

Etude de la Concentration de la Solution autour d'un Cristal en Voie de Croissance

PAR STANISLAS GOLDSZTAUB ET RAYMOND KERN

Laboratoire de Minéralogie et de Pétrographie de l'Université de Strasbourg, 1 rue Blessig, Strasbourg, France

(Reçu le 27 novembre 1952, revu le 22 mai 1953)

The experiments of Berg, Bunn and Humphreys-Owen on the concentration of the solute in the vicinity of a growing crystal have been repeated as part of a series of investigations on the relation between habit and supersaturation. With an interferometric method using polarized white light (Françon) the results of these authors could not be confirmed. The curves of equal concentration close to the faces are parallel to the faces. In rapid growth the concentration gradient is greater at the crystal edges than above the face interiors, a fact which explains the transport of solute to these points and the occurrence of dendritic growth.

Introduction

Poursuivant l'étude de la croissance et du faciès des cristaux d'halogénures alcalins en solution, nous avons été amené à étudier la variation de la concentration des eaux-mères au voisinage d'un cristal en train de croître. De nombreux travaux ont déjà été faits dans ce domaine mais il nous a semblé bon d'utiliser une nouvelle méthode interférométrique plus simple et surtout plus sensible.

La diminution de la concentration de la solution à proximité d'un cristal en voie de croissance a été mise en évidence par Lehmann (1877). Miers (1903) à l'aide de mesures d'indices de réfraction a montré qu'au voisinage d'un tel cristal la concentration était supérieure à la concentration de saturation, infirmant ainsi l'hypothèse de Nernst (1904).

Bunn (1949) et Berg (1938) ont repris ces études en produisant des franges de lames à ondes multiples dans un coin de solution sursaturée de sel. Ces auteurs ont montré, en traçant les courbes d'égale concentration, que la concentration parallèlement à une face cristalline n'était pas constante mais présentait un minimum vers son milieu.

On a essayé d'expliquer cet 'effet Berg' par les couches d'adsorption de Volmer, ou par les 'layer formation' de Bunn. Cependant Frank (1949) attribue cet effet à des phénomènes de convection au sein du liquide.

Nous avons pensé qu'une méthode plus sensible indiquée par Françon (1952a, b) permettrait d'éclaircir ce problème.

Principe de la méthode

Le principe de cette méthode interférentielle par double réfraction en lumière blanche a été exposée par M. Françon comme suit:

* Un polariscope de Savart est constitué par deux lames à faces parallèles de même épaisseur, taillées à 45° de l'axe optique d'un cristal de quartz ou de calcite. Ces deux lames sont superposées de façon que leurs axes optiques soient orthogonaux.

"Lorsqu'une onde plane monochromatique polarisée rectilignement tombe à 45° des axes d'un polariscope de Savart,* on obtient deux ondes polarisées à angle droit et situées dans un même plan, si le faisceau lumineux est normal aux lames biréfringentes. A la sortie du polariscope de Savart on obtient deux ondes en phase, seulement décalées l'une par rapport à l'autre dans leur plan commun par suite de la biréfringence des lames. En inclinant celles-ci ou en employant un compensateur, on peut introduire une différence de phase convenable pour que ces deux ondes se détruisent par interférence. Supposons qu'il en soit ainsi pour le jaune moyen du spectre et éclairons l'ensemble en lumière blanche. En interposant un analyseur entre les lames et le dispositif optique qui permet de les observer, on obtient une teinte générale pourpre, ou teinte sensible. Considérons maintenant, non plus une onde plane mais une onde déformée. Par suite de leur décalage latéral ces deux ondes n'arrivent plus en opposition pour le jaune dans tout le champ d'observation. La teinte sensible vire rapidement dans certaines régions décelant ainsi les déformations de l'onde incidente."

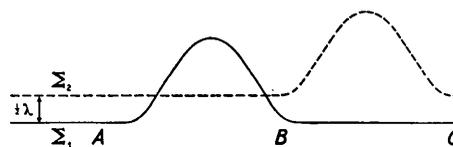


Fig. 1. Au sujet de la méthode de Françon.

La Fig. 1 montre les deux ondes déformées Σ_1 et Σ_2 décalées en largeur et en profondeur. Dans les parties A et C, Σ_1 et Σ_2 sont en opposition de phase pour le jaune moyen du spectre; elles constituent le fond teinte sensible. Entre A et B, B et C les ondes Σ_1 et Σ_2 ne sont plus en opposition de phase pour le jaune et la teinte change. En se rapportant à l'échelle des teintes de Newton, il est possible d'évaluer la différence de marche en un point donné de l'objet. Si Δ est cette différence de marche et $\frac{1}{2}\lambda$ la différence de marche entre les parties non déformées des ondes Σ_1 et Σ_2

les images M_1 et M_2 présenteront les teintes correspondant à des différences de marche $\Delta + \frac{1}{2}\lambda$ et $\Delta - \frac{1}{2}\lambda$.

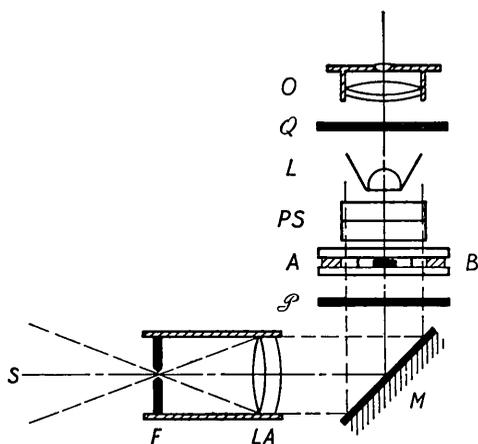


Fig. 2. Schema de l'appareil.

Pour déterminer les courbes d'égalité de concentration dans la solution autour d'un cristal qui croît, nous avons utilisé le montage suivant (Fig. 2):

Une lampe S éclaire une fente réglable F placée dans le plan focal d'une lentille convergente achromatique LA de 10 cm. de distance focale. Cette lumière parallèle tombe par l'intermédiaire d'un miroir plan M sur le polariseur \mathcal{P} d'un microscope. Le polariscope de Savart PS en quartz de 2 cm. d'épaisseur est placé entre la préparation AB et un objectif L de faible grossissement ($3\times$). Le polariscope de Savart est orienté de façon que le plan de polarisation de la lumière soit à 45° de ses axes. L'analyseur Q , croisé ou parallèle par rapport au polariseur \mathcal{P} , se trouve entre L et l'oculaire O . L'expérience et le calcul montrent que dans ces conditions les aberrations dues à l'ouverture des faisceaux sont négligeables.

Les réglages sont remarquablement faciles.

Sensibilité du dispositif réalisé

L'interféromètre étant réglé de façon à obtenir la teinte sensible du 1er ordre (entre nicols parallèles), la sensibilité de la méthode est celle de toutes les méthodes à teinte sensible, soit quelques millièmes de λ . Un objet présentant une différence de marche de $\lambda/50$ fait virer la teinte sensible (entre nicols croisés) au bleu pour l'une des images et au rouge pour l'autre.

Application de la méthode de Françon à l'étude de la croissance des cristaux à partir de solutions

La solution et le cristal à étudier sont placés entre deux lames porte-objet dont le parallélisme est assuré à l'aide de cales d'épaisseur connue. Le cristal donne deux images décalées et les lignes d'égalité de concentration correspondent aux lignes isochromatiques. On a photographié ces images en noir et en couleur (Kodachrome, type lumière du jour).

Nous supposons que le dédoublement des images est plus grand ou égal au phénomène observé. S'il n'en est pas ainsi, les courbes isochromatiques dans le cas général ne correspondent qu'approximativement aux lignes d'égalité de concentration.

Le dépouillement des clichés en couleur se fait de la façon suivante. Si on appelle n_∞ l'indice de la solution loin du cristal en croissance et $n_{x,y}$ l'indice de la solution en un point (x, y) près du cristal, la différence de marche Δ au point (x, y) est

$$\Delta = (n_\infty - n_{x,y})e,$$

e étant l'épaisseur de la solution entre les deux lames porte-objet. Si l'appareil est réglé de façon que le champ d'observation présente la teinte sensible du 1er ordre, entre nicols croisés, cette teinte correspond à une différence de marche de $\Delta_0 = 0,565\mu$. $\Delta_{1,2}$ étant la différence de marche correspondant à la teinte observée au point (x, y) , on a la relation $\Delta_{1,2} = \Delta \pm \Delta_0$ (voir Fig. 1). Il en résulte de la connaissance de $n_\infty, e, \Delta_{1,2}, \Delta_0$ la valeur de $n_{x,y}$ d'où la valeur $C_{x,y}$ de la concentration de la solution au point (x, y) . La concentration C correspondant au point (x, y) étant déterminée, il ne reste plus qu'à suivre la ligne de même teinte pour tracer la courbe d'égalité de concentration C .

1°. Etude des halogénures alcalins

Nous avons étudié KCl, KBr, KI en solution aqueuse. Une solution d'un tel sel a été saturée à une température T_1 supérieure à la température ambiante T_0 . Quelques gouttes de cette solution ont été prélevées rapidement et posées entre les deux lames porte-objet parallèles. Ces lames se trouvaient à la température T_1 . En baissant la température nous avons pu faire varier la solubilité du sel et produire la croissance de cristaux.

Nous avons fait les observations suivantes:

1°. La concentration près des cristaux est plus faible qu'en un point plus éloigné.

2°. Pour des croissances relativement lentes, la teinte le long d'une face est uniforme. La concentration le long de la face est donc constante.

3°. Lorsque la croissance a lieu rapidement une teinte différente apparaît vers les coins du cristal indiquant un appauvrissement de la solution dans cette région. Ce phénomène est précurseur de la croissance dendritique.

Lors de nos expériences nous n'avons jamais vu apparaître une teinte différente vers le milieu d'une face. Ces expériences sur les halogénures alcalins étant en contradiction avec les expériences de Bunn et de Berg faites sur le chlorate de sodium, nous avons repris leur étude.

2°. Expériences sur le chlorate de sodium

Un cristal de $NaClO_3$ a été préparé par évaporation d'une mince couche de solution saturée du même sel.

Ce cristal a été lavé dans une solution légèrement soussaturée afin d'enlever toutes traces de germes pouvant gêner les opérations ultérieures. Posé sur une lame porte-objet nous avons déposé sur ce cristal quelques gouttes de solution sursaturée de NaClO_3 , puis recouvert par une lame. Au lieu de produire la sursaturation voulue par évaporation de la solution saturée, comme l'ont fait Bunn et Berg, nous avons saturé la solution à une température T_1 supérieure à la température ambiante T_0 . À l'aide d'une pipette nous avons déposé cette solution entre les lames parallèles qui se trouvaient à la température T_0 . Le refroidissement de la goutte se faisant instantanément, nous avons pu produire la sursaturation désirée.

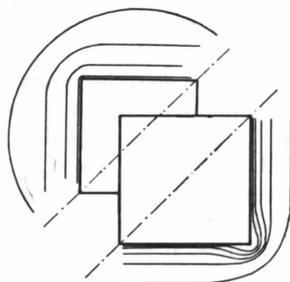


Fig. 3. Courbes d'égalité de concentration autour d'un cristal en croissance lente (en haut) et rapide (en bas).

Lors de ces expériences nous avons fait varier différents facteurs :

- (1°) la sursaturation de la solution,
- (2°) les dimensions du cristal,
- (3°) l'épaisseur de la couche de solution,
- (4°) la forme de la couche de solution, en occurrence, coin liquide afin de nous rapprocher des conditions de Berg et Bunn.

Les résultats obtenus sont les suivants :

(a) À une distance du cristal du même ordre de grandeur que le cristal lui-même, les courbes d'égalité de concentration sont voisines de cercles concentriques lorsque les quatre côtés du cristal croissent avec la même vitesse.

(b) Plus près du cristal, les courbes d'égalité de concentration tendent à prendre la forme extérieure du cristal (voir Fig. 3). Vers les coins, les gradients de concentration sont les plus élevés.

(c) Le long d'une face du cristal une même teinte est visible. Aucune teinte différente n'apparaît au milieu d'une face. La concentration le long d'une face est constante.

(d) Lorsque le cristal croît rapidement, pour des sursaturations de l'ordre de 12 g./100 g. de solution, on distingue des teintes différentes vers les coins correspondants à des concentrations plus faibles (Fig. 3).

(e) Nous avons observé les mêmes résultats en faisant varier les dimensions du cristal, ainsi que l'angle du coin liquide.

Il en résulte qu'en employant la méthode très sensible d'interférences par double réfraction, il ne nous a pas été possible de retrouver 'l'effet Berg'. Pour essayer de trouver la raison de ce désaccord nous avons refait les mêmes expériences en utilisant la méthode des franges de lames à ondes multiples dont s'étaient servis Berg (1938) et Bunn (1949).

Expériences avec les franges de lames à ondes multiples

C'est la finesse des franges qui détermine la précision de la méthode. En général, on admet une précision de $\lambda/50$ pour l'observation directe, une précision inférieure lorsqu'on travaille par l'intermédiaire de plaques photographiques. La finesse des franges dépend de trois facteurs principaux : du pouvoir réflecteur des lames, du monochromatisme de la source utilisée et de l'ordre d'interférence des franges.

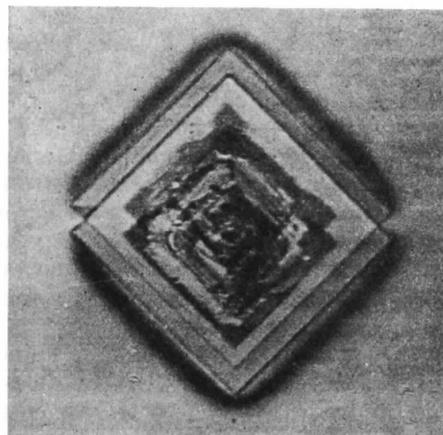


Fig. 4. Photographie en noir du phénomène coloré obtenu à l'aide de la méthode de Françon. L'objet est dédoublé en deux images. Les lignes d'égalité de concentration correspondent approximativement aux lignes isochromatiques. Sursaturation de la solution 6 g./100 g. de solution. Cristal 0,5 mm. de côté. Épaisseur de la couche de solution 0,17 mm.



Fig. 5. Cristal de NaClO_3 en voie de croissance dans sa solution sursaturée (6 g./100 g. de solution). Franges de lames à ondes multiples obtenues avec des lames ayant un pouvoir réflecteur de 80 % et le doublet jaune du sodium.

Dans ces expériences on utilise des pouvoirs réflecteurs de l'ordre de 80%. Le calcul montre que pour une onde infiniment monochromatique, un ordre d'interférence quelconque, la finesse des franges est de $\frac{1}{20}$ d'interfrange (demi-largeur de la frange).

L'ordre d'interférence est déterminé par la distance qui sépare les lames, c'est à dire dans le cas présent par l'épaisseur du cristal à étudier. Soit $e = 0,01$ cm. L'ordre d'interférence K qui correspond à cette distance est environ 600.

La demi-largeur spectrale $\Delta\lambda$ de la raie λ qui donne pour un ordre d'interférence K une frange dont la demi-largeur est égale au $\frac{1}{20}$ de l'interfrange est $\Delta\lambda = \lambda/20K$.

Pour $K = 600$, la source devra donc donner une raie dont la demi-largeur soit inférieure ou égale à $\lambda/(12 \times 10^3)$. Cette condition n'est vérifiée que pour des sources tout à fait spéciales telles que les lampes à un isotope du mercure ou à vapeur de cadmium à basse température.

Berg, Bunn et nous-mêmes ne disposions pas de telles sources, aussi il y a lieu d'examiner les conséquences qui en résultent.

Sur les clichés de Berg la largeur des franges est de l'ordre de $\frac{1}{4}$ d'interfrange. Les clichés de Bunn présentent par contre des franges presque aussi larges que les espaces sombres. Lors de nos expériences avec une lampe à arc de mercure, dont nous avons isolé la raie verte, nous n'avons guère obtenu de meilleurs résultats. Le doublet jaune du sodium par contre, nous a permis d'obtenir des franges plus fines en nous plaçant dans la zone où les franges duent aux deux raies se superposent, ce qui se produit pour les ordres d'interférence K d'environ 980. On sait en effet que les raies du doublet de sodium sont fines et non cohérentes.

Dans les meilleures conditions nous n'avons pas réussi à obtenir mieux que nos devanciers, à savoir $\frac{1}{4}$ d'interfrange.

Or, 'l'effet Berg' observé par Berg, Bunn et Hum-

phreys-Owen est de l'ordre de $\frac{1}{4}$ d'interfrange, c'est à dire de l'ordre de l'imprécision de la méthode. On ne le retrouve plus, comme nous l'avons constaté, en utilisant une méthode plus sensible.

Conclusion

Les diagrammes de concentration que nous avons tracé ne présentent en effet rien de particulier. Ils s'interprètent en admettant (1°) l'appauvrissement de la solution dû à la croissance du cristal, et (2°) la diffusion du soluté. Cette diffusion étant plus importante au voisinage des sommets, il en résulte un gradient de concentration plus élevé.

On retrouve le même processus si on étudie la dissolution d'un cristal au lieu de sa croissance.

Ces résultats expérimentaux justifient les réserves théoriques faites par Frank (1949) au sujet de l'effet Berg.

Comme nous venons de le signaler, le gradient de concentration est plus élevé au voisinage des sommets du cristal. La vitesse de diffusion de la matière étant proportionnelle à ce gradient, l'apport de matière vers les sommets peut se faire plus rapidement lorsque la sursaturation de la solution le permet. Ceci peut donner l'explication de la croissance dendritique des cristaux.

Bibliographie

- BERG, W. F. (1938). *Proc. Roy. Soc. A*, **164**, 79.
 BUNN, C. W. (1949). *Disc. Faraday Soc.* No. 5, 132.
 FRANÇON, M. (1952a). *Rev. opt. (théor. instrum.)* **31**, 65.
 FRANÇON, M. (1952b). *Rev. opt. (théor. instrum.)* **31**, 170.
 FRANK, F. C. (1949). *Disc. Faraday Soc.* No. 5, 189.
 HUMPHREYS-OWEN, S. P. F. (1949). *Proc. Roy. Soc. A*, **197**, 218.
 LEHMANN, O. (1877). *Z. Krystallogr.* **1**, 453.
 MIERS, H. A. (1903). *Philos. Trans.* **202**, 459.
 NERNST, W. (1904). *Z. phys. Chem.* **47**, 52.