

Croissance en solution de cristaux massifs

Julien Zaccaro et Alain Ibanez

Résumé	Cet article présente les fondamentaux de la croissance de cristaux en solution basse température, en illustre quelques aspects de nature et à des échelles différentes et en décrit succinctement quelques réalisations.
Mots-clés	Cristaux, cristallographie, cristallogenèse, solution, hydrothermale, solvant, sursaturation.
Abstract	Crystal growth in solution This article introduces the basic elements of crystal growth in solution, some of its aspects to give an idea of their diversity in size and nature and examples of implementation.
Keywords	Crystals, crystallography, crystal growth, solution, hydrothermal, solvent, supersaturation.

Parmi les différentes méthodes de croissance cristalline, l'utilisation de la phase fondue est la plus répandue car elle permet de faire croître directement des cristaux de grande taille, de haute qualité, avec des vitesses de croissance pouvant atteindre plusieurs mm/h. Néanmoins, ces techniques ne sont pas applicables aux composés qui présentent un point de fusion trop élevé, une forte pression de vapeur au-dessus du point de fusion, une fusion de type non congruente (variation de composition chimique entre phases solide et fondue) ou une transition structurale dans l'état solide entre températures de fusion et ambiante. Dans ces cas là, seule l'utilisation d'un solvant permet de faire croître des cristaux à plus basse température. On distinguera les solvants inorganiques utilisés à haute température (méthode des flux) des solvants aqueux ou organiques utilisés pour des températures proches de l'ambiante (croissance en solution basse température) ou sous pression, à des températures supérieures à l'ébullition du solvant (croissance hydrothermale).

Solvant, solubilité et sursaturation

Un « bon » solvant ne doit pas réagir avec le soluté (composé dissout) ou les éléments du réacteur. Il doit présenter une densité inférieure à celle du cristal à faire croître et une faible viscosité favorisant les phénomènes de transport. Sa pureté sera élevée pour un coût acceptable avec une toxicité réduite. Enfin, il devra favoriser des morphologies massives des cristaux produits. Outre ces critères, le paramètre clé pour le choix d'un solvant est la quantité maximale de composé qu'il peut dissoudre : la limite de solubilité, qui est généralement définie par le terme « solubilité ». Cette capacité de solvation peut dépendre de plusieurs propriétés intrinsèques au solvant (comme sa polarité) ou, plus intéressant pour l'élaboration de cristaux, de paramètres extérieurs comme la température et la pression. Cette dépendance en température de la solubilité (figure 1) est la plus facile à mettre en œuvre selon des conditions expérimentales bien contrôlées. C'est pourquoi, avant toute cristallogenèse en solution, il est indispensable d'établir la courbe de solubilité du composé à faire croître dans le solvant choisi. Dans la grande majorité des cas, la solubilité augmente avec la température

(solubilité directe) ; cependant, quelques composés présentent des solubilités rétrogrades, qui diminuent quand la température augmente (CaCO_3 , Li_2CO_3 , AlPO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \dots$).

D'un point de vue thermodynamique, la limite de solubilité X_0 (concentration en soluté exprimée en fraction molaire) suit une loi de van't Hoff faisant intervenir l'enthalpie de dissolution ΔH_{diss} :

$$X_0(T) = X_{\infty} e^{\frac{-\Delta H_{\text{diss}}}{RT}}$$

Lorsque l'on se trouve à cette **limite de solubilité**, le composé cristallisé dans la solution est à l'équilibre thermodynamique avec le composé dissout. Ainsi, à la limite de solubilité, le potentiel chimique μ_0 du composé dissout est égal à celui du composé cristallisé et il n'y a pas de transfert net de soluté d'une phase vers l'autre. En dessous de cette limite de solubilité (zone sous-saturée), le potentiel chimique du soluté est plus faible dans la phase dissoute : la phase cristalline aura tendance à se dissoudre. Au-dessus de la limite de solubilité (zone sursaturée), le potentiel chimique est plus faible dans la phase cristallisée que dans la phase dissoute qui aura donc tendance à recristalliser. Le moteur du transfert d'une phase vers l'autre est donc la différence de potentiel chimique entre les deux phases. Cette différence constitue ainsi le paramètre majeur de la croissance en solution, qui correspond à la **sursaturation S** :

$$S \equiv \frac{\mu - \mu_0}{RT} \approx v \ln\left(\frac{X}{X_0}\right)$$

où v est le coefficient stœchiométrique des ions du soluté ($v = 1$ pour les solutés neutres), X représente la concentration de soluté effectivement dissout et X_0 la limite de solubilité dans les mêmes conditions (P, T). Cette expression permet ainsi de quantifier l'écart à l'équilibre thermodynamique de la solution : à l'équilibre, $X = X_0$ et $S = 0$; en solution sous-saturée, $X < X_0$ et $S < 0$, tandis qu'en solution sursaturée, $X > X_0$ et $S > 0$.

La figure 1 montre que le domaine sursaturé présente une zone métastable pour les sursaturations modérées et une zone labile pour des sursaturations élevées. En solution

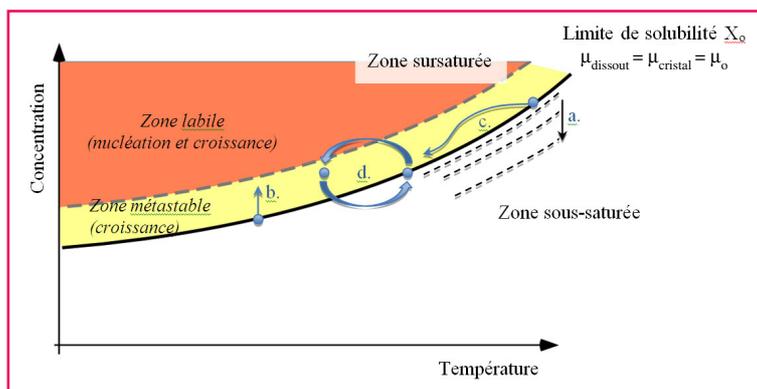


Figure 1 - Évolution de la limite de solubilité en fonction de la température (cas d'une solubilité directe) et différentes méthodes de création de la sursaturation : a) modification du solvant ; b) évaporation du solvant ; c) abaissement de température ; d) circulation de solution dans un gradient thermique.

sursaturée, le soluté tend à retourner vers la phase solide cristallisée. Or, la formation spontanée d'une phase solide (nucléation) s'accompagne de la création d'une interface qui représente un coût en énergie de surface. Si la sursaturation n'est pas suffisamment importante, ce coût énergétique d'interface demeure trop élevé pour un gain en potentiel chimique trop faible et il n'y aura pas apparition d'une nouvelle phase solide, et donc pas de nucléation de nouveaux cristaux. Toutefois, si une phase solide est déjà présente dans la solution, sous forme de germes cristallins, alors le transfert de soluté de la phase dissoute vers la phase solide pourra s'opérer (croissance). Si pour activer la croissance on augmente la sursaturation, en s'écartant davantage de la limite de solubilité, lorsque le gain en potentiel chimique devient suffisant, la nucléation spontanée de nouvelles cristallites devient énergétiquement possible : on sort de la zone métastable (croissance seule) pour aller vers la zone labile (croissance et nucléation) (figure 1).

Avec l'apparition de la nucléation, outre le risque de voir des cristaux parasites se fixer sur les monocristaux en cours de croissance, toutes les cristallites se développent très rapidement, au détriment des cristaux à faire croître, ce qui conduit généralement à l'arrêt de l'expérience. C'est donc uniquement dans l'étroit domaine de la zone métastable que peut être réalisée la croissance en solution de monocristaux. La cristallogenèse en solution de monocristaux revient donc à maîtriser des états de sursaturation faibles ($S < 0,05$), qui conduisent uniquement à la croissance des cristaux issus des germes cristallins initialement introduits dans la solution.

Parmi les différentes approches envisagées au cours du temps, certaines sont plus favorables que d'autres à l'obtention de monocristaux de bonne qualité et de grandes dimensions.

On peut créer une sursaturation dans une solution saturée par **modification graduelle du solvant**. Dans ce cas, la concentration X ne change pas, mais c'est la limite de solubilité X_0 qui est abaissée (figure 1, a) en changeant la nature ou le pH du solvant par ajout goutte à goutte de liquide ou par phase vapeur. Même si cette méthode est élégante, le contrôle de l'état de sursaturation de la solution est difficile. C'est pourquoi elle est limitée à l'élaboration de cristaux de taille réduite (cristaux de protéines pour des études cristallographiques par exemple) durant de courtes durées.

On peut également appliquer une sursaturation dans une solution par **évaporation du solvant**, ce qui augmente la concentration de soluté X dans le solvant restant (figure 1,

trajectoire b). Cette méthode est particulièrement efficace quand la solubilité évolue très peu avec la température, comme par exemple NaCl dans l'eau. Elle présente toutefois des limitations qui en font une méthode de croissance peu utilisée. En premier lieu, il est souvent délicat de contrôler le taux d'évaporation (solvant à pression de vapeur saturante élevée ou évoluant avec la concentration). De plus, l'évaporation de solvants composés de plusieurs constituants peut s'accompagner d'une variation de leur stœchiométrie (solutions aqueuses d'alcools ou d'acides par exemple), d'où une variation conjointe et opposée de X et X_0 . Enfin, l'évaporation du solvant concentre également les impuretés dont l'incorporation dans le cristal peut augmenter en cours de croissance.

C'est pourquoi, pour bien maîtriser la sursaturation sur de longues périodes, lors de la croissance de monocristaux de grandes dimensions (plusieurs cm^3 , voire dm^3), on utilise généralement la **température comme paramètre de contrôle et d'ajustement**. Dans le cas des croissances hydrothermales, la pression intervient également pour augmenter la solubilité du composé à faire croître, mais elle ne constitue pas un paramètre de contrôle et c'est bien la température qui permet de générer la sursaturation. Il existe principalement deux manières de créer la sursaturation au travers de la température. Dans le cas général des solubilités directes, l'abaissement de la température d'une solution saturée conduit à une diminution de la solubilité X_0 correspondante et la solution se trouve alors sursaturée (figure 1, trajet c). Le système tend à retourner vers l'équilibre par croissance de la phase solide (inflexion de la trajectoire vers le bas) ; ainsi l'abaissement graduel de la température (**méthode polythermale**) permet de maintenir le niveau de sursaturation et donc d'obtenir une croissance continue des germes cristallins.

Enfin, il est possible de créer la sursaturation par circulation de la solution entre deux zones de températures différentes (figure 1, d). Dans ce cas, une zone portée à température T_1 contient du composé à l'état solide en excès (corps nourricier), la concentration de la solution dans cette zone correspond donc à la solubilité à la température T_1 (zone de saturation). La solution est alors transportée (circulation par convection thermique, différence de densité, à l'aide de pompes...) vers la zone de croissance portée à une température T_2 pour laquelle la solubilité est plus basse. La solution arrivant dans la zone de croissance est alors sursaturée : $S \propto \ln(X_0(T_1)/X_0(T_2))$.

Ces **méthodes isothermales** sont plus complexes car elles obligent à contrôler le transport de solution en plus des aspects thermiques. Mais dans des cas particuliers comme les compositions intermédiaires de solutions solides, de cristaux dopés ou ceux présentant de très faibles variations de solubilité avec la température, la possibilité de travailler à des températures constantes tout au long de la croissance peut être un bénéfice (conditions stationnaires) qui compense largement le surcoût technologique.

Échelle macro-mésoscopique : transport, couche limite, hydrodynamique

Contrairement aux méthodes de croissance en phase fondue, l'utilisation d'un solvant requiert la diffusion du soluté vers la surface du cristal puis sa désolvation afin qu'il puisse être incorporé à la surface. De plus, l'incorporation de soluté

(entités cristallisantes) au cristal correspond à un changement de phase, la chaleur latente ainsi libérée à l'interface cristal/solution doit être extraite. La croissance cristalline en solution doit donc résoudre un double problème de transport : transport de masse du volume de la solution vers l'interface de croissance, et transport de chaleur depuis cette interface vers la solution. Le transport de masse du soluté vers l'interface de croissance est particulièrement problématique. En effet, sauf pour des vitesses d'échange de solution très importantes (plusieurs dizaines de cm/s [1]), le renouvellement de solution à l'interface de croissance ne compense pas la perte du soluté incorporé à la surface du cristal, d'où un appauvrissement local en soluté. Il se forme ainsi une « couche limite », appauvrie en soluté, qui réduit la sursaturation au niveau de la surface du cristal. La formation de cette couche limite est fonction de l'hydrodynamique à l'interface (convection, agitation), mais aussi du coefficient de diffusion du soluté dans le solvant. Ce dernier point a une importance particulière pour la croissance de cristaux de plusieurs cm^3 . En effet, l'appauvrissement en soluté est plus marqué au centre d'une face cristalline qu'à sa périphérie où il est partiellement compensé par la diffusion latérale de soluté. Si la face présente de grandes dimensions, le profil de sursaturation peut alors devenir fortement inhomogène au point de conduire à des croissances instables (inclusion de solvant, croissance creuses, etc.).

La réalisation de croissances stables de cristaux de dimensions centimétriques avec des vitesses de l'ordre de plusieurs mm/jour nécessite donc de travailler dans un régime de « convection forcée » où les cristaux sont mis en mouvement dans la solution de croissance (ou inversement) afin de réduire la couche limite. Il s'agit là de tout le champ de l'étude hydrodynamique de la croissance cristalline pour optimiser la géométrie des réacteurs de croissance, des supports des germes et systèmes d'agitation de solution, ainsi que les cycles de rotations alternées utilisés [2] afin de maximiser les phénomènes de transport.

Échelle micro-nanoscopique : entités cristallisantes, marches de croissance, morphologie, ségrégation

Sur la base des effets macro- et mésoscopiques que nous venons d'introduire, on peut comprendre et maîtriser le comportement global du système et mener à bien la croissance d'un cristal de relativement bonne qualité. Toutefois, si on s'attache à optimiser les vitesses de croissance (croissances rapides de plusieurs mm/j) ou la qualité des cristaux produits, il devient alors nécessaire de s'intéresser davantage aux mécanismes qui interviennent à l'échelle atomique. Pour les comprendre, la croissance en solution proche de la température ambiante constitue un champ d'étude privilégié. C'est en effet la seule méthode qui permet d'avoir un contrôle visuel aisé de la croissance et donc de mesurer précisément *in situ* les vitesses de croissance. C'est également la seule configuration transposable en cellules autorisant la mesure extrêmement précise (interférométrique) de la microtopographie des faces en cours de croissance [3], voire même de suivre la vitesse et la forme des marches atomiques (origine, hauteur, orientation, distribution) par microscopie à force atomique en solution [4].

Notre compréhension de tous les mécanismes à l'échelle atomique reste encore imparfaite. Néanmoins, on peut dire que la croissance en solution se fait sur des faces stables par

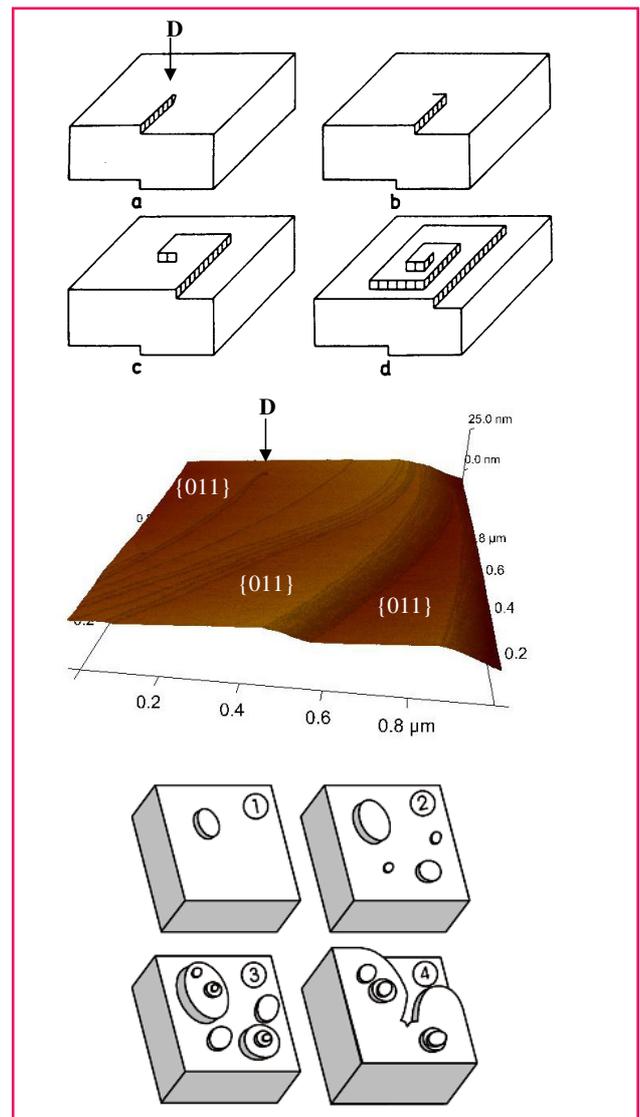


Figure 2 - De haut en bas. (a) Émergence d'une dislocation vis D formant une marche qui se propage (b) et s'enroule autour de la dislocation source (c) pour donner un îlot de croissance (d). Image en microscopie à force atomique d'une telle dislocation D ; on voit également les marches élémentaires de 0,5 nm qui se regroupent en paquets séparés par des terrasses de même orientation cristallographique {011}. (1) Nucléation d'un îlot bidimensionnel sur une face formant une marche à son pourtour ; (2) croissance de l'îlot par avancement de la marche ; (3)-(4) nucléations successives et coalescence des îlots.

avancement de marches. Les entités cristallisantes, après avoir été adsorbées à la surface, diffusent jusqu'au bord des marches de croissance où elles sont incorporées à la structure. Pour des sursaturations modérées ($S < 0,05$ à 25°C par exemple pour le KDP, KH_2PO_4), ces marches ont pour origine l'émergence de dislocations à la surface. Le décrochement de la structure cristalline qui correspond aux dislocations vis fait apparaître en surface ces marches qui vont progresser, s'enrouler autour de la dislocation source et s'étendre lors de la croissance pour donner des dômes symptomatiques (figure 2, a-d) conduisant à des vitesses de croissance lentes ($V \leq \text{mm/j}$).

Pour des sursaturations plus importantes ($S > 0,1$ à 25°C pour KDP), les marches de croissance sont majoritairement formées par nucléation d'îlots bidimensionnels sur la surface

(régime de nucléation bidimensionnelle, *figure 2, 1-4*), ce qui conduit à une augmentation significative de la vitesse de croissance (plusieurs mm/j).

D'autres phénomènes à l'échelle atomique ont été mis en évidence, comme des interactions entre marches de croissance qui, sous certaines conditions, se regroupent pour former des « trains de marches » séparées par des terrasses. Ces paquets de marches peuvent atteindre une hauteur cumulée de plusieurs micromètres et sont la cause principale d'inclusions de gouttelettes de solution dans les cristaux et de la formation au niveau macroscopique de faces vicinales. Des impuretés peuvent également s'adsorber à la surface du cristal et réduire ou même bloquer l'avancement des marches de croissance de certaines faces, et donc modifier radicalement la morphologie macroscopique du cristal. C'est également des différences de sites d'incorporation (anisotropie cristalline, dimension, charge) qui permettent d'expliquer l'incorporation sélective d'éléments dopants ou d'impuretés par différentes faces d'un cristal.

Exemples de réalisations pratiques

L'élaboration de monocristaux est donc un processus dont la réalisation expérimentale peut être techniquement ardue et dont l'optimisation nécessite de trouver le meilleur compromis entre un grand nombre de paramètres (chimiques, physiques, hydrodynamiques...). Certaines méthodes présentent ainsi le meilleur compromis pour des applications spécifiques, comme le montrent les quelques exemples ci-après.

Cristallogenèse par évaporation ou modification du solvant

Les croissances par évaporation ou modification du solvant ne sont pas utilisées pour l'élaboration de monocristaux de grande taille. Elles sont néanmoins largement utilisées pour la cristallisation de protéines. Dans ce cas, la quantité de matière première est souvent très limitée, ce qui rend inenvisageable toute recherche d'un « bon » solvant. Les techniques souvent employées sont celles de la goutte suspendue ou de la goutte assise (*figure 3*). Dans les deux cas, une goutte de solution contenant la protéine dissoute est maintenue dans un petit volume clos au-dessus d'un liquide. Il y a alors possibilité d'échange entre la solution et le liquide situé au bas du réservoir, par diffusion de leurs vapeurs. Selon la nature du liquide, on pourra avoir soit une évaporation du solvant, soit, dans le cas d'un non-solvant dans le bas du réservoir, une cristallisation par modification graduelle du solvant dans la goutte. Cet échange assure un transport

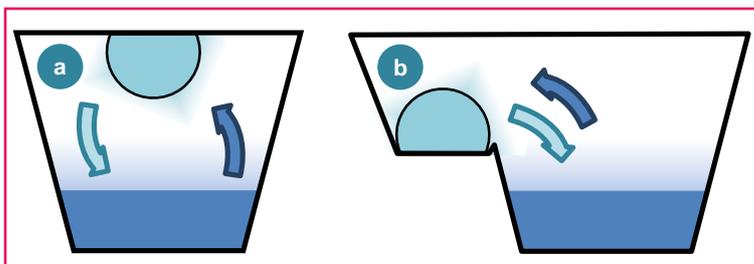


Figure 3 - Nucléation et croissance de cristaux par la méthode de la goutte suspendue (a) ou de la goutte assise (b). L'échange avec le liquide du réservoir (en bas) peut soit assécher la goutte (évaporation), soit y incorporer un non-solvant. L'échange par vapeur assure une augmentation très lente de la sursaturation, donc un faible nombre de cristaux qui croissent.

suffisamment lent pour que seul un petit nombre de cristaux se forment dans la goutte et qu'ils puissent ensuite croître.

Cristallogenèse par variation de température

Abaissement de température

La croissance par abaissement de température est dans la plupart des cas la méthode la plus simple pour élaborer en solution des cristaux de très bonne qualité, mais elle requiert une très bonne stabilité thermique. Pour éviter toute fluctuation rapide de température, le réacteur sera localisé dans une salle climatisée et peut être inclus dans un caisson isolant, voire dans une cuve d'eau fournissant une bonne inertie thermique. Ainsi, on peut réguler la température de la solution de croissance à $\pm 0,001$ °C et appliquer des abaissements de température parfaitement contrôlés de quelques dixièmes de degré par jour. La rotation alternée du support (plusieurs dizaines de tours par minute) sur lequel sont montés les germes dans la solution permet d'assurer un régime de convection forcée qui stabilise l'interface cristal/solution et évite les inclusions de solution dans le cristal. Ces conditions permettent d'obtenir des cristaux d'une haute qualité cristalline sous faibles sursaturations, ce qui conduit à des vitesses de croissance inférieures au mm/jour.

Pour l'élaboration de cristaux géants tels que celui de KDP présenté *figure 4*, on élève la sursaturation afin d'augmenter les vitesses de croissance à plusieurs mm/jour. Il faut donc élargir la zone métastable afin d'éviter la nucléation spontanée par circulation continue de la solution dans une zone du réacteur où l'on applique surchauffe et ultrafiltration afin d'éliminer les nuclei (agrégats atomiques) en cours de formation et d'éviter ainsi la nucléation parasite. Ceci a permis d'appliquer des sursaturations beaucoup plus élevées (jusqu'à $S = 0,4$) et d'atteindre des vitesses supérieures à 10 mm/jour [5] qui sont nécessaires à la synthèse de cristaux géants de KDP en quelques semaines au lieu de deux ans par la méthode d'abaissement lent classique.

Transport de solution

L'abaissement de température est relativement simple à mettre en œuvre et permet un contrôle visuel. De plus, on peut réaliser des croissances rapides selon des vitesses comparables à celles de méthodes en phase fondue. Cependant, lorsque la solubilité varie peu avec la température, ou s'il devient primordial d'élaborer les cristaux à température et sursaturations constantes (compositions intermédiaires de solution solide, cristaux dopés), l'abaissement de température n'est plus utilisable. La sursaturation est alors créée par circulation de la solution entre deux zones : zone de saturation dans laquelle la solution est enrichie en soluté par dissolution et zone de croissance. Afin de limiter au maximum le nombre de paramètres à ajuster, on utilise généralement la convection naturelle pour assurer la circulation de solution. Dans le réacteur présenté en *figure 5*, la zone chaude de saturation est située en haut. On y trouve le corps nourricier (cristaux submillimétriques contenus dans un récipient poreux). La solution plus concentrée, plus dense, tend à descendre vers la zone de croissance plus froide, créant ainsi la sursaturation. Il s'établit un mouvement de convection qui fait remonter une partie de la solution de la zone de croissance vers la zone de saturation. Des germes sont positionnés sur un support qui permet de les mettre en rotation dans la solution et d'assurer un régime hydrodynamique favorable à la croissance.

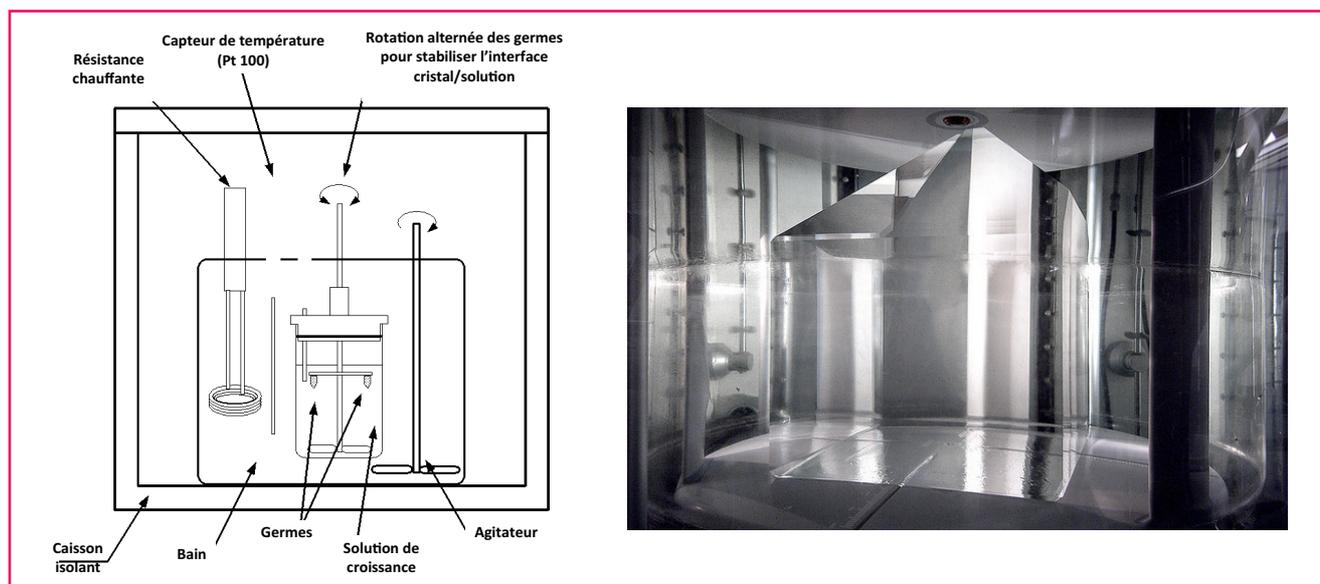


Figure 4 - À gauche, schéma représentant un système de croissance en solution par abaissement lent de température en laboratoire. À droite, système de mille litres pour la croissance de cristaux géants (50 cm de côté) de KH_2PO_4 (Lawrence Livermore National Laboratory, États-Unis).

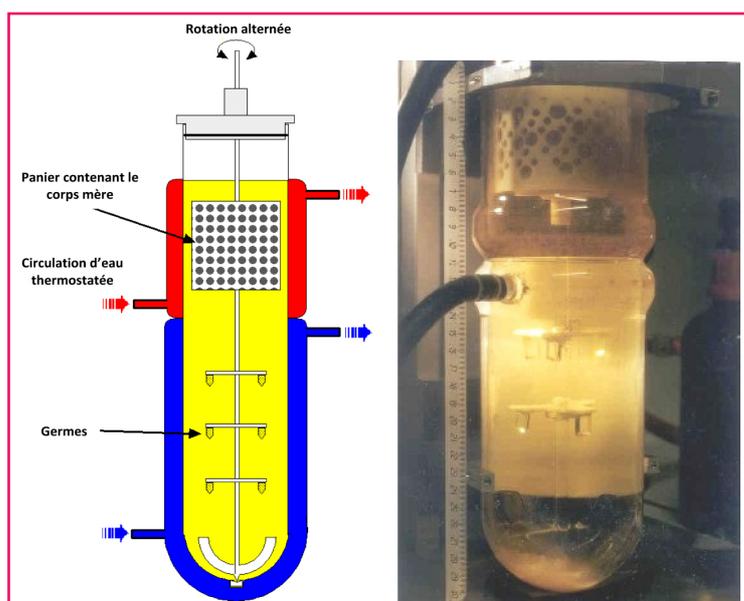


Figure 5 - Réacteur à gradient vertical de température utilisé pour faire croître simultanément six cristaux centimétriques parfaitement homogènes d'une composition intermédiaire d'une solution solide phospho-arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium (cristaux hybrides organominéraux) [6].

Comme pour l'abaissement de température, ces méthodes par transport de solution ont des vitesses de croissance limitées par la taille de la zone métastable. En élargissant celle-ci par élimination des nuclei en cours de formation (comme introduit plus haut), il est possible de faire croître des cristaux à température et sursaturation constantes selon des vitesses de croissance de plus de 10 mm/jour. Le conditionnement de la solution est alors plus complexe car il doit être réalisé rapidement, pendant le transport de solution entre zones de saturation et de croissance. De plus, la solution à traiter est plus propice à la nucléation car la dissolution du corps nourricier dans la zone de saturation l'enrichit en agrégats. Cette difficulté a été résolue en associant un traitement par ultrasons à la surchauffe de la solution qui permet de

dissocier efficacement les agrégats subcritiques (de taille inférieure au rayon critique au-delà duquel ils sont stables thermodynamiquement) et inhibe toute nucléation parasite [7]. On peut ainsi réaliser des croissances rapides en conditions stationnaires (température et sursaturation constantes) de monocristaux parfaitement homogènes de compositions intermédiaires de solution solides, par exemple du KDP partiellement deutéré dont la teneur en deutérium est parfaitement constante tout au long de la croissance (figure 6) [8].

Croissances hydrothermales

L'utilisation de fortes pressions et de températures plus élevées permet d'obtenir des solubilités adéquates pour certains composés pratiquement insolubles en conditions normales. La pression est généralement créée de manière autogène : la solution étant confinée dans l'autoclave, la pression augmente avec la température et l'on ne peut utiliser l'abaissement de température car il s'accompagnerait d'un abaissement de pression. Les méthodes hydrothermales utilisent le transport de la solution, et l'on retrouve donc des

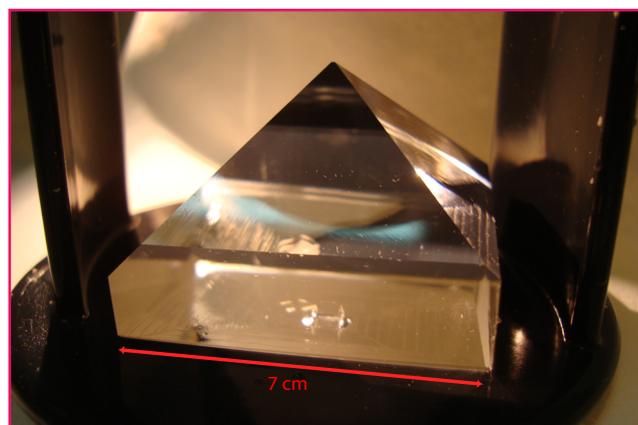


Figure 6 - Cristal de 7 cm de côté d'une composition intermédiaire de la solution solide $\text{K}(\text{D}_{1-x}\text{H}_x)_2\text{PO}_4$ parfaitement homogène obtenu à 20 °C avec une vitesse de croissance de 9,8 mm/jour.



Figure 7 - 1 400 cristaux (2 300 kg) de quartz α (α -SiO₂) obtenus en croissance hydrothermale dans un autoclave industriel (dimensions internes : 65 cm de diamètre pour 14 m de long). On devine le sommet de la tête de l'opérateur en bas de l'image.

configurations géométriques et thermiques comparables à celles de la figure 5.

Par exemple, pour la croissance d'orthophosphates (AlPO₄ et GaPO₄) en laboratoire [9], un gradient horizontal de température est établi entre la zone de saturation contenant le corps nourricier et la zone de croissance, le soluté dissout étant transporté par diffusion. La pression appliquée est contrôlée au travers du taux de remplissage du réacteur (environ 0,8) et des températures des deux zones (150-200 °C). La sursaturation est contrôlée par le gradient de température entre les deux zones. Les pressions restent modérées (quelques bars), ce qui permet d'utiliser sous certaines conditions des ampoules en verre épais et de conserver un contrôle visuel de la croissance en cours. Cependant, pour ajuster la solubilité sous plus hautes pressions, l'utilisation d'autoclave en acier chemisée devient obligatoire.

D'autre part, la croissance du quartz α à l'échelle industrielle se fait à des pressions et des températures élevées en autoclaves acier inox (figure 7). Comme précédemment, la pression est conditionnée par le taux de remplissage de l'autoclave et les températures des deux zones de saturation et de croissance. Afin de mieux contrôler le transport de solution dans l'autoclave en configuration verticale, la zone

chaude (zone de saturation contenant le corps nourricier) est située dans la partie basse afin de favoriser la convection. Un écran avec un taux de passage bien défini (quelques %) séparant les deux zones permet de réguler le transport de solution et de stabiliser le gradient thermique qui est directement relié à la sursaturation. Selon le solvant utilisé (NaOH 1 M ou Na₂CO₃ 0,6-0,8 M), la gamme de pression et de température est différente. Par exemple, pour le procédé haute pression utilisant NaOH, la température est d'environ 400 °C, le gradient thermique de 25 °C et la pression de l'ordre de 1 000-1 500 bars pour une vitesse de croissance de 1 mm/jour. Cette croissance hydrothermale de cristaux de quartz α , après beaucoup de recherche dans les années 1970 et 1980 (nombreux paramètres, réacteurs de grande taille, croissances lentes sans contrôle visuel), est actuellement pleinement mature sur le plan industriel : plus de 300 000 tonnes par an de cristaux de grande taille et de très haute qualité (figure 8), ce qui constitue le second plus fort tonnage parmi les cristaux synthétiques, derrière le silicium [10].

Conclusion

La croissance cristalline est une discipline éminemment transverse qui fait appel à la chimie, la science des matériaux, la cristallographie, la thermodynamique, la physique de l'état solide, l'hydrodynamique et au génie des procédés. À cela s'ajoute la complexité des phénomènes mis en jeu dans le passage de l'état désordonné en solution à l'état cristallin, au niveau de l'interface cristal/solution. Enfin, c'est un phénomène multi-échelle depuis le niveau atomique (incorporation des ions/molécules à la surface du cristal) jusqu'à l'échelle macroscopique (hydrodynamique des réacteurs de croissance, jusqu'à mille litres pour certains). La difficulté d'appréhender l'ensemble de ces différents domaines mis en jeu a ainsi longtemps fait voir la croissance cristalline plus comme un art que comme une science. Mais les progrès réalisés dans la compréhension fondamentale des différents mécanismes ont permis de mieux en contrôler les paramètres clés, lui conférant ainsi enfin le statut d'une science à part entière.



Figure 8 - Cristal de quartz de grande taille et de haute qualité élaboré par synthèse hydrothermale. On peut distinguer sur la face avant de nombreux dômes de croissance, chacun correspondant à l'émergence d'une dislocation vis, source de marches de croissance.

Références

- [1] Chernov A.A., Rashkovich L.N., Vekilov P.G., Step in solution growth: dynamics of kinks bunching and turbulence, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 275, p. 1.
- [2] Robey H.F., Potapenko S.Y., Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown KH₂PO₄ crystals, *J. Cryst. Growth*, **2000**, 213, p. 355.

- [3] Chernov A.A., Step bunching and solution flow, *J. Optoelec. Adv. Mat.*, **2003**, *5*, p. 575.
- [4] de Yoreo J.J., Land T.A., Dair B., Growth morphology of vicinal Hillocks on the {101} face of KH_2PO_4 : From step-flow to layer-by-layer growth, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, *73*, p. 838.
- [5] Zaitseva N.P., Carman L., Progress in crystal growth and characterization of materials, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **2001**, *43*, p. 1.
- [6] Zaccaro J., Bagieu-Beucher M., Espesso J., Ibanez A., Structural characterization and crystal growth of the 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenphosphate/arsenate hybrid solid solution, *J. Cryst. Growth*, **1998**, *186*, p. 224.
- [7] Leroudier J., Zaccaro J., Ildefonso M., Veesler S., Baruchel J., Ibanez A., Nucleation control and rapid growth of KDP crystals in stationary conditions, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, p. 2592.
- [8] Leroudier J., Zaccaro J., Debray J., Segonds P., Ibanez A., Rapid growth in solution of a solid solution under stationary conditions, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, p. 3613.
- [9] Cambon O., Yot P., Balitsky D., Goiffon A., Philippot E., Capelle B., Detaint J., Crystal growth of GaPO_4 , a very promising material for manufacturing BAW devices, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **2001**, *26*, p. 79.
- [10] www.kgbconsultingltd.com/downloads/Manufacture_Of_Bulk_Crystals_In_Western_Europe.pdf (p. 14), consulté le 27/03/14.



J. Zaccaro

Julien Zaccaro est chargé de recherche et Alain Ibanez, directeur de recherche, à l'Institut Néel*.



A. Ibanez

* Institut Néel, CNRS et Université Grenoble Alpes, 25 rue des Martyrs, F-38042 Grenoble Cedex 9.
Courriels : alain.ibanez@neel.cnrs.fr ; julien.zaccaro@grenoble.cnrs.fr

**"Made in Europe for the World"
Oui, mais avec vos contributions !**

Analytical and Bioanalytical Chemistry
Springer
the language of science

WILEY-VCH ChemPubSoc Europe
Les journaux de ChemPubSoc*

* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- Chemistry, a European Journal
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemSusChem
- ChemistryOPEN
- ChemViews

L'Actualité Chimique
SCF
Société Chimique de France

**Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications**

© www.magdesign.info