours du réchauffage qui suit le vieillissement isotherme à 160 K. L'évolution de l'intensité mesurée à l'équilibre.

Figure V-9-c: Sur ce graphe nous avons reporté

- la droite $\chi^{-1} \rightarrow$ en fonction de T
- l'évolution de l'intensité au réchauffage en variable réduite T/I en fonction de la température.

Figure V-9-d: La courbe de C_p correspondant à un vieillissement de 30'.

On note que l'overshoot en température (Fig c) correspond au même intervalle en température que la chute d'intensité. Sur les figures B et C, on voit que le système rattrape la courbe d'équilibre au réchauffage.

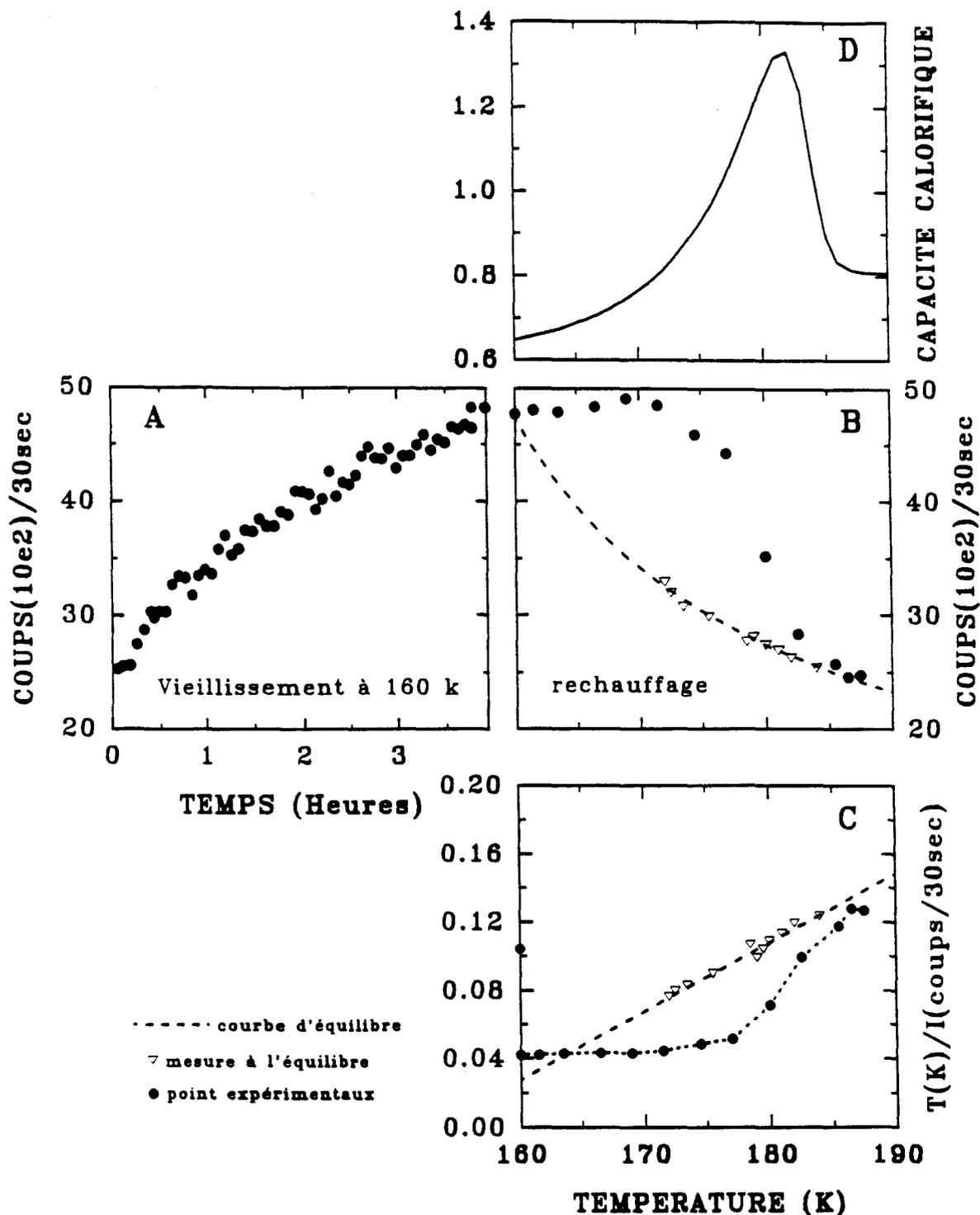


Figure V-10 : Chaque figure représente

Figure V-10-a L'évolution isotherme à 160 K de l'intensité de la raie 121 pour un vieillissement de 4 heures.

Figure V-10-b L'évolution au cours du réchauffage qui suit le vieillissement isotherme à 160 K.
L'évolution de l'intensité mesuré à l'équilibre

Figure V-10-c : Sur ce graphe nous avons reporté

- La droite $\chi^{-1}(\vec{Q})$ en fonction de T
- L'évolution de l'intensité au réchauffage en variable réduite T/I en fonction de la température.

Figure V-10-d : La courbe de C_p correspondant à un vieillissement de 30'. On note que l'overhoot en température (fig c) correspond au même intervalle en température que la chute d'intensité. Sur les figures B et C on voit que le système rattrape la courbe d'équilibre au réchauffage.

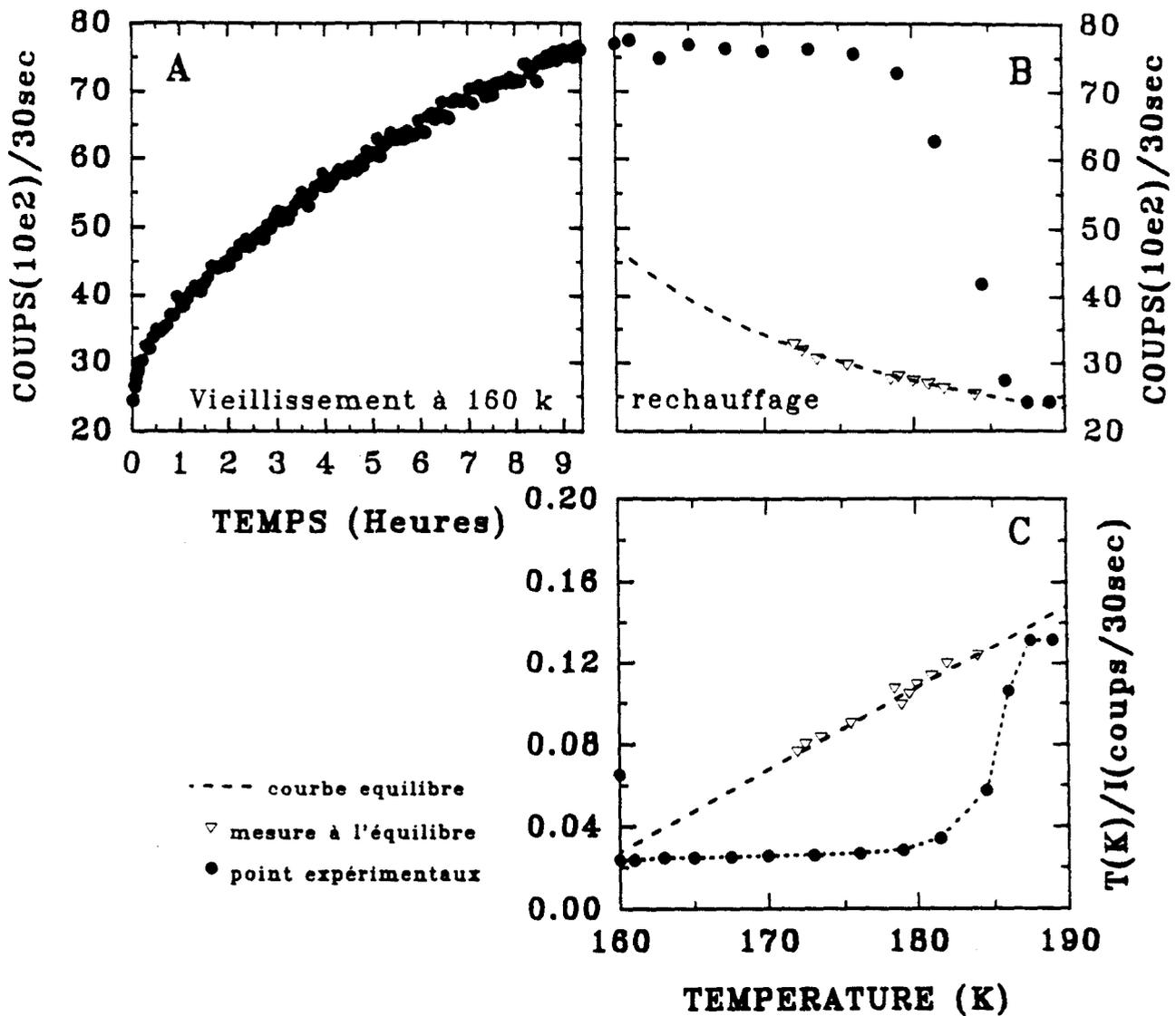


Figure V-11 : Les figures représentent

- Figure V-11-a :** L'évolution isotherme à 160 K de l'intensité de la raie 121 pour un vieillissement de 9 heures
- Figure V-11-b :** L'évolution au cours du réchauffage qui suit le vieillissement isotherme à 160 K.
L'évolution de l'intensité mesuré à l'équilibre en fonction de la température.
- Figure V-11-c :** nous avons reporté sur le graphe :
- La droite χ^{-1} (○) en fonction de T
 - L'évolution de l'intensité au réchauffage en variable réduite T/I en fonction de la température.

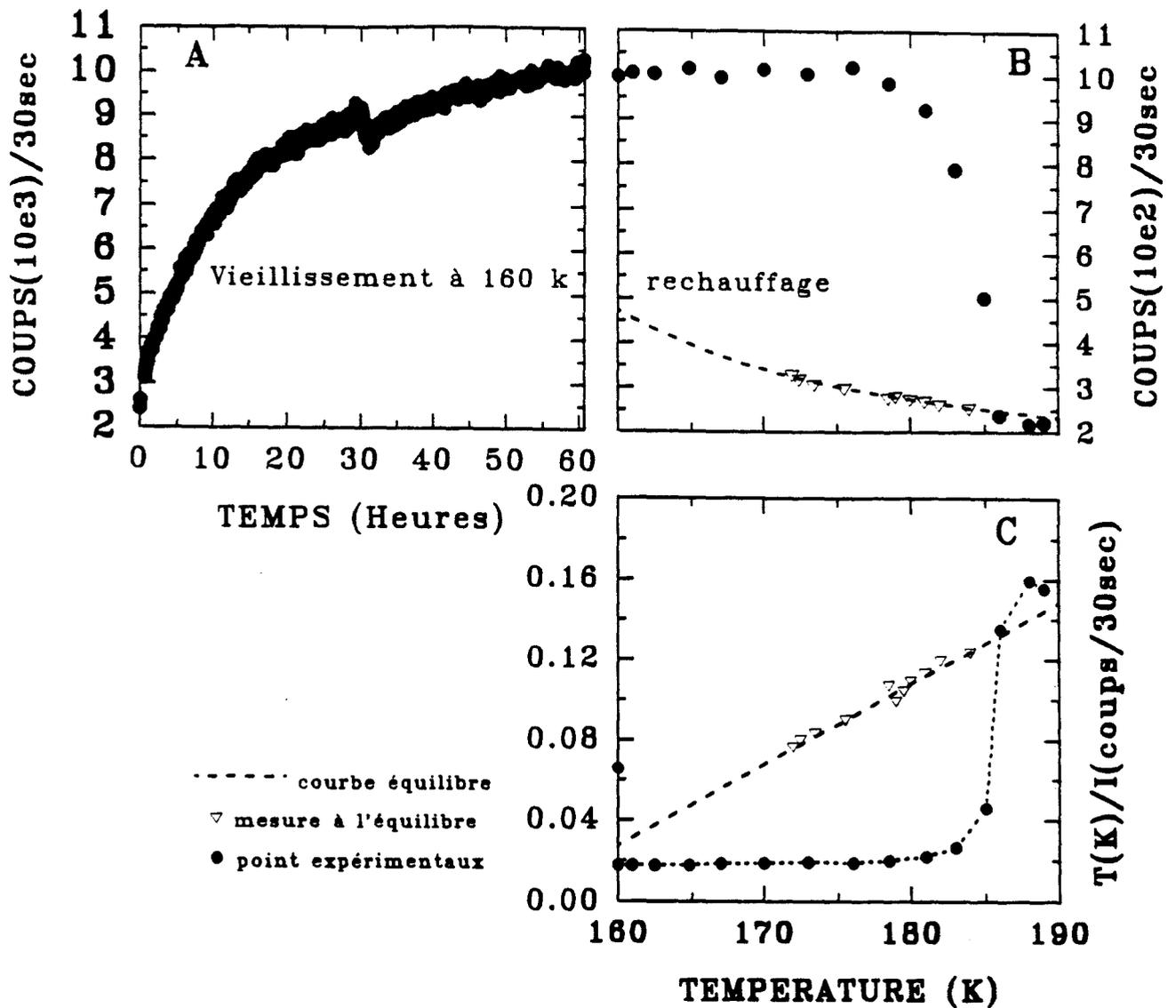


Figure V-12 : Les figures représentent

Figure V-12-a : L'évolution isotherme à 160 K de l'intensité de la raie 121 pour un vieillissement de 61 heures.

Figure V-12-b : L'évolution au cours du réchauffage qui suit le vieillissement isotherme à 160 K.

L'évolution de l'intensité mesurée à l'équilibre en fonction de la température.

Figure V-12-c : Nous avons reporté sur le graphe :

- La droite $\chi^{-1}(\vec{Q})$ en fonction de T
- L'évolution de l'intensité au réchauffage en variable réduite T/I en fonction de la température.

Sur les figures B et C on note que l'on a dépassé la courbe d'équilibre à la fin du vieillissement isotherme à 160 K. Cela indique que le mécanisme de relaxation structurale est plus complexe qu'une simple rééquilibration de l'ordre local. Cependant au réchauffage l'intensité retrouve la valeur qu'elle devrait avoir à l'équilibre.

mise en ordre. On peut alors définir une température de réversion comme étant la température pour laquelle l'écart d'intensité -pris entre la valeur initiale et le niveau d'équilibre rattrapé- est divisé par deux. Son évolution en fonction du temps de vieillissement est représentée sur la figure V-13. On remarque que plus le vieillissement est long, plus la température T_r est élevée. T_r change rapidement avec Δt_v pour les petites valeurs de $\Delta t_v < 5$ heures). Cette évolution s'amortit pour les Δt_v plus longs. Cette évolution isotherme ressemble à ce que l'on peut observer sur les courbes de croissance à savoir une évolution rapide au début puis un ralentissement : on peut donc penser que T_r est fonction du niveau de mise en ordre préalable qui traduit l'intensité de diffusion atteinte.

Dans les mêmes conditions expérimentales nous avons pratiqué sur 3 autres monocristaux des vieillissements à la même température dont les durées Δt_v respectives sont pour le 1er de 45 min, 3h30, 5h, 12h, pour le second de 1h, 2h, 2h30, 5h, 15h30 et pour le troisième de 3h, 5h, 11h, 19h. Sur la figure V-14 nous avons reporté l'évolution de la température de réversion en fonction du temps de vieillissement pour les 4 monocristaux.

L'ensemble de ces expériences prouve à la fois la reproductibilité du phénomène de réversion et de sa température et de l'évolution de celle ci en fonction du temps de vieillissement.

IV - 3) Analyse :

Pour aider à l'analyse des résultats, nous avons reporté sur la figure V-7 à V-12 :

- les courbes d'intensité correspondantes. Cela permet d'estimer le niveau d'intensité atteint après recuit par rapport au niveau lié à l'ordre local susceptible d'être atteint à l'équilibre à la température de recuit.

- la droite correspondant à $\chi^{-1}(\vec{Q})=T/I_{eq}$ extrapolée linéairement, ce qui est à associer au niveau d'intensité d'ordre local dans l'approximation de champ moyen. Nous y avons ajouté la courbe représentant l'évolution au réchauffage de T/I où I est l'intensité réellement mesurée

- nous avons fait figurer les courbes $C_p(T)$ correspondant aux diverses durées de vieillissement quand nous en disposions (30 min, 1h, 2h, 4h) (Fig V-7 à V-10).

Si l'on compare l'ensemble de ces résultats on peut remarquer :

- Bien que les mesures de température au cours du réchauffage en diffraction X soient moins précises que celles obtenues en DSC, le maximum de l'overshoot correspond à la température pour laquelle on observe la chute d'intensité et où la pente est la plus importante.

- Plus le temps de vieillissement s'allonge, plus l'overshoot de $C_p(T)$ s'affine et prend la forme d'un pic endothermique. Les expériences de rayons X permettent de visualiser qu'il lui correspond une chute d'intensité brutale

Sur la figure V-13, nous avons reporté la température correspondant au maximum de $C_p(T)$ et la température de réversion déterminée en diffraction X en fonction du temps de vieillissement. On remarque qu'il y a parallélisme de l'évolution de ces deux quantités en fonction du temps de recuit

On remarque de plus que :

- sur les figures c, après chaque tremp réalisée à 160 K, la valeur $\chi^{-1}(\vec{Q})$ obtenue correspond à la valeur d'équilibre attendue à 182 K. Cela montre que le

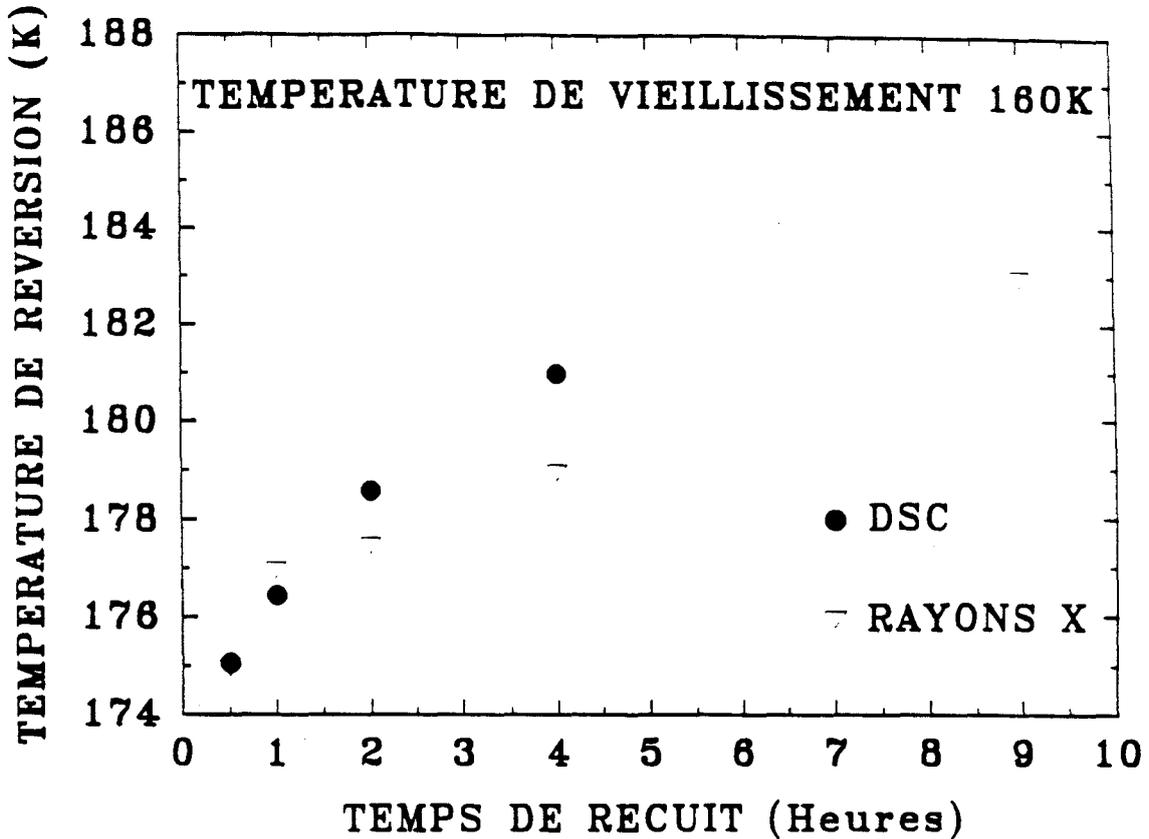


Figure V-13 : Evolution de la température de réversion en RX en fonction du temps de vieillissement pour les expériences réalisées en DSC et en diffraction des rayons X. Pour les expériences réalisées en DSC, la température de réversion est fixée comme étant le maximum du pic endothermique.

Les températures de réversion qu'elles soient déterminées en DSC ou en diffraction suivent la même évolution.

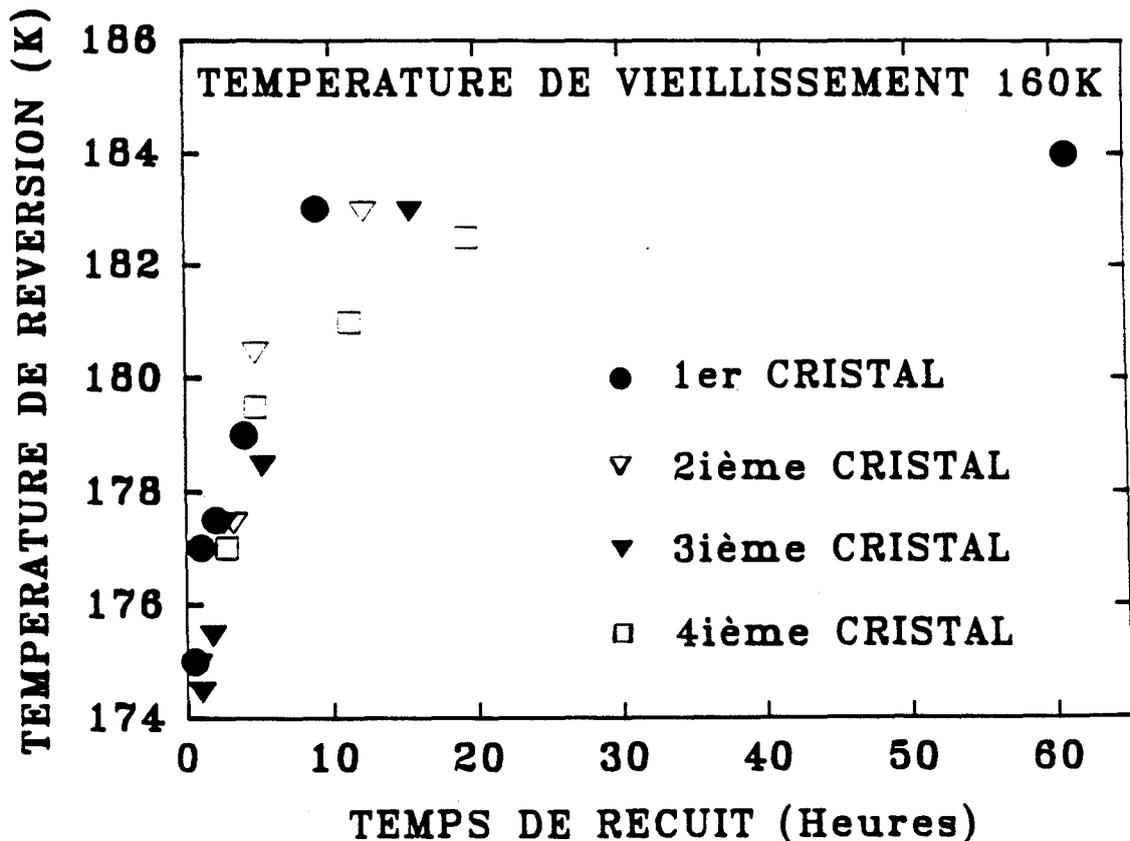


Figure V-14 : Evolution de la température de réversion en fonction du temps de vieillissement pour différents monocristaux. On note que pour des conditions de vieillissement identique, on obtient la même température de réversion ce qui prouve que la réversion est un phénomène parfaitement reproductible.

système échappe à l'équilibre et devient non ergodique à cette température quand il est trempé à $\dot{T} \cong -50 \text{ K/sec}$.

- * pour les temps de vieillissement inférieurs à 9h le niveau d'intensité atteint est inférieur à celui que l'on pouvait attendre à l'équilibre pour cette température .

- * Par contre, il n'y a pas de saturation pour des vieillissements supérieurs à 9 heures et l'intensité continue de croître. Après 61 heures le niveau d'intensité atteint est 2 fois celui attendu pour l'ordre local d'équilibre. Cela indique clairement que le mécanisme de relaxation structurale est plus complexe qu'une simple rééquilibration de l'ordre local.

Au réchauffage, après réversion quel que soit le niveau d'intensité atteint durant le vieillissement donc quelque soit l'état structural, l'intensité retrouve la valeur qu'elle devrait avoir à l'équilibre (Fig V-7-b à V-12-b et V-7-c à V-12-c). Ce retour à l'équilibre s'effectue à des températures qui croissent avec la durée du vieillissement.

En conclusion :

Si l'on s'était limité à des vieillissements inférieurs à 9 heures, on aurait pu penser que le mécanisme de réversion observé en diffraction X était la visualisation directe du mécanisme évoqué dans les verres structuraux : évolution vers l'état désordonné métastable et rattrapage retardé de l'état d'équilibre au réchauffage. En soit cela serait déjà une observation remarquable, possible uniquement car, travaillant sur un cristal, on dispose d'intensité diffusée très concentrée en des points précis du réseau réciproque. Mais les expériences de vieillissement plus longues nous apprennent

- 1) que le système évolue vers un état plus stable

2) qu'en réchauffage il y a malgré tout réversion de cet état.

On ne peut plus alors expliquer cette restauration rapide de l'état métastable par un simple effet de retard d'origine dynamique. Par ailleurs après des recuits prolongés la réversion se produit à des températures assez élevées où l'on peut penser que l'équilibre dynamique est établi en quelques secondes; on est donc amené à croire qu'elle pourrait avoir une origine thermodynamique. Pour étudier plus précisément cet effet, nous avons réalisé des traitements thermiques systématiques en contrôlant d'autres paramètres tels que la vitesse de réchauffage (par VI) et l'amplitude du réchauffage (par VII).

V Investigation à haute-résolution spatiale et temporelle des relaxations de réseau

Nous avons vu précédemment que les phénomènes de relaxation enthalpique sont associés à des relaxations structurales mettant en cause les points de bord de zone de Brillouin. Cela est associé à des phénomènes de mise en ordre antiparallèle des dipôles moléculaires.

Lors d'investigations antérieures du CN-ADM [1, 5] réalisées avec une source de rayon X conventionnelle ont signalé des modifications importantes au voisinage du centre de zone de Brillouin (aux alentours des raies de Bragg du réseau support cfc) lors de recuits isothermes et des évolutions brutales, dans la zone de T_g , au réchauffage. Ces résultats nous ont incités à reprendre cette investigation en fonction du temps et de la température avec une meilleure résolution. Les tâches de bord de zone sont larges ce qui ne nécessite pas une résolution spatiale élevée. Par contre une investigation fine des modifications de raies de Bragg nécessite une haute résolution spatiale. L'étude de ces raies lors du mécanisme de réversion mis en évidence nécessite de plus

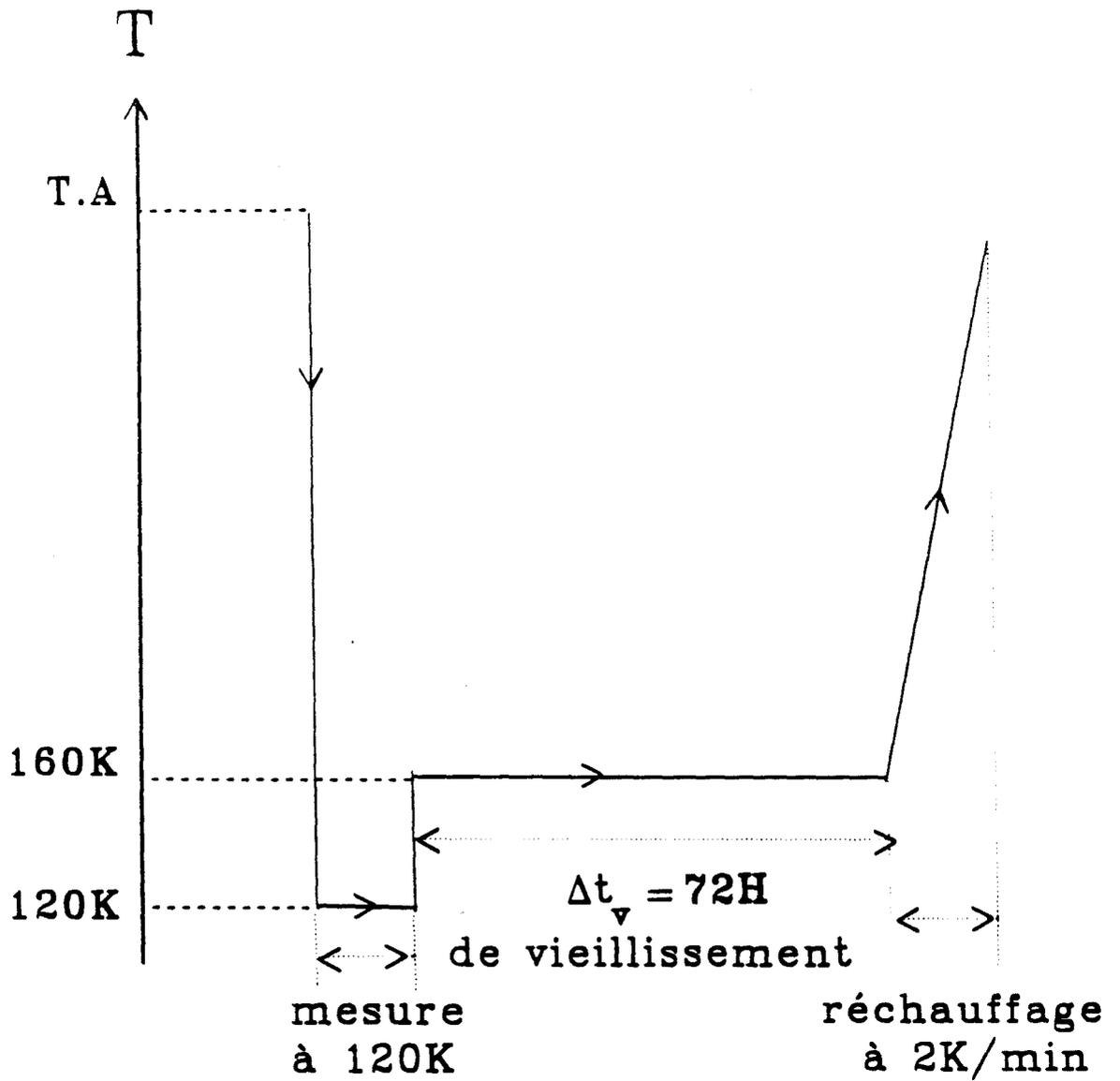


Figure V-15 : Histoire thermique de l'expérience. Les 3 étapes apparaissant sur le diagramme sont décrites dans le texte.

une excellente résolution temporelle. Ces deux conditions ont été remplies lors d'une campagne de mesure réalisée au HASYLAB (Hamburg Synchrotron Laboratory) sur le diffractomètre D₃ installé sur la source synchrotron DESY (Deutsch Elektron Synchrotron). Ces avantages ont pu être exploités au mieux par le fait que les monocristaux utilisés se sont révélés être parfaits et de plus ont pu être trempés. Cela a permis de mettre en évidence, en particulier, l'effet sur le réseau de l'entrée du système dans l'état vitreux. Ce dernier résultat est à priori très important dans la mesure où, dans les verres orientationnels structuraux (à dilution de type K CN_x - K Br_{1-x} [6]), la signature de la transition vitreuse est un élargissement apparent considérable des raies du réseau support. Cet élargissement a été attribué à la formation de champs aléatoires de déformation [7] considérés comme fondamentaux pour expliquer le gel des rotateurs CN dans ces composés.

V - 1) Détails expérimentaux :

L'appareil de mesure utilisé est un diffractomètre automatique de marque HUBERT ayant des caractéristiques similaires au diffractomètre Philips que nous avons utilisé précédemment [cf. Chap II].

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus sur le même monocristal. Tous les profils présentés ont été mesurés en géométrie ω . Nous avons fixé la longueur d'onde du rayonnement à $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ qui est identique à celle utilisée avec la source conventionnelle. Le matériel cryogénique est le même que celui utilisé précédemment.

Le traitement thermique subi par l'échantillon est schématisé sur la figure V-15. L'expérience se décompose de la manière suivante :

α) étude de profils des raies de Bragg à la température ambiante et immédiatement après une trempée profonde en dessous de T_g (T = 120 K), là où aucune évolution cinétique ne peut être décelée.

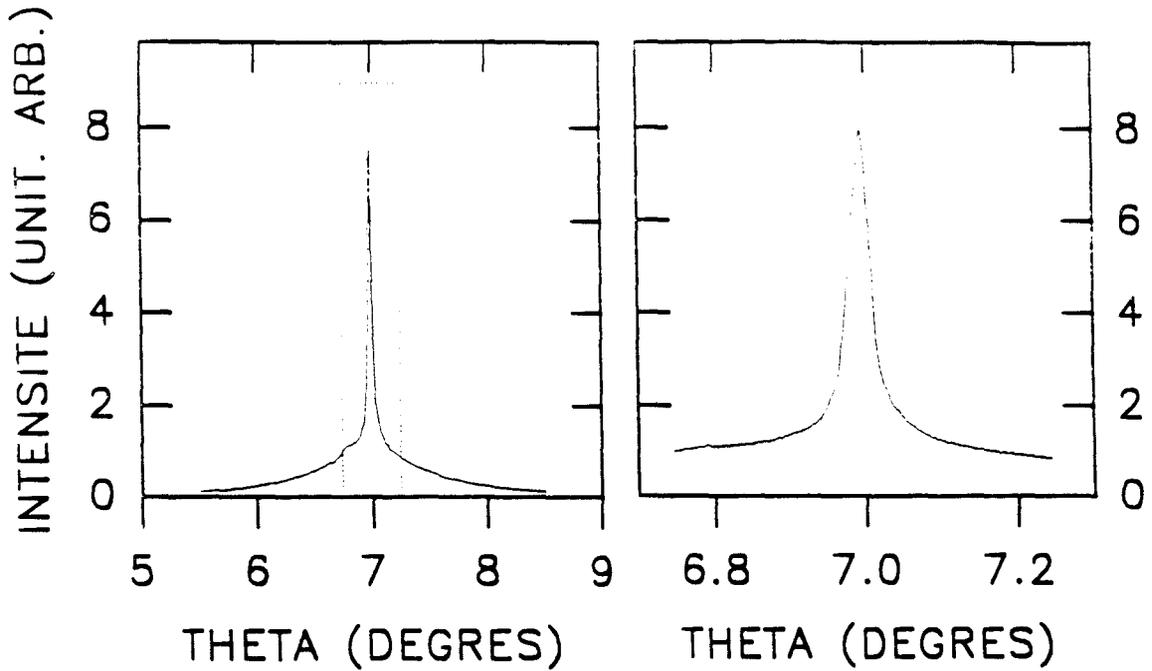


Figure V-16 : Cette figure nous montre le pic de Bragg 113 après 72 heures de vieillissement à 160 K. le pic est aussi fin que celui qui a été mesurée à l'ambiante. Il s'effondre dans une composante diffuse qui augmente. Ce comportement révèle le développement de fluctuations ferroélastique.

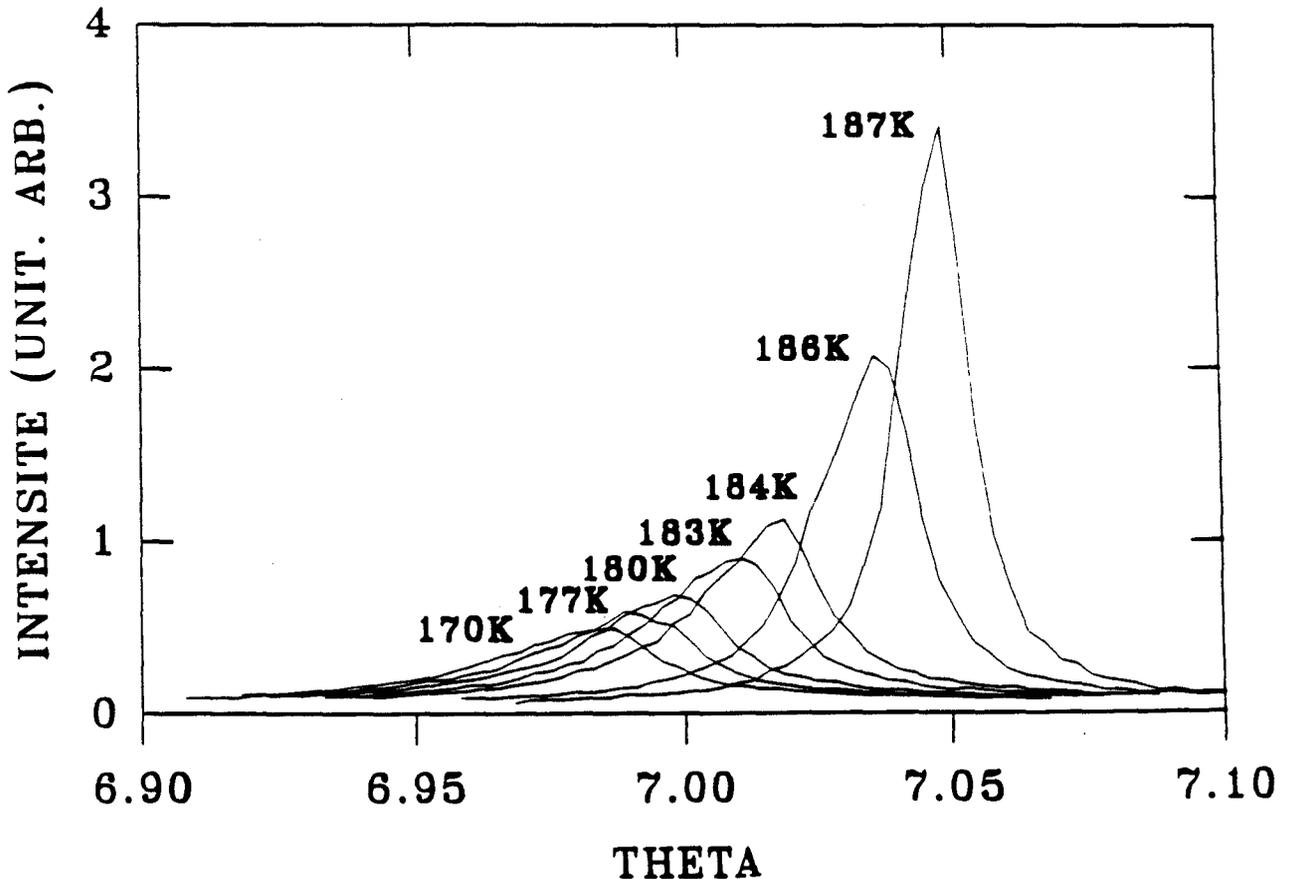


Figure V-17 : Les profils de la raie 113 ont été mesurés en moins de 5 minutes au cours du réchauffage. Cela montre la réapparition d'un pic de Bragg parfait et donc le retour transitoire de la phase désordonnée métastable.

β) Après une remontée à 160 K : nous avons suivi alternativement les évolutions isothermes temporelles d'une raie de Bragg et d'une raie de surstructure pendant 72 heures.

γ) Nous avons ensuite suivi l' évolution d'un pic de Bragg au cours du réchauffage de l'échantillon à 2K/min, depuis 160 K jusqu'à 187 K. C'est à dire dans les conditions où l'on observe la réversion du pic de surstructure.

V - 2) Le réseau cubique en phase stable et après trempe profonde

Nous montrerons dans la section suivante que le vieillissement du cristal à des températures proches de T_g provoque un élargissement apparent des pics de Bragg. Notre but ici est de savoir si un tel élargissement peut être détecté immédiatement après une trempe. Afin de supprimer les effets du vieillissement, le cristal est trempé à une température très inférieure à T_g là où les évolutions cinétiques sont imperceptibles. La figure II-2 montre le profil de la raie 113 qui a été enregistrée avant et après trempe à 120 K. On n'a pu détecter aucun élargissement (mi-largeur à mi-hauteur = 0,075). On observe simplement une légère augmentation du flux diffusé dans les pieds de la raie qui ne peut être attribuée à une augmentation de diffusion d'origine thermique et est probablement à attribuer à une augmentation d'ordre local gelé lors de la trempe. La maille est toujours cfc avec la même précision sur les paramètres (à 120 K $a = 9,652 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ \pm 0,02^\circ$). Nous remarquons une augmentation notable de l'intensité du pic qui est à relier à une diminution de l'agitation thermique.

V - 4) Effet du vieillissement au centre de zone de Brillouin

La figure V-16-b représente un spectre de la raie 113 enregistré après 72 heures de vieillissement à 160K. L'enregistrement en " ω scan" a été réalisé sur un large domaine angulaire (4° en ω). La comparaison de ce spectre avec celui

réalisé à température ambiante (Fig II-2-A) révèle que le vieillissement isotherme a entraîné :

- une diminution considérable de l'intensité au pic.
- une augmentation très sensible du flux diffusé dans les ailes.

Avant même de tenter un ajustement, il est clair que l'on est en présence de 2 composantes, l'une sensiblement aussi fine que celle correspondant au pic enregistré à température ambiante et une autre composante diffuse très large. Nous avons estimé la largeur du pic de diffraction en ajustant le profil expérimental sur la somme des 2 fonctions suivantes :

- une lorentzienne fine pour le pic de diffraction
- une gaussienne pour la composante diffuse

La demi-largeur à mi-hauteur de la composante fine est de $0,0075^\circ$, qui est comparable à celle obtenue au début du recuit. En fait au cours du vieillissement, la raie 113 voit son intensité diminuer mais garde la même largeur à mi-hauteur. L'élargissement, qui n'est qu'apparent, résulte de l'augmentation de la composante diffuse et de la chute d'intensité de la raie de Bragg. Cette étude a été reprise de manière moins fine avec la source conventionnelle. Elle a permis de mettre en évidence que la composante diffuse croît en parallèle avec la composante de bord de zone.

V - 4) Etude de l'évolution d'une raie de Bragg au cours d'un réchauffage

Après 72 heures de vieillissement à 160 K, le cristal est réchauffé à la vitesse de 4K/min. Durant ce réchauffage, nous avons mis à profit la grande résolution temporelle du montage qui nous permet de mesurer un profil d'une raie de Bragg 113 en moins de 20 secondes. Durant cette expérience, les profils ne sont pas recentrés avant chaque balayage afin d'effectuer un maximum de mesures.

L'évolution au cours du temps est reporté sur la figure V-16. Durant le réchauffage, on observe un affinement et une augmentation brutale du spectre. La vitesse maximum de cette évolution est à environ 184 K, température correspondant exactement à celle où l'on a observé la réversion des raies de surstructure après un traitement thermique analogue (cf fig V-12) et aussi au maximum de la courbe de $C_p(t)$ enregistrée après un traitement thermique analogue. Le réchauffage est stoppé à 188 K. A cette température, on effectue un profil de la raie mais en ayant centré cette dernière. La figure V-16 représente ce profil et montre bien que l'on a de nouveau un pic fin ($\Gamma = 1/2$ largeur à mi-hauteur) semblable à celui obtenu juste après la trempe.

V - 5) Analyses-discussions

- Evolution isotherme en centre de zone:

Elles peuvent se résumer à une croissance de la composante diffuse large et une décroissance forte, simultanée, de l'intensité du pic de Bragg fin.

Il y a parallélisme des évolutions de cette composante diffuse et des pics de surstructure aux points X. Ces derniers traduisent une mise en ordre antiparallèle des molécules, ce qui entraîne un agrandissement local de la maille cristalline. la croissance de la composante diffuse de centre de zone peut être reliées à l'amplification de composantes de Fourier d'ondes de déformation associées à cette mise en ordre orientationnelle. Cette augmentation simultanée d'une composante large aux points Γ et X traduit donc l'existence d'un couplage translation rotation. Les molécules de CN-ADN sont obtenues en greffant un gros substituant (CN) sur la molécule d'adamantane ce qui donne une molécule très anisotrope. Il a été montré que les répulsions stériques entre enveloppes de Van der Waals des molécules joue une part importante dans la formation de champ cristallin et également dans la formation de corrélations orientationnelles fortes [ref.]. Du fait de la compacité du réseau, on peut penser

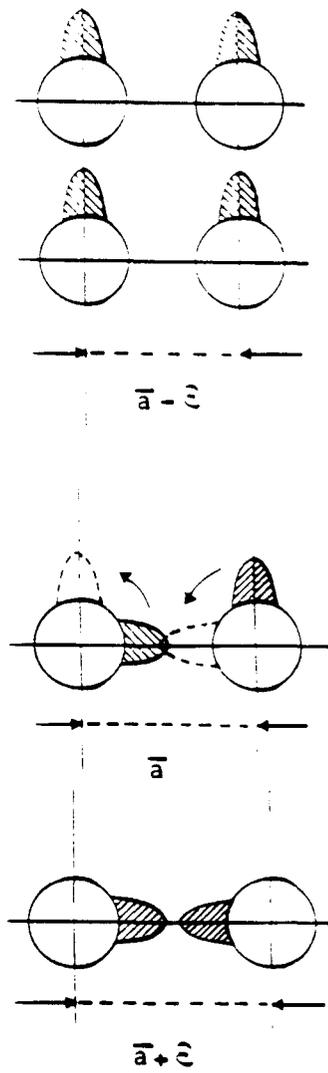


Figure V-18 : Illustration schématique du mécanisme possible pour le couplage rotation translation dans le $(\text{CN-ADM})_{1-x}(\text{Cl-ADM})_x$ $x = 0,25$.

que le couplage translation-rotation est généré lui aussi par la gêne stérique comme indiqué sur la figure (V-18).

Ce processus entraîne l'amplification de mode de translation quasi-statique qui donne lieu à un facteur de Debye Waller anormalement grand.

Il est apparu cependant que ce couplage n'altère pas la périodicité cubique moyenne.

- évolution au réchauffage:

Les mesures synchrotron ont permis de mettre en évidence directement que lors d'un réchauffage on observe à la fois :

- + la chute des pics de surstructure
- + le rétablissement des profils de Bragg dont l'évolution isotherme a été décrite ci-dessous.

Cela prouve que l'on a une réversion totale de la structure locale qui s'est développée aussi bien en ce qui concerne les aspects rotationnels que translationnels. Par ailleurs le rétablissement parfait des profils de Bragg montre que cet ordre s'est développé en parfaite cohérence avec le réseau support et n'a pas induit, en apparence, de défauts irréversibles.

Ces résultats montrent également que le système doit accommoder des tensions élastiques au fur et à mesure de la transformation. Ce pourrait être une des causes de la lenteur apparente des cinétiques [ref].

VI Influence de la vitesse de réchauffage

Les expériences décrites précédemment en calorimétrie, ou en diffraction des rayons X ont toutes été réalisées avec une vitesse de réchauffage donnée (de

l'ordre de $\dot{T} = 5 \text{ K/min}$ pour les expériences de diffraction X et $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$ en D.S.C.). Il est apparu que le mécanisme de réversion est très dépendant de la température T et de la durée Δt de vieillissement. Il intervient à une température d'autant plus haute que T et ΔT sont élevées. Par ailleurs avec cette valeur de \dot{T} , il n'a jamais pu être évité.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de la vitesse de réchauffage elle-même. Il lui est clairement associé un vieillissement à température variable et l'on peut prévoir une influence notable de celle-ci.

La manifestation calorimétrique de la transition vitreuse à T_g est, elle aussi, dépendante de \dot{T} . C'est une conséquence normale du fait que c'est la simple manifestation du passage du système d'un comportement ergodique (pour $T > T_g$) sur les échelles du temps des expériences à un comportement non ergodique (pour $T < T_g$).

Si le mécanisme de réversion était totalement interprété par un retour retardé à l'état métastable selon les schémas classiques des verres de liquide [11] la réversion devrait être repoussée vers les hautes températures quand \dot{T} augmente de la même manière que T_g . Il a été observé en fait en D.S.C. qu'un vieillissement à température assez élevée permet de différencier deux pics endothermiques: celui situé à plus haute température est clairement séparé du saut de C_p et intervient à une température nettement supérieure. Il en résulte que le mécanisme de relaxation isotherme structurale n'implique seulement l'évolution de l'ordre local relatif à l'état métastable. On peut penser par ailleurs que le cristal réchauffé très lentement voit le développement de relaxations typiques du domaine haute température (170 K par exemple) ce qui, d'après les résultats de calorimétrie devrait entraîner un accroissement de la température de réversion.

Nous avons donc dans un premier temps cherché s'il est possible, par un réchauffage très lent de repousser la température de réversion puis inspirés par

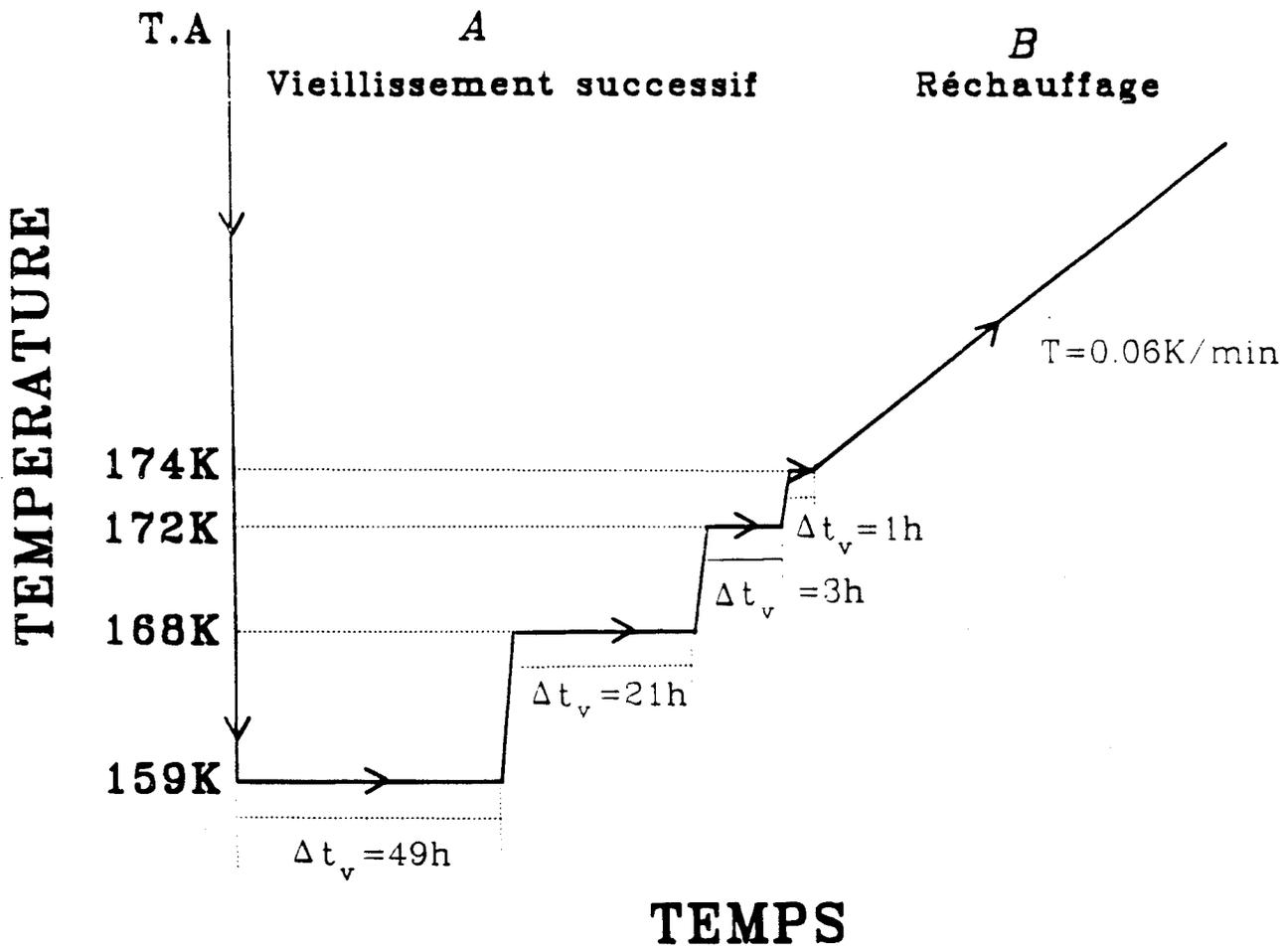


Figure V-19 : A) Les différentes étapes de vieillissement subies par l'échantillon avant d'effectuer un réchauffage lent.

B) Réchauffage à la vitesse de 0,06 K/min.

des expériences récentes réalisées sur les bistables [12] nous avons cherché s'il était possible de mettre en évidence une valeur critique \dot{T}_c (nécessairement $< 5 \text{ K/min}$) pour laquelle toute évolution serait bloquée.

Ces expériences qui nécessitent des valeurs très faibles de \dot{T} (de l'ordre de 0.1 K/min) ont été réalisées en diffraction X ce qui permet de visualiser directement l'état structural. La grandeur suivie est comme précédemment l'intensité d'un pic de surstructure situé au point X de la zone de Brillouin ($\vec{Q} = 121$ ou 300).

VI - 1) Réchauffage lent

L'expérience a été réalisée de la manière suivante (fig V-19): le monocristal est trempé à 159 K et vieilli pendant 49 h . Il est ensuite réchauffé par paliers durant lesquels sont pratiqués des vieillissements de 21 h à 167 K , 3 h à 172 K , 1 h à 174 K . L'échantillon est ensuite réchauffé à la vitesse moyenne de $0,06 \text{ K/min}$.

L'évolution correspondante de l'intensité mesurée en $\vec{Q} = 300$ est représentée sur les figures (V-20) et (V-21). La fig (V-20) montre que les cinétiques sont accélérées après chaque réchauffage. Aucune incubation n'est visible aux plus hautes températures (172 et 174 K) ce qui laisse penser que le système, lors des étapes préalables de vieillissement est déjà rentré dans un mécanisme de relaxation évoqué précédemment.

Lors du réchauffage continu, on note une augmentation très rapide d'intensité vers 200 K sans qu'il n'y ait eu de signe de décroissance d'intensité aux températures inférieures. A cette température, une saturation semble atteinte rapidement. En continuant le réchauffage, on observe une diminution lente d'intensité, suivie par la chute irréversible du pic vers 237 K . Le comportement, lors de cette fin de traitement thermique, est tout à fait compatible avec une évolution vers la phase III suivie de la transition équilibre III-I. La diminution légère d'intensité entre 200 et 237 K correspond à un effet

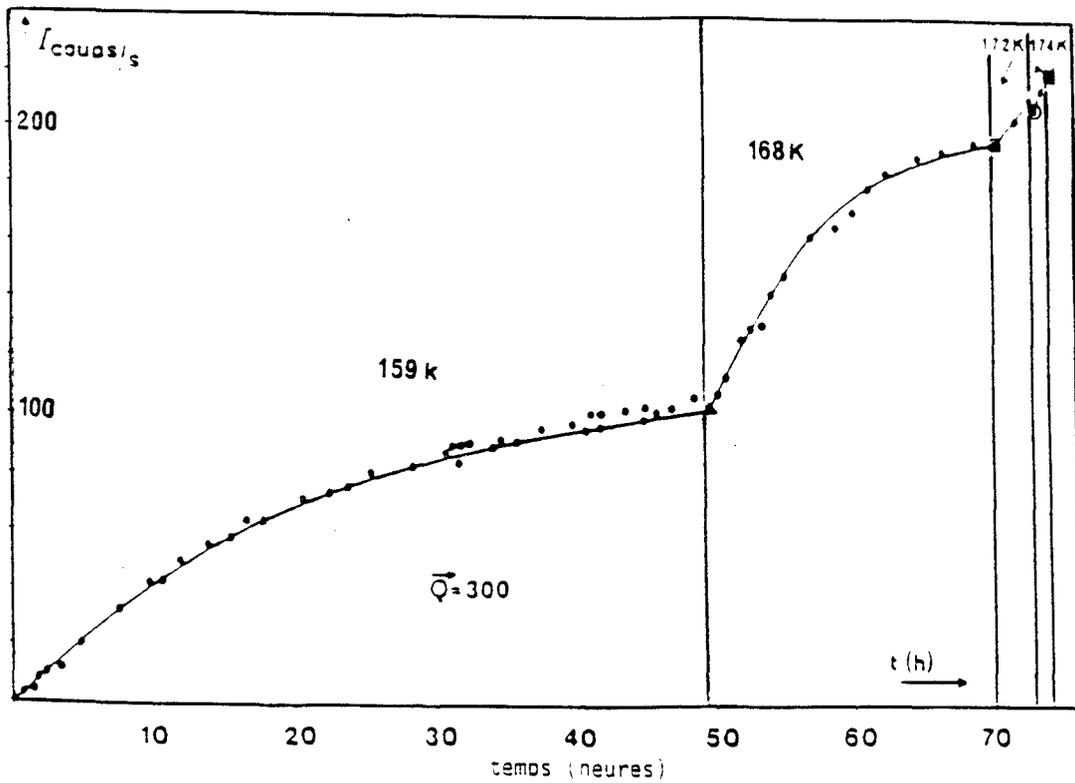


Figure V-20 : Effet d'un changement de température (après un recuit de 49 heures à 159 K, 21 heures à 168 K, 3 heures à 172 K, 1 heure à 174 K), sur l'évolution de la hauteur du pic 300. Elle est accélérée par le réchauffage.

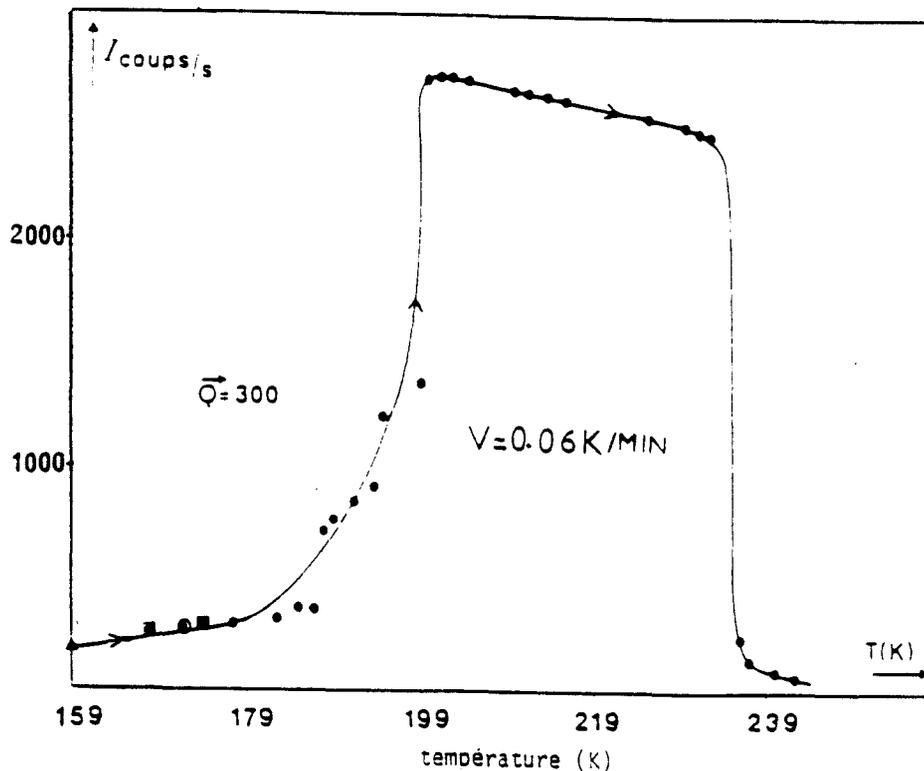


Figure V-21 : Evolution du pic de raie de surstructure 300 en fonction de la température, avec une vitesse de réchauffage très lente $V = 0.06 \text{ K/min}$, après les étapes de recuits représentées sur la Figure V-20. Les premiers points correspondent aux intensités mesurées à la fin des différentes étapes isothermes (Figure V-20).

1) Avec cette vitesse lente aucune réversion n'est observée.

2) On observe la chute du point X aux environs de 237 K. cela montre que $T_t = 237 \text{ K}$ est la température de transition d'équilibre entre la phase pseudo-quadratique III et la phase cubique I.

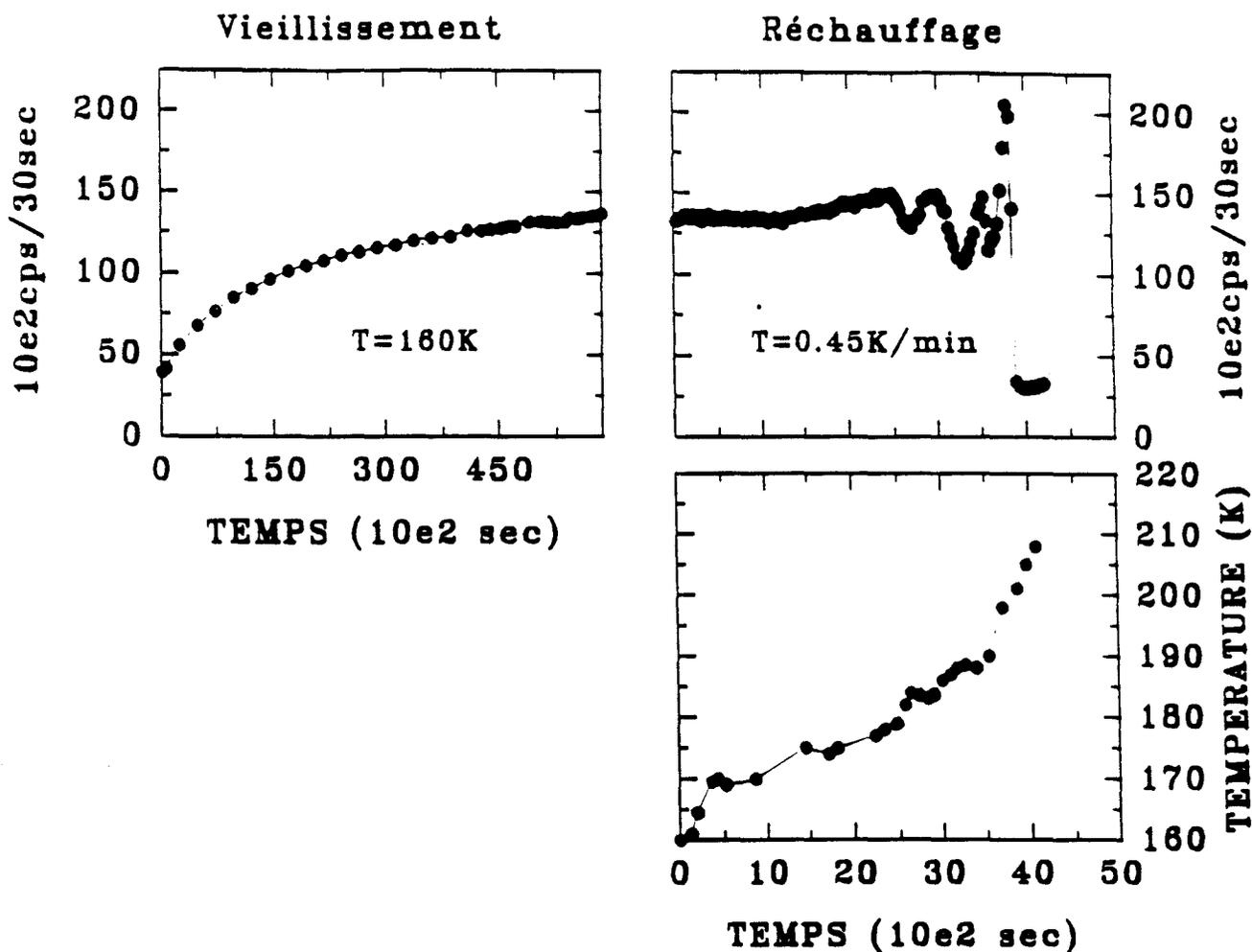


Figure V-22 : Mise en évidence d'une vitesse critique de remonté T_c

Figure V-22-a : Evolution isotherme à 160 K de la raie 121

Figure V-22-b : Evolution de l'intensité au cours du réchauffage à la vitesse de 0,45K/min qui suit l'étape de vieillissement. On observe des diminutions ou des augmentations d'intensité qui correspondent à des reversions ou des mises en ordre avortées. Le maintien dynamique du niveau d'intensité initiale peut être poursuivi jusqu'à 204 qui est la température de transition d'équilibre IV-V.

Figure V-22-c : Contrôle manuel de la température lors du réchauffage afin de conserver le niveau d'intensité constant.

prétransitionnel d'équilibre comme il a été mis en évidence dans la thèse de Benzakour [13]. L'augmentation rapide vers 200 K est alors due à la nucléation de la phase III au sein de la phase IV.

Cette expérience montre clairement que le phénomène de réversion peut être évité sous réchauffage très lent et dans ce cas la relaxation structurale se poursuit jusqu'à la mise en ordre correspondant à la phase plus stable. Par contre quand la vitesse est de l'ordre de 5K/min, la réversion ne peut être évitée. Il est clair que l'on a affaire à un phénomène de non équilibre

VI - 2) Mise en évidence d'une vitesse de réchauffage critique

\dot{T}_c

Les expériences précédentes suggèrent qu'il pourrait exister une vitesse particulière \dot{T}_c ($0,06 \text{ K/min} < \dot{T}_c < 5\text{K/min}$) pour laquelle on pourrait effectuer un réchauffage sans qu'il ne se produise de réversion tout en évitant une croissance irréversible d'intensité. Quand ils se déclenchent, ces deux phénomènes se produisent sur une échelle de temps assez lente - de l'ordre de la minute - nous avons donc réalisé un "asservissement manuel" en suivant directement les évolutions d'intensité sur table traçante. Le mode opératoire a été le suivant :

- Le monocristal est trempé rapidement à 160 K, température choisie de telle sorte que le système se trouve loin de la transition d'équilibre et puisse cependant évoluer rapidement. Le système est vieilli longuement à cette température (Fig V-22-a) de manière à ce que l'intensité mesurée au point de surstructure en fin de vieillissement soit élevée, ce qui permet d'obtenir lors du réchauffage ultérieur une meilleure "lisibilité" des évolutions.

- Lors du réchauffage ultérieur, commandé manuellement, l'évolution de l'intensité est suivie directement. Lors d'une amorce de décroissance de $I(\vec{Q})$ signalant un début de réversion - la vitesse de réchauffage est annulée. Cela entraîne une stabilisation du niveau d'intensité (Fig V-22-b). Lors d'une amorce

de croissance de $I(\vec{Q})$ - signalant une mise en ordre - le système est chauffé à nouveau. La fig (V-22-c) représente l'évolution de température en escalier qui a permis de stabiliser le niveau d'intensité autour d'une valeur moyenne correspondant à celle obtenue à la fin du vieillissement initial.

La vitesse moyenne correspondant à cette évolution est $\dot{T}_c = 0,45 \text{ K/min}$. Étant donnée l'inertie de la chambre basse température, les évolutions sont déclenchées avec retard. On constate sur la Fig V-22-b que l'on a alors des oscillations de $I(\vec{Q})$ autour d'une valeur moyenne. Cette aspect hésitant correspond à des reversions et mises en ordre avortées. Les effets sont plus importants à haute température où les réponses du système sont les plus rapides.

On peut constater que le maintien dynamique du niveau d'intensité initiale peut être poursuivi jusqu'à $T \cong 204 \text{ K}$ qui est la température de transition d'équilibre $IV \rightarrow I$. A cette température, on ne peut éviter la chute de l'intensité du pic de surstructure.

VII Réponse à une excitation thermique contrôlée

Pour caractériser plus précisément le mécanisme de réversion, nous avons suivi les réactions du cristal à des pulses de température déterminés réalisés après un profond sous refroidissement.

La démarche expérimentale est schématisée sur la fig (V-23). L'échantillon monocristallin subit le traitement thermique suivant:

- Trempe à une température T_v et vieillissement isotherme de durée Δt_v
- Réchauffage rapide à une température $T_2 > T_v$ où il subit un nouveau vieillissement isotherme.

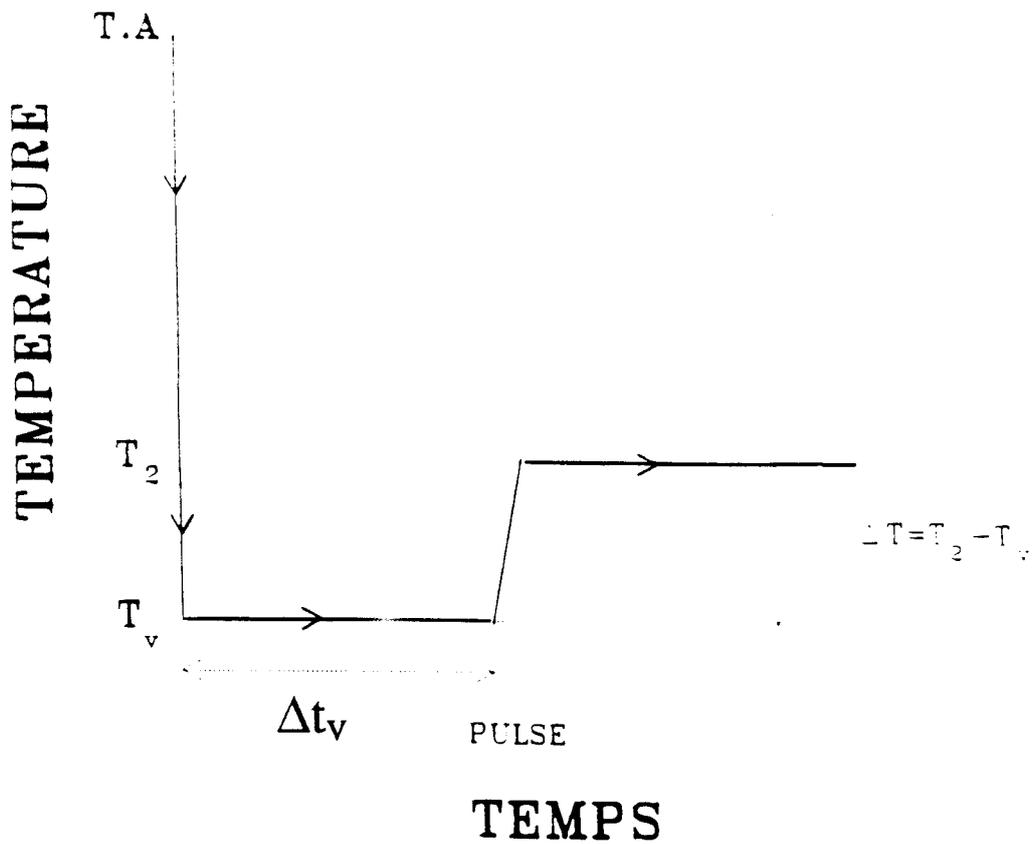


Figure Y-23 Schematisation du traitement thermique qui est infligé à l'échantillon. Il se déroule de la manière suivante:

- trempe depuis l'ambiante à T_v
- vieillissement à T_v durant Δt_v
- augmentation de température $\Delta T = T_2 - T_v$
- vieillissement isotherme à T_2

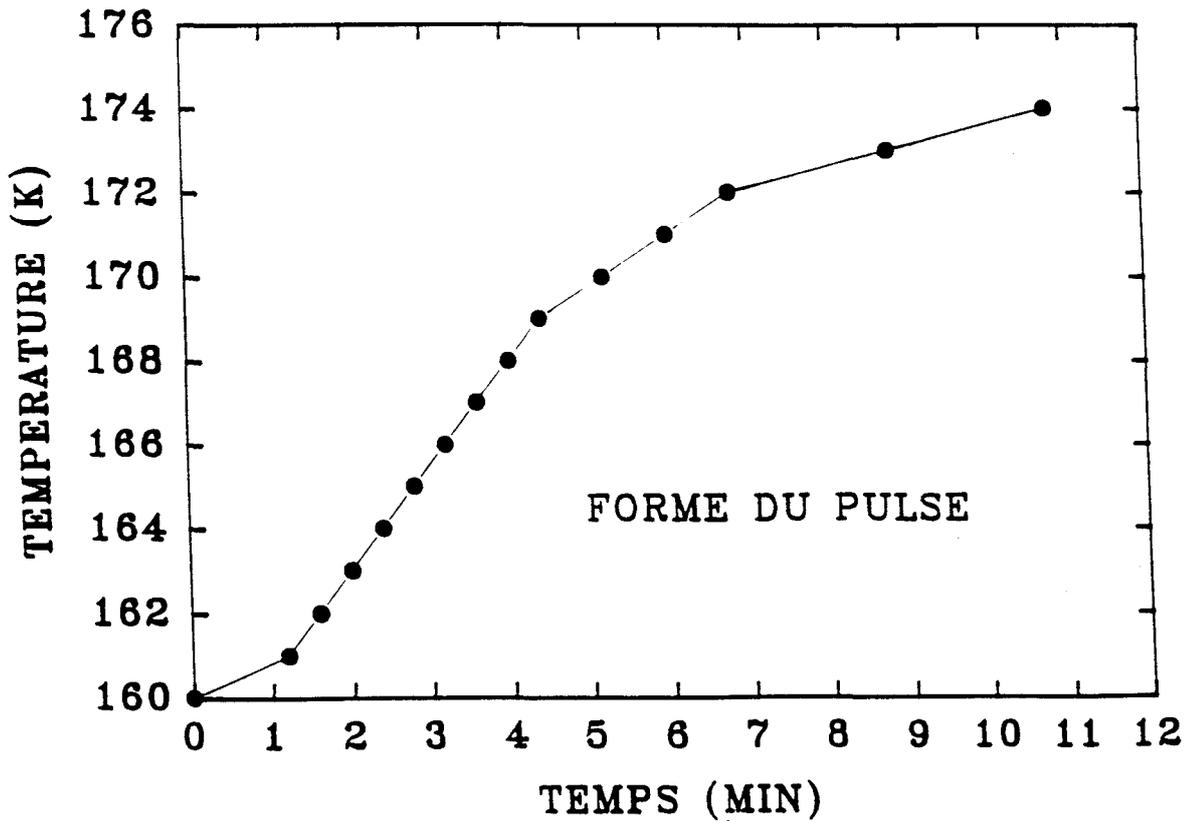


Figure Y-24 Exemple typique d'une augmentation de température de 14°K. Il montre que l'on a évité "l'overshoot" de température. Le temps nécessaire pour cette opération est typiquement de 12'

Pour toutes les expériences la température de vieillissement, T_v a été prise égale à 160K, température proche (mais légèrement supérieure à T_c , limite intrinsèque de métastabilité virtuelle, déterminée de manière statique). A cette température le système évolue immédiatement comme nous l'avons montré précédemment. Lors de deux séries d'expériences réalisées avec le même cristal, l'amplitude en température du pulse $\Delta T = T_2 - T_v$ a été prise égale respectivement à 14K et à 17K avec des temps de vieillissement respectifs de

-5', 12', 22', 3h, 4h30, 6h 10h

-3h, 10h

La remontée en température est réalisée manuellement en prenant bien soin d'éviter des oscillations et des dépassements de la température finale. Pour ce faire, le temps de remontée est de l'ordre de 12 min ce qui est négligeable devant les temps de vieillissement les plus longs. (cf Fig V-24). Comme pour les expériences précédentes l'échantillon est ramené à température ambiante entre chaque pulse de température. Au cours de cette campagne d'expériences qui a durée plus de 2 semaines, l'échantillon perd un peu de sa masse par sublimation, ce qui entraîne une chute globale d'intensité d'une expérience à l'autre. Cela interdit une comparaison des intensités absolues. Il est possible, par contre, de voir clairement si l'échantillon a totalement réversé ou non à la suite de la remontée en température. La série d'expériences correspondant à $T_2 = 177K$ a été réalisée dans un second temps. Indépendamment de la diminution d'intensité elle nous permettra de mettre en évidence une influence claire du fait de cycler l'échantillon de nombreuses fois, sur la durée de vie de l'état métastable (Fig V-25-B). La fig (V-25-A) présente les résultats correspondant à des pulses de même longueur $\Delta t_v = 10h$ mais des sauts d'amplitude différents ($\Delta T = 14K$ et $17K$) Il y a reversion totale dans le second cas. Seule une légère diminution transitoire est notée dans le 1er. On constate que, par contre, après un vieillissement plus court ($\Delta t_v = 3h$, Fig V-25-B) il y a reversion totale dans les 2 cas. Cela suggère que pour une amplitude ΔT_v

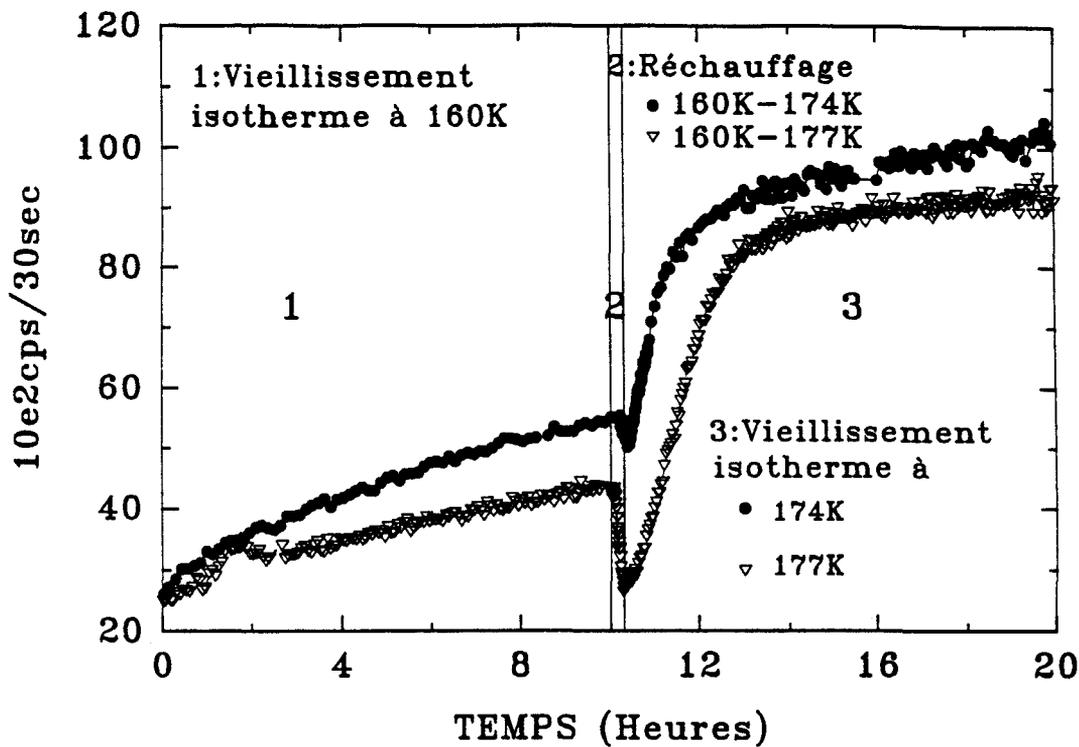


Figure V-25-A : On remarque que les deux cinétiques ne se superposent pas. En effet elles n'ont pas été réalisées consécutivement et l'effet de la sublimation se fait ressentir (intensité plus faible). On note que pour l'expérience 1 ($\Delta t_v > \Delta t_v^c$) on n'observe aucune réversion alors que pour l'expérience 2 ($\Delta t_v < \Delta t_v^c$) la réversion se produit

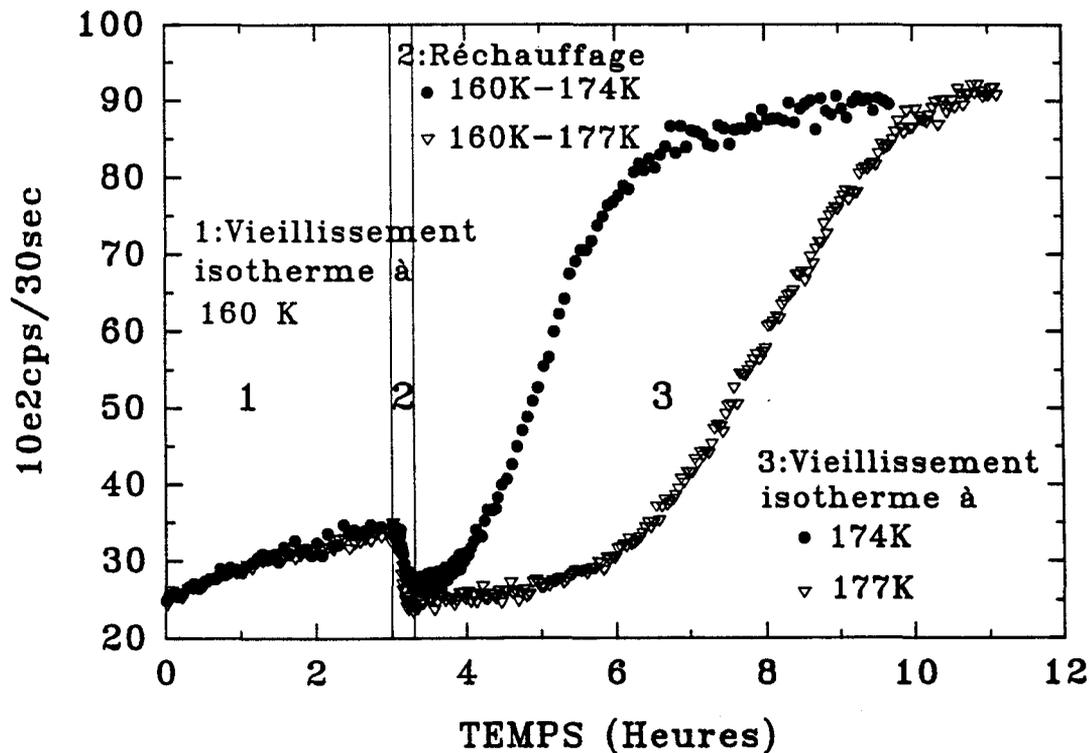


Figure V-25-b : Les cinétiques isothermes à la température de 160K sont les mêmes. Pour les deux sauts de température on observe une réversion, nous sommes dans le cas où $\Delta t_v < \Delta t_v^c$. Après réversion, on remarque que la durée de vie de l'état métastable est plus long pour l'échantillon qui a été cyclé de nombreuses fois (c'est à dire pour le pulse 160K-170K)

Figure V-25 : Evolution de l'intensité au pic 121 pendant les différentes étapes du traitement thermique qui se décompose de la manière suivante:

- vieillissement isotherme à 160K pendant 10 heures (figure A), 3 heures (figure B).
- réchauffage à 174K pour l'expérience noté 1 ou à 177K pour l'expérience noté 2.
- vieillissement isotherme à 174K (expérience 1) ou à 177K (expérience 2).

donnée, il y ait une valeur critique Δt_v^c telle que pour $\Delta t_v > \Delta t_v^c$ il n'y ait pas réversion et $\Delta t_v < \Delta t_v^c$ il y ait réversion. Dans le cas présent Δt_v^c serait comprise entre 3 et 10 heures pour $T_2=174K$ et supérieure à 10 heures pour $T_2=177K$. Au cours du traitement isotherme à T_2 , on observe une nouvelle croissance de l'intensité.

L'ensemble des expériences associées à $T_2=174K$ (Fig V-26) confirme ce fait et permet d'estimer que $3h < \Delta t_v^c < 4h30$. Pour $\Delta t_v^c < 3h$, il y a réversion totale, l'intensité retrouve le niveau associé à la fluctuation d'ordre courte portée (O.C.P.) de l'état métastable à 174K. Ce niveau estimé préalablement est reporté sur les figures V-26. On sait qu'après 3 heures de vieillissement à 160K un ordre longue portée (O.L.P) s'est développé. Cette série d'expériences montre donc que pour ΔT fixé, une valeur de Δt_v^c sépare les trajectoires dynamiques ultérieures:

-si $\Delta t_v < \Delta t_v^c$, l'ordre à longue portée disparaît et le système retourne vers l'état métastable, à laquelle l'ordre longue portée évolue vers l'état métastable.

-si $\Delta t_v > \Delta t_v^c$, l'ordre à longue portée continue à s'établir

Les cinétiques isothermes postérieures au réchauffage correspondant à des vieillissements assez longs ($\Delta t_v > \Delta t_v^c$) sont reportées sur la figure V-27. Dans aucun des cas présentés il n'y a eu réversion totale, mais on peut constater une stabilisation transitoire du niveau d'intensité avant une croissance nette. Cette stabilisation entraîne une modification de la durée totale de transformation. Cette durée peut être caractérisée par le temps de demi-transformation ($t_{1/2}$) pris après réchauffage. L'évolution de $t_{1/2}$ en fonction de Δt_v est reportée sur la figure V-28. On constate que $t_{1/2}$ diminue quand Δt_v augmente (pour $\Delta t_v = 4h30, 6h, 10h$). Puis augmente lui aussi pour la valeur de $\Delta t_v = 16,5h$. Dans ce dernier cas, le niveau d'intensité atteint avant réchauffage est important et l'on peut penser que l'on est proche de la transformation complète. On observe donc que plus on se rapproche du temps de vieillissement critique plus les cinétiques ultérieures sont lentes.

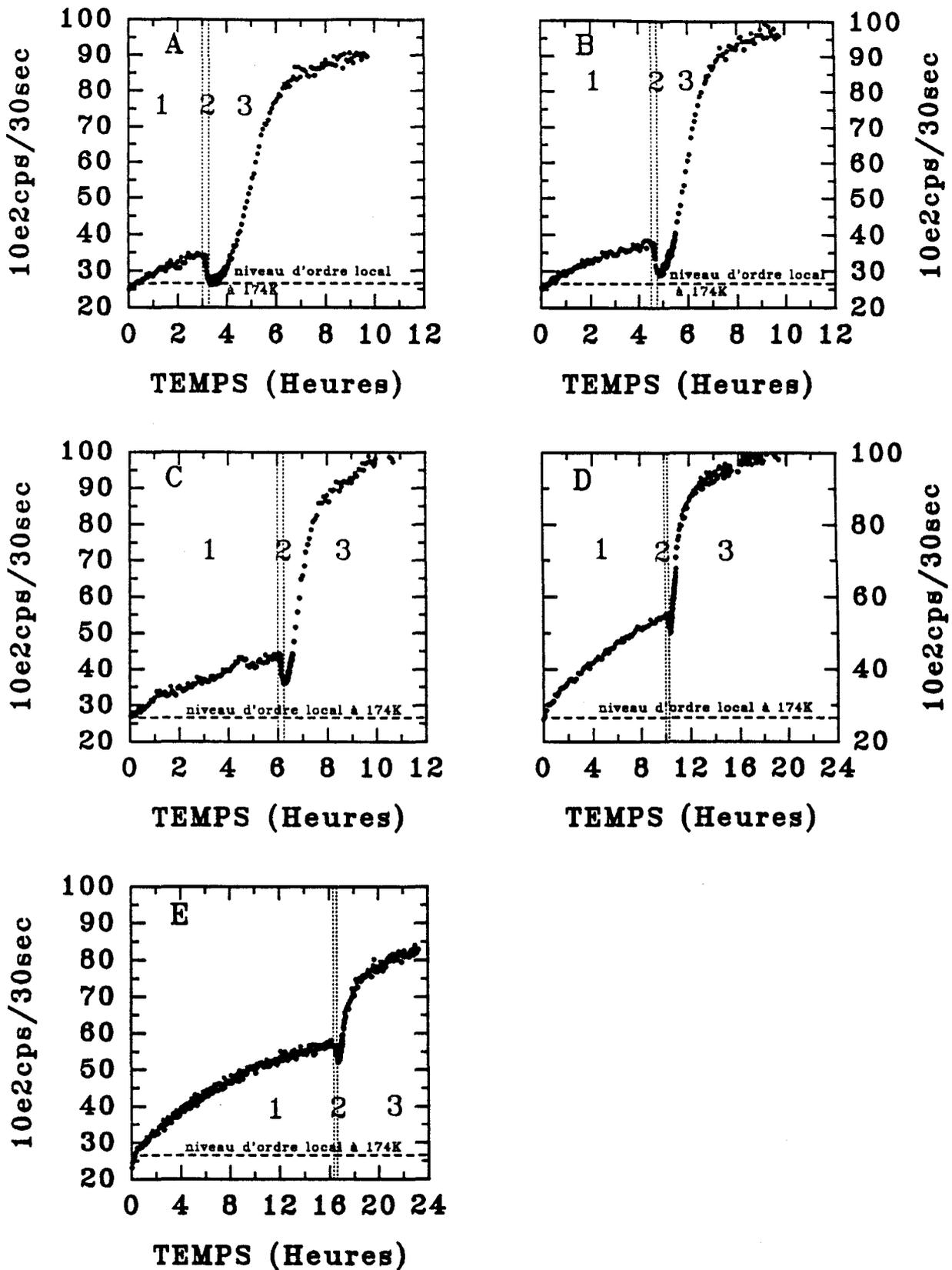


Figure V-26 : Expérience représentant le vieillissement isotherme (noté 1), l'augmentation de température de 160K à 174K (noté 2 et qui correspond à la chute d'intensité) et le vieillissement isotherme à 174K (noté 3). Les temps de vieillissement sont respectivement de A=3h, B=4h30, C=6h, D=10h, E=16h30. On remarque que pour $\Delta t_v > 4h30$, on n'a pas de réversion (seulement une chute d'intensité partiel), alors que pour $\Delta t_v < 3h$ on a réversion. Cela nous permet d'estimer la durée de vieillissement critique $\Delta t_v^c : 3h < \Delta t_v^c < 4h30$

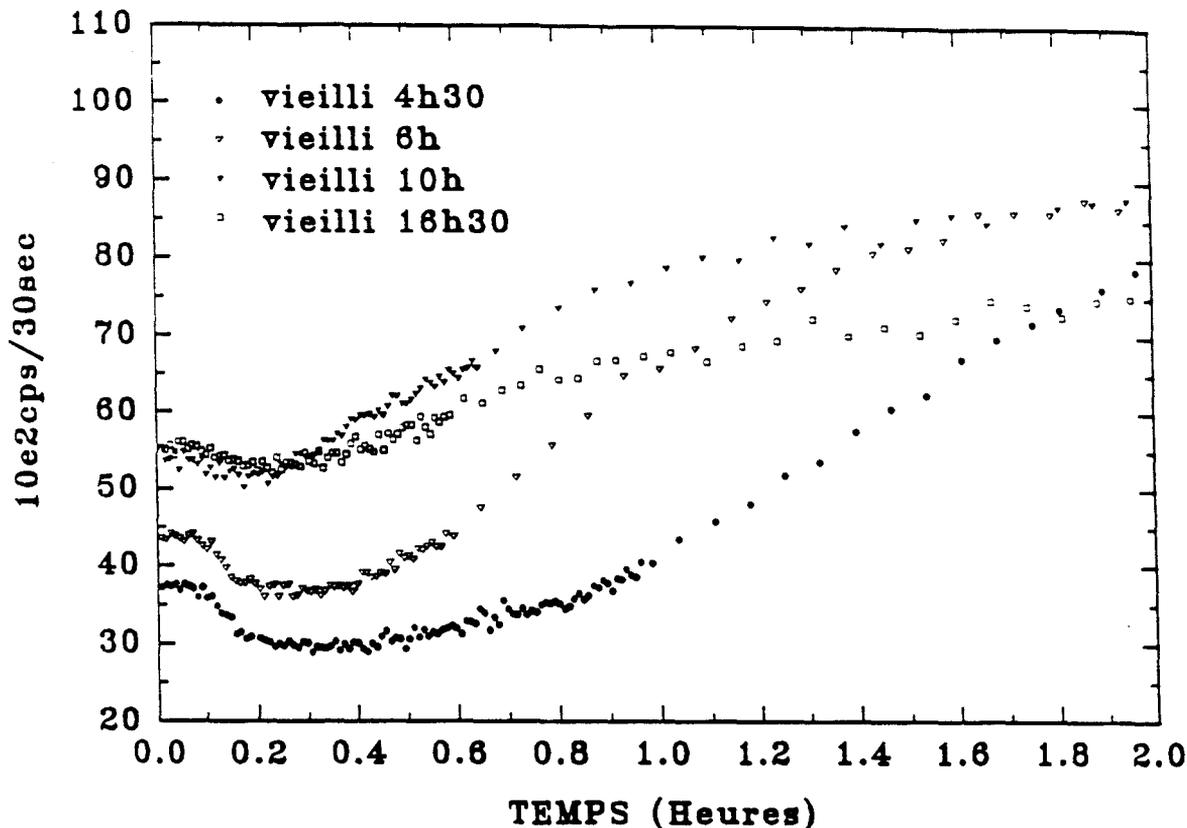


Figure V-27 : Figure représentant l'évolution durant l'augmentation de température de 14K et la cinétique isotherme à 174K qui l'a suivie pour des temps de vieillissement préalables supérieurs ou égaux à 4h30. On remarque que plus Δt_v est long, plus la stabilisation de l'intensité est courte. Dans le cas du vieillissement de 16h30, on constate que l'intensité reste constante sur une période plus longue. On peut penser que cela vient du fait que l'on est proche de la transformation complète.

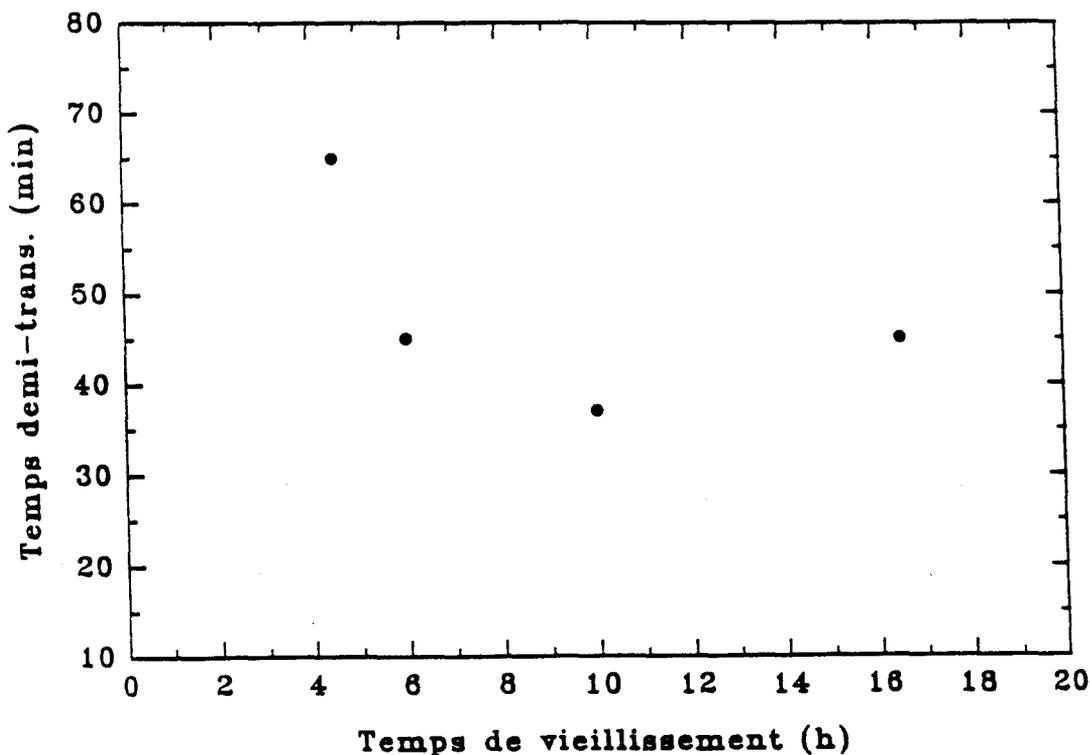


Figure V-28 : Evolution du temps de demi transformation mesuré après l'augmentation de température en fonction du temps de vieillissement. On remarque que plus le vieillissement est prolongé, plus le temps de demi transformation diminue, sauf pour $\Delta t_v = 16h30$ où l'on est proche de la transformation complète.

VIII Discussion

VIII - 1) Relaxations structurales

α) Analyse des expériences

Des expériences décrites dans les paragraphes précédents, il résulte qu'après trempe profonde de la phase I du composé mixte CN-ADN_{.75} Cl-ADM_{.25} on observe une relaxation structurale lente. L'analyse des courbes de croissance temporelle obtenues en diffraction des rayons X révèle 2 étapes de relaxation associées à deux processus distincts:

-Aux plus hautes températures ($T > 170\text{K}$) ces deux étapes sont clairement séparées: la première consiste en une rééquilibration d'un ordre local homogène (ordre à courte portée: O.C.P) de type Onstein Zernike caractérisé par une décroissance spatiale exponentielle des fonctions de corrélation orientationnelle et une longueur de corrélation associée. A la fin de cette rééquilibration, le système est dans l'état cristal plastique métastable d'équilibre. La durée de vie de cet état métastable est supérieure au temps propre à la rééquilibration. Il en résulte que l'installation ultérieure de l'ordre à longue portée (O.L.P) caractéristique d'un état plus stable à une cinétique distincte.

-Les observations à hautes températures sont utiles à l'analyse des courbes de croissance enregistrées à plus basses températures (par exemple à 163 et 167K Fig V-2-B et V-2-C) où l'émergence de l'O.L.P survient avant la rééquilibration totale de l'O.C.P ce qui donne des accidents moins marqués sur les courbes de de croissance.

A 160K les régimes ne peuvent plus être clairement discernés par des accidents sur les courbes de croissance cependant les analyses antérieures des évolutions temporelles du facteur de structure du CN-ADM : $(S_t(\vec{Q}))$ centré sur le pic de surstructure [14] ont permis de distinguer deux étapes: La deuxième, qui se produit typiquement après 3-4 heures, à cette

température, est caractérisée par le fait que $S_t(\vec{Q})$ satisfait à la loi d'échelle suivant:

$$S_t(\vec{Q}) = \Delta Q^{-x} \hat{S}(Q/\Delta Q)$$

ou ΔQ est la largeur du pic et \hat{S} une fonction d'échelle quasi gaussienne du vecteur d'onde réduit. L'exposant d'échelle est $x=4,4$. Une seule longueur $L(t) \equiv \Delta Q^{-1}$ peut donc décrire l'évolution. Cette dernière est compatible avec un mécanisme de mise en ordre à longue portée plutôt qu'une amplification des fluctuations d'O.C.P pour lesquelles on attendrait un profil de pic lorentzien et une valeur de x nettement plus faible ($x=2$). La valeur de x est sensiblement supérieure à 3 qui est la valeur attendue pour une simple coalescence des domaines parfaitement ordonnés. Il y a donc une évolution de la fraction transformée de la nouvelle phase. L'étape initiale, pendant laquelle le pic passe d'une allure lorentzienne à gaussienne montre que l'on a affaire à un mécanisme plus complexe pendant lequel il y a probable émergence de l'O.L.P à partir du O.C.P. On s'attend à ce qu'un O.C.P relaxe sur un temps comparable à celui des temps moléculaires eux-mêmes. Le fait qu'une saturation ne soit pas atteinte après 8 jours à cette température qui est proche de la transition vitreuse indique également que la relaxation est plus complexe que celle d'un simple O.C.P

β) Représentation de Landau:O.C.P-O.L.P

On peut s'aider de la représentation phénoménologique de Landau [15] pour préciser les notions d'O.C.P et O.L.P. On introduit la notion de paramètre d'ordre qui permet de rendre compte des changements de symétrie se produisant lors d'une transition de phase. Le paramètre d'ordre est nul dans la phase la plus symétrique: c'est par exemple

une quantité proportionnelle à la polarisation macroscopique dans le cas d'une transition ferroélectrique (basse symétrie)-paraélectrique (haute symétrie).

Pour simplifier, nous supposons que le changement de phase est caractérisé par un seul paramètre d'ordre n'ayant qu'une seule composante : n. Pour étudier la variation de ce coefficient au voisinage de la transition, Landau a supposé que le potentiel thermodynamique du cristal peut être développé en fonction des puissances de n

$$F = F_0 + A (T - T_c) n^2 + B n^3 + C n^4 + \dots$$

La minimisation de F par rapport au paramètre d'ordre ($\partial F / \partial \eta = 0$ et $\partial^2 F / \partial \eta^2 > 0$) conduit aux états stables du cristal (de paramètre d'ordre n).

Les différents types de transition de phase sont décrits par des jeux différents de coefficients. On est amené à distinguer deux types de situations qui donnent lieu aux transitions du 2ème et du 1er ordre. Nous ne considérons ici que les transitions du 1er ordre qui se produisent avec discontinuité de n. Plusieurs jeux de coefficients peuvent conduire à une telle transition. Les deux courbes F(n) typiques représentées sur les Figures V-29 et V-30 ont été obtenues respectivement pour les valeurs de coefficients suivantes:

$B < 0$ et $C > 0$

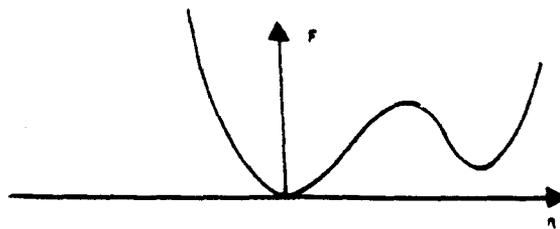


Figure V-29 : Evolution de l'énergie libre F en fonction du paramètre d'ordre pour les valeurs de coefficients $B < 0$ et $C > 0$

$B=0$ et $C<0$ avec un terme du type En^6 ($E>0$) ajouté pour assurer la stabilité

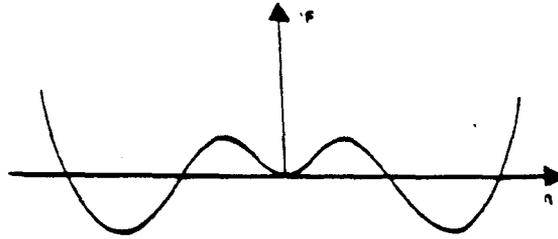


Figure V-30 : Evolution de l'énergie libre F en fonction du paramètre d'ordre pour les valeurs de coefficients $B=0$ et $C<0$ avec un terme En^6 ($E>0$)

Les évolutions de $F(n)$ et n sont résumées sur les figures V-31-A et V-31-B .
La transition de phase se produit à une température T_0 supérieure à T_c , alors que le coefficient du terme du 2ème ordre est encore positif:

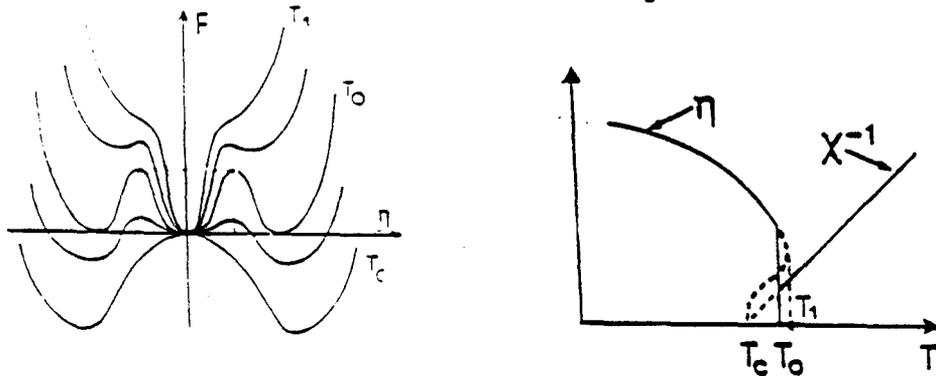


Figure V-31 : Transition structurale du premier ordre: les deux figures montrent en fonction de la température:

Figure V-31-a: l'évolution de l'énergie libre

Figure V-31-b: l'évolution du paramètre d'ordre n

Dans le domaine de température (T_c, T_1) , la courbe $F(n)$ (Fig V-31-A) présente deux minima. Cela traduit l'existence possible de métastabilité. T_c est, dans le cadre de cette théorie, la limite intrinsèque de métastabilité en-dessous de laquelle la mise en ordre ne peut être que continue. Le coefficient du second

ordre s'annule à $T=T_c$. En-dessous de cette température, la phase de haute symétrie devient instable

C'est en T_c que diverge la susceptibilité statique (Fig V-31-B) correspondant à l'ordre local homogène qui peut se développer dans la phase haute symétrie ($n=0$). Cette limite intrinsèque de métastabilité est connue sous le nom de spinodale dans le cas des systèmes à demixtion. La susceptibilité statique est définie par

$$\chi = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \right)^{-1}_n$$

En résumé l'O.L.P est associé à une valeur du paramètre d'ordre (n) correspondant à une phase en équilibre éventuellement métastable. L'O.C.P est associé à la courbure de $F(n)$ pour la valeur d'équilibre n correspondant à la phase envisagée donc à la susceptibilité.

Il est à noter que la théorie phénoménologique de Landau n'a de valeur prédictive que par rapport aux états stables homogènes correspondant aux minima de la courbe $F(n)$. Les énergies libres d'équilibre évoluent en température selon le diagramme suivant (Fig V-32):

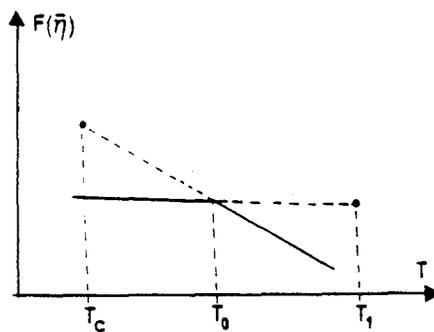


Figure V-32 : Evolution de l'énergie libre d'équilibre $F(n)$ en fonction de la température.

γ) Relaxation après trempe rapide

Les processus de relaxation que l'on peut imaginer après une modification rapide de température amenant le système dans un état qui n'est pas thermodynamiquement le plus stable, peuvent être à priori de deux types, si l'on se réfère au schéma simple précédent:

i) On trempe le système d'une température $T > T_0$ où la phase I est stable à une température $T_c < T < T_0$ c'est à dire dans un domaine où la phase I est métastable. Dans une étape initiale, l'état métastable est préservé. On observe simplement la relaxation de l'O.C.P schématisée par l'ouverture du puits correspondant à l'état $n=0$ (Fig V-33). Dans un deuxième temps le système quitte cet état métastable. L'état $n=0$ est stable vis à vis des fluctuations du paramètre d'ordre de petite amplitude mais instable vis à vis des fluctuations de grande amplitude: les fluctuations hétérophases (illustrées qualitativement sur la Fig V-33 où la variable est un paramètre d'ordre local $n(r)$ qui est lui même une moyenne spatiale).

La formation de ces noyaux ordonnés, avec, en leur intérieur, le paramètre d'ordre n_1 de la phase la plus stable, est due au fait que la coexistence des phases est possible dans ce domaine de température. La formation de ces fluctuations, larges en amplitude mais d'extension spatiale limitée, coûte de l'énergie, celle qui est nécessaire à la formation de l'interface. Le bilan énergétique associé à la formation de ces fluctuations (cf annexe I) fait que seuls les germes d'une taille supérieure à une taille critique $r^*(T)$ sont susceptibles de se développer en faisant décroître l'énergie du système. La création de fluctuations hétérophases localisées n'est envisageable que si la portée des interactions entre particules n'est pas trop grande; sinon la création d'une interface serait trop coûteuse en énergie

ii) Si l'on trempe le système à une température finale $T < T_c$, il devient immédiatement thermodynamiquement instable. Des fluctuations statistiques du paramètre d'ordre de petite amplitude peuvent se développer

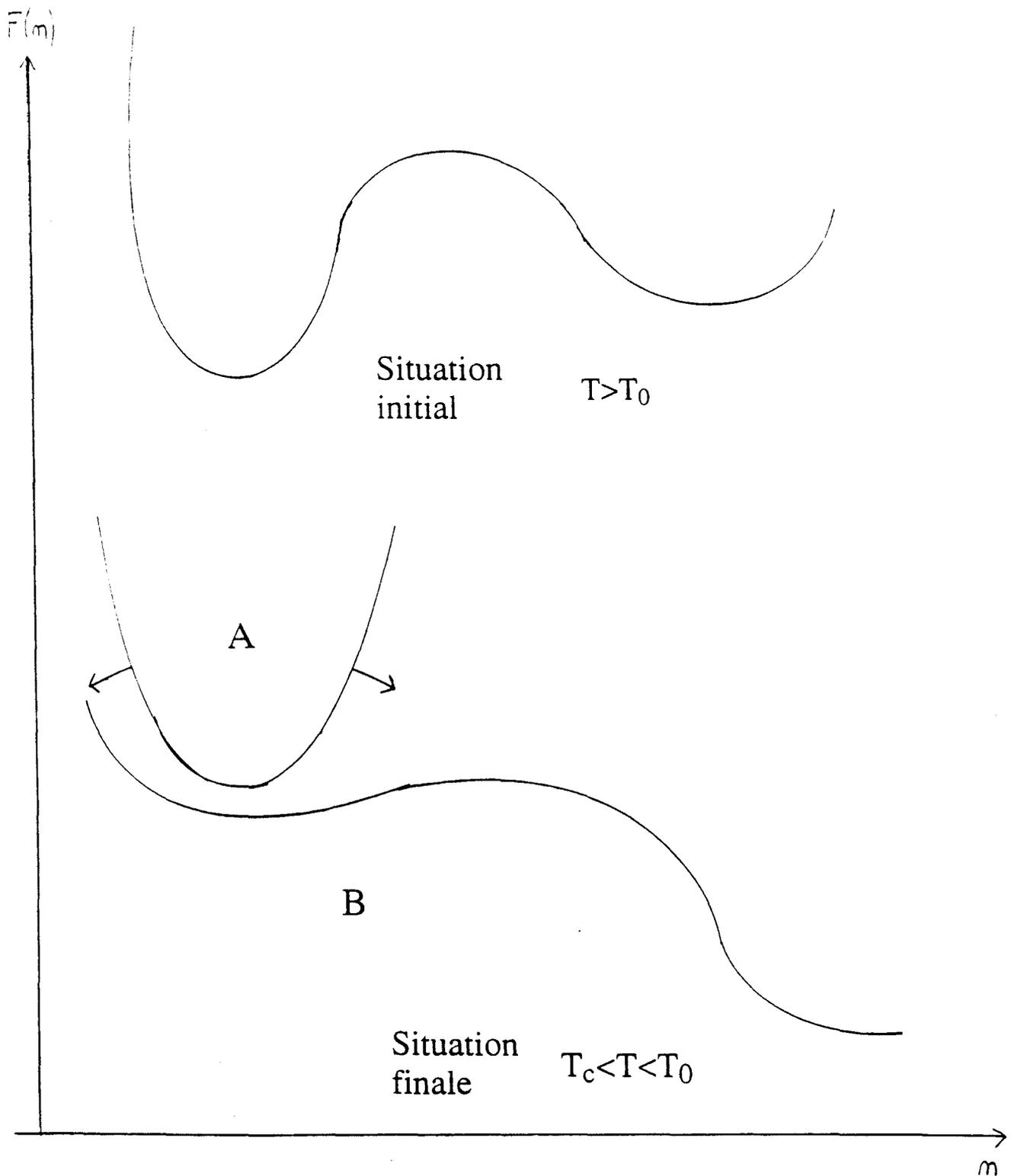


Figure V-33 : Schématisation de l'évolution de l'énergie libre lorsque l'on trempe le système d'une température $T_c < T < T_0$ c'est à dire dans le domaine métastable. On observe:

A: une étape initiale où l'état métastable est préservé. On remarque l'ouverture du puits qui correspond à la relaxation de l'O.C.P

B: une deuxième étape où le système quitte cet état métastable.

spontanément. A priori toutes les fluctuations (c.a.d de toutes les longueurs d'onde) peuvent se développer en amplitude mais, ici aussi, les fluctuations de petite longueur d'onde, qui mettent en jeu d'importants gradients de paramètre d'ordre, sont si coûteuses en énergie qu'elles ne peuvent se développer. Dans le cas présent d'une transformation à paramètre d'ordre non conservé, la croissance des fluctuations de très grande longueur d'onde n'est pas freinée par un processus de diffusion de masse en volume comme dans les problèmes de démixion. Ce sont donc celles qui se développent le plus rapidement. Cette croissance est suivie aux points X de bord de zone de Brillouin ($\vec{q} = \vec{Q} - \vec{Q}_X$). Que ce soit dans le domaine de métastabilité ou d'instabilité, la prise en compte des hétérogénéités dans la transformation est fondamentale.

δ) Energie libre du système en cours de transformation

Les théories classiques (16) ainsi que les développements les plus récents (17,18,19,20) sont fondés essentiellement sur le fait que le système, au cours de son évolution irréversible, peut être décrit par une énergie libre de la forme

$$F(n(\vec{r})) = \int d\vec{r} [F_h(n(\vec{r})) + \frac{1}{2} K [\nabla n(\vec{r})]^2]$$

où l'intégration porte sur le volume du système $n(\vec{r},t)$ (le paramètre d'ordre du système au point \vec{r} au temps t). $F_h(n(\vec{r}))$ est une densité d'énergie libre locale, associée à une situation homogène. Cette dernière est souvent représentée par un développement de Landau

$$F_h(n(\vec{r})) = An^2 + Bn^3 + Cn^4$$

$\frac{1}{2} K [\nabla n(\vec{r})]^2$ est la contribution à la densité d'énergie libre de la non uniformité du système, K est une quantité nécessairement positive sinon un état à une phase ne serait jamais stable. $K^{1/2}$ est la portée des interactions intermoléculaires. C'est une quantité qui peut être grande mais reste finie dans les cas réels. Il n'y a pas d'écriture unique de l'énergie libre "homogène" $F_h(n(\vec{r}))$ (encore désignée par "coarse-grained" (21)). Cela tient au fait que la définition d'un paramètre d'ordre local résulte lui même d'une moyenne des variables en jeu prises à l'échelle moléculaire. Cette moyenne est faite sur une cellule de taille L^3 de la manière suivante:

$$n(\vec{r}) = L^{-3} \sum_{i \in \text{cellule}} n_i$$

\vec{r} étant le centre de gravité de la cellule sur laquelle n_i est moyennée

Dans notre cas d'une mise en ordre local de type antiferroélectrique on pourrait définir une variable n_i en chaque site i situé à mi distance de deux molécules voisines et telle que

$n_i = 1$ si ces molécules sont antiparallèles

$= 0$ sinon

$F_h(n(\vec{r}))$ a une forme du type de celle présentée sur la figure V-34 mais dépend de la valeur de L considérée. En effet les fluctuations de paramètre d'ordre de longueur d'onde plus grande que L sont exclues de $F_h(n(\vec{r}))$. Des considérations précédentes, il résulte, qu'à priori, il n'est pas strictement possible, dans un système réel, d'imaginer une énergie libre unique qui permette de décrire le système global. Les figures (V-33) et (V-34) n'ont seulement un sens que pour une espèce d'énergie libre homogène locale. Cela rend même impossible une distinction nette entre états métastables et instables. Il y a cependant un cas où la situation est différente; c'est celui où les interactions sont infiniment faibles mais de portée, infiniment grande: dans ce cas les fluctuations statistiques sont

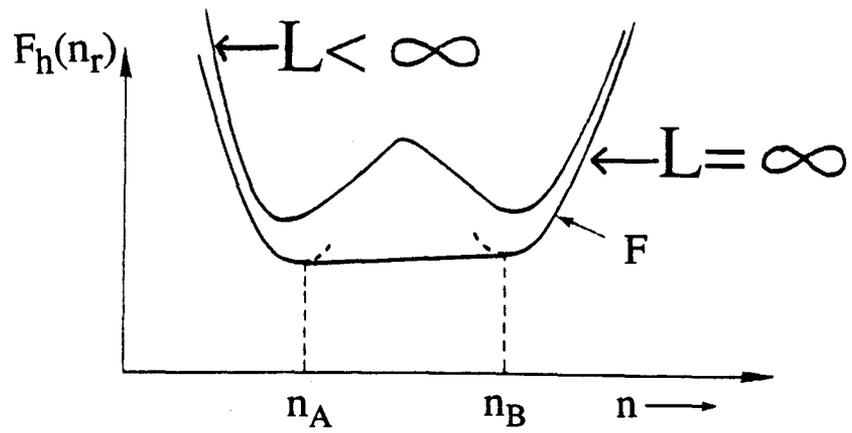


Figure V-34 : L'énergie libre du "coarse grained" $F_h(n_r)$. La fonction F est celle qui correspond à la fonction à l'équilibre dans le cas d'un coarse graining de taille infinie

supprimées et la théorie de champ moyen devient correcte. Mais dans ce cas strict, la durée de vie des états métastables est infinie. On peut strictement écrire une énergie libre $F(n(\vec{r}))$ qui présente les caractéristiques de l'énergie libre de Landau (annexe III). Dans les systèmes où les interactions sont à portée très longue, on peut penser qu'une représentation de champ moyen devient justifiable tout au moins dans un certain domaine de température. Cela a été discuté par K. Binder (22) sur le cas des systèmes à démixion et en relation avec le cas des polymères. Deux indices montrent que notre système a un comportement proche de celui prévu en champ moyen:

- la susceptibilité $\chi(q)$ présente un début de comportement critique en $(T-T_c)$ avec $T_c \cong 153K$

- La mesure de $\chi(q)$ est possible sous trempes profondes car les états métastables ont des durées de vie longues, même près de l'instabilité absolue. Ce comportement est probablement dû à la longue portée des interactions: interactions dipolaires (le moment dipolaire est très important ($\mu = 4d$) et médiation des déformations élastiques

B) REVERSION DE LA MISE EN ORDRE

α) Analyse des expériences

Le comportement au réchauffage des cristaux ayant subi des étapes de vieillissement met en évidence une réversion de l'ordre qui s'est développée à cette occasion. Cela se produit si la vitesse de réchauffage n'est pas extrêmement faible. Les expériences calorimétriques réalisées après vieillissement à températures assez hautes (170K et 180K) montrent que cette réversion a, en fait, deux composantes caractérisées par deux pics endothermiques séparés, dont l'un termine le saut de chaleur spécifique à T_g et à une hauteur d'autant plus faible que le second, situé à plus haute température, est important. Par confrontation aux courbes de croissance

aussi, que quand la dynamique moléculaire elle-même est assez rapide. T_g semble être la température minimum à laquelle on puisse observer une réversion de l'O.L.P. En effet, après des vieillissements réalisés à température assez basse (160K) la réversion de l'O.C.P et de l'O.L.P se produit pratiquement simultanément. Cela donne lieu au dépassement important de $C_p(T)$ observé sur les figures (IV-3,IV-11,IV-12). Il donne une température fictive T_f sensiblement inférieure à la température de vieillissement. Il est certainement difficile de discerner les deux phénomènes de réversion quand ils se produisent à des températures très voisines. Un réexamen de la Fig V-6-b est utile de ce point de vue. Il permet de constater en fait trois étapes dans la chute d'intensité au cours du réchauffage:

1) une chute modérée attribuable à la réversion de l'O.C.P. Elle démarre typiquement à 165K qui marque la transition vitreuse. Elle est d'amplitude comparable à celle notée sur la Fig V-6-a

2) la chute rapide due à la réversion d'O.L.P.

3) la diminution d'intensité correspondant à l'évolution à l'équilibre de l'O.C.P en phase métastable après recouvrement de celle-ci.

β) Apparence d'un comportement bistable thermodynamique

Les points importants déduits des analyses des expériences sont les suivants:

-les relaxations d'O.C.P (c'est à dire des fonctions de corrélations spatiales $\langle \mu_0 \mu_r \rangle$ et d'O.L.P (c'est à dire du paramètre d'ordre) ont été clairement distinguées.

-ces relaxations peuvent toutes deux réverser à des températures inférieures à la transition d'équilibre (T_f)

-Alors que les réversions d'O.C.P sont bien expliquées par des arguments mettant en jeu la simple compétition entre la

isothermes enregistrées en diffraction X, on peut interpréter l'existence de ces deux composantes de la manière suivante:

*la bosse endothermique basse température a la même origine que celle évoquée classiquement pour expliquer la relaxation structurale et les phénomènes d'histoire thermique des verres de liquide (23). Si l'on suppose que le système placé hors équilibre relaxe simplement vers l'état d'équilibre métastable (plastique), on observe, au réchauffage, un retour retardé vers cet état qui ne peut se produire que quand les relaxations moléculaires redeviennent rapides vis à vis des temps macroscopiques propres à l'expérience. Cette "récupération" rapide d'enthalpie immédiatement au dessus de T_g entraîne bien sur un maximum dans la courbe $C_p(T)$.

La relaxation vers l'état métastable est en fait une relaxation de l'ordre local homogène. C'est le phénomène identifié aux premiers temps des vieillissements. Si l'on interrompt rapidement le vieillissement à 170K (après 1/2 heure par exemple) alors qu'il a achevé seulement son premier stade de relaxation, on n'observe que l'accident endothermique situé à plus basse température. Le deuxième accident est, par contre, la signature de la réversion de l'O.L.P qui ne se développe que dans un deuxième temps. Il n'est visible qu'après des vieillissements plus longs. Si l'O.L.P a été très développé au cours d'un vieillissement prolongé, le volume occupé par la phase désordonnée métastable est restreint. La relaxation de l'O.C.P, qui ne peut se développer que dans le volume, ne donne lieu au réchauffage qu'à un dépassement limité de C_p immédiatement après T_g . Cela explique l'évolution en sens inverse des deux accidents endothermiques (Fig IV-11). Si la réversion de l'ordre local se produit automatiquement au dessus de T_g quand les mouvements moléculaires eux mêmes deviennent assez rapides, il apparait que la réversion de l'O.L.P peut se produire à des températures nettement supérieures à T_g . Cette température de réversion est d'autant plus haute que le recuit a été réalisé plus longtemps et à plus haute température. Ce mécanisme ne peut se produire apparemment, lui

dynamique moléculaire microscopique et la cinétique expérimentale, les réversions d'O.L.P sont beaucoup plus problématiques car on s'attend naturellement à ce que toute évolution vers l'état stable ne puisse être annihilée par un retour vers l'état métastable alors que $T < T_t$. Cependant la réalité d'un potentiel thermodynamique hors équilibre est une question ouverte (24) comme nous l'avons rappelé précédemment. Les caractéristiques du mécanisme de réversion peuvent être comprises qualitativement si l'on suppose que les phénomènes cinétiques associés à la mise en ordre résultent de l'existence d'une énergie libre "cinétique" phénoménologique $F_{cin}(n_{cin})$ et d'un paramètre n_{cin} susceptible de décrire l'ordre du système (et qui pourrait donc a priori se confondre avec le paramètre d'ordre d'équilibre) qui aurait la forme analytique du potentiel de Landau lui même $F(n)$; ce dernier étant lié à la thermodynamique d'équilibre par $\frac{\partial F}{\partial n} = 0$.

Les caractéristiques de $F_{cin}(n_{cin})$ sont les suivantes:

Entre la transition d'équilibre (T_t) et une température T_c^{cin} , $F_{cin}(n)$ présente deux puits, l'un correspondant à l'état métastable et l'autre à l'état stable. C'est l'existence d'une barrière séparant ces états qui est fondamentale pour rendre compte des phénomènes cinétiques.

Nous ne nous préoccupons pas pour l'instant du lien possible existant entre $F_{cin}(n)$ qui détermine le chemin cinétique suivi par le système hors d'équilibre et $F(n)$ qui détermine l'équilibre.

Pour $T < T_c^{cin}$ il ne subsiste qu'un puits, celui de la phase stable. Les résultats peuvent être compris de manière cohérente si l'on admet que dans les expériences décrites au paragraphe VII nous avons suivi les réactions du système à des pulses de température en opérant de la manière suivante:

1) Par trempe depuis la température ambiante le système est amené dans le domaine présumé d'instabilité ($T_1 < T_c^{cin}$).

2) le cristal est suivi à T_1 pendant Δt .

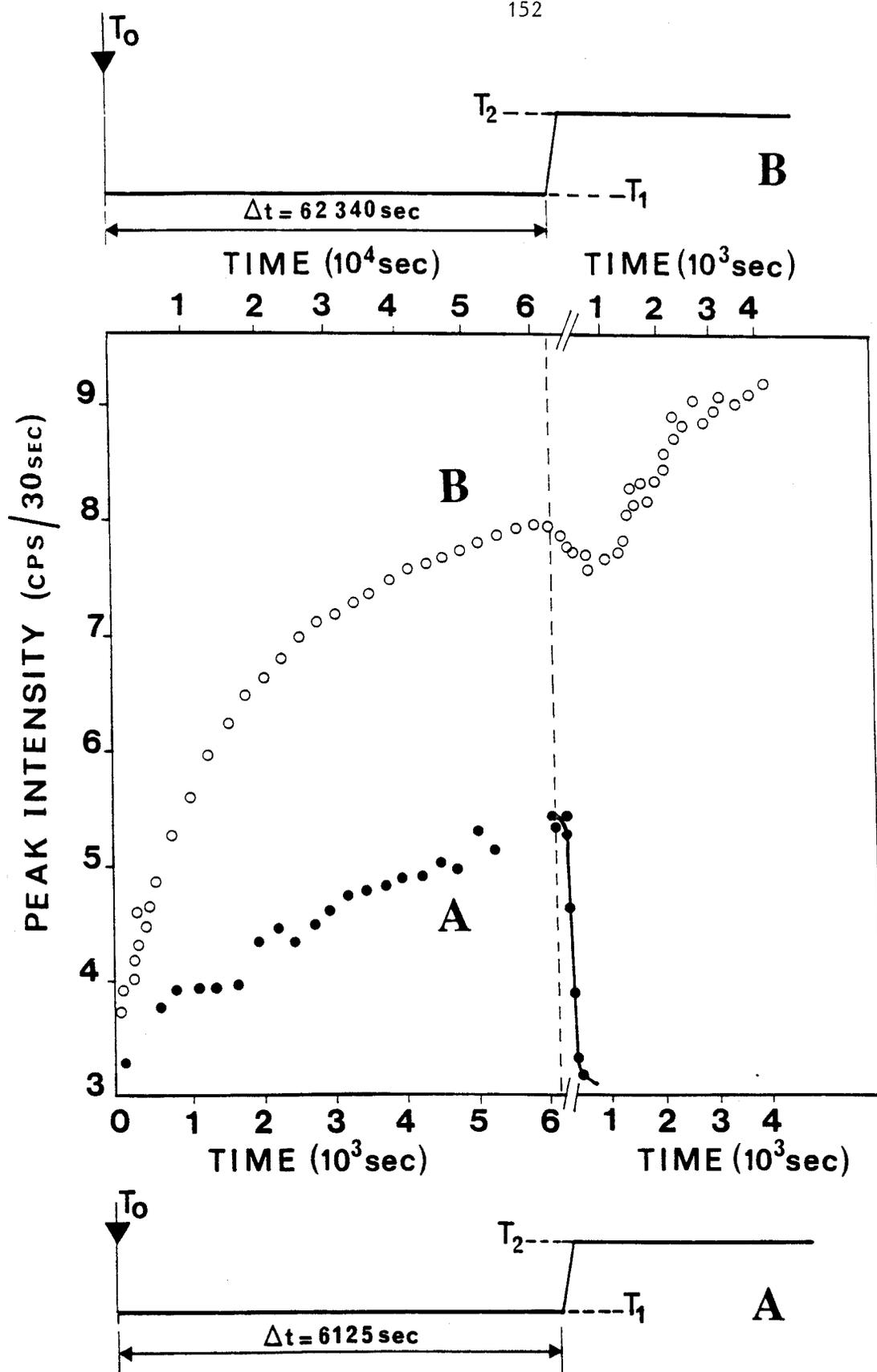


Figure V-35 : Expériences pour lesquelles, on a pratiqué une même augmentation de température mais des temps de vieillissements Δt_v différents:

- a) Pour $\Delta t_v \approx 2$ heures, on observe une réversion complète.
- b) Pour $\Delta t_v \approx 16$ heures, la chute d'intensité est très faible. Le système poursuit son évolution.

3) la température est rapidement amenée à $T_2 > T_c^{\text{cin}}$ pour une nouvelle investigation isotherme.

On observe:

a) l'existence d'une durée de vieillissement Δt_c (Fig V-35) telle que:

-pour $\Delta t < \Delta t_c$ il y a une réversion totale de l'ordre développé à basse température.

-pour $\Delta t > \Delta t_c$ on note une nouvelle croissance du pic de surstructure précédée cependant d'un temps d'incubation.

b) pour une série de pulses de durée $\Delta t > \Delta t_c$ les expériences tendent à montrer que le temps d'incubation croît quand Δt décroît et s'approche de Δt_c . Par contre, on observe également un allongement de l'induction apparente pour des valeurs importantes de Δt ($\Delta t \gg \Delta t_c$). Ces résultats suggèrent que le comportement dynamique est celui d'un système bistable préparé au voisinage d'un point instable de la branche intermédiaire de son cycle d'hystérésis (cf fig V-36). Bien sûr cette préparation n'a pu être réalisée que de manière dynamique. Le ralentissement apparent décrit en b serait le ralentissement non critique par lequel, à la limite, le système serait maintenu indéfiniment sur la branche médiane instable en l'absence de fluctuation (25). Ce ralentissement n'a pu être observé expérimentalement que du côté de l'évolution vers la phase stable. Par contre un ralentissement du phénomène de réversion vers l'état métastable n'a pas été observé.

Il faut également noter que pour le cas où $\Delta t > \Delta t_c$, on observe un "overshoot" sur la courbe $I(t)$ à la fin du pulse.

La réalité d'une séparatrice est révélée également par l'expérience mettant en évidence une vitesse critique T_c par laquelle toute évolution est arrêtée. Le mécanisme est analogue à celui qui a été qualifié "d'hésitation" dans l'étude d'un bistable laser (12). Dans le schéma adopté, l'expérience correspond au fait que, pour des valeurs de \dot{T} très faibles, le système évolue vers l'état stable. La

reversion se produit pour les grandes valeurs de \dot{T} . Pour la valeur critique \dot{T}_c le système est maintenu dynamiquement au voisinage de la séparatrice.

Cette évolution au voisinage de la branche instable de la courbe de bistabilité en S est représentée schématiquement sur la fig V-36. L'ensemble des résultats expérimentaux suggère que la dynamique du système peut être décrite dans le cadre d'un modèle simple impliquant une variable dynamique et une équation différentielle du 1er ordre

$$\frac{\partial n_{\text{cin}}}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial F_{\text{cin}}}{\partial n_{\text{cin}}}$$

où τ est l'échelle de temps des processus microscopiques et $\frac{\partial F_{\text{cin}}}{\partial n_{\text{cin}}}$ est la force thermodynamique amenant le système vers l'équilibre.

Dans le cas le plus simple adopté à la description d'une transition du 1er ordre, on peut écrire F_{cin} sous la forme d'un développement limité au 4ième ordre

$$F_{\text{cin}} = An_{\text{cin}}^2 + Bn_{\text{cin}}^3 + Cn_{\text{cin}}^4$$

la force de transformation $\frac{\partial F_{\text{cin}}}{\partial n_{\text{cin}}}$ est un polynôme du 3ième degré qui peut être

factorisé à l'aide de ses 3 racines

$$n_1 = 0$$

$$n_2 = -\frac{1}{8C} (3B - \sqrt{9B^2 - 32AC})$$

$$n_3 = -\frac{1}{8C} (3B + \sqrt{9B^2 - 32AC})$$

qui correspondent aux extrêmes de F_{cin} et l'on a

$$\frac{\partial F_{\text{cin}}}{\partial n_{\text{cin}}} = 4Cn(n - n_2)(n - n_3)$$

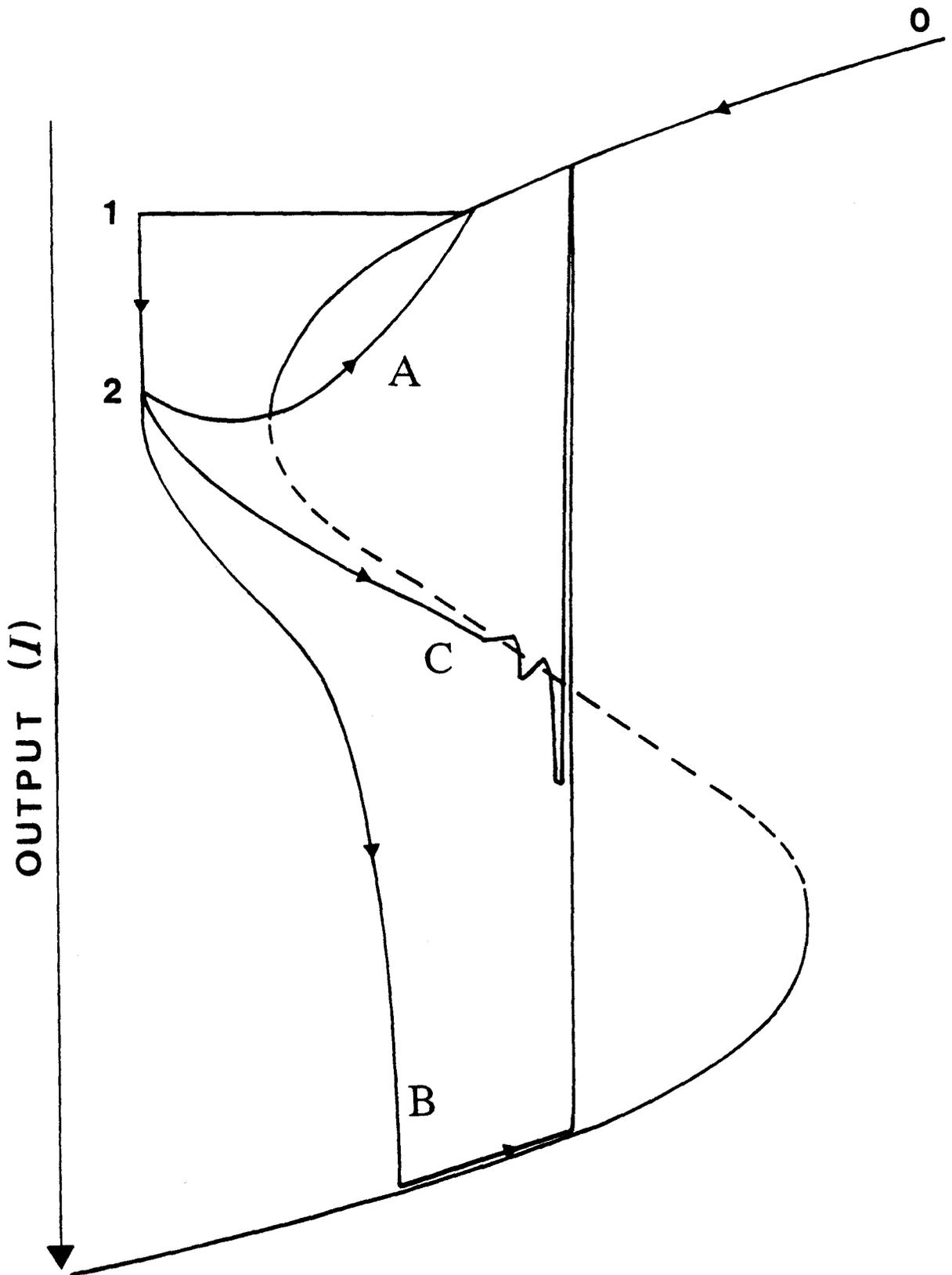


Figure V-36 : Courbe de bistabilité en forme de S. La branche du milieu (en pointillé correspond à un état instable. Le chemin de 1 à 2 correspond à un vieillissement Δt_v . Les trois chemins (A,B,C) schématisent :

A) Une vitesse de réchauffage $\dot{T} > \dot{T}_c$ (vitesse de réchauffage critique). Le système réverse.

B) $\dot{T} \ll \dot{T}_c$. Dans ce cas le système évolue vers l'état stable jusqu'à la température de transition d'équilibre T_t où il retourne dans sa phase plastique.

C) $\dot{T} = \dot{T}_c$ on maintient le système dynamiquement au voisinage de la séparatrice

Ce type d'équation dite de Landau-Ginzburg dépendant du temps fut introduite pour la 1er fois par Landau et Khalatnikov (26) dans le contexte de l'Hélium liquide pour décrire l'évolution du paramètre d'ordre (27). Cette équation phénoménologique, où F_{cin} est en général confondue avec F , est utilisée pour rendre compte des ralentissements critiques près des transitions du 2ième ordre.

Bien qu'une multitude de paramètres structuraux soit en jeu, il apparait donc que le concept d'un chemin cinétique déterministe avec de petites fluctuations additionnelles semble applicable à notre cristal. C'est la première fois que cela est observé dans le cas d'une transition du 1er ordre.

La question concerne la nature de l'énergie libre F_{cin} qui détermine le chemin suivi par le système. Il est deux cas limites où l'on peut l'estimer. Ils correspondent aux cas où les interactions sont à portée infinie et à celui où la portée est très courte:

-cas des interactions infiniment faibles à portée infinie

Dans ce cas, à la limite thermodynamique, l'énergie libre $F(n)$ a réellement une structure avec une bosse d'énergie séparant les états stables et métastables. Quelques éléments du calcul de F sont reportés en annexe III dans le cas d'un modèle d'Ising à spin 1/2 dans un champ H

-cas d'une nucléation

Si les interactions sont à courte portée le système peut quitter son état métastable par la formation de noyaux hétérophases. Comme rappelé en annexe II, l'énergie libre du système métastable contenant un noyau hétérophase présente lui aussi un maximum (pour r^*) dans une représentation $F(r)$ où r est la taille du noyau. Un système réel comporte certainement un grand nombre de fluctuations hétérophases. Si tous ces noyaux sont de même taille r , l'énergie globale a encore un maximum pour r^* .

Par contre si l'on a une distribution de taille, il est difficile d'envisager l'existence d'une énergie libre globale ayant un seul minimum.

REFERENCE

CHAPITRE V

- [1] -Cauchteux C., 1987, Thèse Université de Lille I.
- [2] -Willart J.F., 1991, Thèse Université de Lille I.
- [3] -Amoureux J.P., Noyel G., Foulon M., Bee M., Jora L.,
Molecular Physics (1984), 52 n°1, 161.
- [4] -Johari G.P., Goldstein M., J. Chem. Phys., 55, (1981), 4245.
- [5] -El. Adib M., 1989, These Université de Lille I.
- [6] -Loidl A., Schröder T., Böhmer R., Knorr K., Kjems J.K, Born R.,
Phys Rev. B 34 (1986) 1238.
- [7] -Michel K.A, Z. Phys. B, Cond. Mat. 68 (1987) 259.
-Bostoen C., Michel K.H., Phys Rev. B43 (1991) 4415.
- [8] -Lefebvre J., Rolland J.P., Suavajol J.L., Nennion B., J Phys C :
Solid State Phys. 18 (1985) 241.
- [9] -Descamps M., Caucheteux C., J. Phys. C20 (1987) 5070.
- [10] -Binder K., Rep. Prog. Phys. 50 (1987) 783.
- [11] -Moynihan T., Macedo P.B., Montrox C.J.....,
An. of the New York Academy of science 279 (1976), 15.
- [12] -Zemmouri J., Ségard B., W. Sergent, B. Macke, Phys. Rev. Let., Vol
70, n°8, p 1135.
- [13] -Benzakour N., 1992, Thèse Université de Lille.
- [14] -Descamps M., Willart J.F., Delcourt.O. en cours de publication.

- [15] -Landau L. D., Zh Eksp. Theor. Fiz., (1937), 7.
- [16] -Cahn J.W., Hilliard J.E., (1958), J. Chem. Phys. 28, 258.
- [17] -Binder K, Theory of first order phase transitions, Rep. Prog. Phys. 50 (1987), 783.
- [18] -Langer J., Bar-on M., Miller H.D., (1975), Phys. Rev., A11, 1417.
- [19] -Gunton J.D., San Miguel M., Sahni P.S., in "Phase transition and critical phenomena", Vol 8C, Domb and Lebowitz, Academy Press (N.Y.) (1983).
- [20] -Kawasaki K. in "Phase transition and critical phenomena", Vol 2, (Domb C. and Green M.S., eds), Academic Press, London..
- [21] -Binder K., Z. Phys. B 43 (1981), 119.
- [22] -Binder K., Landau D. P., 1984, Phys Rev. B 30, 1477.
- [23] -Moynihan C.T., Eastal A., Debolt M.A., J. Am. Cer. Soc. (1982), 59, n°1-2, 12.
- [24] -Penrose O., Lebowitz J.L., J. of Stat. Phys, Vol 3 , n°2 (1971).
- [25] -Ségard B., Macke B., J. Phys. (France) 49 (1988), C2-115.
- [26] -Landau L. D., Khalatnikov I. M., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 96, 469 (1954).
- [27] -Chan S., J. Chem. Phys, 67 (12), p 5755.

CHAPITRE VI

**"SIMULATION D'UN MECANISME
DE NUCLEATION CROISSANCE :
MISE EN EVIDENCE D'UN EFFET
DE TAILLE D'ECHANTILLON "**

CHAPITRE 6

SIMULATION D'UN MECANISME DE NUCLEATION CROISSANCE : MISE EN EVIDENCE D'UN EFFET DE TAILLE D'ECHANTILLON

I Introduction

II Cinétique globale de transformation

- II-1) Temps naturel d'une transformation par nucléation croissance
- II-2) Quantité transformée - évolution au premier temps
- II-3) Théorie prenant en compte les collisions entre grains en court de croissance
- II-4) Longueur naturelle intrinsèque d'une transformation par nucléation croissance-influence de la taille de l'échantillon sur la cinétique globale.
- II-5) Existence d'un comportement universel.

III Simulation d'un mécanisme de nucléation croissance en vue d'étudier l'influence de la taille de l'échantillon.

- III-1) Description de l'échantillon et de ses frontières
- III-2) Nucléation
- III-3) Croissance -choix d'une métrique

IV Simulation de l'évolution de la fraction transformée

IV-1) Introduction

IV-2) Résultats relatifs à la longueur caractéristique $\zeta = 75$ et au temps caractéristique $t_a = 75$.

IV-3) Analyse

V Discussion - Conclusion

I Introduction

La motivation directe du travail présenté dans ce chapitre est le résultat d'une étude de la cinétique de transformation du CN-ADM et des composés mixtes $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$ par diffraction des rayons X qui met en évidence un effet important de la taille d'échantillon (22).

Cette étude concerne des transformations suivies à haute température, typiquement 210-220 K. Ces résultats sont regroupés sur la fig VI-1. Cette figure montre que des cinétiques suivies à des températures différentes sur des monocristaux de taille équivalente sont toutes caractérisées par des croissances sinusoïdales de $X(t)$ qui peuvent être confondues sur une courbe universelle après remise à l'échelle. La fig VI-2 représente l'évolution temporelle de la fraction transformée $X(t)$ à 218 K pour un monocristal ($\cong 1 \text{ mm}^3$) et plusieurs échantillons de poudre ayant des tailles de grains calibrées différentes. On peut constater que la courbe de croissance sur monocristal est sigmoïdale et quasiment symétrique par rapport au point de 1/2 transformation. Par contre les temps nécessaires à la transformation s'allongent quand la taille de grain diminue. De plus la forme de la courbe de croissance évolue elle aussi comme le montre la représentation des courbes remises à l'échelle $t/t_{1/2}$ (médaillon figure VI-2).

Les températures envisagées dans cette étude sont nettement supérieures à la limite absolue de métastabilité (cf chap II) et l'on peut admettre raisonnablement que la transformation est alors régie par un mécanisme de nucléation croissance (cf Annexe I). Pour les poudres obtenues par broyage, on attend souvent une accélération du mécanisme de transformation en raison de la création de défauts, qui induisent une nucléation hétérogène. Le ralentissement observé ici semble donc bien à attribuer à un simple effet de réduction de taille.

Figure VI-1 : la courbe de croissance remise à l'échelle (X en fonction de $t/t_{0.5}$; $t_{0.5}$ temps de demi transformation) pour des transitions se produisant à différentes températures pour un monocristal de CNA (24). Elles sont bien conformes à la loi d'Avrami avec $d = 3$ (courbe en trait plein).

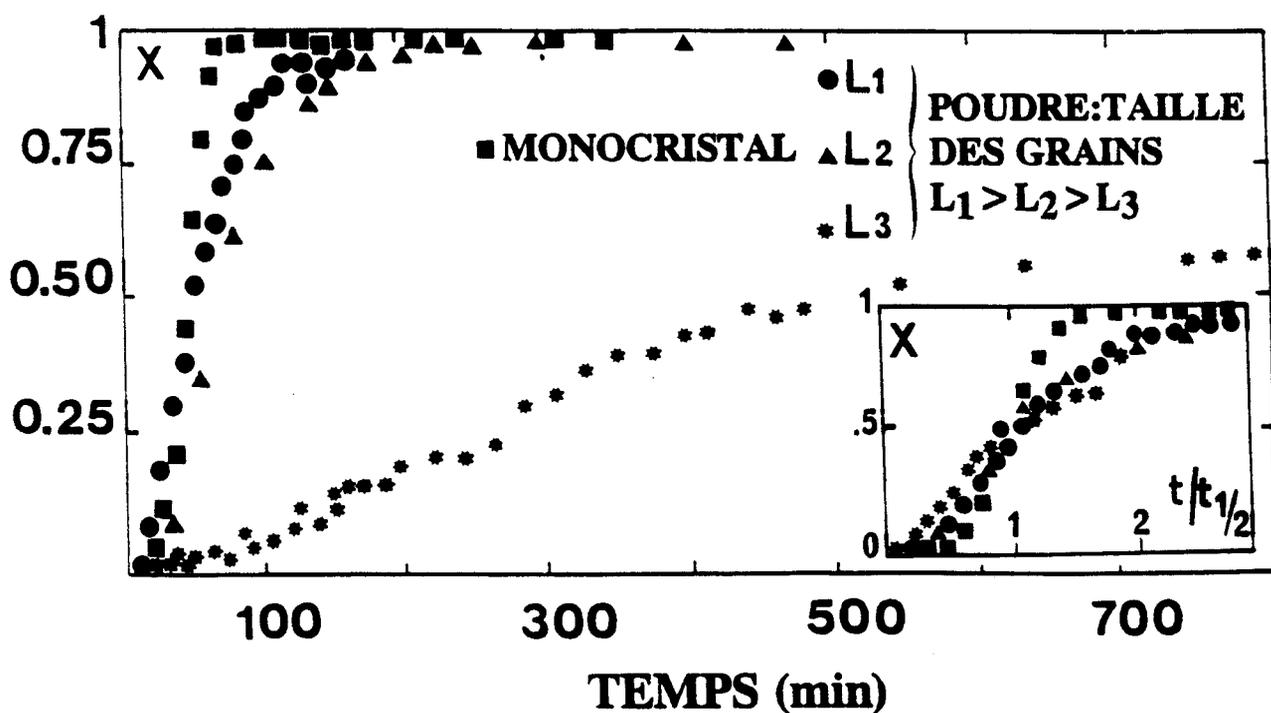
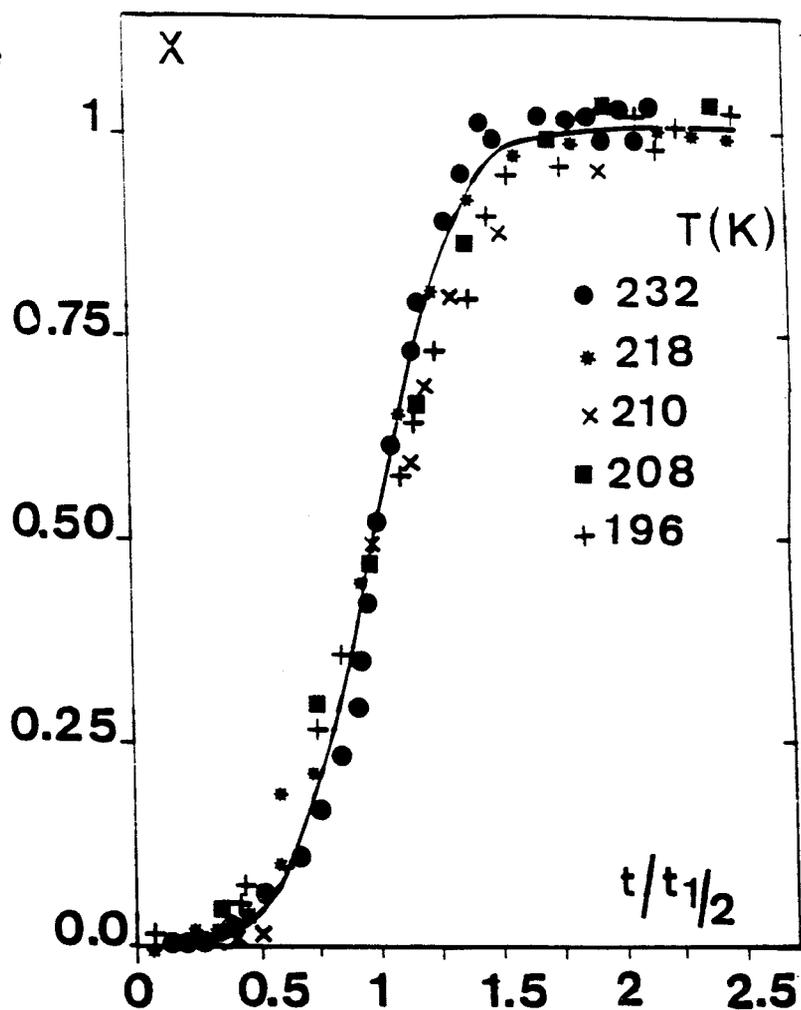


Figure VI-2 : Evolution temporelles de la quantité transformée à 218 K pour un monocristal et différentes poudre de CNA (24). Le médaillon montre les mêmes courbes mais remises à l'échelle et tracées en fonction de la variable réduite $t/t_{0.5}$

A une température donnée les deux mécanismes ont des vitesses propres :

J : vitesse de nucléation

N : vitesse linéaire de croissance

L'évolution isotherme de la quantité transformée en fonction du temps dépend de ces deux paramètres. Cela a donné lieu à de nombreux modèles phénoménologiques issus des travaux d'Avrami [11], Kolmogorov [12], Johnson-Mehl [10]. Les modèles (qui seront rapidement définis en II-c) induisent tous une évolution sigmoïdale de $X(t)$ compatible avec les transformations sur monocristaux de la figure (VI-1).

Une des conclusions de notre étude est que ces modèles supposent implicitement que l'échantillon soit de taille infinie et ne sont valables qu'à cette limite thermodynamique. Il est connu [1] qu'en réduisant considérablement la taille du système (en ayant recours à une émulsion par exemple), on peut esquiver la transformation de phase au refroidissement, ce qui est un moyen de faciliter les processus de vitrification. Cela signifie que la cinétique de transformation isotherme est en partie modifiée.

Des effets de taille finie peuvent être importants pour les transformations se produisant dans des films, des émulsions ou des matériaux poreux (20) sur les surfaces et bien sûr pour l'analyse des simulations qui sont toujours réalisées avec des systèmes de taille réduite.

Assez récemment, Cardew [22] ont mis en évidence plus clairement l'influence de la taille sur le mécanisme de transformation en introduisant des "temps de germination" et de "croissance" dépendant de la taille d'échantillon.

Plus récemment Axe-Yamada [9] ont montré que l'introduction des paramètres J et N impliquent l'existence d'un temps intrinsèque t_a et d'une taille intrinsèque ζ dans le système. Ils se sont préoccupés de mettre en évidence dans les mécanismes de transformation des lois d'échelle associées à t_a . Ils n'ont nullement discuté de l'effet possible de ζ sur les régimes cinétiques.

Ayant l'intuition que la valeur relative de la taille d'échantillon L à la taille intrinsèque pouvait être le paramètre clef déterminant un changement de régime cinétique, nous nous sommes proposés d'étudier cette question par simulation numérique. Ce travail est effectué en liaison avec une approche analytique du problème menée par H. Hilhorst [18]. Cela nécessitait, dans un premier temps, de mettre au point un programme susceptible de simuler les mécanismes de nucléation croissance. Nous nous sommes efforcés dans notre analyse d'introduire des concepts modernes de loi d'échelle.

Au paragraphe II, nous mettons en évidence l'existence d'un temps et d'une taille intrinsèque dans une transformation par nucléation croissance.

Après avoir rappelé les conditions d'obtention des lois d'Avrami, nous montrons pourquoi elles ne peuvent pas s'appliquer à la limite d'un échantillon infiniment subdivisé.

Au paragraphe III, nous définissons le modèle de simulation numérique permettant d'étudier l'influence d'une telle subdivision.

Au paragraphe IV, nous analysons les résultats de la simulation, ce qui permet de mettre en évidence l'existence de deux types de régime. Un des résultats de l'étude montre qu' en fait les modèles de type Avrami, réanalysés par Axe et al [9] ne sont valables que pour des tailles d'échantillon $L \gg \zeta$.

Au paragraphe V, nous montrons que quelle que soit la taille de grain, les lois de croissance $X(t)$ peuvent être interprétées dans un cadre universel qui fait intervenir conjointement L/ζ et τ/t_a où τ est un temps caractérisant la loi $X(t)$ quel que soit le régime envisagé (τ est simplement associé à l'intégrale $\int (1-X(t)) dt$). Nous mettons finalement en évidence l'existence d'une loi d'échelle réunissant ces paramètres réduits de la forme

$$\frac{\tau}{t_a} = G\left(\frac{L}{\zeta}\right)$$

où G est une fonction universelle.

II Cinétique globale de transformation

II-1) Temps naturel d'une transformation par nucléation croissance

Indépendamment de tout modèle, la cinétique globale de transformation dépend des paramètres définis précédemment :

- J : vitesse de nucléation qui est le nombre de noyaux nucléés par unité de volume et de temps.

- N : vitesse de croissance linéaire après nucléation.

Dans un espace à d dimensions, ces quantités sont respectivement homogènes à : ((L) = longueur ; (t) = temps).

$$(J) = (t^{-1} \cdot L^{-d})$$

$$(N) = (t^{-1} \cdot L)$$

Comme l'ont noté Axe et Yamada (8, 9), l'évolution est alors caractérisée par un temps t_a défini naturellement par la combinaison de J et N.

$$t_a = (J \cdot N^d)^{-1/(d+1)}$$

Selon ce schéma, l'évolution temporelle de n'importe quelle quantité devrait alors être universelle une fois exprimée en fonction de la variable réduite t/t_a . Il est très important de remarquer que ce temps t_a est indépendant de la taille de l'échantillon.

II-2) Quantité transformée-évolution aux premiers temps.

Nous désignons par $X(t)$ la fraction transformée de l'échantillon ($0 < x(t) < 1$).

Nous nous intéressons aux premiers temps d'une transformation quand on peut supposer valablement qu'il n'y a pas collision possible entre les grains.

Nous supposons :

- 1) que la vitesse de nucléation J est constante pendant toute la transformation
- 2) que les domaines (après nucléation) poussent sous forme de sphère avec une vitesse de croissance linéaire constante N .
- 3) Nous supposons qu'à chaque instant la taille des grains est très supérieure à celle des germes critiques ($r \gg r^*$).

Déterminons la quantité transformée au cours du temps

- Volume au temps t d'un grain qui a nucléé au temps $t = 0$:

$$V(t) = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (Nt)^3$$

- Volume au temps t d'un grain qui ne nucléé pas avant le temps t_0 :

$$V'(t) = \frac{4}{3} \pi N^3 (t-t_0)^3$$

Le nombre de noyaux formés pendant le temps dt_0 est : $J \cdot dt_0$ par unité de volume non transformé.

Si au temps t_0 la fraction non transformée est $Y(t)$, le volume des grains nucléés au temps t_0 ont, au temps t , un volume

$$J \cdot Y(t) \cdot \frac{4}{3} \cdot N^3 \cdot (t-t_0)^3 \cdot dt_0$$

Et la fraction volumique totale occupée par des grains qui se sont transformés depuis le temps $t=0$ est :

$$X(t) = 1 - Y(t) = \frac{4}{3} \pi J N^3 \int_0^t Y(t_0) (t-t_0)^3 dt_0$$

qui est une équation intégrale de Volterra [16]

Aux tout premiers temps de la transformation, on peut, dans le deuxième membre, considérer que $Y(t) = 1$ donc

$$Y(t) = 1 - \frac{4}{3} \pi J N^3 \int_0^t (t-t_0)^3 dt_0$$

$$Y(t) = 1 - \frac{\pi}{3} J N^3 t^4 \quad X(t) = \frac{\pi}{3} J N^3 t^4$$

On en déduit l'expression de la quantité transformée aux premiers instants.

$$X(t) = \frac{\pi}{3} J N^3 t^4$$

Dans le cas général (d - dim), l'évolution est complètement caractérisée par un temps τ_0 :

$$\tau_0 = [J N^d]^{(-1/d + 1)}$$

Et la quantité transformée s'exprime alors sous la forme

$$X(t) = \frac{D}{d+1} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{d+1}$$

avec $D = 2, \pi, \frac{4\pi}{3}$ selon que $d = 1, 2, 3$

Pour obtenir une expression de la quantité transformée à tout moment, il faut tenir compte du fait que, au cours de la cristallisation, les différents grains

qui ont nucléés et crus, vont entrer en collision et cela va avoir pour conséquence de freiner le processus de transformation.

II- 3) Théorie prenant en compte les collisions entre grains en cours de croissance

Johson-Mehl (10), Avrami (11) et Kolmogorov (12) ont développé une théorie de cristallisation pour un espace à trois dimensions en tenant compte du fait que les fronts qui poussent depuis la nucléation d'un grain entrent en collision.

Considérons un point P qui, au temps t, ne fait pas encore partie du volume transformé. La probabilité qu'un point, pris au hasard soit dans une région non transformée est aussi la fraction non transformée $Y(t)$. Cherchons à exprimer cette probabilité

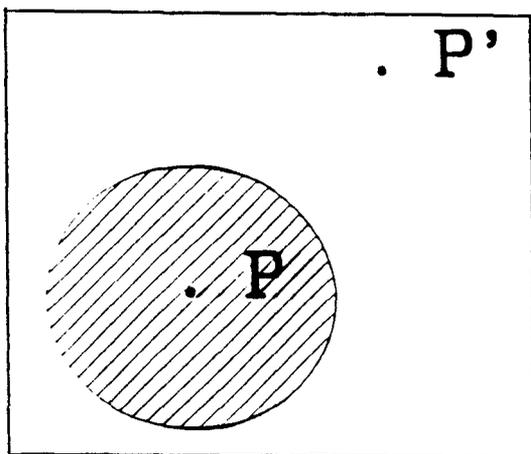


Fig VI-3: Calcul de la probabilité des collisions pendant la croissance

Considérons un autre point P'. Si au temps $t' < t$ un noyau est formé en P alors au temps $t-t'$, la frontière du grain aura par croissance, atteint une distance $N^*(t-t')$.

Si $N^*(t-t') > PP'$ le point P est alors englouti par le grain en croissance. Cela définit autour du point P une sphère $V(t')$ (cf figure VI-3).

$$V(t') = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N^3 \cdot (t-t')^3.$$

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un point P, ne soit pas transformé au temps t est que pour un temps $t' < t$, il n'y ait pas eu de grain nucléé à l'intérieur de la sphère $V(t')$. La probabilité qu'un noyau se soit formé dans le volume $V(t')$ pendant un temps infinitésimal dt' , entourant t' est

$$J \cdot V(t') \cdot dt'$$

(on forme J noyau dans $1m^3$ pendant 1s et $J \cdot V(t') \cdot dt'$ dans $V(t')$ pendant dt').

La probabilité qu'un noyau ne soit pas apparu dans le volume critique est

$$1 - J \cdot V(t') \cdot dt'$$

Si l'on décompose le temps en unité de t' ($t = n \cdot \Delta t'$ et $t' = i \Delta t'$). La probabilité que le point P ne soit pas englouti par les grains au temps t s'exprime par le produit des probabilités :

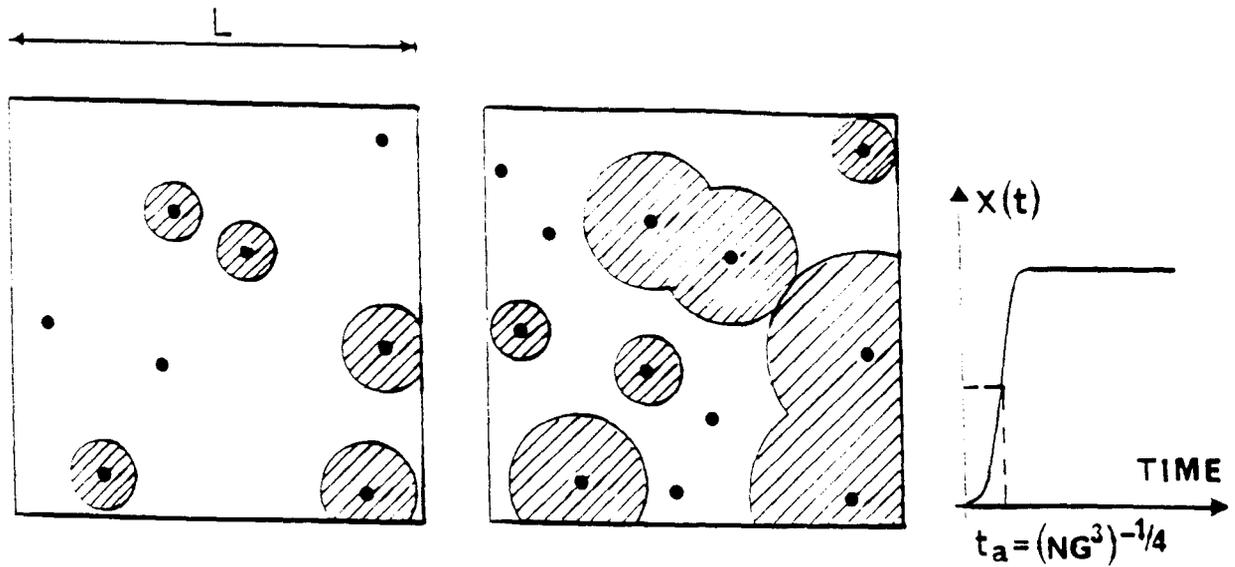
$$Y(t) = \prod_{i=0}^n \ln(1 - J V(i \Delta t') \Delta t')$$

$$\ln Y(t) = \prod_{i=0}^n \ln(1 - J V(i \Delta t') \Delta t') \approx -J \int_0^t V(t') dt'$$

$$Y(t) = \exp\left(-J \int_0^t V(t') dt'\right)$$

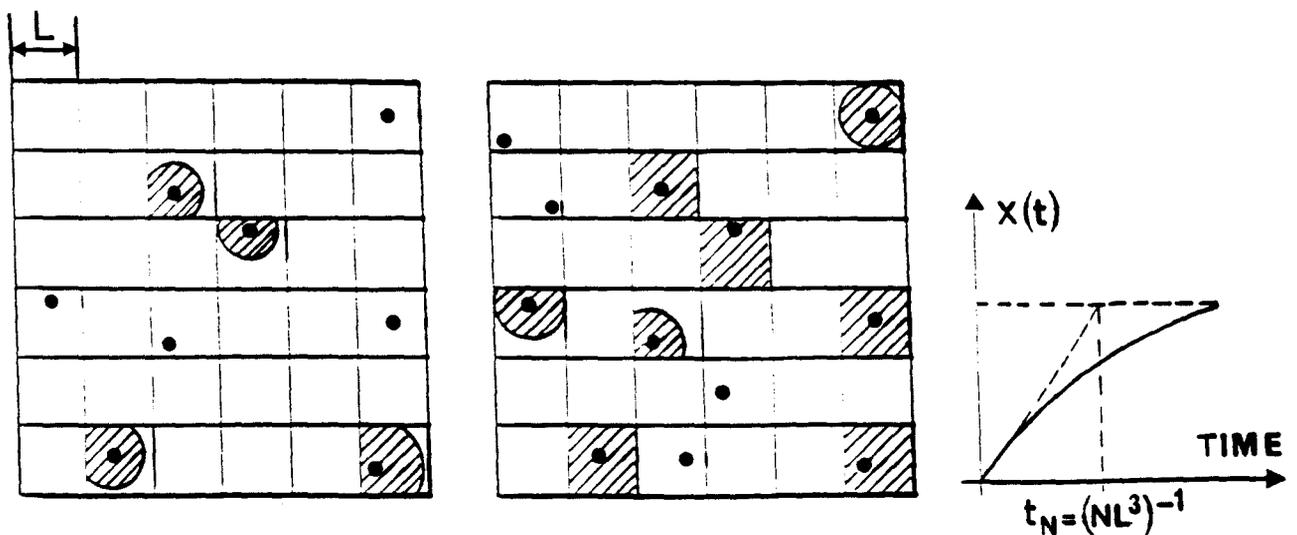
Dans un espace à d dimensions, l'évolution de la quantité transformée est donnée par

$$X(t) = 1 - Y(t) = 1 - \exp\left(-\frac{D}{d+1} \left(\frac{t}{t_a}\right)^{d+1}\right) \quad (1)$$



MONOCRISTAL
COMPORTEMENT D'AVRAMI

Figure VI-4 : Pour un monocristal, représentation de la quantité transformée en fonction du temps $X(t) = 1 - \exp(-D \frac{t}{t_a}^{d+1})$ où t_a dépend de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance mais est indépendante de la taille de l'échantillon.



POUDRE
COMPORTEMENT EXPONENTIEL

Figure VI-5 : Exemple d'un échantillon subdivisé (exemple poudre). Les grains sont si petits que s'ils sont porteurs d'un germe critique ils sont immédiatement envahis par croissance. L'évolution de la fraction transformée est donnée par $X(t) = 1 - \exp(-\frac{t}{t_n})$ où t_n est très dépendant de la taille du grain L .

C'est une loi sigmoïdale dite d'Avrami. Sur la figure VI-4 nous avons représenté dans le cas d'un espace à trois dimensions l'évolution de la quantité transformée. Le temps caractéristique t_a que nous avons défini, est indépendant de la taille de l'échantillon et est déterminé par la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance. A trois dimensions on peut vérifier que t_a est approximativement le temps nécessaire pour transformer la moitié de l'échantillon $t_{1/2}$ ($t_a = 1.11 \cdot t_{1/2}$). L'évolution de la quantité transformée est donnée par l'équation (1).

On peut remarquer (Fig VI-4) que la cinétique de transformation est ralentie aux temps longs par le fait :

- 1) que les grains ne croissent plus quand ils entrent en contact.
- 2) que le volume disponible pour la nucléation diminue.

II-4) Longueur naturelle intrinsèque d'une transformation par nucléation croissance-influence de la taille de l'échantillon sur la cinétique globale.

La définition des paramètres J et N implique également l'existence d'une longueur intrinsèque :

$$\zeta = [N/J]^{1/(d+1)}$$

Cela a été simplement noté par Axe et Yamada [8, 9] qui n'ont pas utilisé l'existence de ce paramètre pour analyser plus avant les cinétiques.

Comme dans tout mécanisme où l'on définit une taille intrinsèque il y a lieu de comparer la taille du système lui-même vis à vis de ce paramètre. L'objet essentiel de notre travail est de déterminer les modifications pouvant intervenir dans la cinétique de transformation quand on utilise des dimensions d'échantillon $L > \zeta$ et $L < \zeta$.

Par des considérations élémentaires, on peut prévoir que l'effet de la taille de l'échantillon est très important. En effet, considérons deux échantillons de même taille globale. Le premier est constitué d'un seul bloc alors que le second est d'un ensemble de très petits grains de dimension L (fig VI-5). Il est facile de montrer que dans le deuxième cas, l'évolution de $X(t)$ est très différente d'un comportement d'Avrami même si les paramètres J et N sont inchangés. Nous nous plaçons de fait dans le cas où la taille L du découpage est très inférieure à la taille critique. Nous considérons des grains si petits que s'ils sont porteurs d'un germe critique ils sont immédiatement envahis par croissance. Celle-ci s'arrête aux frontières du grain microscopique. La fraction transformée au temps t est donc la fraction de grains nucléés au temps t . Si

$n(t)$ est le nombre de grains nucléés.

\mathcal{N} : est le nombre total de grains.

La proportion de grains nucléés pendant dt est

$$dn = (\mathcal{N} - n) L^3 J dt$$

La fraction transformée nous est donnée par

$$X(t) = \frac{n(t)}{\mathcal{N}}$$

Par conséquent, l'évolution de la fraction transformée de l'échantillon subdivisé est donnée par

$$dX = (1-X) \cdot L^3 \cdot J \cdot dt$$

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(t/J \cdot L^3)^{-1}\right] = 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_n}\right)$$

Il apparaît donc que le temps intrinsèque $t_n = (JL^3)^{-1}$ est uniquement déterminé par la vitesse de nucléation et par la taille de l'échantillon, contrairement à t_a est indépendant de la vitesse de croissance mais totalement indépendant de la taille de l'échantillon.

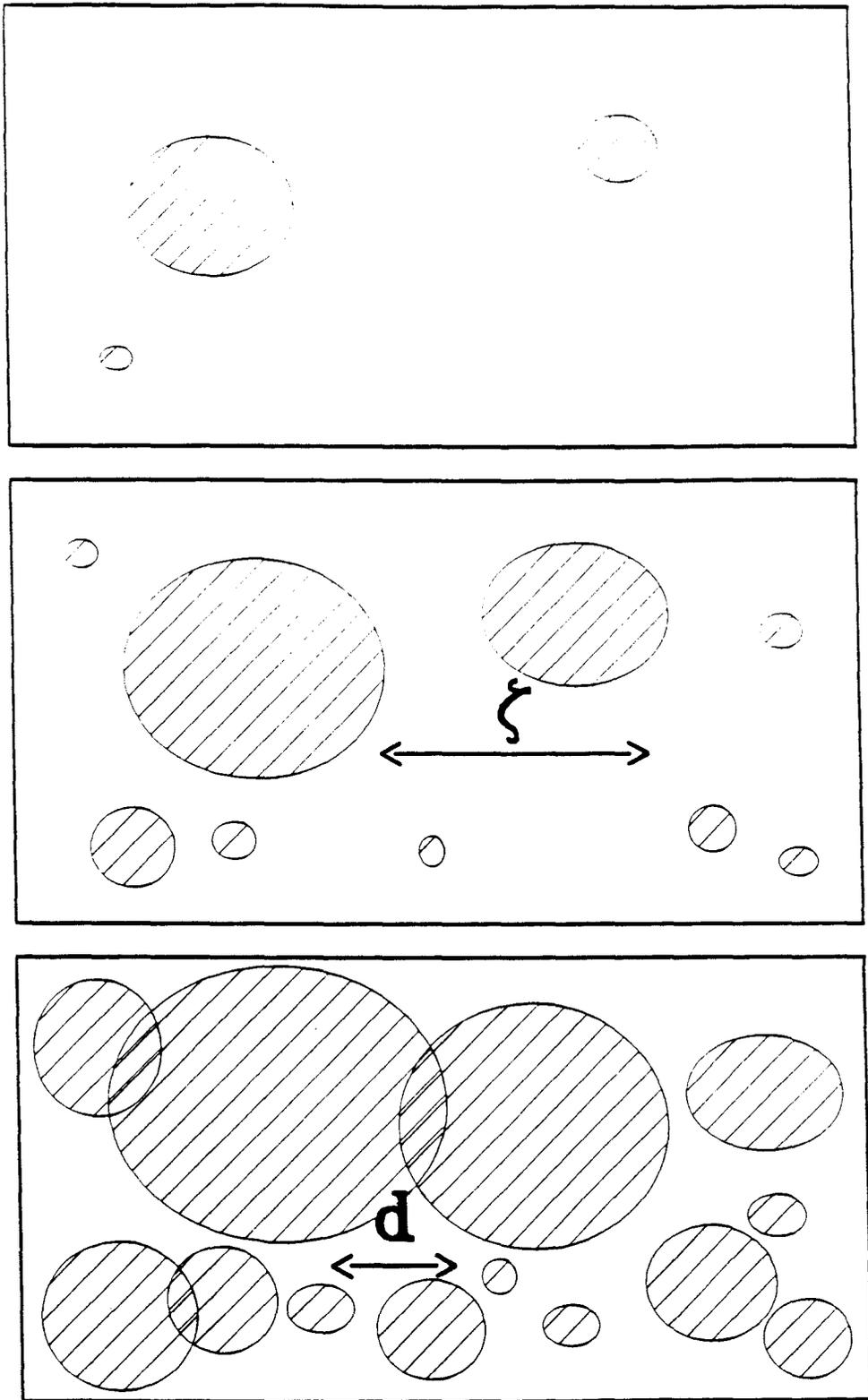


Figure VI-6 : Représentation schématique d'une transformation par nucléation croissance dans le cas d'un échantillon monocristallin. A la fin de l'évolution les zones non transformées seront telle que $d < \zeta$.

Si les cinétiques d'Avrami sont valables pour des systèmes beaucoup plus grands que ceux envisagés précédemment, il est clair qu'elles ne peuvent être vérifiées que transitoirement. En effet en fin de transformation, on attend une configuration du type de celle représentée sur la figure (VI-6). La fraction transformée restante est subdivisée en microzones dont la taille (d) après un certain temps sera certainement inférieure à ζ .

Au bout d'un certain temps, on peut donc s'attendre à passer d'un régime sigmoïdale d'Avrami à un régime exponentiel du type de celui décrit dans le modèle simple.

II-5). Existence d'un comportement universel ?

En résumé: les cinétiques d'évolution de la fraction transformée peuvent être régies par deux types de temps caractéristiques

* Pour des grains de petite taille

$$t_n = J^{-1} * L^{-3}$$

* Pour des grains de grande taille

$$t_a = [J * N^3]^{-1/3}$$

c'est à dire

$$t_a = J^{-1} * \zeta^{-3}$$

ζ étant la seule longueur intrinsèque au modèle on peut donc penser qu'il y a "cross over" entre ces deux types de régime cinétique pour des dimensions d'échantillon $L = \zeta$.

Le présent travail a été motivé en partie par la question suivante :

Peut on définir un comportement universel dans les cinétiques de transformation quand on remet à l'échelle correctement les temps et les longueurs.

Par une simple analyse fondée sur les deux lois limites décrites précédemment, il est possible de prévoir qu'il existe un domaine de valeur de L pour lequel elles entrent en compétition. En effet, on a en prenant les valeurs particulières

$$\zeta = \left(\frac{N}{J}\right)^{1/d+1} \text{ et } t_a = (JN^d)^{-1/d+1}$$

Si on exprime N en fonction de ζ , on obtient

$$N = J \zeta^{d+1}$$

On remplace cette valeur de N dans l'expression de t_a on a

$$t_a = (J \zeta^d)^{-1}$$

Si l'on considère l'égalité de ζ et t_a , on obtient

$$J = \frac{1}{\zeta^{d+1}}$$

$$\text{or } t_n = \frac{1}{J * L^d} = \frac{\zeta^{d+1}}{L^d}$$

On constate que pour la taille de découpage particulière $L = \zeta$

on a

$$t_n = \zeta = t_a$$

Les temps caractéristiques des deux types de processus de transformation deviendraient égaux bien que correspondant à des lois temporelles différentes. La compétition des deux processus doit donc donner dans ce cas un comportement temporel de $X(t)$ complexe puisque dans ce cas aucune des lois limites ne peut décrire l'ensemble de la relaxation.

III Simulation d'un mécanisme de nucléation croissance en vue d'étudier l'influence de la taille de l'échantillon.

Nous avons simulé un mécanisme de transformation par nucléation croissance. Pour effectuer cette simulation, nous utilisons un réseau carré de N sites sur N sites. La transformation complète du système s'opère par itérations successives d'un cycle en deux étapes :

- une étape de nucléation : m sites sont choisis au hasard et identifiés comme des sites potentiels de nucléation. Les sites transformés dans un cycle antérieur ne sont plus susceptibles d'être transformés par la suite.

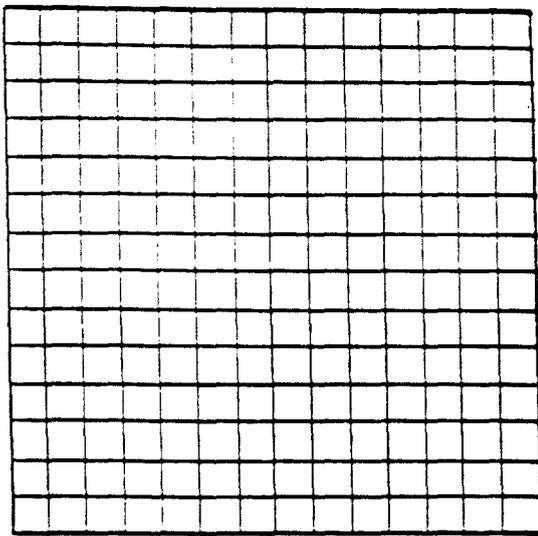
- une étape de croissance dans laquelle chaque grain (issu d'un site nucléé) doit croître par envahissement des sites 1^{er} voisins inoccupés avec une vitesse linéaire v donnée.

Cette procédure est un automate cellulaire [10] du modèle. L'unité de temps (u.t) correspond à l'exécution d'un cycle complet de nucléation et de croissance.

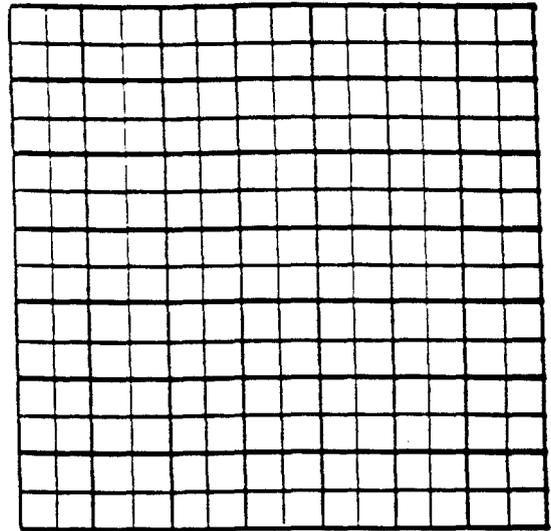
III-1) Description de l'échantillon et de ses frontières

En raison des limites du système informatique, la simulation s'effectue dans un espace à deux dimensions ($d = 2$). Le système est subdivisé en sites qui sont tous supposés égaux à la surface critique de nucléation $(r^*)^2$. Le mécanisme de transformation globale ne met en jeu en effet que des objets de taille supérieure à la taille critique (cf annexe I).

Au cours de la simulation, il faut reconnaître l'état dans lequel se trouve un site. Chaque site i est caractérisé par une variable σ_i pouvant prendre les 2 valeurs suivantes :



(a) échantillon non subdivisé



(b) échantillon subdivisé

Figure VI-7 : Exemple d'un échantillon non subdivisé (a) et d'un échantillon subdivisé (b). Il faut noter que le nombre de sites à transformer est identique dans chaque cas.

			3			
		3	2	3		
	3	2	1	2	3	
3	2	1	0	1	2	3
	3	2	1	2	3	
		3	2	3		
			3			

Figure VI-8 : Exemple de croissance dans le cas de la métrique de Manhattan avec une vitesse de croissance $N = 1 \text{ ul/ut}$. Les chiffres correspondent au temps pour lequel le site est envahi par croissance depuis le site qui a été nucléé à $t = 0$ qui porte le chiffre 0.

- 0 : état initial (non transformé).
- 1 état final (transformé).

Initialement (à $t = 0$) tous les sites sont dans l'état $\sigma_i = 0$.

Le problème central est l'étude de l'effet de la taille de l'échantillon sur les cinétiques de transformation. Nous avons donc subdivisé le système initial en "grains" carrés de taille L (figure V-7). Le choix de la dimension du système global limite les possibilités de subdivision car tous les "grains" doivent avoir la même taille.

III-2) Nucléation

La nucléation est un phénomène aléatoire par sa vitesse de nucléation J (nombre de noyaux nucléés par unité de temps et de surface). Dans l'espace à deux dimensions utilisé J a pour dimensions $L^{-2} * t^{-1}$. Pour simuler le processus de nucléation homogène dans notre système deux techniques sont envisageables :

- si l'on prend pour unité de surface la case élémentaire et si la transformation globale de l'échantillon se produit sur un temps long devant l'unité de temps $J \ll 1$; J est alors la probabilité qu'une case donnée soit transformée à chaque tirage.

Cela peut fournir une première méthode de simulation : pour chaque case on tire un nombre aléatoire R compris entre 0 et 1 que l'on compare à J . La nucléation a lieu lorsque $R < J$. C'est à dire avec une probabilité J . Cette méthode est fastidieuse puisqu'elle nécessite à chaque unité de temps de parcourir tout le système et d'effectuer $N \times N$ tirages au sort.

- De ce point de vue, nous avons préféré opérer de la manière suivante : nous ramenons la vitesse de nucléation J à la surface totale de l'échantillon (notée J_e) ; le plus souvent J_e est supérieur à 1 et désigne le nombre de cases transformées en moyenne par unité de temps. On écrit la vitesse de nucléation sous la forme :

$$J_e = A + B$$

où

- A est la partie entière de J_e
- B appartenant à l'intervalle $[0, 1[$

A chaque unité de temps, on transforme au hasard A site parmi les $n \cdot n$ et l'on tire au hasard un site supplémentaire que l'on transforme avec la probabilité B par comparaison avec un nombre aléatoire $R \in [0, 1[$. Ce site supplémentaire est transformé si $B > R$.

Puisque dans ces simulations, la vitesse de nucléation est constante, la fréquence des nucléations diminue du fait de la diminution de la surface non transformée.

Remarque : Il est possible d'utiliser une autre méthode où c'est le temps séparant deux nucléations que l'on calcule. Nous avons également utilisé cette technique qui, pour des paramètres J et N , identiques a donné des résultats semblables à la précédente.

III-3) Croissance-choix d'une métrique

Les modèles de J M K A (Johnson, Mehl, Komogorov, Avrami) sont fondés sur une croissance du grain de type sphérique ou circulaire. On utilise

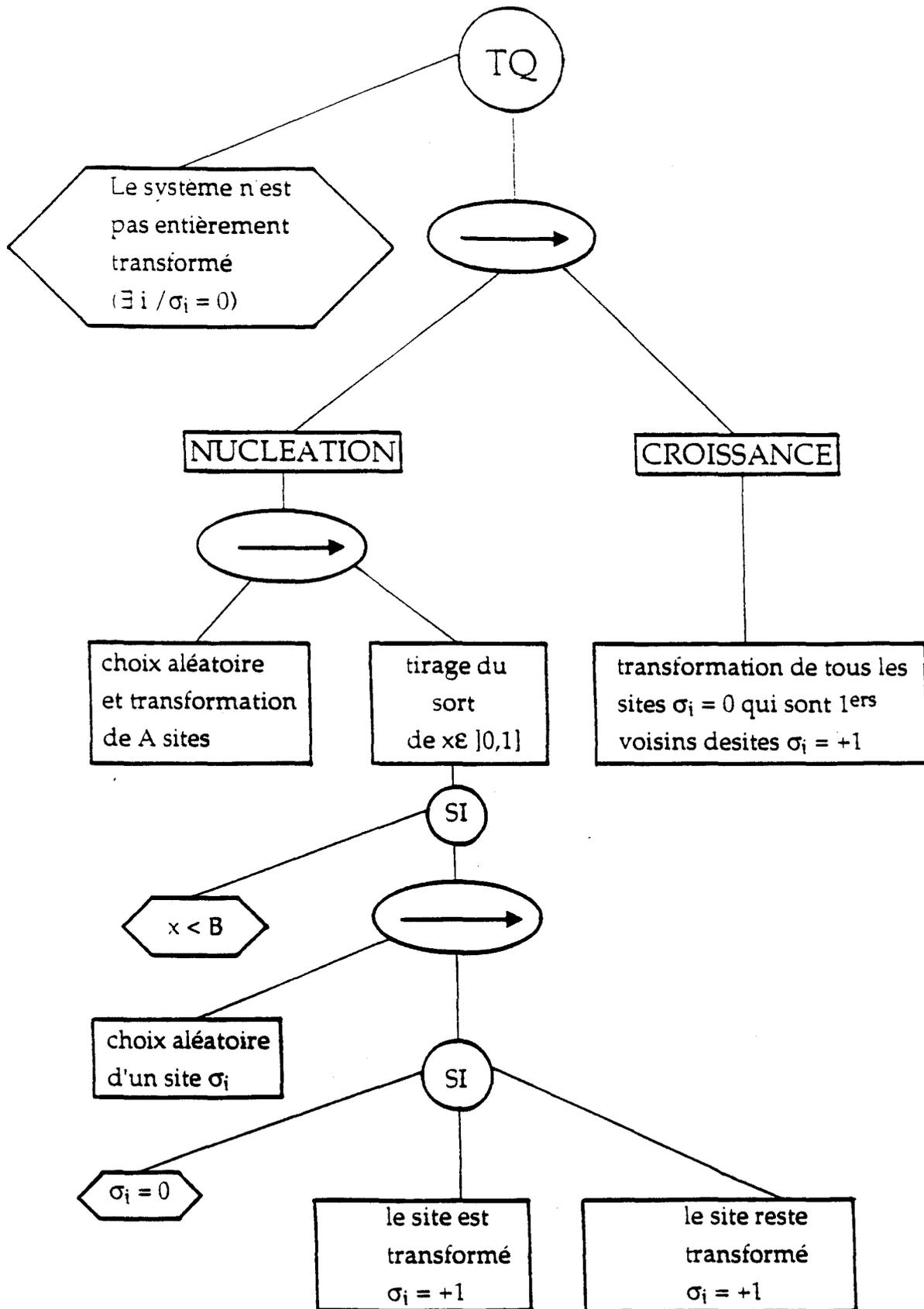


Figure VI-9 : Algorithme décrivant le processus de nucléation croissance.

. $\sigma_i = 1$ et $\sigma_i = 0$ représentent les sites transformés et non transformés

. $A + B$ représente le nombre moyen de nucléations par unité de temps (cf paragraphe III-b)

alors une métrique euclidienne. A deux dimensions par exemple la distance entre deux points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) du plan est donnée par

$$d_{12} = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2]^{(1/2)}$$

Il est clair que la simulation d'un tel système de croissance serait difficile avec notre échantillon à structure discrète. On introduit donc une métrique de Manhattan (14, 15) qui est mieux adaptée à notre problème. La distance entre deux points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) est donnée par :

$$d_{12} = [x_1 - x_2] + [y_1 - y_2]$$

Au temps t , la frontière d'un grain de la nouvelle phase qui a été nucléée à l'origine et au temps $t = 0$ est déterminée par

$$[x] + [y] = N * t$$

où

- N est la vitesse de croissance définie le long d'une direction de base du réseau.

Ce type de métrique détermine sans ambiguïté les plus proches voisins d'un site. De manière pratique dans la simulation, la croissance s'effectue de la façon indiquée sur la figure (VI-8).

Nous avons représenté sur la figure VI-9 un schéma simplifié de l'algorithme simplifié du programme de simulation.

IV Simulation de l'évolution de la fraction transformée

IV-1) Introduction

Le but principal du programme est de connaître l'évolution temporelle de la fraction transformée.

$$X(t) = \frac{\text{nombre de cases transformées}}{\text{nombre de cases totales}}$$

La fraction non transformée est notée : $Y(t) = 1 - X(t)$

Nous avons réalisé 5 ensembles de simulations qui se décomposent de la manière suivante:

- nous nous sommes placés dans la condition $\zeta = t_a$ (ce qui correspond à prendre une vitesse de croissance égale à 1) et nous avons fait évoluer la valeur de ζ ($\zeta = 50, 75, 100$).

- nous avons fixé la valeur de ζ et fait varier t_a (ce qui correspond à prendre des vitesses de croissance différentes) ($t_a = 75 ; 37, 5 ; 15$ pour $\zeta = 75$).

Pour chaque groupe, les simulations ont été effectuées pour une dizaine de découpages différents (taille L) de l'échantillon de taille n.

Chaque résultat présenté résulte d'une moyenne sur 20 simulations indépendantes.

Au paragraphe IV-B figurent des résultats obtenus pour la valeur particulière $\zeta = 75$ et $t_a = 75$.

Au paragraphe IV-C nous analysons ces résultats en nous servant des modèles limites définis au paragraphe II.

Au paragraphe IV-D nous présentons une synthèse des résultats et proposons une loi d'échelle pour le temps global de transformation.

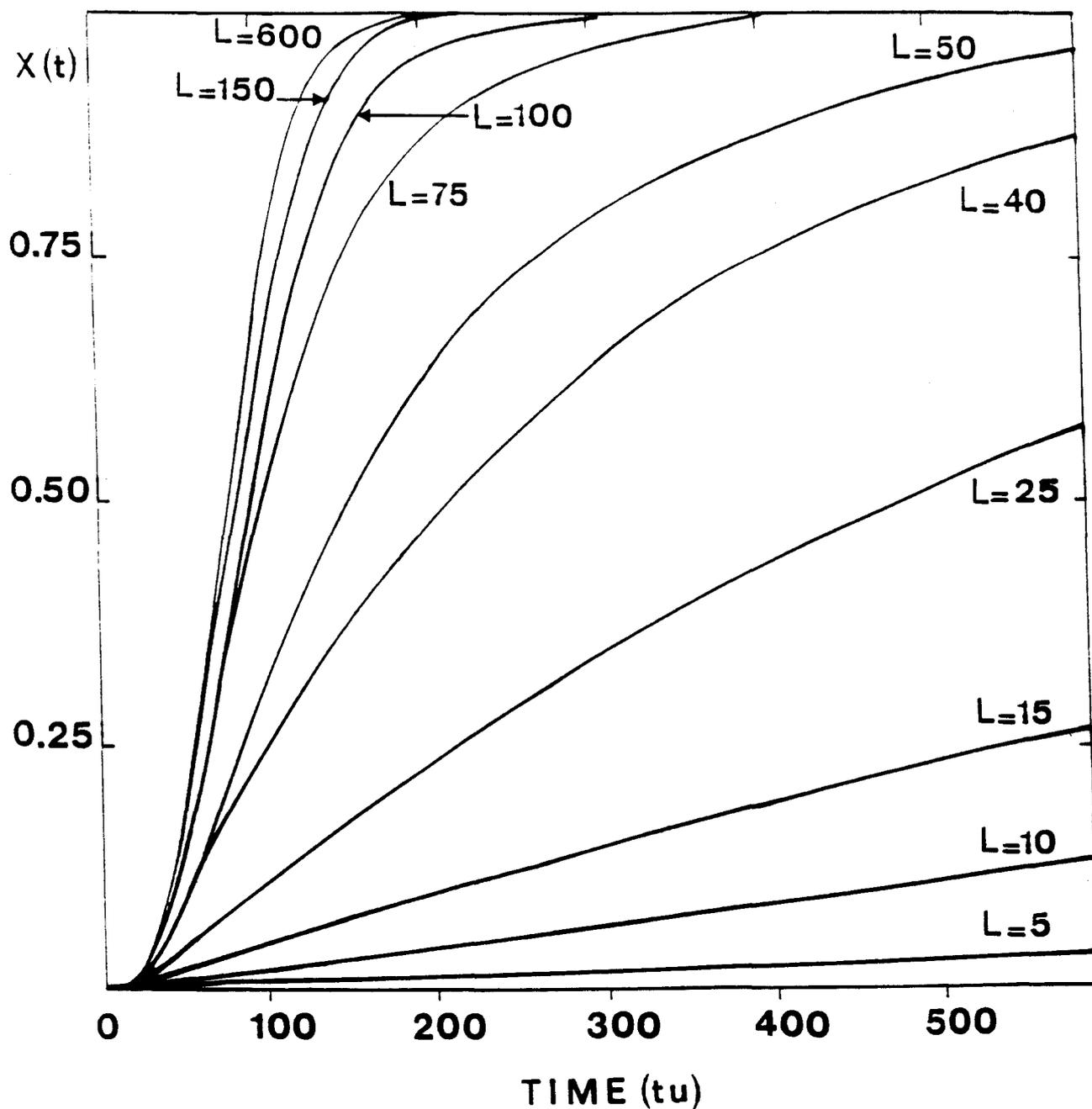


Figure VI-10 : Evolution de la fraction transformée ($X(t)$) simulée pour différentes tailles de grains L ($5 < L < 600$) avec les paramètres $\zeta = 75$ U.L et $t_a = 75$ ut.

Pour $L > 75$, on note une évolution faible des temps de transformation alors que pour $L < 75$, on obtient des temps considérables.

IV-2) Résultats relatifs à la longueur caractéristique $\zeta = 75$ et au temps caractéristique $t_a = 75$

L'évolution de la fraction transformée pour des découpages caractéristiques est reportée sur la figure (VI-10). De l'ensemble des courbes $X(t)$ pour les différents types de découpage on peut déduire les résultats qualitatifs suivants :

1) Le temps de transformation globale augmente quand la taille du grain diminue. Cette évolution est très faible pour les grains de grande taille ($L = 100$, $L = 600$). Par contre, on obtient des temps considérables pour les découpages les plus faibles ($L < 50$). A titre indicatif le temps de transformation de l'échantillon non découpé (ie $L = 600$) est de $t = 242$ ut alors que dans le cas d'un découpage $L = 5$, il est de $t = 259031$ ut.

2) Les courbes obtenues pour de grandes tailles de découpage ($L > \zeta$) ont une forme sigmoïdale. Cependant elles ne sont pas symétriques par rapport au temps de demi-transformation ce qui s'explique par le fait que le système n'est pas à 3 dimensions (cf paragraphe II). Ces courbes sont de plus en plus dissymétriques quand L diminue.

3) Pour les découpages très fins ($L < \zeta$) l'allure globale est exponentielle. On peut noter cependant, dans les médaillons de la figure V-11-A qu'il se développe aux premiers temps de la transformation une concavité dont l'étendue augmente quand L augmente.

Nos simulations reflètent donc les évolutions attendues dans les cas limites :

- L grand ($L > \zeta$) comportement essentiellement sigmoïdal de type Avrami.

- L petit ($L < \zeta$) comportement essentiellement exponentiel.

Elles montrent de plus que le changement d'allure des courbes de transformation semble se produire pour une taille de découpage de l'ordre de la dimension intrinsèque ζ du mécanisme de nucléation.

Pour L grand (fig VI-10-A), on constate que les changements de forme et de temps caractéristiques sont quasiment négligeables comme on pouvait l'attendre d'un grand échantillon. Par conséquent, les tailles utilisées dans la simulation ($n = 7 + \zeta$) sont suffisantes pour permettre d'atteindre effectivement tous les régimes attendus. Ces simulations se prêtent en particulier à une analyse de régime intermédiaire.

IV-3) Analyse

Pour analyser ces résultats, il est utile de tracer les courbes suivantes.

+ $\text{Log} (-\text{Log} (1-X(t))) = f (\text{Log} (t))$: qui doit donner une droite quand la formule d'Avrami est strictement applicable (représentation d'Avrami).

+ $\text{Log} (1 - X(t)) = f (\text{Log} (t))$: ce qui permet de tester une évolution exponentielle de la fraction transformée telle qu'elle est prévue pour les valeurs très faibles de L (représentation Log).

Ces courbes sont représentées pour quelques valeurs L ($L = 600 ; 100 ; 75 ; 50 ; 5$) sur la figure VI-11-B VI-11-C.

L'analyse des résultats nécessite de déterminer les principales sources d'imprécision ou d'erreur.

- les erreurs associées au générateur de nombres aléatoires. Les nombres aléatoires fournis ne sont jamais totalement dépourvus de corrélation. Les effets qui en résultent sont cependant très faibles et cette erreur peut dans un premier temps être négligée.

A

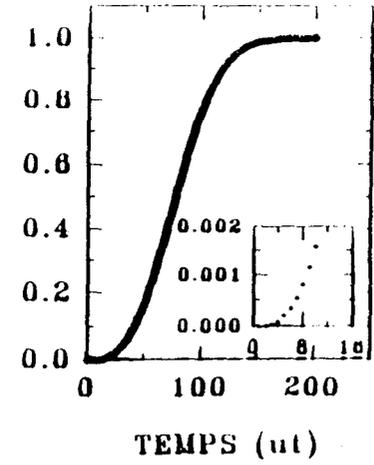
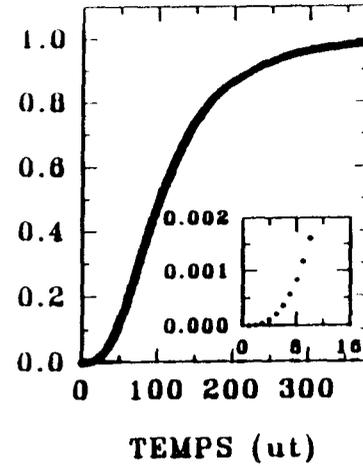
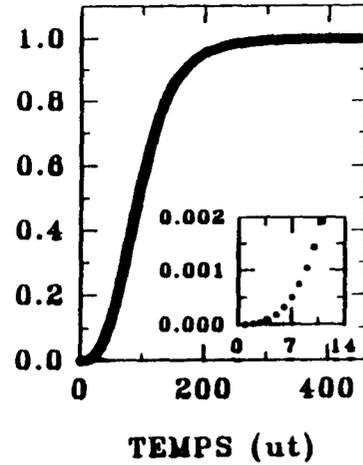
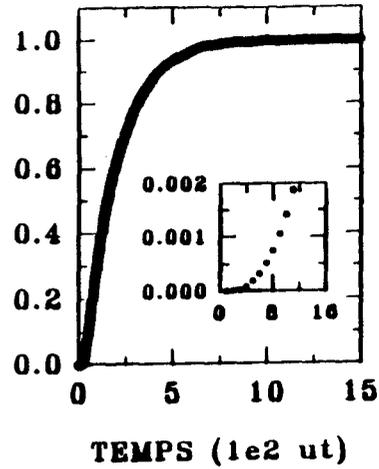
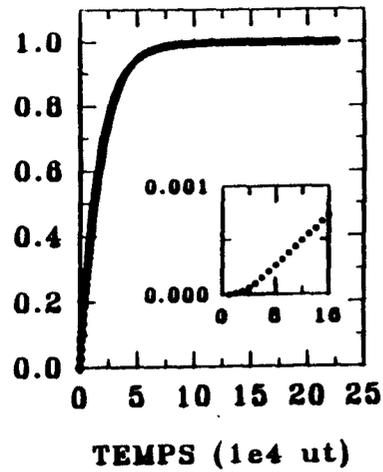
$L=5$

$L=50$

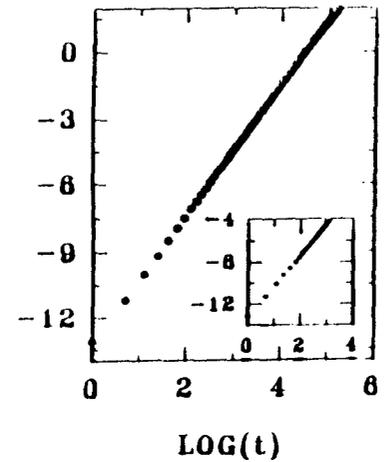
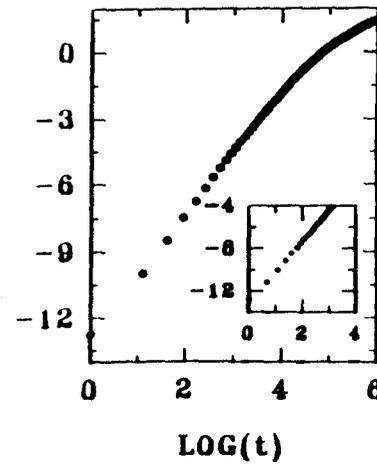
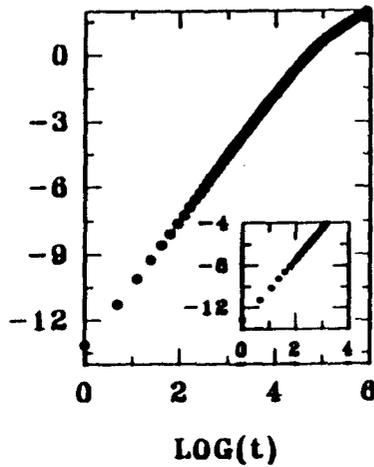
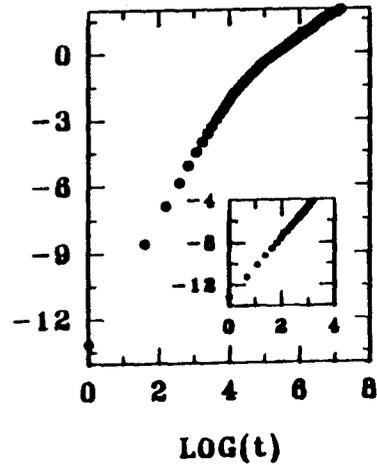
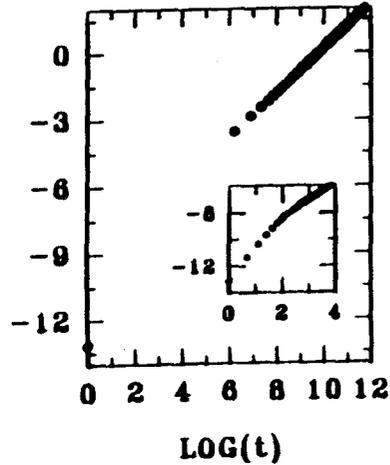
$L=\zeta=75$

$L=100$

$L=600$



B



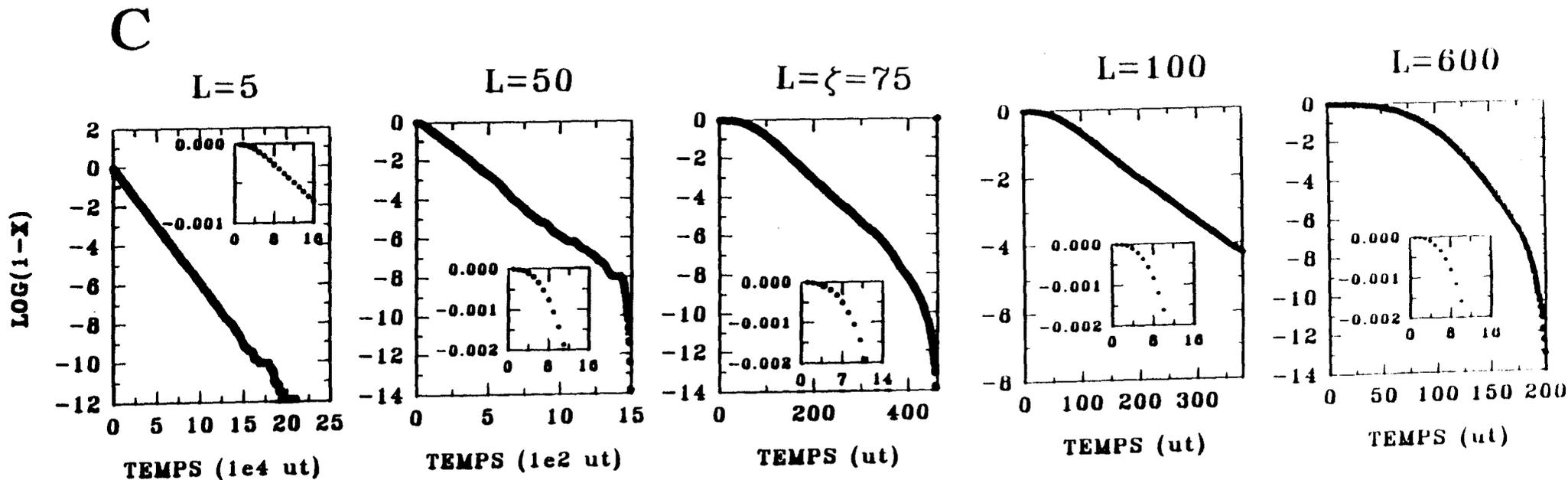


Figure VI-11: Représentation

A) : de la quantité transformée en fonction du temps
 B) : du logarithme de la quantité non transformée en fonction du temps
 C) : de la quantité $\text{Log}(-\text{Log}(1-X(t)))$ en fonction du logarithme du temps
 pour les découpages suivants $L = 5, 50, 75, 100, 600$. On remarque un changement de comportement suivant que $L < \zeta$ ou $L > \zeta$. Dans le premier cas on a un comportement de type exponentielle avec cependant une évolution de type d'Avrami pour les premiers instants comme le montrent les médaillons. Dans le second cas on a un comportement d'Avrami ou le temps de transformation devient indépendant de la taille du découpage L .

- les fluctuations : les 20 simulations indépendantes effectuées pour chaque jeu de paramètres permettent d'avoir une idée des incertitudes associées aux résultats moyens présentés. Sur la figure VI-12 sont représentées pour le système de taille $L = 75$ ul, les barres correspondant aux écarts les plus importants enregistrés aux différents temps d'une évolution :

50, 100, 200, 300.

Pour $\zeta = 75$, on constate qu'il y a des fluctuations considérables en fin de transformation. Les courbes ne sont utilisables en pratique que pour des taux de transformation inférieurs à 99 %. Au delà de cette limite, on peut noter en particulier sur les différentes courbes de type (B) une accélération artificielle du logarithme de la quantité non transformée ($1-X(t)$) qui entraîne des évolutions très brutales en forme de marches d'escalier. A la fin de la transformation, le découpage devient trop grossier, il ne reste plus que quelques découpages à transformer. Les nucléations deviennent alors anecdotiques ce qui explique que le système voit son évolution bloquée et ensuite évoluer brusquement.

a) Représentation Logarithmique : figures V-11-C

On remarque, après un temps t_c qui augmente avec L , une partie linéaire qui se développe. La valeur de t_c peut être évaluée jusqu'aux valeurs $L = 150$. Pour $L > 150$ cette partie linéaire se développe pour des quantités transformées trop importantes ($X > 0,99$) c'est à dire dans la zone où les fluctuations sont trop fortes pour que l'on puisse analyser les résultats.

La figure VI-13 représente l'évolution des temps de crossover t_c en fonction de L (taille du grain) pour une taille intrinsèque $\zeta = 75$ et différents temps intrinsèques t_a (15, 37,5, 75). On peut noter que l'on a une relation linéaire, de plus on constate que l'on a approximativement

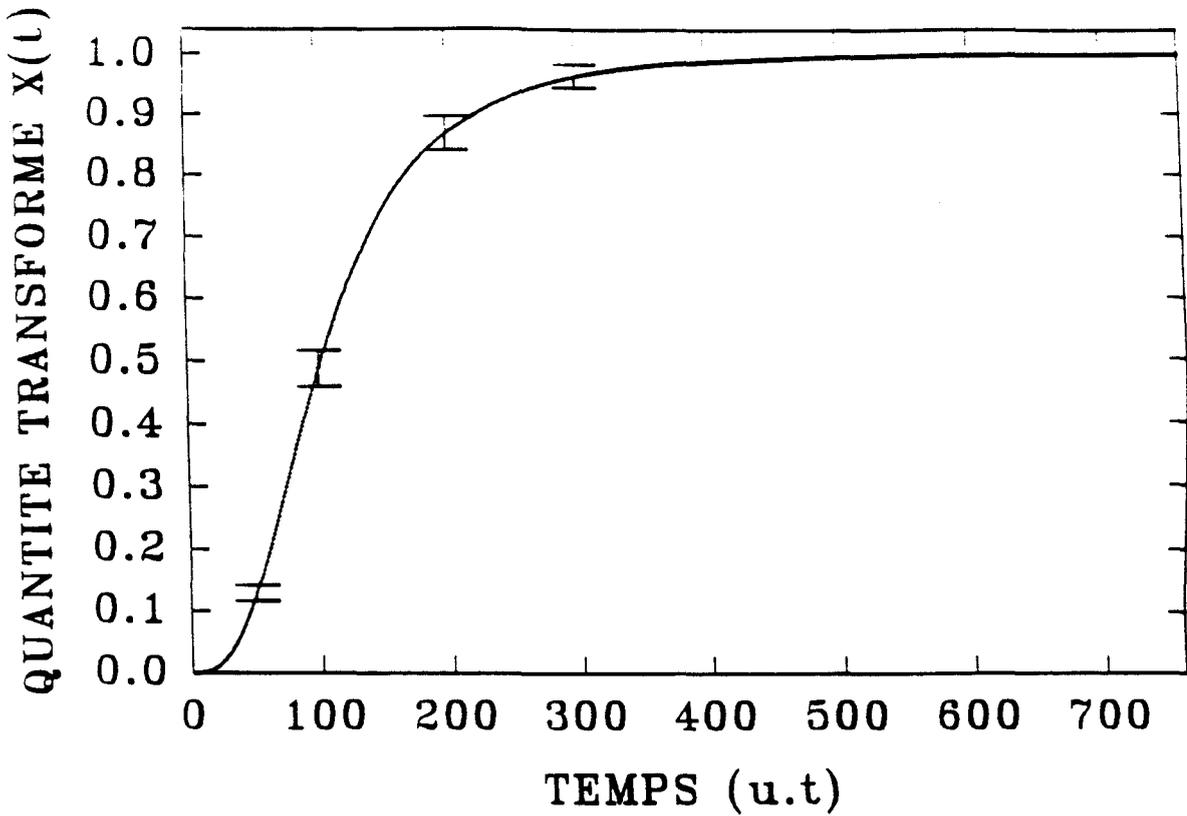


Figure VI-12 a: Représentation de la quantité transformée en fonction du temps pour $L = 75$. Les barres représentent la dispersion des valeurs mesurées lors des 20 simulations indépendantes (elles ne donnent pas l'incertitude qui est beaucoup plus faible).

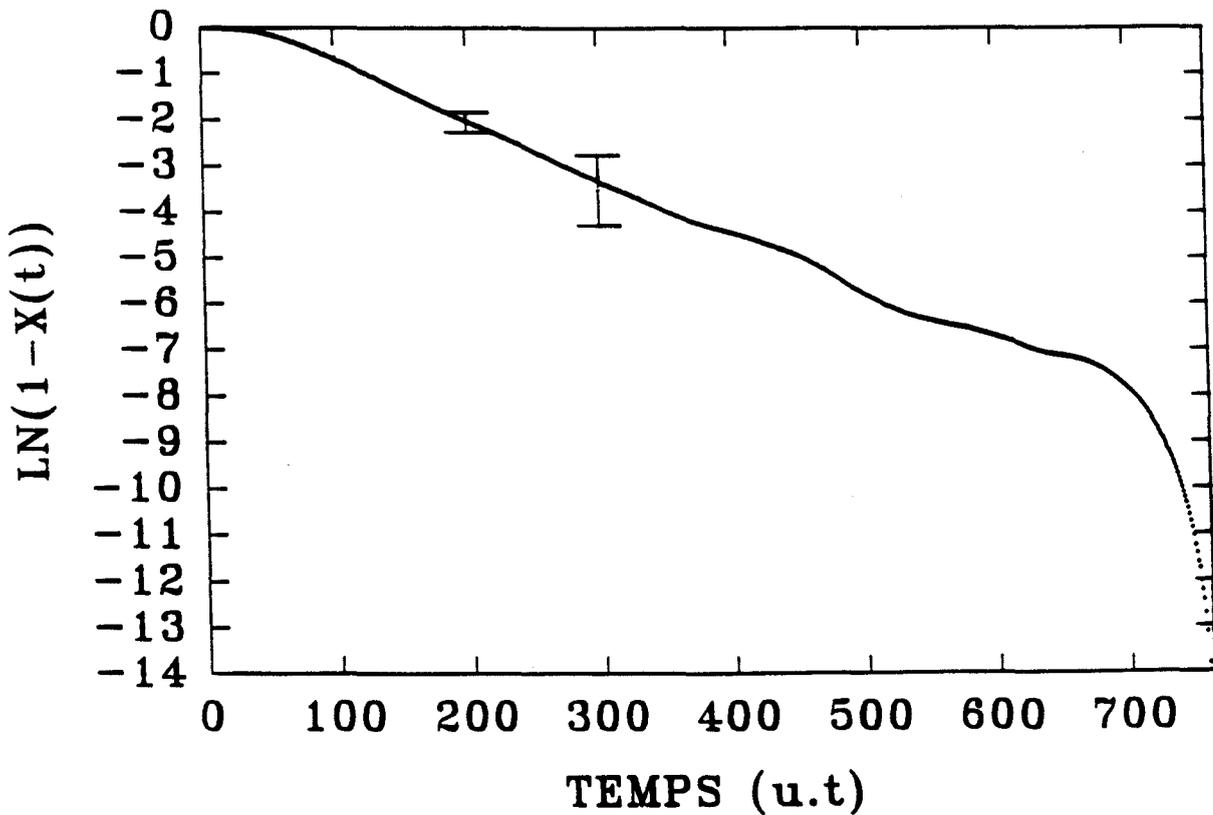


Figure VI-12 b: Représentation du logarithme de la quantité non transformée en fonction du temps pour $L = 75$. Les barres représentent la dispersion des valeurs mesurées lors des 20 simulations indépendantes (elles ne donnent pas l'incertitude qui est beaucoup plus faible).

$$\frac{t_c}{t_a} = \frac{L}{\zeta}$$

$$t_c = \frac{L}{v}$$

La pente correspondant à la partie linéaire diminue quand L augmente. la figure (VI-14) représente l'évolution de la pente τ (en valeur absolue) en fonction du carré de la taille du grain L^2 . cette représentation montre clairement que

$$\tau \propto L^{-2}$$

Ces résultats montrent que les évolutions temporelles postérieures au crossover suivent le régime exponentiel ($t_n = (J \cdot L^2)^{-1}$)

b) Représentation d'Avrami : figures V-11-B

On constate, selon la valeur de L, qu'il se développe des parties linéaires très nettes de pente différente.

- * Pour les petites valeurs de L la partie linéaire correspond à la fin de la transformation; elle est caractérisée par une pente faible et correspond à la partie linéaire de la représentation Log décrite précédemment.

- * Pour les grandes valeurs de L, la pente linéaire correspond au début de la transformation, elle est caractérisée par une pente plus importante.

Cette valeur de pente est compatible avec le régime d'Avrami attendu à 2 dimensions où l'évolution suit la loi

$$X(t) = 1 - \exp - \left(\frac{\pi}{3} \left(\frac{t}{t_a} \right)^3 \right)$$

On constate que cette partie linéaire initiale est d'autant plus développée que L est grand.

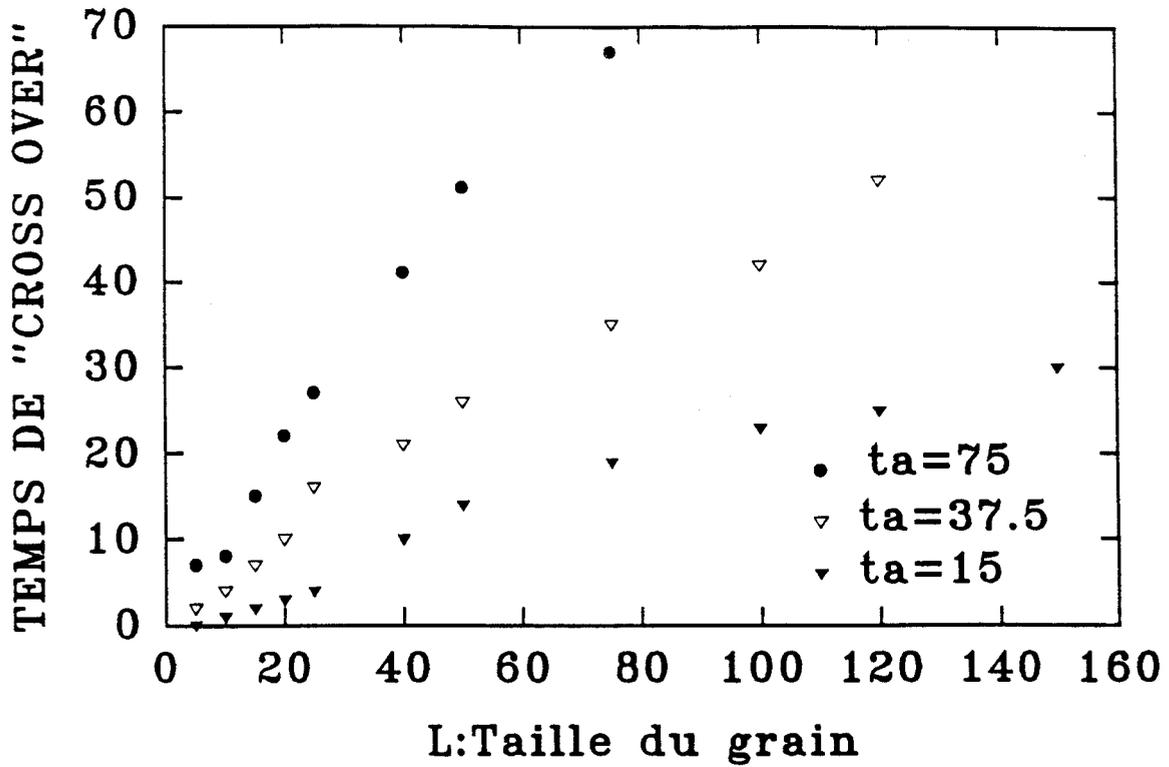


Figure VI-13: Évolution du temps de crossover t_c en fonction de L (taille du grain) pour $\zeta = 75$ et $t_0 = 75, 37.5, 15$. On constate que l'on a une relation linéaire. Le temps de crossover suit approximativement la loi

$$t_c = \frac{L}{\zeta} * t_a$$

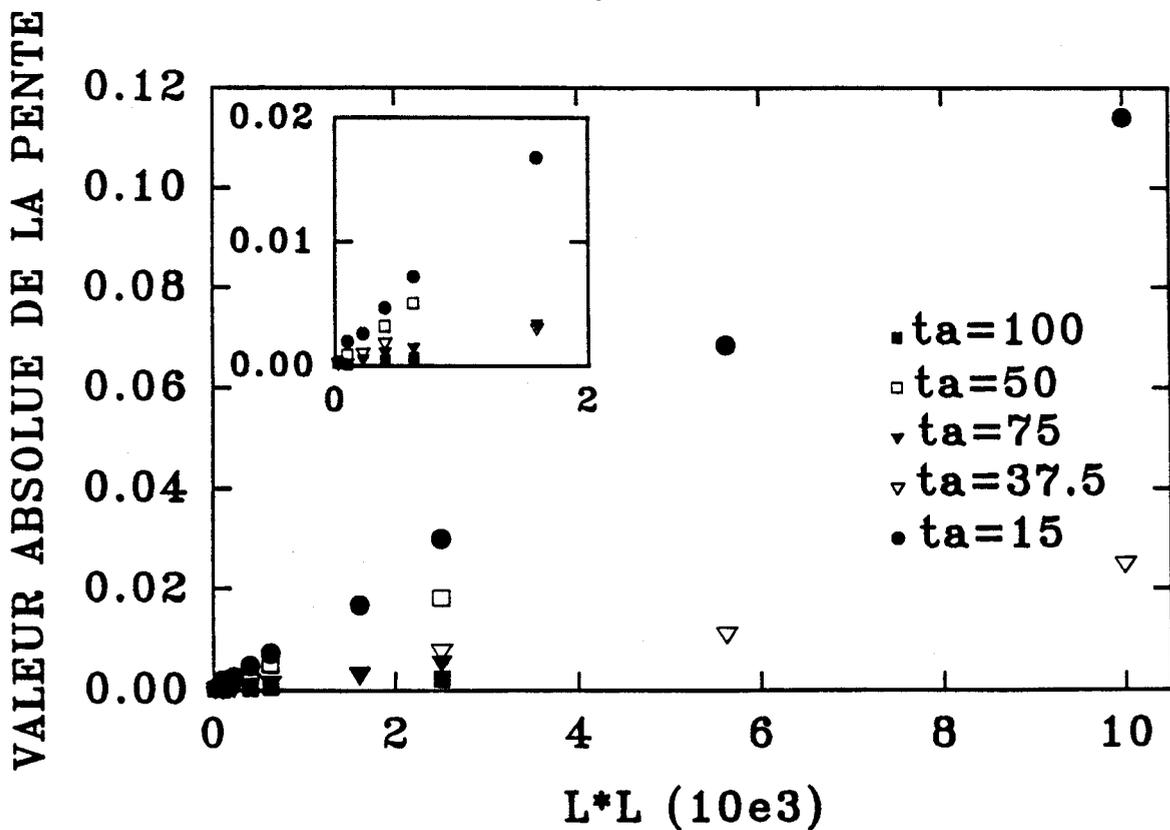


Figure VI-14 : Évolution de la valeur de la pente τ que l'on observe sur les représentations logarithmiques (Fig V-11-C) en fonction de la surface du grain (L^2). Cette représentation montre que $\tau \propto L^{-2}$

Nous avons comparé l'évolution de la quantité transformée obtenue par la loi d'Avrami à celle obtenue par simulation pour différentes valeurs de L mais pour une même valeur de ζ et t_a . Même pour la plus grande valeur de L ($L = 600$), on remarque qu'il n'y a pas superposition avec la courbe calculée d'Avrami (fig VI-15). Les raisons de cet écart sont:

- la forme différente des échantillons (un cercle pour l'un, un carré sur l'autre) ce qui peut expliquer une cinétique légèrement différente.

- la taille de l'échantillon pour la simulation n'est pas suffisante. Nous ne sommes pas dans le cas de la limite thermodynamique.

Plus L diminue, plus on s'éloigne du résultat prédit par la loi d'Avrami.

Si la loi d'Avrami était parfaitement respectée après un temps $t = t_a$ la quantité transformée serait alors égale à

$$X(t) = 0,649$$

Dans notre cas pour la valeur L la plus grande ($L = 600$) le temps t correspondant à ce taux de transformation est

$$89 < t < 90$$

qui est notablement différente du temps théorique caractéristique t_a :

$$t_a = 75$$

Pour les autres valeurs de taille de grain on obtient

pour $L = 300$	$92 < t < 93$
----------------	---------------

pour $L = 200$	$96 < t < 97$
----------------	---------------

pour $L = 150$	$100 < t < 101$
----------------	-----------------

L'évolution de ces valeurs montre que l'on approche une valeur indépendante de la taille du grain quand celle-ci est grande.

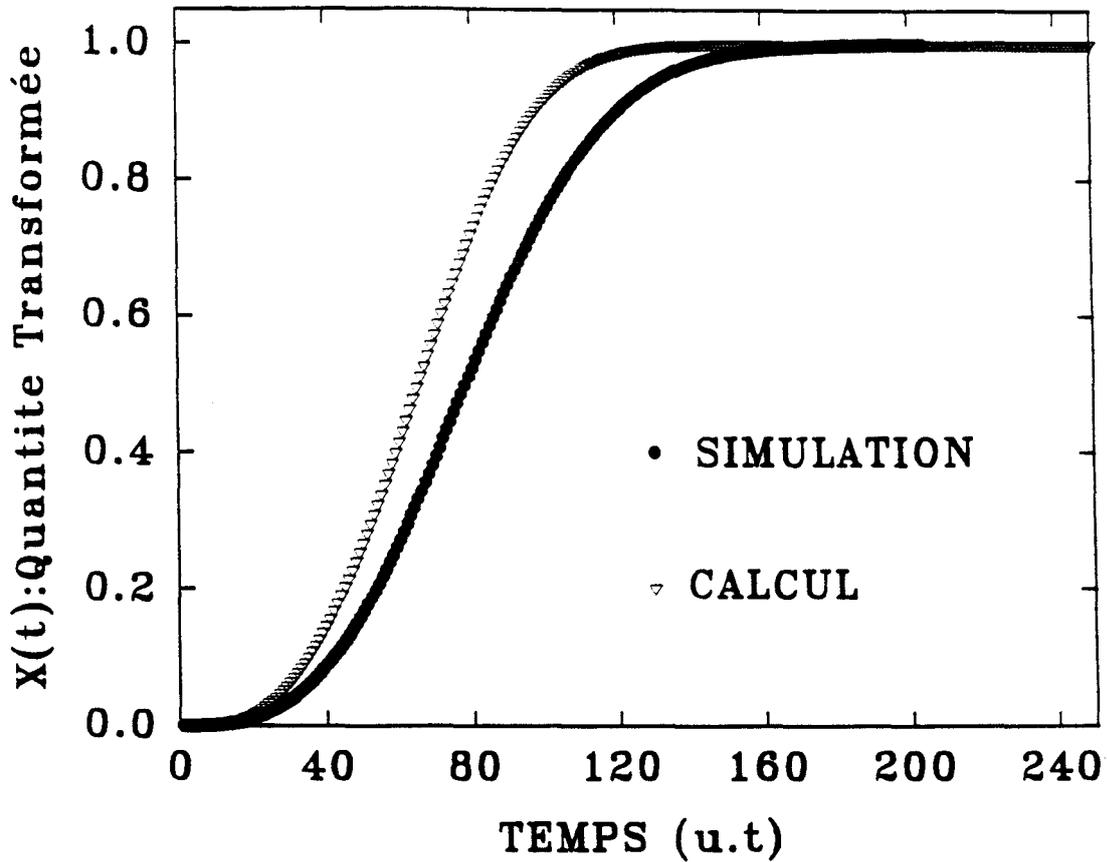


Figure VI-15 : Comparaison de la fraction transformée (dans un échantillon non subdivisée $\zeta = 75 \mu\text{l}$ et $t_a = 75 \text{ vt}$). obtenu par :

- un calcul selon la loi d'Avrami
- une simulation

Les courbes ne se confondent que pour les premiers instants. L'écart provient certainement

- de la forme différente des échantillons étudiés (cercle, carré)
- de la taille insuffisante du système comparé à la limite thermodynamique. Cependant les cinétiques différent peu, preuve que l'on est proche de cette limite thermodynamique.

V-Discussion-Conclusion

Les simulations montrent clairement l'influence de la taille d'échantillon L sur la cinétique de transformation par nucléation croissance :

- * on passe d'un régime temporel exponentiel à un régime sigmoïdale quand L augmente.

- * Pour une taille L donnée, il y a passage d'un comportement sigmoïdale à exponentiel quand t augmente.

L'analyse des résultats a permis de dégager le rôle joué par le temps intrinsèque t_a et la longueur intrinsèque ζ . Il est remarquable de noter que t_a intervient de deux façons :

- * t_a est le temps universel caractérisant la loi de transformation . Celle-ci est indépendante de la taille de grain aux grandes tailles.

- * le changement de régime se produit pour un t_c (temps de cross over) qui est justement t_a quand la taille de grain est égale à la longueur intrinsèque du modèle.

Parallèlement à nos simulation une étude analytique a été entreprise en collaboration avec H.J. Hilhorst. Cette étude a été réalisée dans le cas d'un espace à trois dimensions et pour des grains de forme sphérique. L'évolution de la fraction non transformée, déterminée par le calcul, est la suivante:

$$Y(t)=1-X(t)=3 \int_0^1 du u^2 \exp \left[-\frac{4\pi}{3} \left(\frac{L}{\zeta}\right)^4 F_u \left(\frac{\zeta}{L} \frac{t}{t_a}\right) \right]$$

où $F_u(a)$ ($a=Lt/\zeta t_a$) est une fonction dépendant de la distance normalisée u entre le point et le centre du grain.

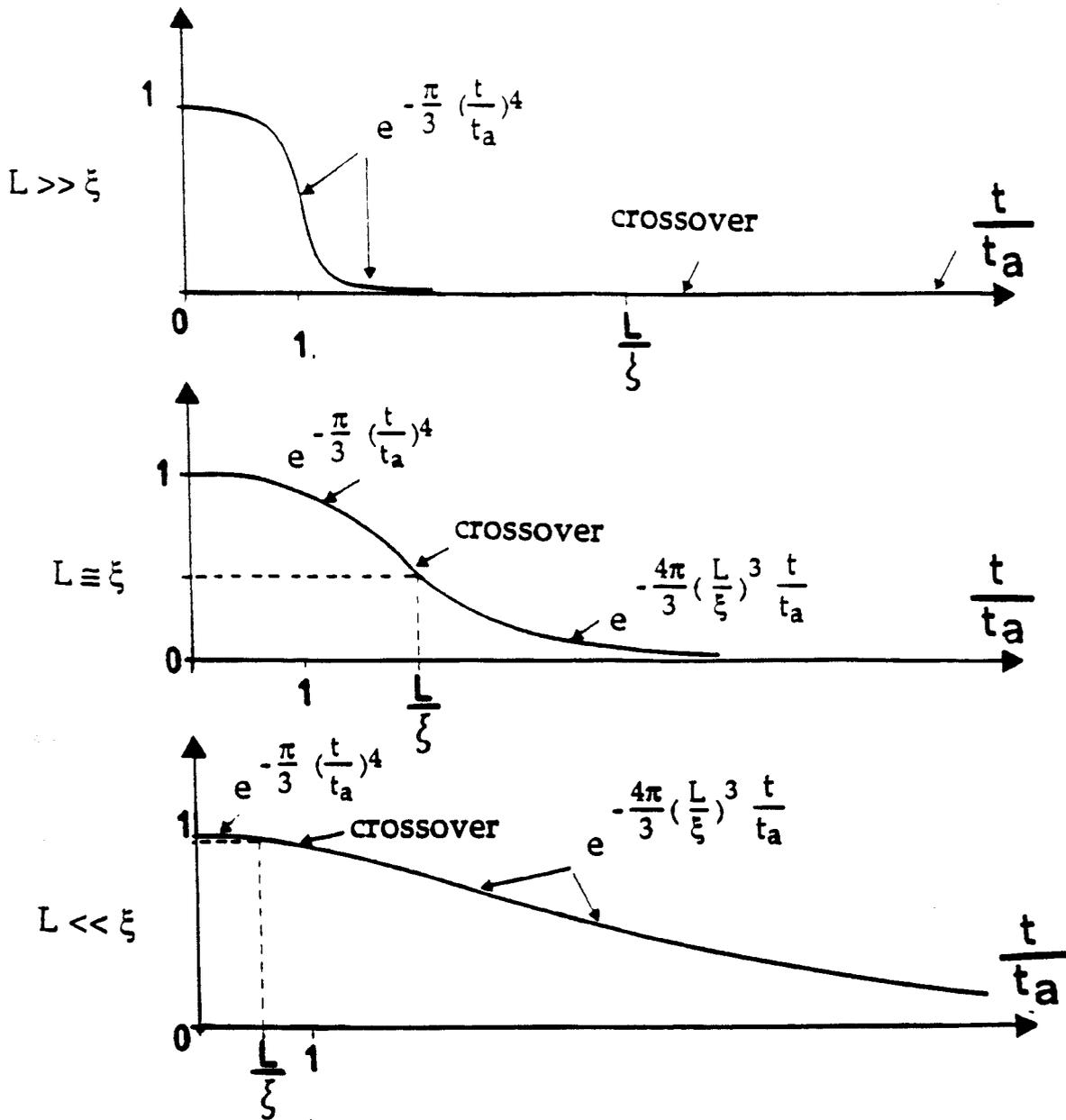


Figure VI-16 : Représentation des courbes de l'évolution temporelle de la quantité non transformée $(1 - X(t))$ en fonction de t/t_a pour différentes valeurs du rapport L/ξ . On remarque que pour $L \gg \xi$ (limite thermodynamique) l'évolution est celle d'écrite par les lois d'Avrami. Pour $L < \xi$, on note l'existence de deux types de régime.

où $F_u(a)$ ($a=Lt/\zeta t_a$) est une fonction dépendant de la distance normalisée u entre le point et le centre du grain.

On retrouve les deux cas limites que sont l'échantillon de taille infinie ($L \gg \zeta$) et le système infiniment divisé ($L \ll \zeta$) :

$$i) \quad L \rightarrow \infty \Rightarrow a \rightarrow 0 \quad \Rightarrow F_u(a) = 1/4 a^4$$

$$Y(t) = \exp - \left(\frac{\pi}{3} \left(\frac{t}{t_a} \right)^4 \right)$$

On reconnaît l'expression de la loi d'Avrami que nous avons rappelé au paragraphe II-c.

$$ii) \quad L \rightarrow 0 \Rightarrow a \rightarrow \infty \quad \Rightarrow F_u(a) = a$$

$$Y(t) = \exp \left(- \frac{4\pi}{3} \left(\frac{L}{\zeta} \right)^3 \frac{t}{t_a} \right)$$



Cette expression est similaire à celle déterminée au paragraphe II-D et qui donnait l'évolution de la quantité non transformée pour un échantillon de poudre.

Sur la figure VI-16, nous avons résumé les différents cas que l'on pouvait rencontrer lors d'une cinétique de transformation. Sur ces graphes on a reporté l'évolution de la quantité non transformée en fonction de la variable réduite t/t_a .

- $L \gg \xi$: Fig VI-16-A: Dans ce cas, on a une évolution sigmoïdale de type d'Avrami.

- $L \ll \xi$: Fig VI-16-C: On remarque que, suivant le temps, les lois d'évolutions ne sont pas les mêmes.

*pour $t/t_a > L/\zeta$: L'évolution est de type exponentiel.

*pour $t/t_a < L/\zeta$: $Y(t)$ évolue suivant la loi d'Avrami. Tout se passe comme si l'on se trouvait dans le cas d'un échantillon non subdivisé. Ces deux types de régimes ont été mis en évidence par nos simulations.

-pour L : Fig VI-16-B: La cinétique de transformation est décrite comme précédemment par les deux lois suivantes:

* : évolution de type d'Avrami pour $t/t_a < L/\zeta$

* : le comportement est de type pour exponentiel $t/t_a > L/\zeta$. Cela explique en particulier pourquoi en fin de transformation l'ajustement d'une courbe d'évolution donne de meilleur résultat si l'on emploie un loi de type exponentielle.

Recherche d'une loi d'échelle pour le temps caractéristique des transformations dans un système à deux dimensions.

Dans les cas limites des petites et des grandes tailles nous avons vu que

$$\text{*pour } L \ll \zeta \quad X(t) = 1 - \exp - \left(\frac{\pi}{3} \left(\frac{t}{t_a} \right)^3 \right)$$

$$\text{*pour } L \gg \zeta \quad X(t) = 1 - \exp \left(- \frac{t}{t_n} \right)$$

On peut cependant définir un temps caractéristique par

$$\tau = \int_0^{\infty} Y(t) dt$$

Nous avons cherché si nos résultats, pour différentes valeurs de ζ , permettaient de mettre en évidence une relation d'échelle de la forme suivante

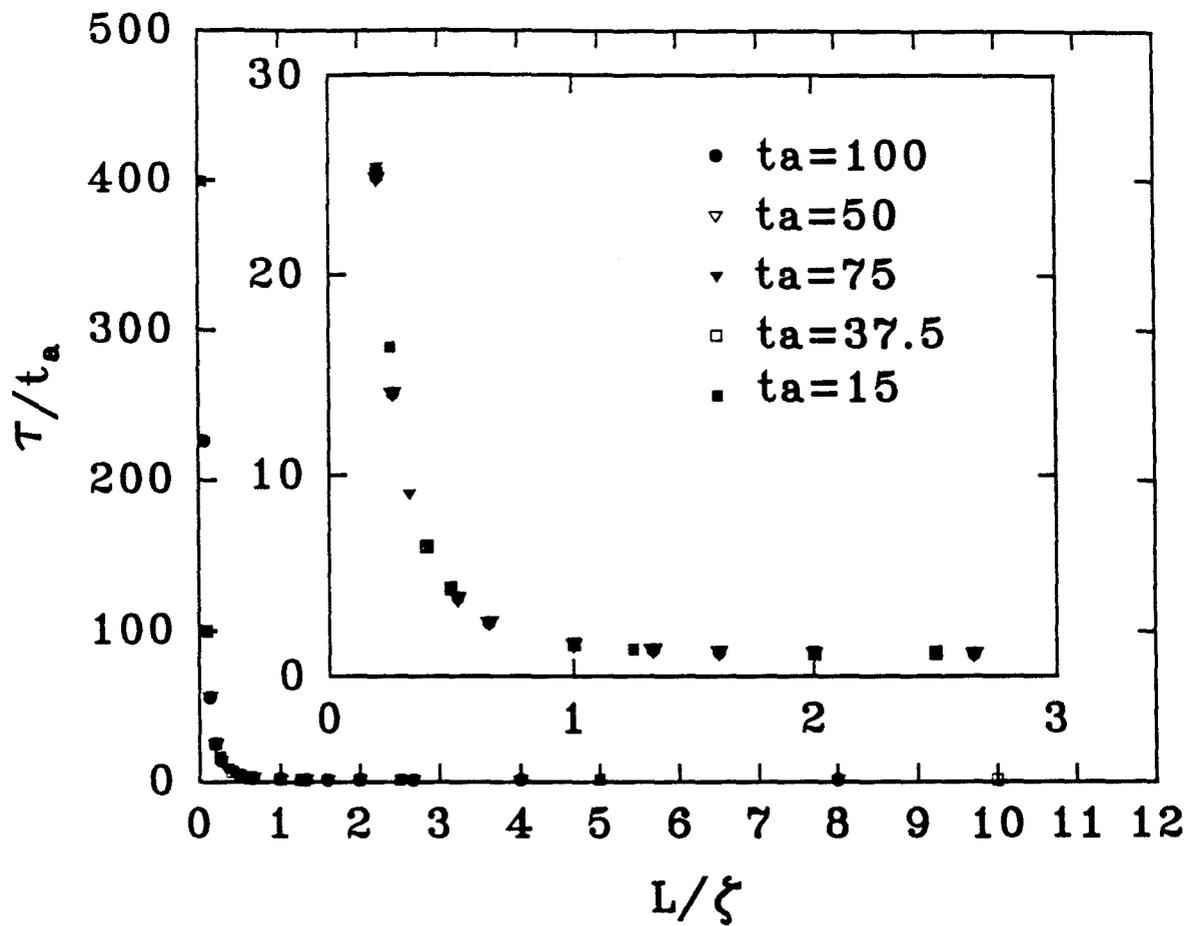


Figure VI-17 : Représentation de la fonction $\frac{\tau}{t_a} = G\left(\frac{L}{\zeta}\right)$, pour 5 couples de valeurs $(\zeta; t_a)$ $((50,50); (75,15); (75,37,5); (75,75); (100,100))$. Pour chacun de ces couples une quinzaine de taille L de découpage ont été étudiées (5,10,15,20,25,30,40,50,100,150,200,300,600). On constate qu'une fois tracé en variable réduite $\frac{L}{\zeta}$ les fonctions $\frac{\tau}{t_a}$ se superposent exactement. Cela met en évidence l'existence d'une fonction d'échelle universelle.

$$\tau = t_a \cdot G\left(\frac{L}{\zeta}\right)$$

ou

t_a et ζ sont le temps et la longueur intrinsèque, et $G(z)$ une fonction d'échelle universelle. Cette relation a été obtenue très récemment par H. Hilhorst dans un calcul à 3 dimensions avec des grains sphériques [18].

A fin de vérifier l'existence de cette fonction universelle, nous avons simulé l'évolution de la quantité transformée ($X(t)$) pour 5 couples de valeur de (ζ, t_a) qui sont (50,50); (75,15); (75,37.5); (75,75); (100,100). Pour chacun de ces couples nous avons étudié une quinzaine de tailles de découpage ($L=5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 600$). A partir de ces résultats nous avons déduit l'évolution de la quantité transformée et intégré cette dernière à fin de connaître le temps caractéristique pour chacune d'elles.

Les résultats sont reportés sur la figure (VI-17) où l'on a tracé en variable réduite τ/t_a en fonction L/ζ . On constate que les courbes $\tau/t_a = G(L/\zeta)$ se superposent exactement. Cela met en évidence l'existence d'une fonction d'échelle universelle $G(z)$ dont on connaît les valeurs limites correspondant aux modèles simples.

$$* \text{ pour } z = L/\zeta \rightarrow 0 \quad G(z) \rightarrow \infty \quad \text{car } G(z) \sim Z^{-3}$$

$$* \text{ pour } z = L/\zeta \rightarrow \infty \quad G(z) \rightarrow 1 \quad \text{car alors } \tau = t_a \text{ indépendamment de la taille}$$

Pour confirmer ce point il serait nécessaire d'envisager un domaine de variation de ζ beaucoup plus large. Cela permettrait d'établir définitivement l'existence de la fonction universelle $G(z)$.

REFERENCES

Chapitre VI

- 1) DUMAS, J Chem Soc Faraday Trans 2, 1984, 80, 59
- 2) W WEIBERG, R KAPRAL, J. Chem. Phys 91 (11), 1989
- 3) H. M DUIKER, P BEALE, Physical Review B (1989) 41, 1
- 4) KC RUSSEL, Nucléation in solids : the introduction and study state effet,
*Adv. in colloid and Interface science (1980) 13, 205.
- 5) I GUTZOW, Contemp.Phys (1980) 21, 121.
- 6) J.D GUNTON, M DROZ Introduction to the théory of metastable and
unstable states, Lecture Notes in Physics "Springer Verlag" (1983), 183.
- 7) D TURNBULL, Solid State Phys. (Academic Press N.Y) (1956), n°3.
- 8) J.D AXE, Proceeding of the sixth international meeting on ferroelectricity,
Japanese Journal of Applied Physics (1985) 24 supplement 24-2, 46.
- 9) - N YAMADA, Y HAMADA and J.D AXE, S.M SHAPIRO, Physical Reviews
Letters (1984) 53, 17, 1665.
- N HAMADA, Y YAMADA AND J.D AXE, D.P BELANDER, S.M
SHAPIRO Physical Review B (1986) 33, n°11, 777.
- J.D AXE, Y YAMADA, Physical Review B (1986) 34.3.1599.

- 10) W.A JOHNSON and R.F MEHL, Tran Am Inst Min Metall Pet Eng (1939) 135, 416.
- 11) M. AVRAMI, Chem Phys (1939) 7, 1103 ; (1940) 8, 212 ; (1941) 9, 177
- 12) A.N KOLMOGOROV, Bull Acad Sci USSR, Phys Ser (1938) 3, 355.
- 13) voir, par exemple, S WOLFRAM, Rev Mod Phys 55, 601 (1984).
- 14) R.M BRADLEY and P.N STRENSKI, Physical Review B (1989) 40, 13, 8967.
- 15) R.M BRADLEY, Physical Review A (1989) 39, 7, 3738.
- 16) ZHADANOV page 377 et 481.
- 17) W.H PRESS, B.P FLANNERY, S.A TEUKOLSKY, W.T VETTERLING,
Numérique
Recipes page 140
- 18) H Hilhorst communication privée.
- 19) S Kai, Y Kunitake, M Imasaki, Ferroelectrics, (1988), 85, 133.
- 20) J.C Dore, M Dunn, T Hasebe, J.H. Stange and M.C Bellissent-Funel :
Dynamics of Disordered Materials, 37, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- 21) N Dillon, J.M. Haudin, Ann, Chim. Fr., 1990, 15, pp 249-274

22) P.T. Cardew, R.J. Darey and A.J. Ruddick, J. chem. Soc. Faraday Trans 2.80 p 659 (1984)

23) J.P Dumas , J. Phys. C : Solid State physics, 12 p 2225 (1979).

24) M. El Adib, M. Descamps, N. B. Chanh, Phase Transition, Vol 14, 85 (1989)

ANNEXE I



ANNEXE I

THEORIE CLASSIQUE DES MECANISMES DE NUCLEATION-CROISSANCE

I Méta-stabilité et mécanisme de nucléation

II Vitesse de croissance



I - METASTABILITE ET MECANISME DE NUCLEATION

Désignons par T_t la température de transition d'équilibre-transition du premier ordre entre deux phases α (haute température) et β (basse température) d'un même corps. Si ce corps en phase α est refroidi en-dessous de T_t , il y a une force motrice de transformation spontanée (vers la phase β ($G_\beta - G_\alpha < 0$) et l'on pourrait attendre une transformation) spontanée. En fait, on peut noter bien souvent des retards importants à la transition ; la phase initiale subsistant dans un état métastable. La raison de ce comportement est que la transformation commence par la formation de très petits noyaux au sein de la phase α . La barrière de nucléation est associée à l'énergie libre de l'interface créée entre la matrice et le noyau de la nouvelle phase.

La prise en compte de toutes ces caractéristiques particulières conduit à des modélisations très diverses du phénomène de nucléation dans les solides (4,5,6). Nous nous contenterons ici de présenter le modèle le plus simple de nucléation qui contient les faits essentiels. On supposera que l'interface est isotrope et infiniment fine. De plus, nous nous limiterons au cas de la nucléation homogène pour laquelle le noyau prend naissance au hasard dans la matrice et non de manière hétérogène sur des impuretés ou des défauts qui peuvent (bien souvent) catalyser la nucléation.

Dans le cas d'une transition du 1er ordre, il y a en fait possibilité de formation d'agrégats de la phase β immergés dans la phase α dans tout le domaine où la phase α est métastable et où l'on peut imaginer l'existence de deux puits de potentiels. Il peut donc exister des noyaux hétérophases pour $T < T_t$.

Considérons, à une température $T < T_t$, une configuration formée de petits agrégats hétérophases β dispersés dans la phase α . Si la distance entre ces domaines est assez grande, on peut considérer qu'ils n'interragissent pas entre eux. A l'équilibre, le nombre de domaines de rayon r (n_r) est proportionnel au facteur de Boltzmann

$$n_r \equiv \exp\left(-\frac{\varepsilon_r}{kT}\right) \quad (I-1)$$

ε_r est l'enthalpie libre de formation d'un agrégat de taille r . L'hypothèse classique est que ε_r est la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface à trois dimensions :

$$\varepsilon_r = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha,\beta} \quad (I-2)$$

ou

$$\Delta G = G_{v\alpha} - G_{v\beta} \text{ (enthalpie volumique des phases)}$$

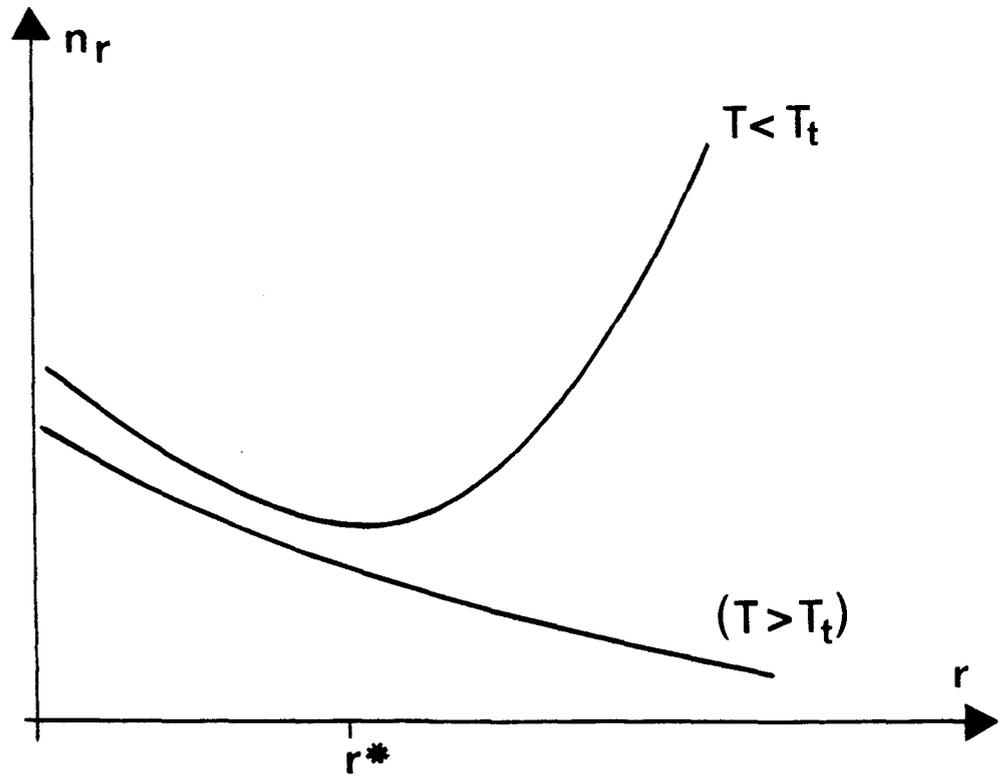


Figure I : Evolution du nombre de domaines en fonction de leur rayon et de la température

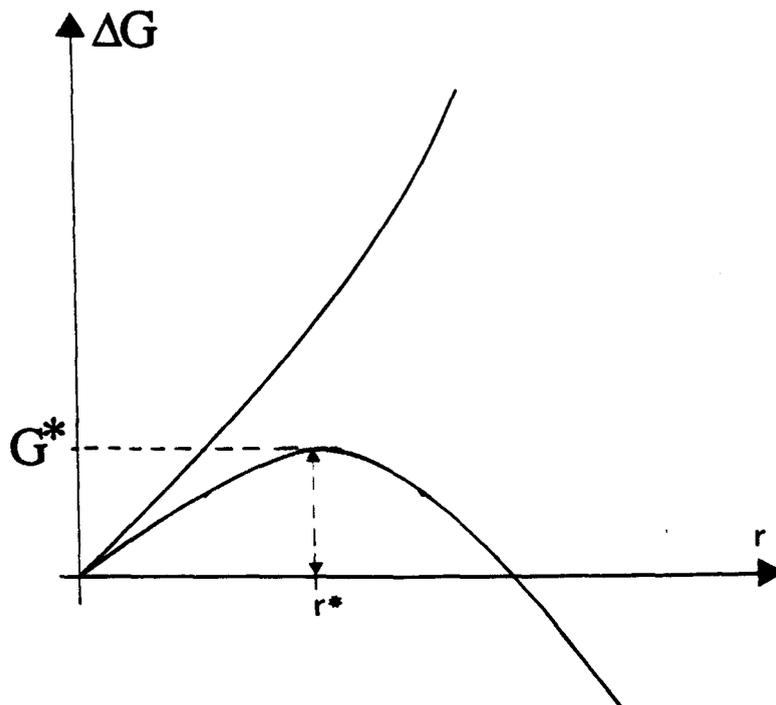


Figure II : Enthalpie libre associée à la nucléation homogène d'une sphère de rayon r pour une température donnée.

$$\Delta G_v \equiv L_v \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right) = L_v \frac{\Delta T}{T_f}$$

où $T_f - T$ désigne la profondeur de la trempe, L_v est la chaleur latente de transformation par unité de volume et $\gamma_{\alpha,\beta}$ est l'enthalpie libre d'interface (α/β) ; $\gamma_{\alpha,\beta} > 0$.

On peut calculer n_r en fonction de r dans les différents cas (fig. I).

* Pour $T > T_f$, ε_r croît avec r de manière monotone et par conséquent n_r décroît rapidement avec r . Les propriétés physiques sont déterminées par l'existence de petits agrégats microscopiques.

* Par contre, pour $T < T_f$, ΔG_v est positif et la situation est différente. Il y a compétition entre terme de volume et de surface ; ce dernier dominant pour les faibles valeurs de r , il en résulte un rayon critique r^* tel que les agrégats de rayons $r > r^*$ sont favorisés énergétiquement et poussent. Ces agrégats sont à la base du mécanisme de nucléation par lequel l'état métastable disparaît (fig. II).

En différenciant (I-2), on a :

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha,\beta}}{\Delta G_v} \equiv \left(\frac{2\gamma_{\alpha,\beta} T_f}{L_v} \right) \frac{1}{\Delta T}$$

et

$$E_r^* = \frac{16\pi \gamma_{\alpha,\beta}}{3\Delta G_v^2} \equiv \frac{16\pi \gamma_{\alpha,\beta}^3 T_f^2}{3 L_v^2} \frac{1}{\Delta T^2}$$

Ces deux quantités décroissent avec le sous refroidissement ΔT .

II - VITESSE DE CROISSANCE

La nucléation est suivie par le stade de croissance du noyau supercritique. Cela est réalisé par le déplacement de l'interface des noyaux avec une vitesse linéaire v .

Pour une transformation polymorphique, la théorie de la croissance a été développée par Turnbull (7) qui imaginait que la transformation implique des sauts moléculaires à travers l'interface séparant la phase mère de la nouvelle phase.

La figure III montre quelles sont les relations entre énergies pour le transfert de molécules thermiquement activées à travers l'interface (à une température T inférieure à la température de transition d'équilibre T_0). G_α et G_β sont respectivement

les énergies libres par unité de volume de la phase mère I à haute température et de la phase II stable à basse température. A et $A+V \Delta G_v$ (ou $\Delta G_v = G_\alpha - G_\beta$) sont les énergies libres d'activation correspondant au passage de l'interface respectivement dans le sens $\alpha-\beta$ et dans les $\beta-\alpha$. V est le volume d'une molécule.

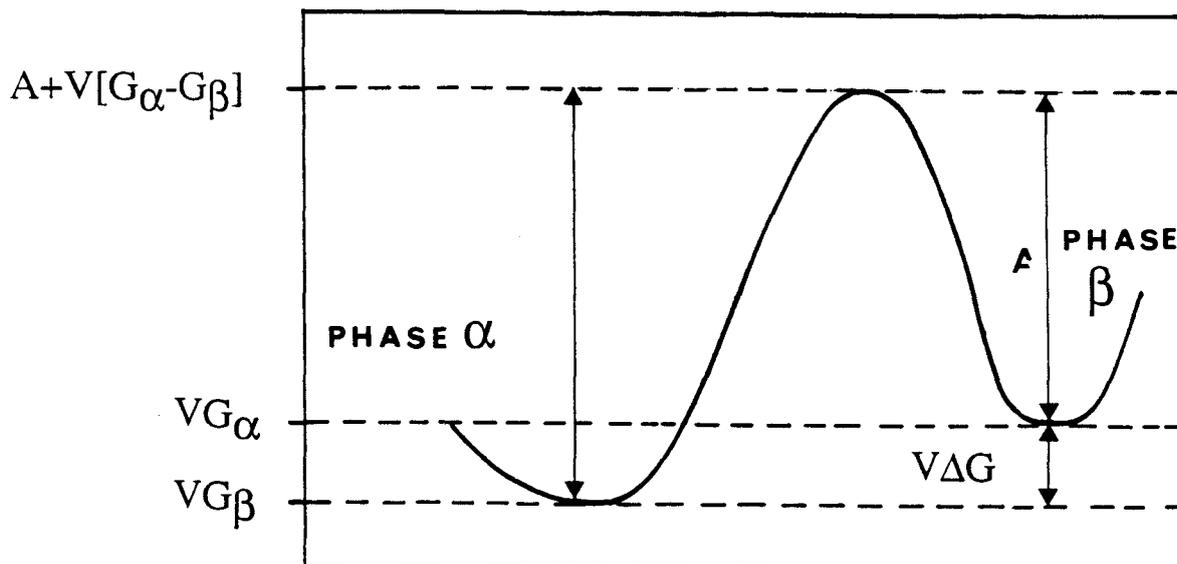


Figure III: Relation entre la barrière d'énergie d'activation à l'interface et la variation d'énergie libre, accompagnant le mouvement des molécules à travers l'interface.

La fréquence de sauts moléculaires de la phase α vers la phase β est

$$f_{\alpha-\beta} = f_0 * \exp\left(-\frac{A}{kT}\right)$$

De même la fréquence de sauts moléculaires de la phase β vers la phase α est

$$f_{\beta-\alpha} = f_0 * \exp\left(-\frac{A_t + V\Delta G_v}{kT}\right)$$

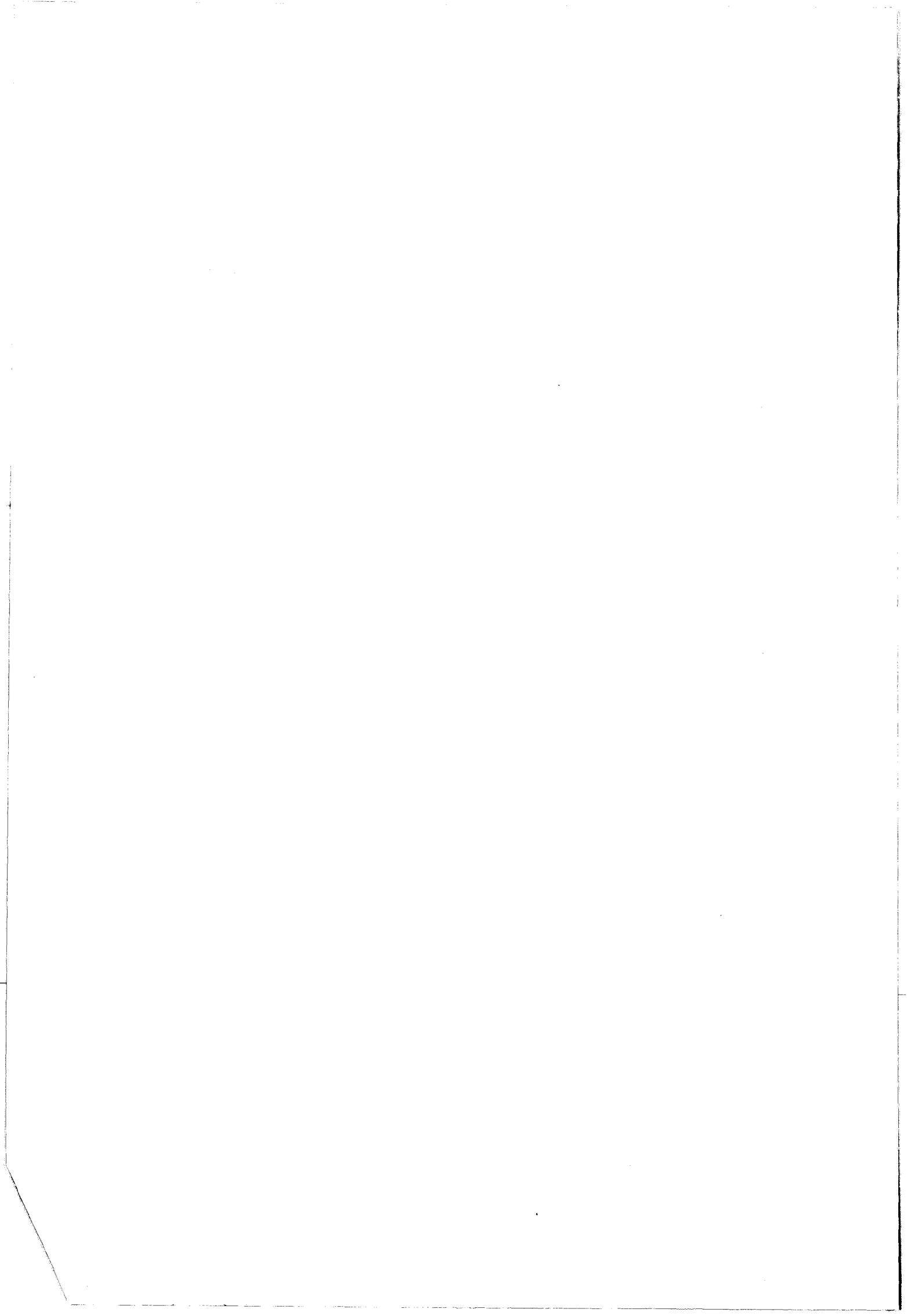
La vitesse v d'avancement de l'interface résulte du bilan de ces deux types de mouvement ; elle a donc la forme suivante :

$$v = f_0 * R * p * \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) * \left(1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_v}{kT}\right)\right)$$

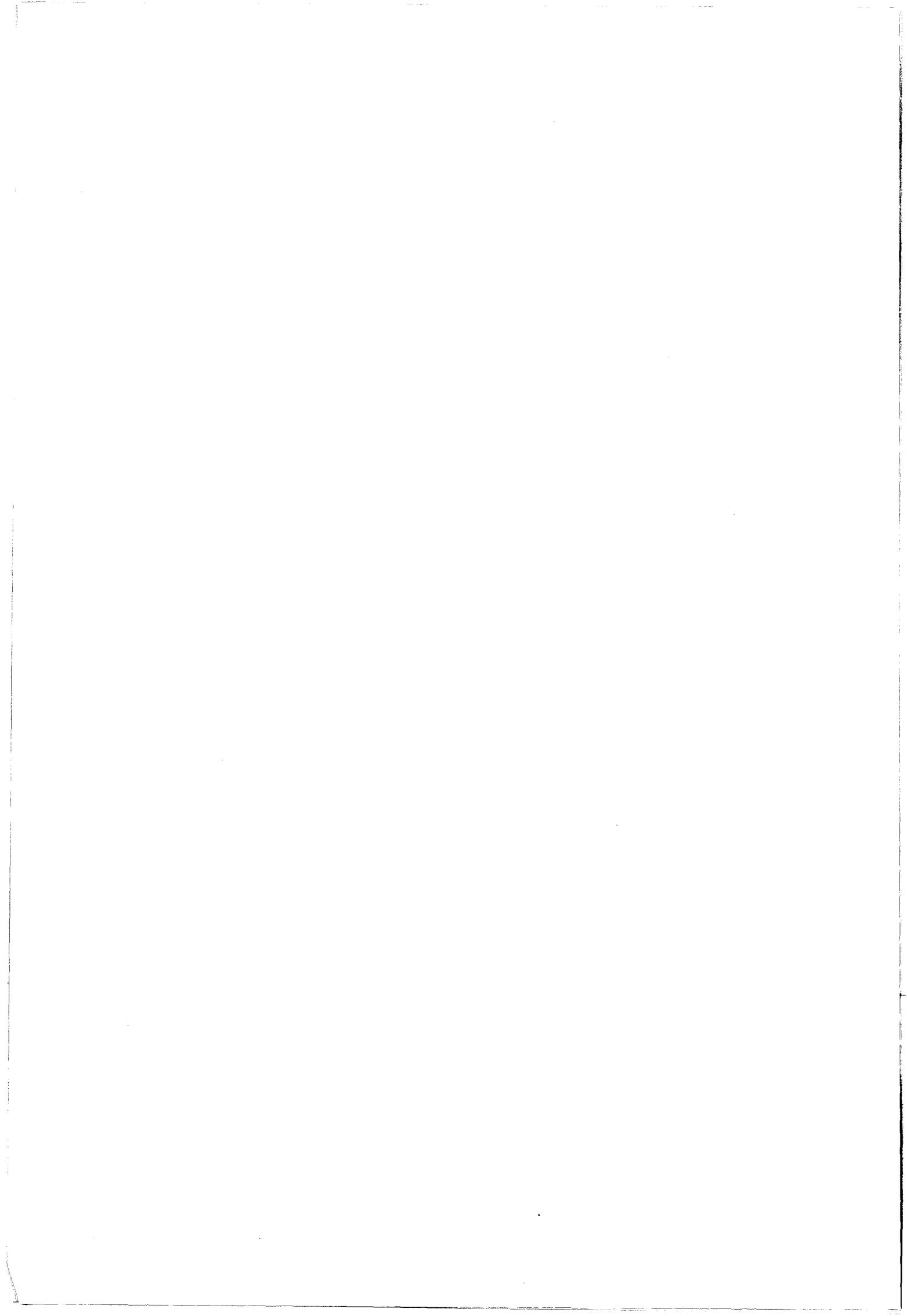
où p est la probabilité pour qu'un saut moléculaire se fasse dans le bon sens, R est la distance dont se déplace l'interface par le fait d'un saut moléculaire (R est de l'ordre du diamètre moléculaire).

On peut remarquer que la vitesse de croissance évolue de la même façon que la vitesse de nucléation, c'est-à-dire qu'elle est petite juste en-dessous de T_0 et elle est

faible à basse température. Elle passe donc par un maximum à une température intermédiaire.



ANNEXE II



ANNEXE II

Considérons un système constitué par N atomes. Chaque atome "i" porte un spin s_i qui peut prendre la valeur +1 ou -1, et qui interagit avec tous les autres spins du système (interaction de portée infinie).

En présence d'un champ magnétique h, le hamiltonien du modèle s'écrit:

$$H = - \sum_{i < j} J s_i s_j - \mu h \sum_i s_i - \frac{1}{2} J \quad (1)$$

avec

J est une constante de couplage
 μ moment magnétique

Prenons $J=1$ et $\mu=1$ égal à 1. Le nombre de spins i qui se trouvent dans la position 1 est donné par

$$n = \frac{1}{2} J (N + \sum_i s_i)$$

L'hamiltonien peut alors s'écrire sous la forme

$$H = - \frac{(2n-N)^2}{2N} - h (2n-N)$$

Si le système est à l'équilibre à la température $T=\beta^{-1}$, la probabilité de trouver n spins ayant pour valeur +1 est donnée par

$$P(n) = Z^{-1} \exp(-N\beta F_n(T, x))$$

ou

$$Z = \sum_n \binom{N}{n} \exp(-\beta H) \text{ est la fonction de partition.}$$

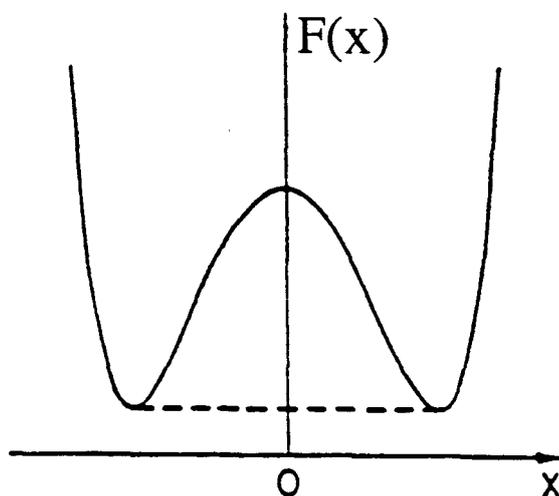


FIG. 1
 $a(x)$ for
 $T < T_c$ ar

Fig I. $F(x)$ pour une température $T < T_c$ et un champ magnétique $h = 0$

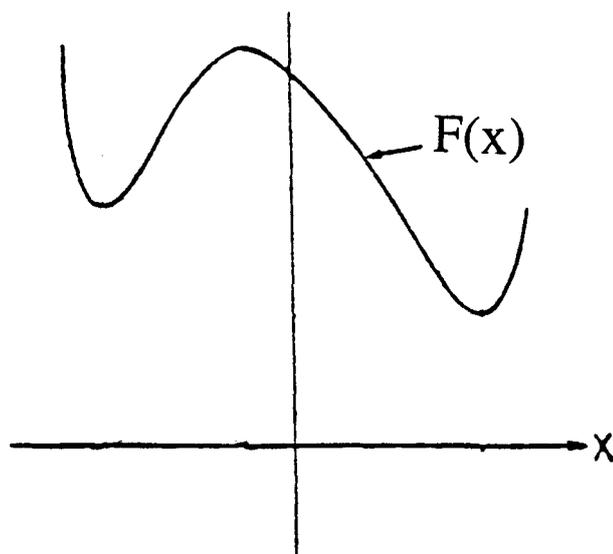


Fig II. $F(x)$ pour une température $T < T_c$ et un faible champ magnétique

L'énergie libre par spin F_n est une fonction de la variable x

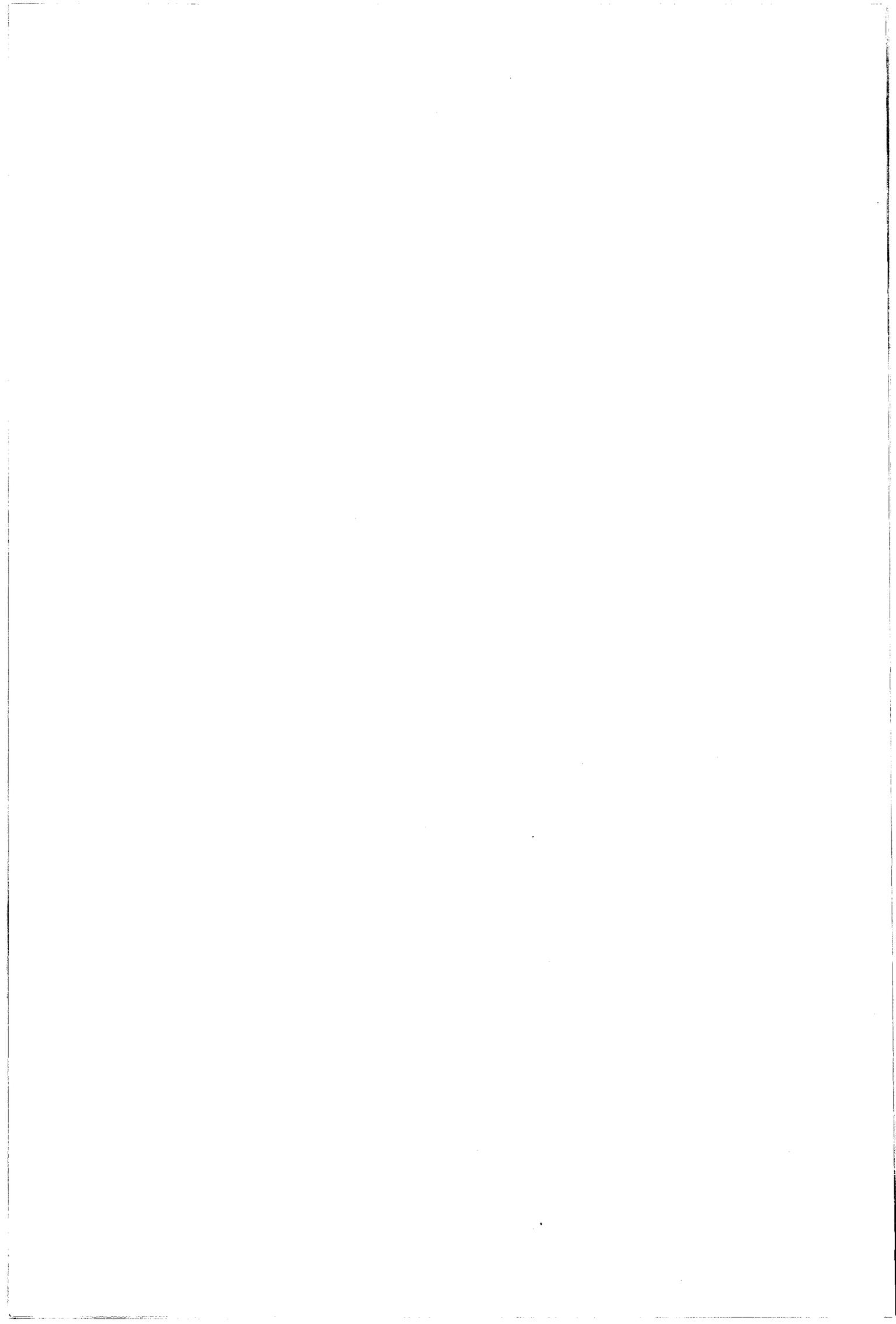
$$x = N^{-1} \sum_i s_i = N^{-1}(2n - N)$$

- Pour $T > T_c$ (Température de Curie), F_n a un seul minimum

- Pour $T < T_c$, F_n a deux minima. L'évolution de $F_n(x)$ est représentée sur la figure I pour un champ magnétique extérieur nul ($h=0$). Sur la figure II on a tracé la fonction $F_n(x)$ dans le cas où le champ magnétique h est petit. Dans ce cas une dissymétrie entre les deux puits apparaît. Le puit le plus profond est associé à l'état stable alors que l'autre est associé à l'état métastable. Il faut noter que la caractérisation simple d'un état métastable n'est pas possible avec des interactions de courtes portées.



ANNEXE III



SIZE EFFECT IN A NUCLEATION AND GROWTH TRANSFORMATION

O. DELCOURT, M. DESCAMPS

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires,
 U.A. C.N.R.S. 801, Université de Lille I, U.F.R. de Physique,
 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - FRANCE -

H.J. HILHORST

Laboratoire de Physique Théorique et Hautes Energies
 Université de Paris Sud 91405 Orsay - FRANCE -

Abstract. A nucleation and growth transformation implicates the existence of a natural size ξ . We discuss the competition between ξ and the linear dimension L of the system. The transformation kinetics varies from Avrami size independent behaviour at large size ($L \gg \xi$) to a strongly size dependent behaviour at $L \ll \xi$.

POSITION OF THE PROBLEM

When a substance is placed in a metastable condition by a brutal change of an external parameter (temperature, pressure, field...), its decay to the new stable state can be phenomenologically described by a nucleation and growth mechanism. In the simplest case, infinitesimal super-critical droplets of stable phase appear randomly at constant rate N per unit volume¹. This stage is followed by an isotropic grain growth with a constant linear velocity G . The quantity of most immediate interest experimentally is the time dependence of the fraction of converted sample $X(t)$. The geometrical problem of its evolution has been solved long ago by Avrami², Kolmogorov³ and others⁴. One must take into account at the same time the effective decrease of the nucleation process as the untransformed fraction $1-X(t)$ decreases and the impingement of neighbouring grains at the end. The probability for a point P not to be engulfed at a time t is identical to $(1-X(t))$ and follows the following Poisson law :

$$1 - X(t) = \exp \left(- N \int_0^t f(t') dt' \right) \quad (1)$$

where $f(t')$ is the volume centred on P , in which nucleation should not have appeared before t' in order to be sure that P is not reached by a grain at time t . In d -dim this leads to the Avrami law (A.L.)

$$X(t) = 1 - \exp - (D \left(\frac{t}{t_a}\right)^{d+1}) \quad (D = 2, \pi, \frac{4\pi}{3} \text{ for } d = 1,2,3) \quad (2)$$

which is an universal function of the size independant time scale

$$t_a = (N G^d)^{-1/d+1} \quad (3)$$

This universality of prediction has been shown in a variety of situations including pressure induced phase transformation⁵ and ferroelectric domain switching in usual⁶ or liquid crystal⁷ ferroelectric. The validity of (2) is demonstrated in Fig. 1 where we report recent real time X-ray studies temperature induced 1st order transformations in single crystals of cyanoadamantane (CNA). It appears that $X(t)$ considered at different temperatures - which gives rise to very different values of N and G -, can be fairly well scaled onto the universal growth curve (2).

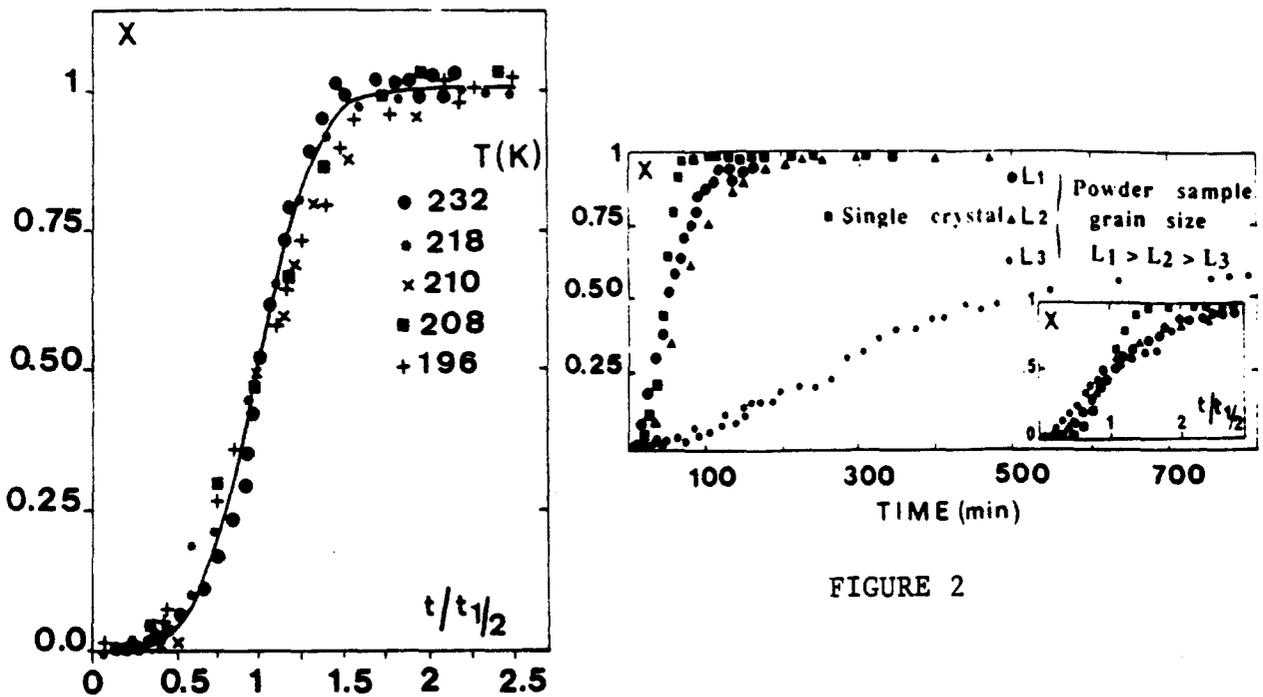


FIGURE 2

FIGURE 1

Fig.1. The scaled growth curves (X vs $\frac{t}{t_{1/2}}$; $t_{1/2}$: half completion time) for transitions occurring at different temperature in a single crystal of CNA. They are well represented by the Avrami law with $d = 3$ (solid line). Fig. 2. Time dependence of the transformation rate at 218 K for a single crystal and several powder samples of CNA. The inset shows the corresponding scaled curves plotted in terms of the scaled time $t/t_{1/2}$.

A strong indication of size dependence of $X(t)$ in this system⁸ is shown in Fig. 2. Under the same isothermal conditions, moving from a crystal to a tiny powder, has the effect to lengthen the kinetics. At the same time a pronounced deviation with respect to the (2) scaling is demonstrated in the onset. This points to the fact that the A.L. is questionable when the transformation occurs in constrained geometry. In the extreme limit of a sample which is infinitely subdivided in cells so small that they are immediately converted once nucleated, the transformed fraction coincides with the nucleation fraction. For cells of linear size L it is calculated by :

$$\frac{dX}{dt} = (1-X) L^d N \rightarrow X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_n}\right)$$

In this ($L \rightarrow 0$) limit the characteristic time of the kinetics $t_n = (N L^d)^{-1}$ becomes highly size dependent.

Such size effect may be relevant in a variety of situations e.g. emulsions⁹ or porous materials¹⁰. They are used to push away the apparent metastability limit on cooling. Either this facilitates glass formation or reveals metastable phases. In relation to the efficiency of thin film ferroelectric memories, considerable interest is currently devoted to the grain size effect on the switching current¹¹. The importance of the crystal volume effect on changing the time constants of the transformations was stressed in a paper by Cardew et al¹².

In fact it has been shown recently⁵ that the nucleation and growth model is also characterized by a natural length scale

$$\xi = \left(\frac{G}{N}\right)^{\frac{1}{d+1}}$$

This remark was used¹³ to propose a scaling relation for the grain autocorrelation function. In this paper we address the question of the competition between ξ and the linear dimension L of the system. We present some results of a study which clearly establishes that ξ is the only relevant length which determines the crossover from Avrami ($L \gg \xi$) to "nucleation" ($L \ll \xi$) regime. Moreover, in any regime the time scale of the transformation is shown to satisfy a scaling relation which involves the ratio $\frac{L}{\xi}$. A paper describing the work upon which the present results are based is in progress¹⁴.

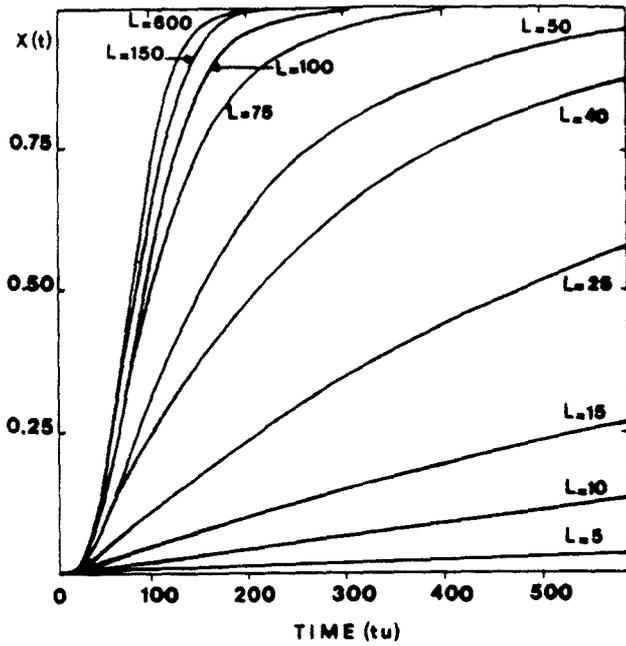


Fig. 3 : $X(t)$ simulated for different linear grain sizes L ($\xi = 75$ $\ell.u.$ and $t_a = 75$ $t.u.$)

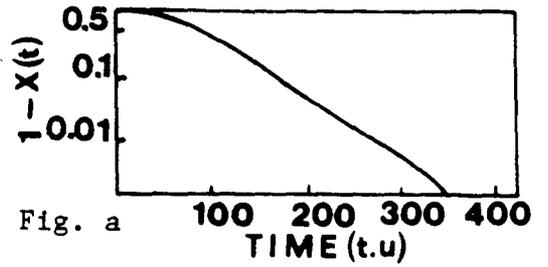


Fig. a

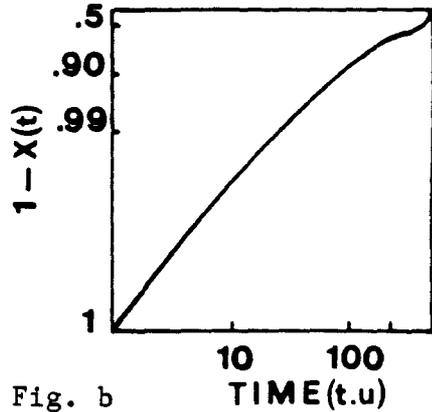


Fig. b

Fig. 4 : $X(t)$ for $L = 100$

4-a : $\text{Log}(1-X)$ vs time

4-b : $\text{Log}(-\text{Log}(1-X))$ vs $\text{Log}(t)$

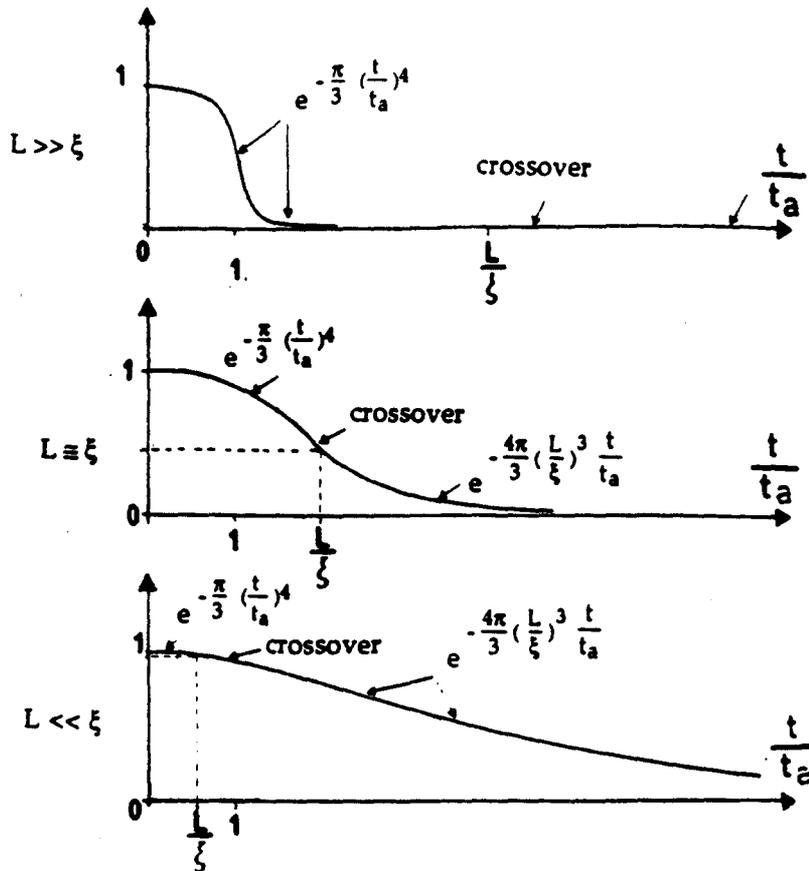


Fig. 5 : Typical behaviour of the growth curves $(1 - X(t))$ plotted vs $\frac{t}{t_a}$ for different values of $\frac{L}{\xi}$

ANALYTICAL AND SIMULATION STUDY

The study was performed by a 3-d analytical calculation for spherical grains and supplemented by a 2-d numerical simulation on a discrete lattice with square cells of linear size ranging between 5 lattice units ($\ell.u.$) and 600 $\ell.u.$

A general outlook of the size influence on the kinetics is given on Fig. 3 where the simulations have been performed for the same values of N and G giving $\xi = 75 \ell.u.$ and $t_a = 75 t.u.$ One observes clearly that increasing L , turns the exponential shape of $X(t)$ into a sigmoïde and efficiently reduces the size dependence of the characteristic times at work. A net change of behaviour is noticed when L crosses the value ξ . Interesting results are revealed by analysing the time development of $X(t)$ for the intermediate value $L = 100 \ell.u.$ (Fig. 4). The strongly dissymmetric sigmoïdal shape can not be fitted by an universal A.L. Nevertheless the rather complicated behaviour can be clarified by the Avrami plot (Fig. 4 b) and the log plot (Fig. 4 a) which reveal a change from Avrami to exponential behaviour at the crossover time $t_c \cong 100 t.u.$ For each curve of Fig. 3 this crossover can be detected at $t_c \cong L (t.u.)$. It results that the curve corresponding to $L = 600$ can be well fitted by the A.L. with $d = 2$ on all the time range of Fig. 3.

These results are supported by the exact analytical calculation. In 3-dim the result for $1 - X(t)$ is

$$1 - X(t) = 3 \int_0^1 du u^2 \exp \left[- \frac{4\pi}{3} \left(\frac{L}{\xi} \right)^4 F_u \left(\frac{\xi}{L} \frac{t}{t_a} \right) \right]$$

Where $F_u(a)$ is a quite complicated auxiliary function depending on the normalized distance u between a point and the grain centre. For the limiting cases $L \rightarrow \infty$ and $L \rightarrow 0$ the explicit forms are :

$$L \rightarrow \infty \Rightarrow a \rightarrow 0 \Rightarrow F_u(a) \cong \frac{1}{4} a^4$$

$$L \rightarrow 0 \Rightarrow a \rightarrow \infty \Rightarrow F_u(a) \cong a$$

which gives rises respectively to the A.L. and exponential behaviour. The resulting image of $1 - X(t)$ in the different possible situations is represented in Fig. (5)

A relaxation time τ can be introduced via

$$\tau = \int_0^{\infty} dt (1 - X(t))$$

for which a scaling relation of the form $\frac{\tau}{t_a} = G\left(\frac{L}{\xi}\right)$ can be exactly derived for all the situations.

The universal function $G(Z)$ has the following limiting values.

$$Z = \frac{L}{\xi} \rightarrow \infty \quad G(Z) \equiv \text{constant} = \int_0^{\infty} du \exp\left(-\frac{\pi}{3} u^4\right)$$

$$Z = \frac{L}{\xi} \rightarrow 0 \quad G(Z) \equiv \frac{3}{4\pi Z^3}$$

Analytical calculations and simulations can be performed for a variety of forms of grains as well as dispersion laws in the grain size. In relation to the practical problems quoted above, some of them are underway.

REFERENCES

1. K.C. Russell,, Adv. in Colloid and Interface Science, 13, p. 205 (1980)
2. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, p. 1103 (1939), J. Chem. Phys., 8, p. 212 (1939), J. Chem. Phys., 9, p. 177 (1941).
3. A.N. Kolmogorov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz 3, p. 355 (1937).
4. W.A. Johnson, R.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Let. Eng. 135, p. 416 (1939)
5. N. Hamamya, Y. Yamada, J.D. Axe, D.P. Belanger, S.M. Shapiro, Phys. Rev. B, 33 n° 11, p. 7770 (1986).
6. E. Fatuzzo, Phys. Rev. B, 127, n°6, p. 1999 (1962)
7. S. Kai, Y. Kumitake, M. Imasoki, Ferroelectrics, Vol. 85 p. 133 (1988)
8. M. El Adib, M. Descamps, N.B. Chanh, Phase Transition, Vol. 14, p. 85 (1989)
9. J.P. Dumas, J. Phys. C : Solid State physics, 12, p. 2225 (1979).
D.R. Mac Farlane, R.K. Kadiyala, C.A. Angell J. Chem. Phys. 79, n° 8, p.3921 (1983)
10. J.C. Dore, M. Dunn, T. Hasebe, J.H. Strange and M.C. Bellissent-Funel, Dynamics of Disordered Materials, 37, Springer-Verlag, Berlin (1989).
11. Y. Ishibashi, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Japan, 31, n° 2, p. 506 (1971)
J.F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh and N.F. Oliver, J. appl. phys. 64, n°2, p. 787 (1988).
12. P.T. Cardew, R.J. Darcy and A.J. Ruddick, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 80, p. 659 (1984).
13. J.D. Axe, Y. Yamada, Phys. Rev. B, 34, n° 3, p. 1599 (1986).
14. H.J. Hilhorst, O. Delcourt, M. Descamps (to be published).



RESUME

Le mémoire comporte deux parties qui sont associées à deux aspects différents de phénomènes du temps dans le composé mixte CN-ADM_{1-x} CI-ADM_x (x=0.25) sous refroidi.

-La première partie est une étude de l'influence de la taille des échantillons sur la cinétique de mise en ordre. C'est une étude théorique motivée, par des résultats expérimentaux montrant que les lois d'évolutions temporelles de la fraction transformée, après trempe, prise à une même température sont très dépendantes de la taille du système. Nous proposons une théorie fondée sur l'existence d'une compétition entre la taille du système L et la taille intrinsèque ζ associée à un processus de nucléation croissance.

-La seconde partie est une étude expérimentale des effets d'histoire thermique menée par analyse enthalpique différentielle (DSC), et diffraction des rayons X résolue en temps, dans le domaine de température avoisinant la transition vitreuse. Cette étude nous a permis de suivre en détail les évolutions des fonctions de corrélation au cours de la relaxation structurale du système à basse température. Elles révèlent un mécanisme complexe par lequel un ordre à longue portée émerge d'un ordre à courte portée, en cours de rééquilibration. Elles mettent en évidence, la possibilité de réversion de l'ordre à longue portée et remettent donc les interprétations traditionnellement proposées pour les verres. L'ensemble des phénomènes observés semble pouvoir être décrit dans le cadre d'un mécanisme de bistabilité thermodynamique et suggère la réalité de l'existence d'un potentiel thermodynamique hors équilibre qui est une notion très contestée.