



## La croissance des cristaux, phénomène moléculaire

W. Kossel

### ► To cite this version:

W. Kossel. La croissance des cristaux, phénomène moléculaire. Journal de Physique et le Radium, 1956, 17 (2), pp.95-106. <10.1051/jphysrad:0195600170209500>. <jpa-00235335>

**HAL Id: jpa-00235335**

**<https://hal.science/jpa-00235335v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

## LA CROISSANCE DES CRISTAUX, PHÉNOMÈNE MOLÉCULAIRE

Par le Professeur W. KOSSEL (1).

**Sommaire.** — Envisageant la croissance cristalline comme un phénomène moléculaire, on décrit d'abord les processus de croissance primaire, c'est-à-dire de sédimentation de nouvelles particules sur le cristal. Mais un grain cristallin peut aussi croître à partir des grains voisins. Ce processus de recristallisation peut être mis en évidence grâce aux modèles de bulles de Bragg pour lesquels on propose un nouveau montage optique d'observation.

Dans l'édification systématique des cristaux, la rangée apparaît comme un élément essentiel et autonome. L'étude des phénomènes de croissance et de décroissance est particulièrement aisée et démonstrative si on part d'une sphère monocristalline. L'interprétation des figures ainsi obtenues sur la sphère fait intervenir une « géométrie chimique » simple. On met ainsi en évidence l'importance des faces vicinales et l'influence des compagnons de dissolution.

Enfin, l'étude du courant électrique lors de la croissance de fils d'argent par électrolyse, met en évidence une croissance cristalline par à-coups correspondant à des formations de gradins, dont l'épaisseur est encore cependant supérieure à une épaisseur moléculaire.

1) Votre très aimable invitation à vous exposer certains de nos travaux m'a causé d'autant plus de joie que le thème de la croissance des cristaux a souvent dirigé nos pensées vers Paris où d'importants travaux ont été effectués dans ce domaine. Notre pensée va de ceux où Pierre Curie, en 1885, appliqua les idées de la physique classique au problème des mécanismes de la croissance, aux travaux contemporains, parmi lesquels je voudrais citer les études de M. Guinier sur les réarrangements qui se font dans les cristaux métalliques qui ont subi des tensions et sur les précipitations fines d'atomes étrangers dans des plans communs, travaux qui ont attiré l'attention de tous ceux qui cherchent à comprendre les fondements des processus d'ordre.

L'idée de Curie, selon laquelle les corps cristallins tendent vers l'état d'énergie superficielle minima, est caractéristique de son époque où l'on introduisait volontiers des principes énergétiques. Il considérait l'état cristallin comme la forme d'équilibre d'une masse donnée de solide, de même que la goutte est la forme d'équilibre d'une masse donnée de liquide. Cette idée n'a rien perdu aujourd'hui de son actualité. Il se trouve qu'elle est d'autant plus heureuse que les surfaces cristallines sont à des températures plus proches de l'état liquide (températures voisines du point de fusion). Ici, où les particules élémentaires de l'édifice superficiel sont déjà très mobiles, ce sont certaines faces terminales simples qui sont dominantes et finalement l'édifice prendra des formes arrondies.

Mais, comprendre les formes définitives ne nous apprend pas ce qui s'est passé antérieurement, comment ces formes se sont établies. La question qui se pose est celle de la cinétique de formation des faces. Il était naturel que l'on eut d'abord l'impression que les faces du cristal en croissance se déve-

loppaient parallèlement à elles-mêmes, pour finalement être d'autant plus prédominantes qu'elles allaient plus vite. Un simple raisonnement cinétique montre qu'au contraire ce ne sont pas les faces à grande vitesse, mais les plus lentes, qui prennent de plus en plus d'extension pour finalement imposer la forme au cristal.

La concurrence entre les divers types de faces est particulièrement visible lorsqu'une dimension est privilégiée : c'est le cas de la croissance prismatique. Le phosphate monoammonique, si important dans la technique des télécommunications, se développe à partir d'un germe à deux dimensions et dans une seule direction, il forme des prismes — mais les faces de plus en plus longues de ces prismes ne sont pas les régions actives. La matière s'agglomère bien davantage sur les faces des pyramides, et c'est au moment où ces pyramides se sont formées à partir des lamelles que l'ensemble se développe régulièrement. Ces surfaces prismatiques, si belles et si claires, ces arêtes de prisme si acérées croissent exclusivement par dépôts latéraux — par le développement de faces voisines — en quelque sorte au second degré. Et il est très intéressant de remarquer que leur position n'est pas rigoureusement fixée du point de vue cristallographique, elle dépend bien davantage de la concentration en ions hydrogène — en changeant le pH on peut incliner l'arête longitudinale vers l'intérieur, faire du prisme une pyramide aiguë.

2) La perspective acquise par cet exemple prend tout son sens si l'on envisage la croissance comme un *phénomène moléculaire*. Il faut se demander ici quelles sont les possibilités d'agglomération que peuvent trouver les particules élémentaires isolées. Depuis que Max von Laue a montré, en 1912, que la théorie des réseaux cristallins était une réalité physique, les travaux dans ce domaine s'ordonnent en trois étapes :

(1) Conférence prononcée devant la Société française de Physique, le 1<sup>er</sup> juin 1955.

1° La première est *géométrique* : Quels sites vont occuper les particules élémentaires du réseau ?

2° La deuxième est *statique* : Quelles sont les forces qui s'exercent entre les particules de l'édifice, et quelles propriétés conféreront-elles au réseau ? Ce domaine a eu une extension insoupçonnée, en dehors de celui déjà exploré par les phénomènes classiques comme l'élasticité ou l'optique, puisque des phénomènes comme la conductibilité métallique et le ferromagnétisme se sont trouvés être la conséquence directe des propriétés fondamentales du réseau cristallin.

3° La troisième question est celle qui nous occupe à l'heure actuelle, c'est la *cinétique* : Que se passe-t-il lorsque le réseau s'édifie ? Dans quel ordre s'assemblent les pierres de cet édifice ? En quels sites du réseau en formation se fixeront-elles en définitive ?

Il est évident qu'il faut commencer, pour bien faire, par un processus aussi bien ordonné que possible. Un modèle simple donné dès 1927 classait les composantes à partir desquelles s'assemble un réseau régulier (*fig. 1*).

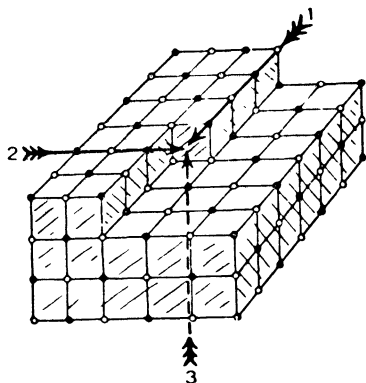


FIG. 1. — Les trois composantes suivant lesquelles s'assemble un réseau régulier.

Le nouvel élément de l'édifice peut :

- se fixer à la suite d'une rangée droite en progression ;
- s'appuyer latéralement sur un plan du réseau en développement ;
- se poser sur un plan du réseau périodique déjà édifié.

La répétition constante des fronts de croissance dus à ces trois composantes forme une nouvelle couche réticulaire ; c'est ainsi que poussent dans l'espace les faces cristallines.

Dans ce processus, les événements moléculaires individuels se succèdent tangentiellement au cristal. La cinétique de la croissance se résout donc en une édification par couches et même, primitivement, par rangées.

Ceci devient particulièrement frappant si l'on considère que le processus inverse doit être représenté de la même manière : qu'il s'agisse de dissolution, d'attaque ou de fusion, le réseau perdra ses

éléments les uns après les autres ; la succession ne peut donc apparaître autrement, du point de vue de la théorie moléculaire, si l'on envisage le processus inverse. Les processus d'attaque nous apparaissent ainsi semblables aux phénomènes de croissance et, si nous adoptons le point de vue moléculaire, nous devons étendre la notion de croissance à d'autres phénomènes.

3) Ce qu'on a considéré jusqu'ici peut être désigné à juste titre comme une croissance primaire, puisqu'il s'agit de la formation d'un réseau à partir de particules isolées, contenues dans la vapeur, le liquide de fusion ou la solution qui entoure le cristal. Mais il existe des processus de croissance très importants où un grain cristallin croît à partir d'autres grains, en particulier dans le domaine des métaux une large place est à faire à ces phénomènes. Cette croissance que nous désignerons à partir de maintenant comme secondaire, tient à deux causes essentielles. Une fois le fait simple reconnu que de l'extrême division du réseau en petits blocs (peut-être même ces blocs peuvent-ils être dispersés parmi d'autres constituants du solide) résulte un grand nombre d'interfaces à liaisons faibles, il est clair qu'une intégration dans un réseau plus étendu amène de nombreux éléments de l'édifice en des positions où les liaisons sont fortes, d'où un abaissement de l'énergie libre. D'autre part, la matière qui a subi des contraintes peut être soumise à des tensions internes, elle passera donc à un état d'énergie potentielle moindre

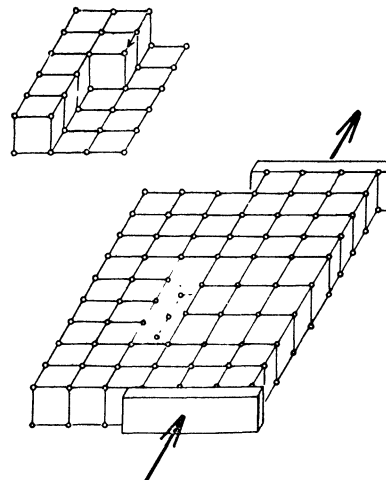


FIG. 2. — Dislocation et croissance.

par l'établissement d'un réseau dépourvu de tensions. Ces deux phénomènes sont souvent observés ensemble : « agglomération » et « recristallisation » sont souvent concomitantes. Si nous envisageons les processus moléculaires, il faudra prendre en considération une autre espèce de cristallisation secondaire : l'écoulement plastique. Il est clair que l'effet s'apparente étroitement à celui des recristallisations sous tension du point de vue des arran-

gements moléculaires, qui jouent toujours dans un domaine peu étendu. Il se produit, en fait, toujours la même chose lorsqu'il y a tension, que celle-ci provienne d'un écrouissage ou d'une trempe préalable, ou qu'il s'agisse d'une contrainte extérieure.

4) On considère actuellement que le phénomène qui est à la base de l'écoulement plastique est un déplacement de dislocations. Un modèle simple (*fig. 2*) montre ce que cela signifie : un bloc cristallin est soumis dans sa portion de droite à une pression exercée à l'avant et à une traction exercée à l'arrière, les rangées arrières ont déjà cédé et se sont

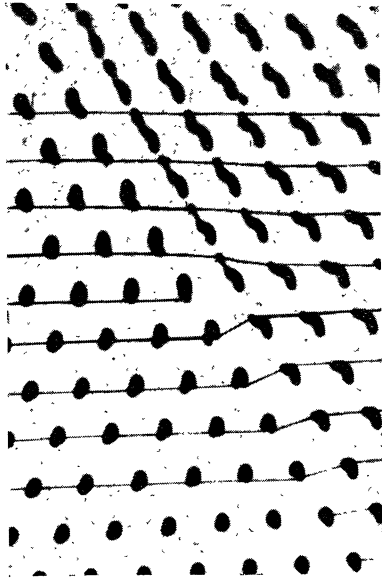


FIG. 3. — Parcours d'une dislocation. Les éléments à droite de la ligne de glissement avancent, ceux qui sont à gauche reculent.

réunies vers la gauche au réseau non perturbé. En avant, règne encore l'ancien système de liaisons, en arrière le réseau perturbé a une rangée de moins dans la partie de droite que dans la partie de gauche, et entre les deux les liaisons font défaut. Si l'écoulement plastique progresse et que la rangée de dislocations avance, il y aura de plus en plus d'éléments de l'édifice — et de rangées associées — qui se grefferont sur le réseau de gauche. Ainsi, la partie de la figure en haut et à gauche, qui ne fait que répéter brièvement notre précédente description de la croissance régulière, montre bien que dans ce processus plastique les liaisons entre rangées s'établissent exactement comme lorsque la croissance se produit à partir de particules libres.

De l'écoulement plastique résulte donc un environnement sous le contrôle des conditions mécaniques, ce qui montre bien pourquoi les propriétés plastiques des métaux ont une sensibilité à leurs états antérieurs et aux inclusions que les propriétés élastiques ne présentent pas.

Ces questions s'étudient commodément sur des modèles. Le beau modèle en bulles de savon que W. L. Bragg a proposé en 1947 sert principalement à l'illustration des dislocations, des modes d'arrangement aux joints de grains, du mouvement des dislocations lors de l'écoulement plastique. On peut ainsi l'utiliser commodément pour l'étude des très petits mouvements si l'on adopte un système optique tel que chaque atome — représenté par une bulle de savon — apparaisse comme un point lumineux. Au cours d'une déformation, ces points lumineux inscrivent leur trajectoire en donnant une trace bien nette sur une pellicule, l'appareil photographique restant ouvert durant l'expérience.

On peut aussi en éclairage intermittent suivre exactement les déplacements des éléments du réseau. Nous montrons quelques diagrammes optiques de ce genre, illustrant le parcours d'une seule dislocation (*fig. 3*) et le jeu de plusieurs déplacements dans un monocristal, ainsi que la manière dont un grain se régénère par association avec un autre en passant par des états déformés (*fig. 4*). Cet exemple de croissance de grain par entraînement d'ordre mécanique, qui s'oppose aux perturbations bien connues créées par l'écrouissage, peut peut-être contribuer à expliquer l'influence des inclusions dures — oxydes, nitrures ou carbures — sur les propriétés de résistance mécanique des métaux.

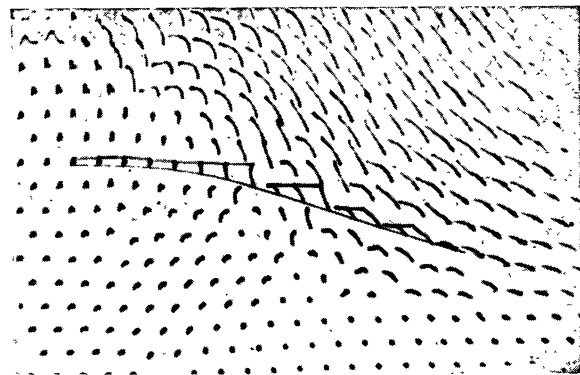


FIG. 4. — Croissance par déformation plastique. Les particules du noyau cristallin en haut et à droite se mettent en mouvement sous l'effet de l'effort mécanique, de telle sorte que les rangées déformées se brisent en morceaux qui viennent continuer les rangées du cristal qu'on voit en bas.

5) Revenons après ces considérations sur l'état métallique aux problèmes généraux de la physique des cristaux. A titre de transition, prenons un schéma montrant comment le glissement plastique se produit dans un réseau simple suivant la direction la plus dense. Pour le fer  $\alpha$ , choisi comme exemple, tout un éventail de plans de glissement est possible (*fig. 5*) ; selon les circonstances et les caractères de l'action mécanique exercée l'un ou l'autre sera déclenché, mais dans tous les cas la

direction de glissement sera la diagonale dans l'espace, la direction la plus dense du réseau cubique centré. Nous sommes ainsi ramenés à considérer les rangées que nous avons déjà rencontrées en classant les processus élémentaires de la croissance du réseau. Il y a certainement intérêt à se demander quel est au juste le rôle que joue dans l'édifice moléculaire des corps cristallins cet arrangement de si simple ordonnance qu'est une rangée du réseau.

Il est frappant que dans l'édification systématique du réseau telle que nous l'avons considérée (soit la suite : élément, rangée, plan, bloc) la rangée apparaisse comme une étape essentielle et autonome et, bien que cela soit évident, cela nous surprend. Car, au premier abord, ce sont les faces qui apparaissent comme éléments essentiels caractérisant la forme des cristaux : tétraèdre, hexaèdre, octaèdre. De plus, pour les observations plus exactes, les faces sont des repères essentiels puisque en tant que miroirs, elles donnent des signaux

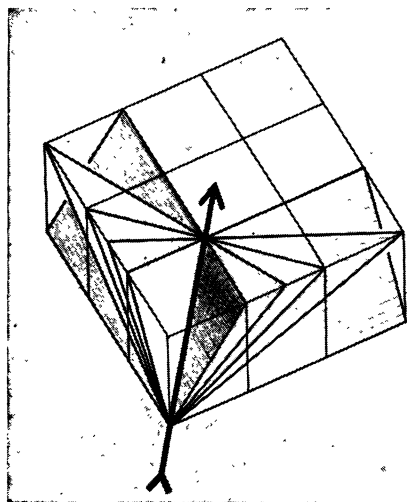


FIG. 5. — La grande diagonale du cube est une ligne de glissement commune dans le réseau cubique centré (fer  $\alpha$ ).

optiques bien définis. Mais on ne se doute pas au premier abord du rôle que peut jouer un arrangement unidimensionnel. On se réjouit bien de trouver des arêtes bien droites, on ne voit cependant guère plus en elles que l'intersection des deux plans — soit un élément évident de la symétrie du cristal.

Mais le minéralogiste averti en sait bien davantage. Il sait que les minéraux qu'on trouve dans la nature présentent très souvent des ensembles de faces en zone, toutes les arêtes d'intersection de ces faces étant parallèles. On peut trouver d'ailleurs le même minéral, dans un autre gîte mais avec des familles de plans en zone parallèles à une autre orientation. Ainsi, l'arête doit être quelque chose de plus qu'un élément de symétrie, elle intervient

sûrement dans la formation de l'édifice, qui peut être différent suivant les conditions thermiques ou chimiques de sa genèse. Les orientations des arêtes qui imposent aux familles de plans leurs arrangements, sont plus à nos yeux qu'une trace géométrique, elles doivent avoir une signification physique réelle.

6) Il faut maintenant approfondir les considérations purement formelles énoncées jusqu'ici pour se demander comment se partage l'influence que les trois partenaires déjà cités doivent avoir au moment où une nouvelle particule vient s'adjoindre au réseau. Leurs influences se classent très différemment suivant la nature des forces qui s'exercent entre les éléments du réseau.

Depuis que (vers les années 1890) on a constaté avec beaucoup de surprise que les réactions les plus courantes de la chimie minérale, les interactions entre acides, bases et sels, consistaient en échanges de groupes d'atomes chargés électriquement, il a fallu considérer également la charge des éléments de cristal qui s'agglomèrent à un sel cristallin en croissance dans une solution ou dans un bain fondu. Pendant longtemps, cependant, on n'a pas bien su réaliser les conséquences de ce fait — mais, finalement, on s'est familiarisé avec les cristaux ioniques, comme avec les molécules et radicaux hétéropolaires. Comment se présente le champ électrique des trois éléments constitutifs — par exemple, pour le réseau du sel gemme ?

Il apparaît que l'extrémité libre d'une rangée d'ions joue un rôle d'une importance surprenante (fig. 6). Dans la représentation des lignes de forces, le

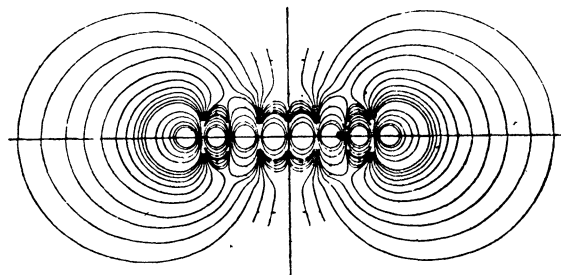


FIG. 6. — Champ électrique d'une rangée rectiligne de charges alternativement positives et négatives.

champ d'une rangée alternée d'ions d'égale valeur s'étend largement aux extrémités. Il se rapproche de celui d'un dipôle de même longueur. Il est, par contre, très faible sur le bord latéral de la rangée, où les ions alternativement positifs et négatifs sont régulièrement ordonnés et agissent en opposition, et l'action est encore plus faible sur le côté d'une face d'un réseau de chlorure de sodium, véritable échiquier d'ions de deux signes. On a affaire à un multipôle d'une très grande régularité : les champs décroissent très brusquement vers l'extérieur.

Il s'ensuit que l'énergie de sédimentation dans les positions qui s'offrent à une particule sur la sur-

face en cours de croissance d'un cube de sel gemme, est très différente suivant la position (*fig. 7*). A l'extrémité libre d'une rangée, l'énergie atteint 87 % de la valeur qu'elle aurait si l'on se plaçait à côté d'un ion isolé de charge opposée. Sur le côté d'une marche réticulaire, cette énergie n'est plus que de 18 % et 7 % seulement en un point quelconque de

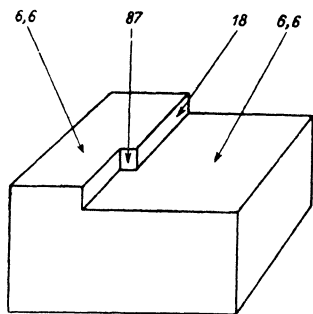


FIG. 7. — Énergies de sédimentation pour la formation du réseau de NaCl.

Les processus de sédimentation les plus avancés sont ceux qui conduisent à compléter et à parfaire les plans réticulaires. On a l'impression d'être en présence d'un principe qui permet de comprendre la tendance qu'ont les cristaux à se limiter par des plans réticulaires. Cette idée, qui s'offrait parmi diverses possibilités d'expliquer le développement du faciès cristallin lors de la croissance par des considérations énergétiques sur la sédimentation moléculaire, a été développée en 1927. L'année suivante, cette idée a été aussi avancée par Stranski et également mise en application.

Par des considérations purement géométriques, on en arrive à penser que, même dans un réseau où les éléments ne sont pas de charges opposées, mais s'attirent collectivement — cas envisagé pour la première fois par Van der Waals à propos des gaz réels — les attractions d'ensemble mènent aussi à des arrangements finaux privilégiés du point de vue énergétique. Ici aussi la rangée pourrait jouer un rôle dans la charpente de l'édifice, mais on manque d'arguments pour lui attribuer un rôle aussi efficace que lorsqu'elle est formée par l'alternance d'ions de deux signes — cas du cristal hétéropolaire. Il n'en demeure pas moins très intéressant de creuser la question des différences d'énergies suivant les positions.

7) Le désir d'une étude systématique des conditions de sédimentation des particules pour former l'état cristallin nous oblige à observer la décroissance des cristaux dans des conditions telles que l'influence du milieu extérieur soit la plus faible possible. Il existe une expérience très belle et bien connue qui montre l'importance que peut prendre cette influence du milieu. Au centre de la mince

couche grise de glace qui se forme rapidement sur les carreaux des fenêtres en hiver, cristallisent de grandes fleurs ; en cristallisant, ces fleurs attirent à elles toutes la matière qui les entoure, formant ainsi autour d'elles une auréole claire. Au phénomène qui nous intéresse spécialement et qui concerne les forces qui permettent au cristal de se bâtir et de s'ordonner, s'ajoute ici un deuxième facteur : le transport des éléments constitutifs. Il joue évidemment un rôle important dans ce type de cristallisation. En effet, si nous nous demandons pourquoi nous n'obtenons pas dans ce cas un beau cristal bien formé, la réponse est simple : c'est parce que les points les plus en saillie vers l'entourage sont atteints facilement par la matière de ce voisinage. Ils peuvent donc continuer à croître, se trouvent de plus en plus favorisés ; finalement, les pointes des rameaux cristallins tirent à elles toute la matière. La régularité des angles entre le tronc, les branches et les rameaux de ces figures, montre que les forces d'arrangement pour la formation des cristaux obéissent à des lois strictes ; mais ces forces ne peuvent s'exercer que là où elles trouvent de la matière.

Pour étudier ces forces, on doit laisser de côté ces phénomènes qui sont des effets de vitesse. Les fleurs de glace et les flocons de neige, les cristaux à squelettes, les édifices dendritiques dans les métaux trempés intéressent les météorologistes, les minéralogistes, les métallurgistes et les techniciens. Pour nous, ils sont trop compliqués : au problème de la croissance cristalline s'ajoutent des problèmes de transport : transport de matériel ou transport de chaleur.

On en arrive donc, avec tous les techniciens qui s'occupent de faire croître des cristaux, à cette conclusion : pour obtenir de beaux cristaux bien formés on doit amener la matière uniformément, c'est-à-dire, en général, ménager une croissance lente et bien agitée.

C'est ainsi que, dès le siècle dernier, on a su fabriquer des cristaux d'alun pesant plusieurs livres ; leur croissance à partir d'une solution chaude s'étalait sur plusieurs mois. On opère de la même façon actuellement pour fabriquer des cristaux à l'échelle industrielle. Sans doute, la plupart des cristaux qu'on trouve dans les roches doivent leur faciès bien développé au temps très long de leur formation naturelle.

Cependant, ce ne sont pas non plus ces beaux cristaux que nous devons choisir comme matière d'étude pour l'explication des forces d'arrangement. Le fait même qu'ils se sont formés lentement nous conduit à poser cette question prudente : sont-ils vraiment aptes à manifester tout le pouvoir d'arrangement cristallin ? Et pourtant on pourrait penser qu'en s'adressant à des cristaux si bien formés, on se place dans des conditions particulièrement bien définies. C'est ainsi que, suivant un



vieil usage toujours à l'honneur, on choisit les faces principales (octaèdres, prismes, pyramides d'indices simples, au besoin en taillant le cristal) pour observer les figures de croissance ou de corrosion. Mais on trouve que ces figures apparaissent toujours précisément là où les faces sont imparfaites. Ceci montre bien que l'étude du stade final de la croissance constitue une mauvaise base de départ. Pour déterminer le rôle du réseau lui-même dans la formation de tels faciès, on doit opérer de façon révolutionnaire, se défaire de toute influence antérieure, partir d'un corps qui ne possède au départ aucun faciès caractérisé ; seul le réseau doit exister et doit pouvoir exercer toutes ses possibilités : on doit donc partir d'une *sphère monocristalline*.

8) Les premiers essais de croissance et de corrosion sur des sphères sont antérieurs à 1900. Les très jolies figures obtenues dans ces expériences sont reproduites dans de nombreux traités de minéralogie. Mais ce n'est que trente ans plus tard qu'on commença à les étudier vraiment.

Comment fabriquer les sphères monocristallines ? Il faut naturellement prendre soin de ne pas endommager le réseau au voisinage de la surface. On peut s'adresser à la corrosion ou au polissage électrolytique, mais la méthode la plus élégante consiste, sans aucun doute, à obtenir à la fois la forme sphérique et le poli en utilisant l'action des forces moléculaires elles-mêmes. Lorsqu'on fait fondre un petit morceau de matière sur un support, il prend la forme d'une goutte. On évite donc ainsi

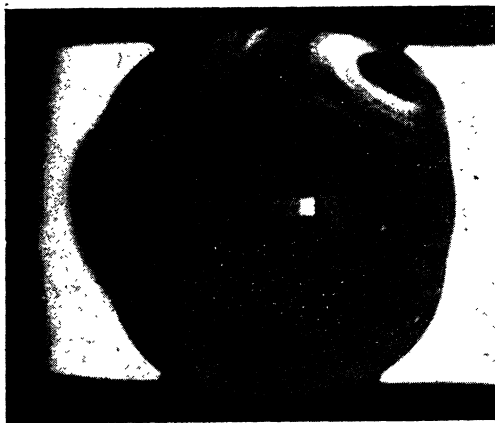


FIG. 8. — Obtention sans contrainte d'une sphère monocristalline. Par refroidissement, une goutte de cuivre donne un monocristal. Dans la partie encore liquide, en haut et à droite, on voit tourbillonner des petites particules brillantes d'oxyde.

aussi bien la taille mécanique que la nécessité d'un moule. Les expériences de C. et E. Menzel montrent la solidification sous forme de monocristaux de gouttes de cuivre (fig. 8) ; par refroidissement unilatéral, on voit se déplacer la limite du cristal

solide. La diffraction des électrons montre qu'en surface le réseau est bien libre de toute contrainte.

Les pointes capillaires arrondies par chauffage des fils de tungstène dans le microscope à émission d'électrons de A. W. Müller constituent un autre exemple impressionnant de ce principe qui permet d'obtenir des surfaces sphériques.

La forme « abstraite » de la sphère offre le contraste maximum avec le faciès dendritique des fleurs de glace, faciès qu'on peut qualifier d'« historique » en ce sens qu'il dépend de l'histoire de la formation du cristal. Sur cette sphère, on peut développer des figures de croissance ou de corrosion très finement dessinées (fig. 9) et on peut

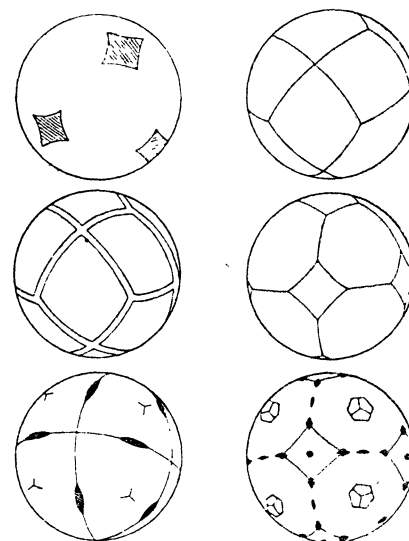


FIG. 9. — Figures de corrosion typiques sur une sphère de cuivre (Hausser et Scholz, 1926).

espérer ainsi pénétrer la multiplicité des processus conditionnés par le réseau. Les figures ainsi obtenues donnent beaucoup plus de renseignements que les simples faces importantes du faciès final.

Certes, ces faces importantes se manifestent généralement dès le début sous forme de pôles plus brillants sur la sphère mais elles sont souvent accompagnées de facettes annexes, encadrées par des domaines plus grands et reliés par des bandes brillantes. Quelquefois, aussi, la sphère entière est partagée en secteurs aux limites bien définies et de pouvoirs réfléchissants différents. Ces limites de secteurs formés sur une sphère qui est parfois de la grosseur d'une balle de tennis sont définies à une largeur de l'ordre du  $1/10^{\text{e}}$  de millimètre. Ces observations montrent d'abord la complexité des processus entrant en jeu sur la surface d'un réseau. On a ainsi une idée de leur enchaînement fonctionnel que la simple considération habituelle des faces terminales ne saurait révéler. En outre, il faut remarquer que cette observation impartiale et systématique de l'ensemble des phénomènes de

surface présente un intérêt pratique : les coupes que les techniciens font dans la matière polycristalline qu'ils utilisent pratiquement traversent les grains cristallins suivant toutes les orientations ; l'effet d'un liquide corrosif donné sur la boule les renseigne, en une seule expérience, sur l'effet de ce liquide sur ces coupes qu'ils effectuent.

9) Comment faut-il « lire » ces figures sur la sphère ? Le fait que des dessins apparaissent signifie déjà que les domaines réguliers bien déterminés présentent un aspect uniforme. Il faut faire intervenir une « géométrie chimique », on s'intéresse au « lieu géométrique » sur la sphère, des points où apparaissent, par exemple, les faces du cube du sel gemme ou les faces de l'octaèdre du cuivre attaqué par de l'acide nitrique additionné de nitrate d'argent.

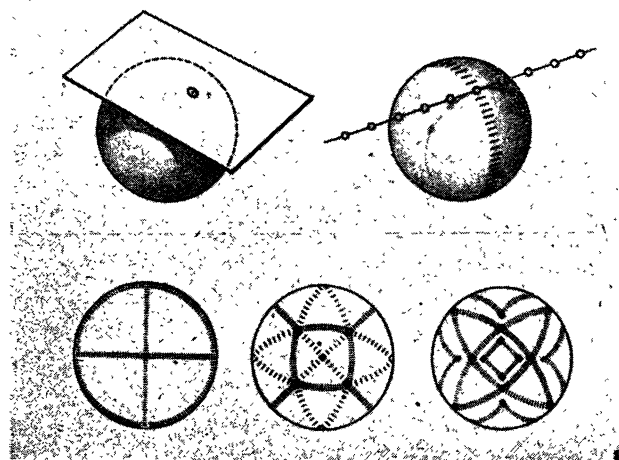


FIG. 10. — Face et pôle ; rangée et grand cercle. En dessous les cercles des trois zones les plus importantes du réseau cubique.

Évidemment, ceci constitue précisément la méthode d'observation qui met en évidence la formation discutée précédemment des étapes de la cristallisation. Si, comme nous avons conclu d'après la systématique, les chaînes linéaires doivent jouer un rôle fondamental, quel est donc le lieu géométrique des points où ces chaînes se manifestent à la surface de la sphère ? C'est le grand cercle le long duquel elles sont tangentes à la sphère ; le cercle de zone dans le langage des cristallographes. Une figure schématisée (fig. 10) met cette propriété en évidence et un dessin en montre les conséquences : on a représenté une vue d'ensemble des zones correspondant aux directions des arêtes du cube, des diagonales des faces et de la grande diagonale. En fait, le raisonnement basé sur des considérations théoriques (à l'aide d'une systématization des positions atomiques) conduit bien à des « dessins » caractéristiques. Les cercles de zone dessinent, dans le premier cas, les arêtes d'un

octaèdre sur la sphère ; dans le deuxième cas, celles d'un cube pyramidé (icosaédraèdre) ; dans le troisième cas, l'ensemble des arêtes de carrés sur les faces du cube et de triangles sur les faces de l'octaèdre. Dans les deux premières figures, les divers cercles de zone partent du pôle du cube qui se trouve au centre, mais dans la troisième, la face du cube n'appartient évidemment pas à la zone relative à la grande diagonale. On connaît d'importants exemples où la structure atomique fait jouer un rôle particulier aux chaînes évoquées dans chacun de ces trois cas. Dans le type sel gemme, l'arête du cube est bien individualisée comme la chaîne la plus serrée d'ions de signes alternés. Dans le type cubique à faces centrées (Al, Cu, Ag, Au,....), c'est les diagonales des faces qui jouent le rôle prépondérant. Dans le réseau cubique centré (Fe  $\alpha$ , W,....), c'est suivant la grande diagonale que les atomes sont les plus serrés.

10) Si maintenant on considère sur la sphère une face principale avec son entourage, cet entourage immédiat apparaît comme formé de marches correspondant à l'empilement de plans parallèles au plan principal, ce qui correspond bien aux considérations énergétiques : on continue à ajouter des rangées avant de recommencer un nouveau plan. Le plan principal doit donc se développer tangentiellement aux dépens de son voisinage et c'est bien ce qui apparaît en fait lors de la croissance sur la sphère. Les faces principales se développent

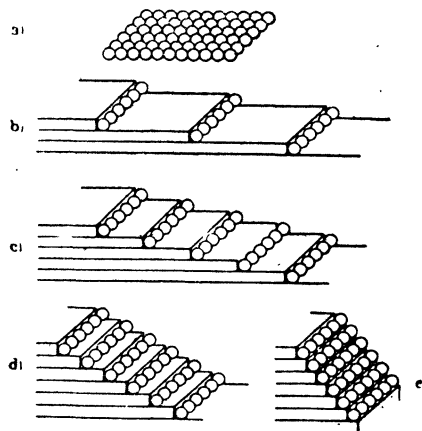


FIG. 11. — Les marches d'une zone.

en formant des pôles brillants. En conduisant les expériences lentement et soigneusement, avec une faible sursaturation, on peut voir que la croissance a lieu de façon purement tangentielle. L'épaisseur de la sphère, mesurée de pôle à pôle reste constante au cours des expériences qui durent plusieurs jours (A. Neuhaus, 1927), tandis que les faces se développent latéralement de plus en plus.

Le voisinage immédiat d'une face principale mérite donc d'être l'objet d'une attention particulière. La figure 11 montre combien les chaînes d'une



zone qui sont les bords d'une face principale sont d'abord éloignés les uns des autres (marches très longues). Comme les forces qui agissent sur elles décroissent très vite avec la distance (comme on le montre immédiatement dans le cas du champ électrique des chaînes ioniques), le résultat est le même quelle que soit la distance.

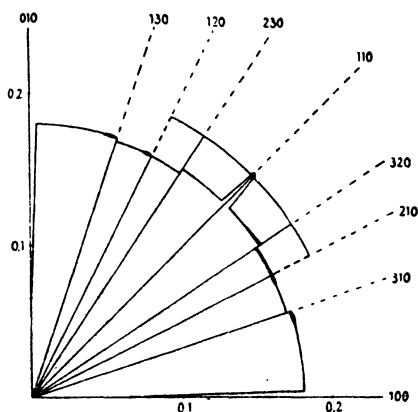


FIG. 12. — Énergie de sédimentation pour la zone [100] de Na Cl. Diagramme polaire.

Si on porte l'énergie de sédimentation sur un diagramme polaire (fig. 12), on voit qu'elle reste pratiquement constante au voisinage d'une face principale. On aura donc dans tout ce voisinage un même comportement chimique, et donc une même apparence. Cette similitude de comportement cessera à la rencontre du voisinage d'une autre face principale (voir aussi § 11). Nous devons donc nous attendre à ce que les faces se développent tangentiellement le long des zones et viennent finalement se recouper suivant les arêtes caractéristiques de la zone, ce qui correspond bien à l'aspect ordinaire.

On s'aperçoit que cela vaut la peine de placer ces zones bien développées dans l'axe de la platine d'un goniomètre et de faire tourner le cristal pour se convaincre que l'ensemble de ces faces forme bien une famille. Avant de nous représenter cette opération à l'aide d'un court film, nous allons discuter les quelques points que ce film pourra mettre en évidence.

Naturellement, l'indifférence vis-à-vis de l'inclinaison dont nous avons parlé se conservera même si, en opérant à sursaturation suffisante, on arrive à accumuler de nouveau de la matière sur les faces principales déjà formées. Une chaîne principale individualisée cherchera ici aussi à se placer de manière à ce que la position des nouvelles faces lui soit parallèle, l'inclinaison dans la direction perpendiculaire restant indifférente et pouvant dépendre de l'apport de matière. On arrive ainsi à la formation de toits plats caractéristiques sur les faces principales (fig. 13). Ces pans de toit sont connus sous le nom de faces vicinales et on les considérerait volontiers comme des accidents qui venaient trou-

bler la beauté de l'édifice. Nous devons les accueillir au contraire comme des signes bienvenus pour la marche de la croissance. Puisqu'il faut s'intéresser à ces petites variations de l'inclinaison, il est bon d'utiliser une source lumineuse bien parallèle et de recueillir également un faisceau parallèle, l'ouverture de chaque côté ne devant pas dépasser 1°. Les faces vicinales apparaissent également lors de la décroissance lorsqu'on sépare de l'édifice les chaînes les unes après les autres. On constate, au contraire, que le fond des figures de corrosion, qui se développent le plus souvent à partir de défauts de l'édifice, est souvent rigoureusement parallèle à la face principale de sorte que, en tournant l'échantillon, on voit passer lentement les faces vicinales, tandis que les figures de corrosion aux fonds rigoureusement parallèles à la face principale donnent une réflexion brusque : la répartition de ces points brillants irrégulièrement dispersés donne l'apparence soudaine d'un ciel étoilé.

11) Comme deuxième exemple, nous parlerons de la corrosion du cuivre. Les métallographes savent bien qu'elle dépend beaucoup de la nature du liquide de corrosion. Le persulfate d'ammonium

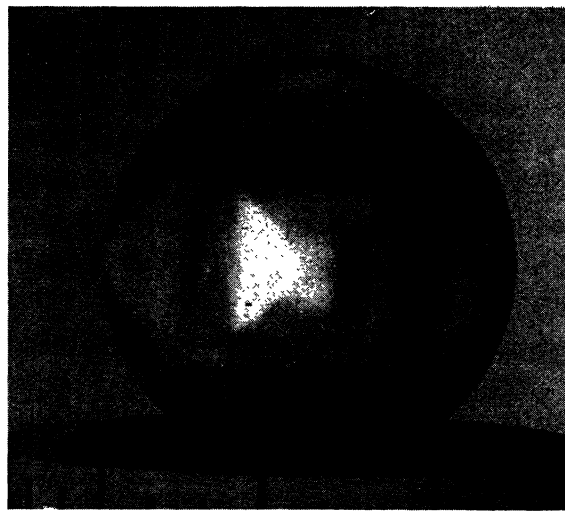


FIG. 13. — Faces vicinales au voisinage du pôle du cube dans le cuivre : pyramide aplatée.

donne naissance à un ensemble de figures très riche, parmi lesquelles de jolis carrés encadrés au voisinage des pôles du cube (fig. 10, milieu). Si on éclaire un coin du cadre on voit encore, même pour une corrosion avancée, l'image virtuelle de la source dans la surface sphérique, ce qui permet d'être guidé dans la recherche de l'image ; les deux côtés latéraux du carré deviennent brillants en même temps, ce qui prouve qu'ils correspondent à des facettes parallèles au pôle illuminé (on peut observer de fines cannelures le long des facettes). Nous appelons ces parties brillantes de la même surface le « domaine

brillant» (Glanzbereich) relatif au pôle. C'est un morceau du grand cercle — zone  $[22\bar{1}]$  — sur lequel les deux faces (012) et (102) ont formé un ensemble de facettes en toit.

Les meilleurs renseignements sont fournis naturellement par des chaînes correspondant aux distances interatomiques les plus courtes. Elles correspondent aux zones parallèles aux diagonales des

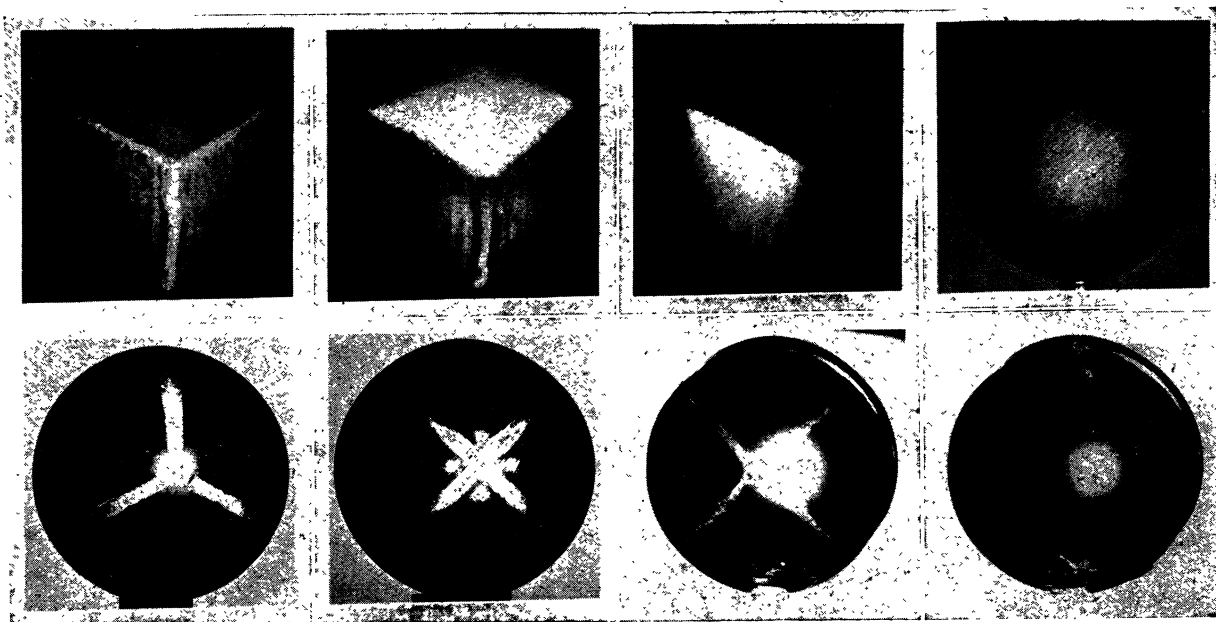


FIG. 14. — Domaines brillants dans la corrosion du cuivre par l'acide nitrique : en haut avec l'argent comme compagnon, en bas avec le mercure (clichés de M<sup>me</sup> C. Menzel).

faces et jouent effectivement un rôle important.

Elles interviennent clairement dans les figures de corrosion lorsqu'on utilise de l'acide nitrique additionné d'argent ou de mercure (fig. 14). Les points de départ naturels sont donnés par les plans dans lesquels les atomes ont l'arrangement le plus compact.

Ce sont les plans de l'octaèdre. La figure lumineuse montre trois directions claires et brillantes qui partent de ces points. Elles constituent le « domaine brillant » du pôle octaédrique et prouvent que dans ces portions de zone, les faces de l'octaèdre ont été corrodées partout. Ces directions conduisent,

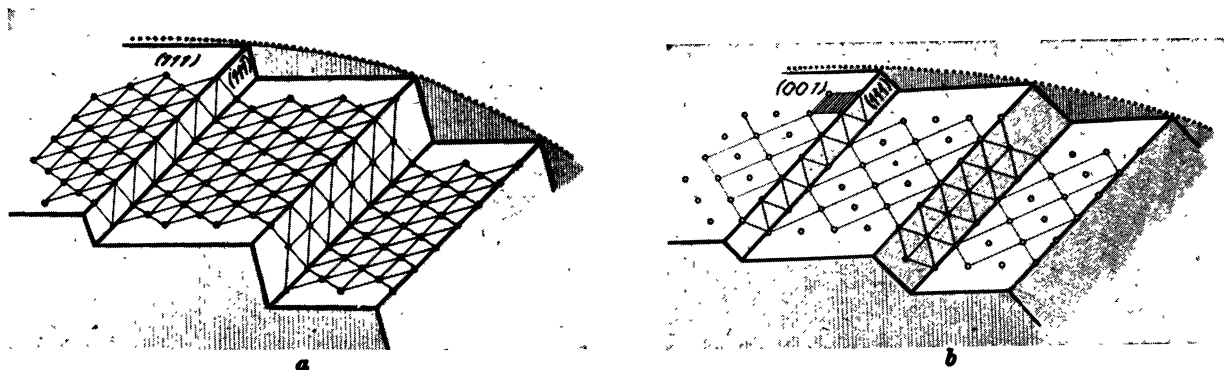


FIG. 15. — Les marches sur les plans réticulaires des zones intéressantes de la figure précédente : a) pour la série supérieure, b) pour la série inférieure de la figure 14.

comme le montrent les figures de la rangée supérieure, au pôle voisin de l'octaèdre. On a ainsi le dessin des arêtes du cube, le pôle du cube lui-même restant mat ; les facettes du cube ne se sont pas formées. Cette image se forme lorsqu'on ajoute de l'argent au corrosif.

Si, au contraire, on utilise le mercure (rangée inférieure sur la figure) on retrouve, à partir du pôle octaédrique, trois morceaux de zones brillantes, mais ce sont maintenant les parties du grand cercle qui étaient restées neutres dans l'expérience précédente ; elles sont donc dirigées vers

les pôles du cube, formant en ces pôles une croix lumineuse accompagnée, en outre, de jolis petits points vicinaux. Les parties de zones qui sont maintenant développées sont donc formées des facettes du cube et de l'octaèdre. On obtient ainsi une image très simple et très représentative de l'importance des compagnons de dissolution.

12) Quelques schémas simples (*fig. 15*) peuvent montrer clairement quelles sont les causes de cette différence entre les images : la partie de zone entre octaèdre et octaèdre est le lieu géométrique pour lequel, sur la surface de la sphère, seuls les plans réticulaires de l'octaèdre peuvent se trouver libres, la partie allant de l'octaèdre au cube correspond à des octaèdres moléculaires et aux faces du cube. La corrosion en accusant ces deux structures les rend visibles.



FIG. 16. — Alun. — Figures de croissance avec le rouge Congo (cliché M<sup>lle</sup> H. Busch).

On voit, sur le schéma, qu'en fait la possibilité d'ajouter des atomes étrangers à côté de la chaîne est bien différente d'un côté et de l'autre du pôle de l'octaèdre. Ce qu'on ne peut encore expliquer, c'est pourquoi l'atome d'argent joue un rôle de blocage de préférence d'un côté et l'atome de mercure de l'autre. Mais, dans chaque cas, l'importance considérable du compagnon de dissolution doit s'expliquer par le fait qu'ils empêchent certains processus. La diversité de ce genre d'action est mise en évidence dans le film où on montre l'influence de compagnons organiques, notamment des aminoacides les plus simples sur des sphères de sel gemme et d'alun. De tels compagnons de cristallisation organiques suppriment souvent le détail des faces vicinales et des portions de zone continues. Leur action est souvent telle qu'une face principale déjà privilégiée se développe en gradins grossiers.

C'est ainsi que se comporte le glycolle sur les surfaces du cube du sel gemme, le rouge Congo sur l'octaèdre de l'alun (*fig. 16*). Les faces principales se terminent par des terrasses plates qui se suivent par degrés élevés.

Dans ces questions, on voit la parenté entre le problème de l'influence des compagnons de dissolution sur le faciès et le problème de la croissance de réseaux différents : l'épitaxie. Dans ce beau et riche domaine expérimental, cela vaut également la peine de s'occuper de la question de la liaison — et en premier lieu de la question du passage géométrique d'un réseau à l'autre — dans les rapports continus des faces superficielles possibles. Nous choisirons un exemple qui se rattache immédiatement à ce que nous avons dit plus haut : l'association d'un oxyde avec le métal générateur et, en particulier, les premiers stades de l'oxydation d'un monocristal de cuivre. Le Dr Menzel à Tübingen a fait il y a quelques années un ensemble d'expériences à ce sujet qui prouvent la fécondité du principe. Une couche d'oxydure formée avec précaution et bien attenante partout donne un diagramme de Rayons X en même temps que le cuivre sous-jacent : ces diagrammes montrent que dans le réseau de l'oxydure qui est également cubique, les rangées les plus compactes d'atomes de cuivre correspondent aux rangées les plus compactes du cuivre sous-jacent ; la même zone sera donc prépondérante pour les deux réseaux. L'octaèdre recouvre l'octaèdre et toutes les directions de chaînes coïncident. En fait, il y a deux possibilités : ou bien les réseaux sont rigoureusement parallèles, ou bien placés de telle sorte que le passage d'une face de l'octaèdre à la face voisine soit inversé de sorte que la direction qui, dans le métal, conduit au pôle du cube, conduise dans l'oxyde à un autre pôle d'octaèdre. Le Dr Menzel a trouvé qu'en fait ces deux orientations se présentent : elles forment sur la sphère des domaines réguliers finement dessinés dont l'étendue dépend de la corrosion préalable du cristal de cuivre sous-jacent. Donc, en un pôle du cube du cristal de cuivre, on a quatre domaines correspondant aux positions antiparallèles de l'oxydure (*fig. 17*) qui, de leur côté, mettent bien en évidence les pôles octaédriques. Le fait curieux que l'oxydure dessine des surfaces ternaires d'octaèdre lorsqu'on le fait croître sur les surfaces quaternaires du cube d'un cristal de cuivre poli, avait été souvent signalé dans la littérature ; on en voit maintenant la raison.

Des observations cohérentes montrent encore, par exemple, que le réseau antiparallèle est soumis à une contrainte ; il s'incline de plus en plus de l'octaèdre vers le cube. Au voisinage du pôle (113) du support, la position correspond de nouveau à une bonne concordance des distances ; effectivement, ce pôle joue un rôle privilégié : en faisant varier d'une autre façon température et pression

d'oxygène, on peut faire apparaître, à la place de la couche cohérente d'oxydure, des individus isolés qui se groupent en cercles autour de ce pôle. (fig. 18) (E. Menzel und W. Stössel, 1954.)



FIG. 17. — Domaines de l'orientation de l'oxydure sur le monocristal de Cu (E. Menzel).

des éléments constitutifs possibles, ni se borner à la méthode d'observation astreinte aux faces principales, qui sont pourtant les caractères qui sautent aux yeux et paraissent offrir le point de départ le plus simple et le plus naturel.

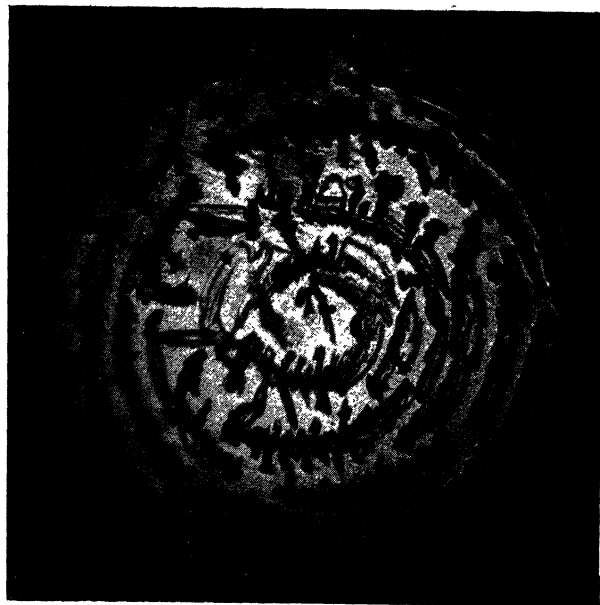
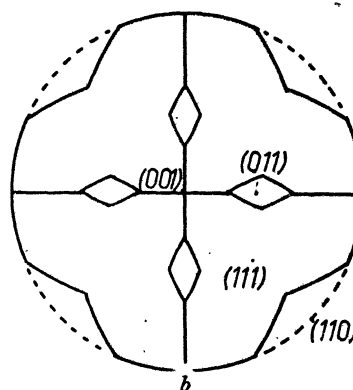


FIG. 18. — Des petits cristaux d'oxydure dessinent des cercles autour du pôle (113) du monocristal de cuivre (E. Menzel et W. Stössel).

Beaucoup plus que le point de départ, ces faces principales sont le point terminal du développement atteint lorsque la surface du réseau se trouve dans l'état de réactivité minimum. Le plus souvent la croissance s'arrête dès que ces faces sont ter-

minées : telle est l'idée de base sur laquelle la théorie moléculaire de la croissance cristalline fait reposer la formation des faciès cristallins aux belles faces et aux arêtes acérées.



14) Depuis longtemps il nous paraissait souhaitable d'améliorer notre connaissance des phénomènes par l'observation dans le temps de la marche et des arrêts de la croissance correspondant à notre idée fondamentale. Pour isoler un phénomène aussi fin, il a paru nécessaire d'opérer sur des cristaux de très petites dimensions. Nous allons exposer pour conclure une série de recherches entreprises au cours de l'hiver dernier qui, à notre avis, atteint ce but. L'argent, grâce à la simplicité de son réseau, à son grand pouvoir de recristallisation, à sa monovalence stricte, nous a semblé particulièrement indiqué, d'autant plus qu'on le trouve natif à l'état naturel sous forme de « cheveux d'argent » et qu'on sait le faire croître par électrolyse sous forme de fils très fins. Pour éviter la concomitance de plusieurs processus, on doit se limiter à des sections conductrices et à des courants très faibles. Pour des fils d'argent de quelques microns de diamètre qu'on obtient en individus isolés avec un fil de Wollaston comme cathode pour un courant de  $10^{-8}$  ampères, le courant se résout en fluctuations. De tels fils ont une apparence particulièrement remarquable : ils conservent malgré des marches et de brusques changements de direction leur orientation cristallographique (fig. 19). Si, pendant un temps court, on fait passer un courant de  $10^{-6}$  ampères, l'extrémité du fil devient polycristalline et on n'observe plus que des fluctuations statistiques très faibles.

A-t-on affaire ici à des arrêts de croissance correspondant à la terminaison d'un plan réticulaire ? Les quantités de matière correspondant à une série

de pointes de courant, à une impulsion, sont encore beaucoup plus grandes que celles qui seraient nécessaires pour recouvrir la section du fil avec un seul plan atomique — même les pointes de courant les plus fines correspondent encore à un nombre de

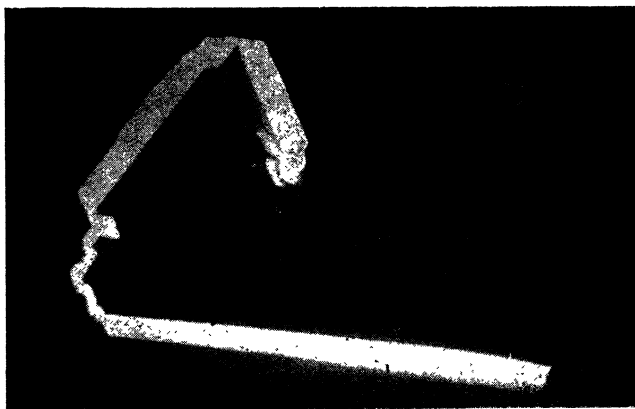


FIG. 19. — La conservation de l'orientation cristalline lors de la croissance des fils cristallins d'argent.

plans réticulaires trop grand d'une puissance de dix. Cela n'est pas surprenant, car cette nouvelle méthode d'observation doit, elle aussi, mettre d'abord en évidence les phénomènes les plus grossiers de ce domaine. Ce qu'on observe correspond aux processus qu'on peut voir optiquement : for-

mation de gradins, de lamelles, plus hauts que l'épaisseur moléculaire. Ces gradins se forment probablement du fait que l'édification du réseau qui reprend rapidement après que l'empêchement à la croissance a été surmonté, s'accompagne facilement de défauts réticulaires qui empêchent les plans réticulaires de se parfaire. Ce n'est qu'après la formation d'un nombre assez grand de plans réticulaires que ces défauts sont relégués sur les bords et disparaissent, de telle sorte que le cristal peut se terminer alors par un faciès correct. Nous attendons avec un très vif intérêt les résultats d'une analyse plus fine de la marche du phénomène. Ces expériences constituent le travail de diplôme (presque terminé) de M. K. Walz, qui poursuivra ces recherches.

Le déroulement commun en avalanche de la croissance d'un ensemble assez peuplé, l'« autocatalyse des plans réticulaires » appartient aux phénomènes typiques basés sur l'identité des éléments constitutifs ; ces phénomènes sont propres à l'état cristallin. Nous avons essayé de mieux comprendre ces phénomènes et d'écarter quelques difficultés en opérant systématiquement. Dans la perspective de l'atomistique, la signification de ces phénomènes repose précisément sur le fait qu'ici intervient de façon fondamentale l'homéométrie, c'est-à-dire le fait que chaque individu est équivalent.

Manuscrit reçu le 4 octobre 1955.