

---

## Rappels sur la cristallisation

L'objectif de cette synthèse bibliographique est de montrer l'état de l'art sur la cristallisation et l'agglomération multi-échelle. Dans une première partie, les notions fondamentales seront rappelées : saturation et sursaturation, processus de cristallisation (nucléation et croissance) et principes de la modélisation d'un cristalliseur (avec la notion de bilan de population). Ensuite, les définitions des propriétés électrochimiques des interfaces, des forces d'interactions de surface et les notions fondamentales de la dynamique des fluides et des particules seront décrites.

Les résultats de ces études préalables ont une grande importance pour la compréhension des phénomènes observés pendant le processus d'agglomération des cristaux, ce qui constitue l'objectif de cette thèse.

La deuxième partie de cette recherche bibliographique (Chapitre 2) a été menée de façon à recenser les modèles d'agglomération existants et leur évolution.

### 1.1. Solubilité

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs produits à l'état gazeux, liquide ou solide. Les constituants des solutions liquides sont appelés solvant pour celui qui est en large excès et soluté pour celui qui est le plus dilué.

La solubilité ou saturation d'un soluté  $C^*$ , dans un solvant correspond à la quantité maximale de solide qu'il est possible de dissoudre dans un certain volume de liquide. Elle est fonction de la température [1].

#### 1.1.1. Coefficient d'activité

La théorie de Debye-Hückel pour les électrolytes à dilution infinie permet de calculer le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte à partir des valeurs de la force ionique  $I$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), de la constante de Debye-Hückel  $A$  qui est fonction de la température, et de  $z_+$  et  $z_-$  qui sont respectivement, les valences du cation et de l'anion [2].

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

La force ionique est calculée à partir des concentrations  $c_i$  de toutes les espèces ioniques en solution  $i$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et de leurs valences  $z_i$  correspondantes [2].

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (1.2)$$

La relation 1.1 n'est valable que pour  $I < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 1.1.2. Sursaturation

La force motrice du processus de cristallisation est la sursaturation. La sursaturation est définie par la différence de potentiel chimique du solide en solution et sous forme cristalline. La cristallisation du solide est possible lorsque le potentiel chimique du soluté en solution est supérieur à celui du solide cristallisé [3].

La définition du potentiel chimique  $\mu_c$  d'une solution est l'Eq.1.3 où  $\mu^\circ$  est le potentiel chimique standard exprimé en  $\text{J.mol}^{-1}$  et  $a_{im}$  l'activité du soluté à l'équilibre dans le mélange [2].

$$\mu_c = \mu^\circ + k_B T \ln a_{im} \quad (1.3)$$

La différence de potentiel chimique ou force motrice de cristallisation est calculée par l'Eq.1.4 à partir des concentrations en soluté dans la solution,  $C_i$ , et dans la solution saturée,  $C_i^*$ , et des coefficients d'activité dans la solution,  $\gamma_i$ , et dans la solution saturée,  $\gamma_i^*$  [2].

$$\Delta\mu_i = k_B T \ln \left( \frac{\gamma_i C_i}{\gamma_i^* C_i^*} \right) \quad (1.4)$$

Dans le cas de solutions très diluées ( $\gamma_i/\gamma_i^* \rightarrow 1$ ) l'expression de la différence de potentiel chimique est donnée par la relation suivante (Eq.1.5) [2] contenant le rapport de sursaturation ( $S = C_i / C_i^*$ ):

$$\Delta\mu_i = k_B T \ln(S) \quad (1.5)$$

La sursaturation relative est définie par  $\sigma = \frac{C_i - C_i^*}{C_i^*}$  qui, dans un cristalliseur industriel, prend des valeurs comprises entre  $10^{-4} < \sigma < 10^6$  et parfois plus élevées [4].

## 1.2. Bilan de Population

Les propriétés d'un produit (distribution de taille, porosité) obtenu par cristallisation sont le résultat de quatre mécanismes différents : nucléation, croissance, agglomération et brisure [1].

La modélisation d'un cristalliseur est basée sur les bilans de matière, le bilan d'énergie et le bilan de population qui inclut les processus d'agglomération, agrégation, brisure et fragmentation, croissance cristalline et nucléation [1].

Le bilan de population par rapport à la taille de particules  $L$  selon Mersmann [1] est donné par l'Eq.1.6 (réacteur homogène ouvert) où  $n$  est la densité de population en nombre (nombre de particules par unité de volume et de longueur),  $V$  le volume de suspension,  $dL$  la largeur de la classe de taille,  $A(L)$  la vitesse d'apparition de cristaux dans une classe et  $D(L)$  la vitesse de disparition de cristaux d'une classe. Le débit

volumique entrant est représenté par  $\dot{V}_{ei}^X$ ,  $\dot{V}_{sj}^X$  est le débit volumique sortant ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ),  $n_{ei}$  est la densité de population dans le courant d'entrée (particules. $\text{m}^{-4}$ ) et  $n_{sj}$  la densité de population dans le courant de sortie.  $G$  est la vitesse linéaire de croissance cristalline ( $\text{m.s}^{-1}$ ) [1].

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} - r_N \delta(L - L^*) + D(L) - A(L) + \sum_j \frac{\dot{V}_{sj}^X n_{sj}}{V} - \sum_i \frac{\dot{V}_{ei}^X n_{ei}}{V} = 0 \quad (1.6)$$

Les processus d'agglomération, brisure, fragmentation et nucléation sont intégrés dans les vitesses d'apparition et disparition [1].

La sursaturation étant la force motrice du processus de cristallisation, il est important de quantifier sa valeur au cours de la cristallisation [1].

La sursaturation créée par réaction chimique dans le cas d'un solide à faible solubilité est le résultat de la concentration des réactifs, de la vitesse de la réaction chimique, de l'intensité du micro- et macro-mélange, de la dilution de la solution et de l'agglomération. Par contre si le solide possède une solubilité importante, les paramètres les plus importants seront alors la cinétique de cristallisation (nucléation et croissance) et la génération de nouvelles surfaces par brisure [5].

La vitesse d'agglomération dépend de la fréquence de collision des particules ainsi que de la probabilité de collage entre elles, c'est-à-dire de la formation du pont cristallin. Celles-ci sont fonction des conditions hydrodynamiques de la suspension. Nous traiterons ce point dans le chapitre 2.

### 1.3. Notions fondamentales de la dynamique des fluides et particules

#### 1.3.1. Équation de Navier Stokes

Les fluides incompressibles possèdent une masse volumique  $\rho$ , constante dans le temps et l'espace. Quand sa viscosité  $\mu$  est indépendante du champ de vitesses le fluide est dit Newtonien [6].

L'équation de Navier Stokes (Eq.1.7) permet de calculer le champ de vitesses  $\vec{v}$  et de pression  $p_h$ .  $f$  est la force extérieure par unité de masse de fluide [6].

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \bullet \nabla v = - \left( \frac{\nabla p_h}{\rho} \right) + \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \nabla^2 v + f \quad (1.7)$$

En fixant une taille de référence  $L_r$  et une vitesse  $U_0$  le nombre de Reynolds dans l'équation de Navier Stokes [6]. Ainsi, à l'état stationnaire et sans force extérieure :

$$\text{Re } \vec{v} \bullet \nabla \vec{v} = - (\nabla \tilde{p}_h) + \nabla^2 \vec{v} \quad (1.8)$$

$$\text{avec } \tilde{v} = \frac{v}{U_0} \text{ ( 1.9 )}, \tilde{p}_h = \frac{p_h L_r}{\mu U_0} \text{ ( 1.10 ) et } Re = \frac{\rho L_r U_0}{\mu} \text{ ( 1.11 )}$$

Le nombre de Reynolds,  $Re$ , est le rapport entre la force d'inertie et la force visqueuse. Celui-ci détermine le régime du fluide : le fluide est en régime laminaire stable et stationnaire quand la valeur de  $Re$  est faible ( $Re=1$  à  $10$ ) et est turbulent instable et chaotique, quand sa valeur est plus élevée ( $Re>10^3$ ). L'écoulement dans un tube peut être turbulent, mais (autour de chaque particule) reste laminaire. Quand  $Re \ll 1$ , l'équation de Navier Stokes est simplifiée en Eq.1.12, connue comme l'équation de Stokes. Celle-ci est le point de départ pour les études théoriques de l'hydrodynamique colloïdale [6].

$$\nabla^2 v = \frac{\nabla p_h}{\mu} \quad ( 1.12 )$$

### 1.3.2. Hydrodynamique d'une suspension en réacteur agité

Le mouvement des particules dans un cristalliseur dépend de la dynamique du fluide caractérisée par la vitesse moyenne dans le cristalliseur  $v$ , et la valeur moyenne de la fluctuation de vitesse  $v_{eff}$ , toutes deux étant proportionnelles à la vitesse de l'agitateur  $u$  [1].

Le nombre de Reynolds dans un réacteur agité est proportionnel à la vitesse de rotation de l'agitateur  $u$  et au diamètre  $D$  de l'agitateur divisé par la viscosité cinématique  $\nu_L (= \mu/\rho$  où  $\rho$  est la masse volumique) [7].

$$Re = \frac{uD^2}{\nu_L} \quad ( 1.13 )$$

L'énergie cinétique d'un écoulement turbulent est transformée en énergie interne du fluide par dissipation visqueuse. Celle-ci est liée à la puissance dissipée par le mobile d'agitation donnée par l'Eq.1.14 où  $N_p$  est le nombre de puissance de l'agitateur et  $\rho_{susp}$  est la masse volumique de la suspension [1].

$$\mathcal{E}_{loc} = N_p \rho_{susp} u^3 D^5 \quad ( 1.14 )$$

La puissance moyenne dissipée est la puissance par unité de masse de fluide  $\varepsilon$  (Eq.1.15) où  $\rho_l$  est la masse volumique du fluide et  $V$  le volume de suspension dans la cuve.

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}_{loc}}{\rho_l V} \quad ( 1.15 )$$

### 1.3.3. Les effets du macro et du micro mélange dans un cristalliseur

La cristallisation par réaction résulte du mélange d'au moins deux réactifs en milieu liquide ou gazeux, permettant la création de la sursaturation dans le mélange réactionnel. Cette réaction peut se passer dans un cristalliseur continu ou discontinu.

La concentration de chaque espèce est décomposée en sa valeur moyenne et sa composante fluctuante. La sursaturation locale dépend de la dilution du macro-mélange et du micro-mélange [5]. Considérant une

zone de mélange de l'espace, le macro-mélange est responsable de l'uniformisation de la valeur locale moyenne de la concentration des espèces chimiques et le micro-mélange est responsable de la réduction des micro-fluctuations locales de concentration autour de leur valeur moyenne locale [8]. Le mélange turbulent est obtenu au travers de quatre étapes définies par une échelle de taille et une échelle de temps (taille; temps). Le premier est le macro-mélange composé par la dispersion des champs de vitesse (cm ; 1-10s), puis le méso-mélange correspondant à la réduction des tailles de paquets de fluide (mm ; 0,1-1s), en troisième le micro-mélange caractérisé par des étirements et enroulements des tourbillons (10-100 $\mu$ m ; 10<sup>-2</sup>-10<sup>-1</sup>s) suivi du micro-mélange par diffusion moléculaire (0,5-5  $\mu$ m ; 10<sup>-3</sup>- 10<sup>-2</sup>s). La sursaturation est le résultat des étapes de micro-mélange responsables du contact moléculaire entre les réactifs [8].

La transformation chimique qui nécessite le contact des réactifs peut être donc limité par le micro-mélange, fonction de la viscosité et de la turbulence du milieu. Quand la diffusion moléculaire est lente, l'étape limitante de la réaction est la diffusion moléculaire si le milieu est très visqueux. En cas de viscosité faible, la réaction est limitée par les étirements et enroulements des tourbillons [8].

Dans le procédé de cristallisation, l'échelle de temps de la nucléation primaire (réaction rapide) varie en général entre 10<sup>-6</sup> et 10<sup>-3</sup>s et celle de la croissance cristalline entre 0,1 et plusieurs secondes. La comparaison entre les échelles de temps des étapes de formation de la sursaturation et les échelles des processus de nucléation et croissance montre que le micro-mélange influence plus significativement la nucléation bien plus rapide que la croissance [8].

La sursaturation dépend aussi des types de précipiteurs ainsi que du mode d'addition des réactifs. Les précipiteurs peuvent être discontinus, semi-continus ou continus, avec addition lente ou rapide. Avec une alimentation très lente, le système retourne à l'équilibre de solubilité avant l'addition de la fraction suivante et après une alimentation très rapide il n'y a pas de consommation sensible des réactifs et l'état final après addition est égal à l'état initial de la fraction suivante [8].

Le précipiteur semi-fermé avec une addition simple et lente est plus sensible aux effets de mélange que le précipiteur fermé [8]. Le précipiteur semi-fermé est défini par une ou plusieurs entrées de réactifs, sans sortie pendant la cristallisation. Sa modélisation tiendra compte entre autres, des débits d'entrée et du temps de séjour du mélange réactionnel dans le cristalliseur  $\tau$ .

Le temps d'induction de la cristallisation, c'est-à-dire l'intervalle de temps entre l'addition des réactifs et l'apparition des premiers nuclei de taille critique peut être estimé par l'Eq.1.16 à partir de la valeur du diamètre moléculaire ou ionique du soluté, de la sursaturation et du coefficient de diffusion  $D_{AB}$  du soluté dans le milieu [1].

$$t_{ind} \approx \frac{80d_m^2}{D_{AB} \ln S} \quad (1.16)$$

Le temps de macro mélange est calculé à partir de l'Eq.1.17 où  $T_c$  peut être assimilé au diamètre de la cuve et  $\varepsilon$  est la puissance moyenne dissipée[5].

$$\tau_{macro} \approx 5 \frac{T_c^{\frac{2}{3}}}{\varepsilon^{\frac{1}{3}}} \quad (1.17)$$

Le mélange réactionnel est caractérisé par le nombre de Schmidt qui est fonction de  $\mu$  la viscosité dynamique et  $\rho_s$  la masse volumique de la solution [1]

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_{susp} D_{AB}} \quad (1.18)$$

Dans le cas d'un cristalliseur semi-fermé, en supposant que le temps d'addition soit petit par rapport au temps de séjour dans le cristalliseur, le temps de micro-mélange calculé par l'Eq.1.19 est également petit : la sursaturation maximale sera alors obtenue après un temps court [5].

$$\tau_{micro} \approx 5 \ln(Sc) \frac{V_L^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}} \quad (1.19)$$

Si le temps  $\tau_{micro}$  est plus petit que le temps  $\tau_{macro}$ , ce qui est le cas le plus fréquent, alors plus élevée sera la sursaturation dans la cuve, car le mélange sera limité par le macro-mélange, et par conséquent plus élevée sera la vitesse de nucléation et plus petite la taille moyenne des cristaux [5].

#### 1.4. Nucléation

L'apparition du premier cristal ou nucléation primaire nécessite l'existence en solution de germes formés spontanément à partir de la solution sursaturée (nucléation primaire homogène) ou d'impuretés solides qui induisent la nucléation primaire hétérogène.

Le phénomène d'induction de la nucléation peut être accéléré par différents mécanismes : agitation, chocs mécaniques, friction, pression élevée mais aussi par l'application de champs électriques ou magnétiques, d'une étincelle, de lumière UV, de rayons X, de rayons  $\gamma$ , d'irradiation sonique ou ultrasonique [2].

La nucléation secondaire existe en solutions sursaturées contenant déjà en suspension des cristaux de même nature que le soluté formé ou semences [2].

### 1.4.1. Nucléation primaire

#### 1.4.1.1. Nucléation primaire homogène

La nucléation est la formation de germes constitué de plusieurs molécules d'une certaine taille critique appelés germes cristallins ou nuclei [9].

L'apparition d'une nouvelle phase commence par la formation d'une interface construite à partir de germes cristallins. Les germes se forment à partir de fluctuations spontanées de composition ou masse volumique au sein de la phase métastable ; ils sont les responsables de l'apparition de l'interface. La formation des germes est un processus résultant de la concurrence entre deux processus : l'agrégation et la dissociation de molécules.

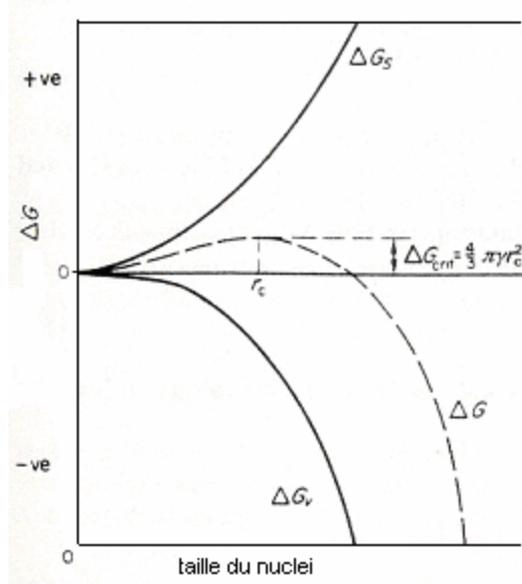
La variation d'enthalpie libre du système  $\Delta G$ , est le bilan entre l'enthalpie libre résultant de la formation d'une interface liquide-solide  $\Delta G_s$  et de l'enthalpie libre du système gagnée dans la formation de « clusters » nécessaire à la formation du germe  $\Delta G_v$ .

La valeur de  $\Delta G_s$  correspond à l'énergie libre en excès entre l'intérieur de la particule et sa surface.  $\Delta G_v$  correspond à l'énergie libre en excès entre une particule de grande taille ( $r=\infty$ ) et le soluté en solution [2].

L'Eq.1.20 permet le calcul du bilan d'énergie en fonction du facteur de forme en volume  $\phi_v$ , et du facteur de forme en surface  $\phi_s$ , ainsi que du volume molaire du solide  $v_i^s$ , de la sursaturation, du rayon des nuclei  $r$  et de la tension interfaciale cristal-solution  $\gamma_{sl}$  [2].

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = \gamma_{sl}\phi_s r^2 - k_B T \frac{\phi_v r^3}{v_i^s} \ln S \quad (1.20)$$

L'enthalpie libre en fonction de la taille des germes passe par un maximum appelé  $\Delta G_{crit}$  correspondant à la taille critique  $r_c$ , soit la taille minimale d'un nucleus stable ou germe cristallin.


 Figure 1.1 - Diagramme d'enthalpie libre en fonction de  $r_c$  [2].

Pour le cas d'une sphère, les équations pour  $r_c$  et  $\Delta G_{crit}$  sont les suivantes [2].

$$r_c = \frac{4\gamma_{sl}v_i^s}{k_B T \ln S} \quad (1.21)$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{32\gamma_{sl}^3 v_i^{s^2}}{(k_B T \ln S)^2} \quad (1.22)$$

Dans une solution sursaturée, le comportement d'un réseau cristallin récemment formé dépend de sa taille : il peut continuer à croître si sa taille est supérieure ou égale à  $r_c$  ou se redissoudre si sa taille est inférieure à  $r_c$ .

La vitesse de nucléation  $J$  est selon Volmer le flux de germes par unité de volume exprimé par une loi de type Arrhénius dépendant de la température et d'une constante  $A$  [2].

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

En remplaçant l'enthalpie libre par son expression 1.22, la vitesse de nucléation devient l'Eq.1.24 [2].

$$J = A \exp\left(-\frac{32\gamma_{sl}^3 v_i^{s^2}}{k_B^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (1.24)$$

#### 1.4.1.2. Nucléation primaire hétérogène

L'occurrence de nucléation hétérogène dans une solution ayant un degré de sursaturation inférieur à celui qui est nécessaire pour avoir la nucléation spontanée est due à l'existence de surfaces qui vont permettre la formation d'un germe. La variation d'enthalpie libre totale est inférieure à celle d'un processus de nucléation homogène [2].

La variation d'enthalpie libre pour une nucléation hétérogène  $\Delta G'_{crit}$ , est proportionnelle au  $\Delta G_{crit}$  d'une nucléation homogène [10].

$$\Delta G'_{crit} = \phi' \Delta G_{crit} \quad (1.25) \text{ avec } 0 < \phi' < 1$$

Le facteur géométrique correctif  $\phi'$  tient compte de l'angle de contact ou de mouillage entre le germe et la surface [1].

### 1.4.2. Nucléation secondaire

La nucléation d'une solution légèrement sursaturée est plus rapide quand il y a déjà des cristaux de soluté en suspension [2].

Strickland-Constable (1968) ont décrit différents mécanismes possibles de nucléation secondaire : mécanisme *initial* (poussières de cristaux), mécanisme *aiguille* (à partir de l'arrachement des excroissances fragiles), mécanisme *polycristallin* (fragmentation de cristaux fragiles) et mécanisme de *collisions* (un processus complexe qui résulte de l'interaction des cristaux entre eux ou avec des parties de la cuve).

## 1.5. Croissance

En milieu sursaturé après la formation des nuclei stables, les particules de taille égale ou supérieure à la taille critique commencent à croître pour former des cristaux visibles.

Le cristal est limité par un ensemble de faces, par exemple les faces d'un cube et d'un octaèdre dans le système cubique. L'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal constitue une forme.

La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal. La notion de morphologie ne contient pas tout à fait la notion de forme extérieure du cristal. Celle-ci est donnée par le faciès. Ainsi, un cristal peut être limité par les faces de cube et d'octaèdre et avoir un faciès en aiguille ou en plaquette. Le faciès est le résultat du développement relatif des faces entre elles. Le cristal a une forme de croissance où seules les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente apparaîtront [9].

En réalité plusieurs étapes se succèdent avant l'intégration d'une unité de croissance (atome, molécule, ion, molécule hydratée, clusters, entre autres) dans le réseau cristallin.

La théorie de Volmer (1939) explique la croissance d'un cristal comme un processus discontinu d'adsorption de matériau couche par couche, appelée théorie de couche d'adsorption [2].

En 1878 Gibbs a suggéré que l'enthalpie libre totale d'un cristal en équilibre avec le milieu qui l'entoure à une température, pression et volume constants, doit être minimale. L'énergie minimale est donnée par l'Eq.1.26 où  $A_i$  est l'aire de la face  $i$  d'un cristal ayant  $n$  faces et  $g_i$  est l'enthalpie libre par unité de surface de la face  $i$  [2].

$$\sum_1^n A_i g_i = \min \quad (1.26)$$

Les théories d'énergie de surface expliquent la forme finale d'un cristal à l'équilibre (forme d'équilibre) par la croissance des faces de façon à minimiser l'énergie de surface et à maximiser les énergies de liaison à l'intérieur de chaque couche. La forme extérieure du cristal ou faciès (forme de croissance) est la conséquence des vitesses relatives de croissance des faces. Une goutte de liquide isolée sera plus stable quand son énergie libre de surface et sa surface seront minimales.

La croissance cristalline est un processus dynamique durant lequel le nombre d'unités qui s'attache au cristal est supérieur au nombre qui s'en détache. La vitesse de croissance d'une face est mesurée par la vitesse d'avancement du solide perpendiculaire à la surface. Elle est inversement proportionnelle à la densité réticulaire de la surface [2].

La théorie de diffusion-réaction, quant à elle, décrit la croissance comme le dépôt continu de matière cristalline à une vitesse proportionnelle à la différence de concentration entre le point de dépôt et le sein de la solution.

### 1.5.1. Théories de couche d'adsorption

Le fondement de la théorie de couche d'adsorption de Gibbs-Volmer est thermodynamique [2]. La croissance suppose qu'une unité cristalline migre vers la surface (diffusion de surface). À l'interface, il y a formation d'une couche d'adsorption constituée par les unités avant intégration, en équilibre dynamique avec la solution.

Le modèle de Kossel (1934) explique que sur une face cristalline existent plusieurs monocouches d'hauteur monoatomique en croissance. Les couches d'hauteur monoatomique croissent par intégration d'unités de croissance dans les trous et marches [2].

Le mécanisme de Volmer-Kossel-Stranski (VKS) explique la croissance par la germination d'une nouvelle couche. Dans cette théorie, pour que la nucléation et donc, la croissance s'amorcent, la sursaturation doit dépasser un certain seuil.

Les atomes, ions ou molécules sont intégrés dans les centres actifs correspondants aux positions dans le cristal où les forces attractives sont plus fortes (a) et ceci successivement jusqu'à la formation d'une surface complète (b). Avant la croissance, il existe obligatoirement de la nucléation de surface (c).

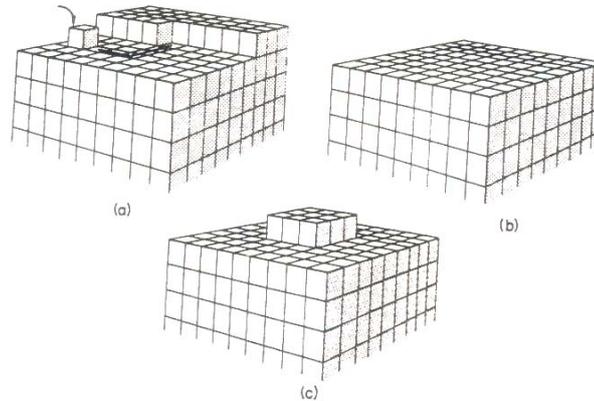


Figure 1.2 -Croissance cristalline d'un cristal parfait (sans dislocations) : a) migration vers la position désirée, b) couche complète, c) nucléation de la surface [2].

Selon le modèle de Burton, Cabrera et Franck (BCF) la croissance d'un cristal sans défaut se fait par addition d'unités cristallines dans les crans ou sites de surface énergétiquement plus favorables.

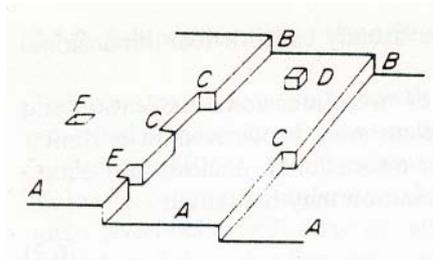


Figure 1.3-Représentation de la croissance d'une face plane selon le modèle BCF : A surface, B marche, C E et F cran, D unité cristalline [2].

En termes expérimentaux, il existe aussi de la croissance sous très faible sursaturation, Figure 1.4. Burton Cabrera et Franck ont proposé un deuxième mécanisme à très faible sursaturation et donc en absence de nucléation de surface. Ceci part de la formation de dislocations -vis sur les faces qui se traduisent par la formation de marches suivie de la croissance des faces en spirale.

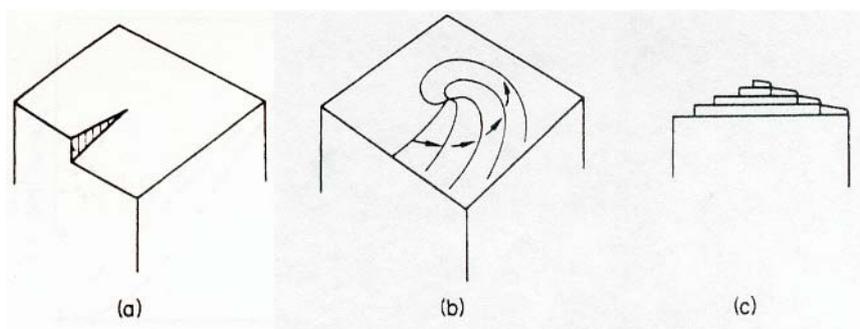


Figure 1.4 - Développement de la croissance en spirale à partir d'une dislocation-vis [2].

La théorie cinétique de la croissance cristalline de Burton Cabrera et Franck (BCF) (1951) établit une relation entre la courbe de la spirale au début, le nombre de tours de la spirale et la sursaturation [2]. La vitesse de croissance dépend de la sursaturation relative  $\sigma$ , de  $A_s$  et  $B$ , constantes dépendantes de la température.

$$G_{BCF} = A_{BCF} \sigma^2 \tanh\left(\frac{B_{BCF}}{\sigma}\right) \quad (1.27)$$

### 1.5.2. Théories de diffusion-réaction

La croissance en solution sursaturée est décrite en deux étapes [1]. La première est la diffusion ou convection des unités de croissance (ions, atomes, molécules) dans la solution sursaturée et la seconde est l'intégration ou réaction d'intégration de l'unité dans la surface due à la force motrice. La croissance sera limitée par une de ces deux étapes ou par les deux en fonction du flux, de la sursaturation et du système.

Le gradient de concentration total est divisé en deux termes, un correspondant à l'étape de diffusion-convection,  $c - c_I$  (I correspond à l'interface) et un deuxième correspondant à l'intégration,  $c_I - c^*$  ( $c^*$  est la solubilité) [1].

Le flux massique  $R_G$  ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) vers la surface des cristaux est proportionnel à la différence de concentration. L'Eq.1.28 représente le flux dirigé vers la surface cristalline calculée à partir de l'étape de diffusion-convection avec le coefficient de transfert  $k_d$  et à partir de l'étape de réaction interfaciale avec la constante de réaction  $k_r$ . L'exposant  $n_r$  correspond à l'ordre de la réaction d'intégration [1].

$$R_G = k_d(c - c_I) = k_r(c_I - c^*)^{n_r} \quad (1.28)$$

La prise en compte des deux facteurs de diffusion-convection et de réaction fait apparaître une constante  $K_G$ , appelée coefficient global de la croissance cristalline. La mesure de la concentration à l'interface est difficile, le gradient de concentration mesurable est  $c - c^*$ . L'ordre global du processus de cristallisation sera représenté par  $g$  [1].

$$\frac{dR_G}{dt} = K_G (c - c^*)^g \quad (1.29)$$

Si l'ordre global est égal à 1, le calcul de  $K_G$  est obtenu par l'Eq.1.30.

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (1.30)$$

Dans le cas d'une réaction d'intégration très rapide et donc de contrôle par la diffusion-convection, on a  $K_G = k_d$  et dans le cas d'un contrôle réactionnel  $K_G = k_r$ .

La vitesse de croissance  $G$  peut être calculée par la vitesse d'avancement linéaire d'une face d'orientation  $hkl$ ,  $v_{hkl}$  (m/s), ou par la vitesse de croissance globale  $G = \frac{dL}{dt}$  (m/s) au lieu du flux massique ( $\text{kg/m}^2\text{s}$ ). L'expression du flux massique à partir de la vitesse linéaire de croissance est donnée par l'Eq.1.31.

$$m = \frac{1}{A_p} \frac{dM}{dt} = \frac{6\phi_v}{\phi_s} \rho_c \frac{dr}{dt} = \frac{6\phi_v}{\phi_s} \rho_c v = \frac{3\phi_v}{\phi_s} \rho_c G \quad (1.31)$$

### 1.5.3. Modèle de nucléation et étalement

Le modèle de nucléation et étalement (B+S) ou de croissance polynucléaire décrit la croissance à travers la formation non seulement d'un seul mais de plusieurs germes de surface qui s'étaient jusqu'au recouvrement total de la surface.

Le modèle B+S relie la vitesse de croissance à la sursaturation par l'Eq.1.32 où  $A_1$  et  $A_2$  sont les constantes du système qui tiennent compte de la tension interfaciale et de la température [1].

$$G_{B+S} = A_1 \sigma^{\frac{5}{6}} \exp\left(\frac{A_2}{\sigma}\right) \quad (1.32)$$

### 1.5.4. Agglomération orientée

Le mécanisme de croissance par agglomération orientée des plus petites unités cristallines est un phénomène aléatoire où les particules adjacentes s'orientent de façon à partager une direction cristallographique commune pour donner un cristal plus grand. La Figure 1.5 montre des particules en forme de fuseaux qui sont composées d'autres plus petites [11].

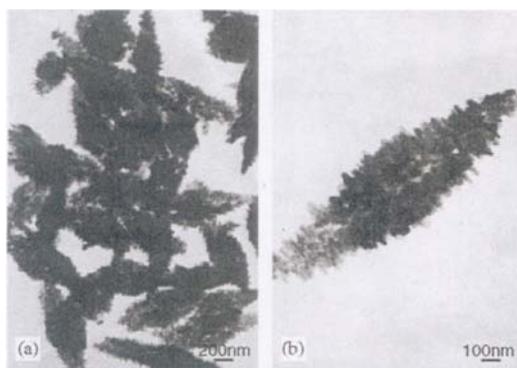
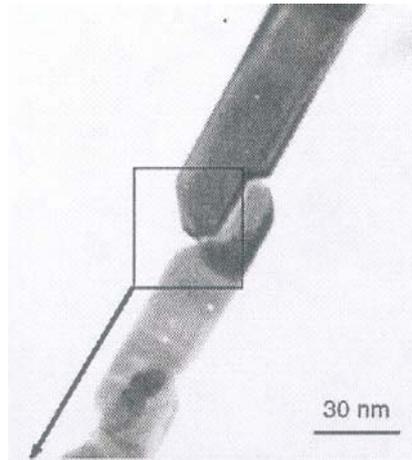


Figure 1.5 – Photos TEM des particules nanométriques de CuO [12].

Le contour irrégulier dû à l'accolement de deux particules distinctes est ensuite lissé par une croissance contrôlée par la diffusion des réactifs à la surface. Ce phénomène a été mis en évidence pour le cas de plusieurs composés comme  $\text{LaMn}_2\text{O}_5$  dans la figure 1.6 [13].



QuickTime™ et un décompresseur TIFF (LZW) sont requis pour visionner cette image.

Figure 1.6 – Image TEM du collage entre deux nanostructures de  $\text{LaMn}_2\text{O}_5$  [13].

Dans certains cas, ce type de croissance donne lieu à des cristaux comme celui du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Figure 1.7 [10].

QuickTime™ et un décompresseur TIFF (LZW) sont requis pour visionner cette image.

Figure 1.7 – Photo MEB du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [10].

### 1.5.5. Transition rugueuse

En 1951 Burton, Cabrera et Franck ont décrit la croissance cristalline et la structure d'équilibre des surfaces en utilisant le modèle d'Ising [3]. Ce modèle décrit l'interface entre le cristal et le vide comme un réseau de cellules de solide et de vide. Dans ce réseau, il y a une transition de phase ordonnée-désordonnée connue comme la transition rugueuse et définie par une température limite appelée température de transition rugueuse  $T^R$ . Lors d'une croissance au-dessous de  $T^R$  les faces cristallines sont planes et au-dessus de cette température les faces cristallines seront rugueuses, Figure 1.8.

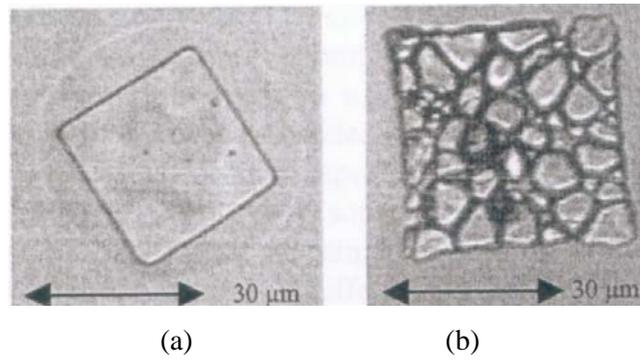


Figure 1.8 – Formes de croissance du chlorure de césium dans l’eau : (a) cristal de réseau cubique métastable transparent et (b) cristal cubique après transition rugueuse [15].

Les faces planes  $\{hkl\}$  sont à l’échelle atomique et à l’échelle macroscopique. La croissance se fait par couches délimitées par des extrémités bidimensionnelles de solide ou bidimensionnelles de vide où l’énergie libre de création d’une marche est supérieure à zéro. L’énergie libre de création d’une marche est calculée par l’Eq.1.33 où  $\alpha_{hkl}$  est un coefficient géométrique dépendant du système cristallographique [3].

$$\gamma_{hkl} = e^{\left(-\alpha_{hkl}(T^R - T)^{-\frac{1}{2}}\right)} \quad (1.33)$$

Les faces rugueuses ont une rugosité à l’échelle microscopique où le solide et le vide forment une seule phase, il n’y a plus de séparation. À l’échelle macroscopique, les faces sont arrondies sans orientation déterminée et l’énergie de création d’une marche est nulle [3].

Grimbergen a montré que dans un système hors équilibre et dans le cas d’une forte force motrice de cristallisation, une face cristalline peut devenir rugueuse en dessous de sa température de transition rugueuse, on parle alors de transition rugueuse cinétique. Lorsque la sursaturation augmente, la taille des germes 2D diminue jusqu’à ce qu’elle atteigne la taille de quelques unités de croissance. Au-dessus de cette valeur critique la face devient rugueuse et macroscopiquement arrondie [14].

Considérons un cristal de Kossel dans le vide. La nature de la surface à l’équilibre thermodynamique est fonction du paramètre  $\alpha' = 4\phi/(k_B T)$  où  $\phi$  représente l’énergie de liaison interfaciale. Celle-ci est positive et égale à la moitié de l’énergie de formation d’une liaison solide-solide  $\phi_{ss}$  d’un cristal dans le vide.

La transition rugueuse a lieu pour une valeur précise de  $\alpha'$  :  $\alpha'^R = 3,2$ .

Sachant que  $\gamma_{marche}$  est l’énergie libre d’une marche,  $\theta = \frac{k_B T}{\phi}$  la température adimensionnelle de la surface,  $\theta^R = \left(\frac{k_B T}{\phi}\right)^R$  la température adimensionnelle de transition rugueuse [3] :

- si  $\theta < \theta^R$  ce qui correspond à  $\alpha' > \alpha'^R$  alors  $\gamma_{marche} > 0$ , la surface est plane et grossit par un mécanisme de nucléation bidimensionnelle du type B+S à sursaturation élevée ou par croissance en spirale – croissance latérale couche par couche à faible sursaturation.

- si  $\theta \geq \theta^R$  ou  $\alpha' < \alpha'^R$  alors  $\gamma_{marche} = 0$ , absence de barrière d'énergie, la surface devient rugueuse, perdant son orientation cristallographique  $\{hkl\}$ , la croissance est perpendiculaire à la surface.
- si  $\alpha' > \alpha'^R$  (la nucléation est bidimensionnelle) et si la sursaturation est suffisamment élevée la taille d'un nuclei sera égale à quelques molécules. La croissance conduira à une surface rugueuse. On parle alors de rugosité cinétique due à la force motrice de cristallisation, la croissance se fait sur une surface cristalline mal définie [3].

Selon Xiao la Figure 1.9 [16], à une température faible la surface est rugueuse due à la rugosité cinétique et à la croissance. Avec l'augmentation de température la face devient plane avec croissance latérale et si la température continue à augmenter elle redevient rugueuse par rugosité thermique. La croissance latérale couche par couche ne peut pas être obtenue à haute température même avec une faible vitesse de croissance (faible sursaturation), due à l'absence de barrière d'énergie. Par contre, à faible température, la croissance latérale peut être obtenue par diminution de la vitesse de croissance [16]. À une température égale à zéro, il n'y a pas de croissance de faces planes même si la vitesse de croissance est faible.

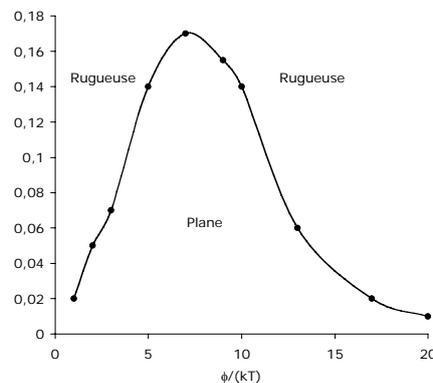


Figure 1.9 -Variation de la vitesse de croissance en fonction de  $\phi/(kT)$  [16].

### 1.5.6. Morphologie

La morphologie est déterminée à partir des structures cristallographiques et de la notion d'énergie interfaciale.

Le modèle de Wulf prédit la morphologie des cristaux à l'équilibre à partir des valeurs des énergies interfaciales dans toutes les orientations cristallographiques du cristal. La minimisation de l'enthalpie libre du cristal (Eq.1.34) ainsi que la proportionnalité entre  $\sigma_{hkl}$ , l'énergie libre de la face  $hkl$  et sa distance à l'origine des coordonnées, permet de tracer le diagramme de Wulf. Ceci ne tient pas compte de l'hydrodynamique, des dislocations et de l'adsorption d'impuretés.

$$E_{hkl} = \min \sum_{hkl} A_{hkl} \sigma_{hkl} \quad (1.34)$$

La morphologie d'un cristal est déterminée en trois étapes : détermination des unités de croissance et des liaisons, détermination du graphe énergétique du cristal et détermination des réseaux de connexion (faces F) [3].

Les unités de croissance sont des ions, des molécules ou des complexes qui sont dans la solution mère à partir de laquelle le cristal va grossir. Les liaisons à l'intérieur de ces unités de croissance ne sont pas considérées dans cette étude quand on les compare aux liaisons entre elles pendant le processus de nucléation. La différence entre les liaisons autour et dans les unités de croissance correspond à l'énergie de dissolution ou de fusion [3].

Les unités de croissance sont définies par comparaison entre la structure finale du cristal et les complexes existant en solution. Souvent ces unités sont inconnues et il faut poser des hypothèses quant à la croissance cristalline. Les énergies d'interaction  $\phi_{ik}^{ss}$  entre les unités de croissance sont calculées par rapport au vide à partir des densités électroniques par les méthodes de calcul de Berkovith Yellin et Boek et al [3]. Pour les cristaux organiques sont utilisés les potentiels d'interaction de Lennard-Jones et Buckingham pour les couples H-H, C-C, et C-H en utilisant les distances inter-atomiques [3] déterminés par DRX (Diffraction aux Rayons X)

Après avoir défini les liaisons (et leur force ou énergie d'interaction) entre les unités de croissance, il faut tracer le graphe du cristal à partir de points qui ensemble forment une symétrie appartenant à une des 230 possibilités. Chaque point représente une unité de croissance. Les liaisons privilégiées entre les points sont choisies parmi toutes les liaisons possibles et correspondent à celles qui possèdent l'énergie d'interaction la plus forte [3].

La théorie de Hartman-Perdock, reliant la structure cristallographique à la morphologie cristalline, permet de connaître l'évolution de la topologie de l'interface cristalline au cours de la croissance. Cette théorie est basée sur l'existence de chaînes de liaisons périodiques fortes (PBC). Une PBC est une chaîne périodique infinie de liaisons fortes entre éléments de structure cristallographique. Ces éléments peuvent être des ions, des molécules, des atomes ou des agglomérats. Une PBC doit être stœchiométrique et ne doit pas avoir un moment dipolaire perpendiculaire à sa direction. Les faces F ont au moins deux PBC, les faces S contiennent une seule PBC et les faces K n'ont pas de PBC. Les faces S et K croissent suivant un mode rugueux parce qu'elles ont  $\gamma_{marche} = 0$  au moins dans une direction pour les faces S et dans toutes les directions pour les faces K.

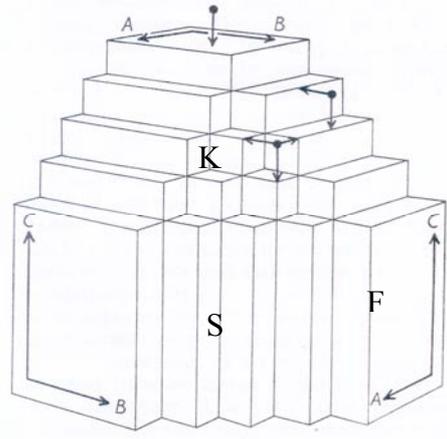


Figure 1.10 – Faces F, S et K d'un cristal [17].

La croissance d'une face plane F provient d'un mécanisme de croissance en couche où la face est parallèle à au moins deux PBC. Ces faces, lors de la croissance d'un cristal, étant les plus coûteuses en énergie, seront les plus importantes pour la morphologie du cristal.

La détermination de la morphologie d'un cristal résulte de la détermination de toutes les faces ou couches F et du calcul des énergies de formation de ces faces.