

La croissance cristalline :

Suite à la nucléation, lorsque le germe a atteint la taille critique r^* , la croissance cristalline commence. C'est pour cela que la croissance cristalline est associée, d'une part, à la vitesse avec laquelle les atomes requis peuvent diffuser vers la surface du cristal et, d'autre part, à la force motrice de la transformation, c'est-à-dire au taux de surfusion à l'interface cristal/liquide. Le taux de croissance cristalline dépend :

- i) la vitesse avec laquelle les atomes vont pouvoir diffuser vers la surface du cristal néoformé,
- ii) la manière dont ils vont pouvoir traverser l'interface verre/cristal,
- iii) la vitesse de dissipation de la chaleur latente de cristallisation (conduisant à des morphologies différentes).

Si la croissance est continue, tous les sites d'adsorption à la surface du cristal sont équivalents, la croissance cristalline se produit par un réarrangement à courte distance des atomes et elle est contrôlée par l'interface.

L'adsorption est supposée similaire à un saut diffusif dans le liquide. Il faut donc tenir compte de la vitesse de passage liquide \rightarrow cristal ($V_{L \rightarrow C}$) correspondant à l'adhésion d'un atome (ΔG_D), et la vitesse du passage cristal \rightarrow liquide ($V_{C \rightarrow L}$) (désorption) correspondant à un détachement ($\Delta G_D - \Delta G_V$). Le processus de désorption est défavorable du fait de la barrière énergétique pour quitter l'état d'équilibre cristallin pour rejoindre le liquide surfondu (voir figure ci-dessous) Un atome présent à la surface du cristal va résister à cette fusion de façon proportionnelle à la force de sa liaison au cristal, ce qui se traduit par la variation d'énergie libre ($-\Delta G_V$), ces deux vitesses s'expriment par le produit de la distance de saut λ (distance interatomique), de la fréquence des vibrations atomiques ν et de la probabilité de faire un saut diffusif favorisé par une activation thermique :

$$\begin{cases} V_{L \rightarrow C} = \lambda \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta G_D}{k_B T}} \\ V_{C \rightarrow L} = \lambda \cdot \nu \cdot e^{-\frac{(\Delta G_D - \Delta G_V)}{k_B T}} \end{cases}$$

La vitesse net peut ainsi être définie par :

$$V = \lambda \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta G_D}{k_B T}} \left[1 - e^{-\frac{\Delta G_V}{k_B T}} \right]$$

avec,

T : température,

λ : distance de saut (distance interatomique),

ν : fréquence de vibration atomique,

ΔG_D : énergie libre d'activation traduisant la migration d'une unité structurale du liquide au germe.

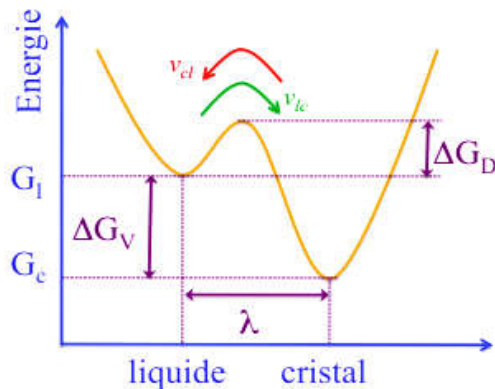


Fig. Schéma énergétique du passage d'un atome de l'état liquide à solide et inversement

La fréquence de saut lié au coefficient de diffusion et à la distance de saut par :

$$\nu = \frac{D}{\lambda^2}$$

d'où ;

$$V = \frac{D}{\lambda} \cdot e^{-\frac{\Delta G_D}{k_B T}} \left[1 - e^{-\frac{\Delta G_V}{k_B T}} \right]$$

On peut ainsi définir le taux de croissance des cristaux $U(T)$ par :

$$U(T) = f^* \frac{D}{\lambda} \cdot e^{-\frac{\Delta G_D}{k_B T}} \left[1 - e^{-\frac{\Delta G_V}{k_B T}} \right]$$

f^* : fraction de sites disponibles pour l'attachement sur la surface du cristal ($0 < f^* < 1$).

Dans le cas de la croissance, ΔG_D n'est pas rigoureusement identique à l'énergie d'activation de la nucléation car contrairement à la nucléation, celle-ci implique une diffusion à longue distance. Ainsi, en admettant que la diffusion de matière se fasse par écoulement visqueux, elle sera alors liée à la viscosité par la formule de Stokes-Einstein :

$$U(T) = f^* \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \cdot e^{-\frac{\Delta G_D}{k_B T}} \left[1 - e^{-\frac{\Delta G_V}{k_B T}} \right]$$

La figure ci-contre représente un exemple des courbes de vitesse de nucléation et de croissance. On remarque que la partie basse température est dominée par la composante cinétique et la partie haute température par le bilan énergétique.

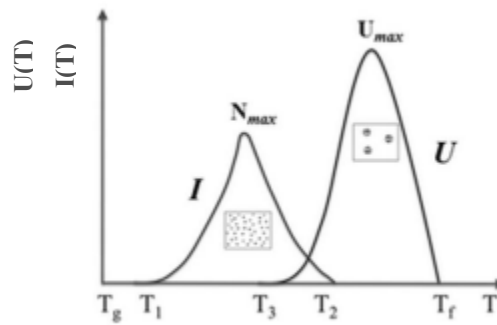


Fig. Variation thermique de la croissance cristalline et comparaison avec la nucléation.

N_{max} correspond à la vitesse de nucléation maximale où le nombre de germes formés sera maximal et U_{max} à la vitesse de croissance maximale où la taille des cristaux sera la plus grande.

Entre les températures T_1 et T_3 on forme des germes mais ces derniers ne peuvent croître. Entre T_2 et T_f , aucun germe ne peut se former et donc la cristallisation est inexistante. Entre T_3 et T_2 , on peut former des germes cristallins qui peuvent croître (zone de recouvrement dont la largeur peut varier sensiblement selon le type de verre).