

N° d'ordre 128.93

Année 1992-93

**THESE**

soutenue le 28 juin 1993

par

**Jean-Christophe GEMINARD**

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention du

**DIPLOME DE DOCTORAT**

***CROISSANCE LIBRE DE LA PHASE COLONNAIRE HEXAGONALE D'UN  
CRISTAL LIQUIDE DISCOTIQUE***

JURY: M. Y. BRECHET  
M. G. FAIVRE  
M. G. FONTAINE  
M. P. OSWALD  
M. P. PELCE  
M. P. PIERANSKI

## *Remerciements.*

*Je remercie Monsieur J.-P. Hansen de m'avoir reçu au Laboratoire de Physique de L'Ecole Normale Supérieure de Lyon.*

*Je remercie de tout cœur P. Oswald de m'avoir accueilli dans son groupe et de m'avoir apporté l'enthousiasme et le soutien nécessaire à l'aboutissement de ce travail. Je lui suis tout particulièrement reconnaissant d'avoir su me guider tout en préservant la part de liberté nécessaire à la découverte du monde passionnant de la recherche.*

*Je remercie G. Fontaine, Y. Brechet de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse et je suis très reconnaissant envers Messieurs G. Faivre, P. Pelcé et P. Pieranski d'avoir de plus accepté d'en être les rapporteurs .*

*Je voudrais aussi adresser mes remerciements à Monsieur J. Malthête qui a amicalement accepté de préparer le matériau utilisé au cours de ce travail et à Messieurs J. Bechhoefer, P. Pelcé et D. Temkin avec qui j'ai eu l'occasion de travailler au cours de ces trois dernières années.*

*Enfin, je n'oublie pas l'ensemble des membres du laboratoire à qui je dois d'avoir vécu trois années dans une ambiance amicale et sympathique.*

*Ce travail a été réalisé avec le soutien financier du C.N.E.S. contrat n° 93/02.15.*

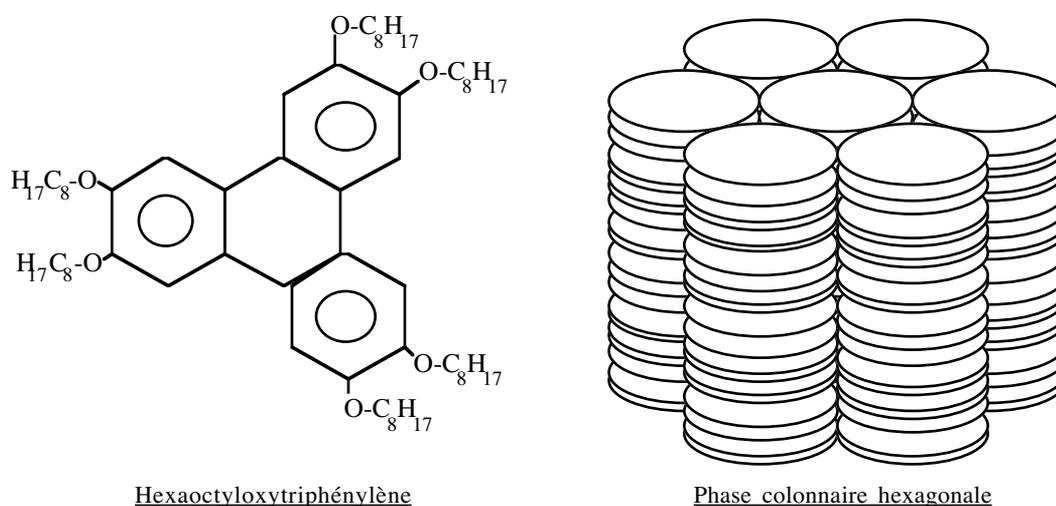
## INTRODUCTION

L'étude de la croissance d'un solide ( la plupart du temps un alliage ) à partir de la phase liquide isotrope, sous-refroidie en dessous de sa température de solidification, est d'une grande importance pratique. En effet, lorsque le sous-refroidissement est petit, l'évolution des germes qui apparaissent spontanément au sein du liquide conduit généralement à la formation de **dendrites**: le cristal pousse alors à vitesse constante selon des axes cristallographiques bien définis. Ce mode de croissance qui s'accompagne d'une ségrégation des impuretés, modifie, par exemple, les propriétés mécaniques, chimiques ( résistance à la corrosion ) et électriques des métaux et des semi-conducteurs, obtenus par solidification du matériau liquide. C'est pourquoi il est très important pour l'industrie métallurgique de comprendre le mode de croissance dendritique.

L'étude *in situ* des dendrites dans les métaux est difficile car ils sont opaques et transisent à haute température<sup>1</sup>. Les expérimentateurs préfèrent étudier les dendrites dans des cristaux plastiques ( acide pivalique, succinonitrile, etc... ) qui présentent l'avantage d'être transparents et de fondre à basse température<sup>2</sup>.

Plus récemment, des dendrites ont été observées lors de la croissance de systèmes plus complexes tels que les cristaux liquides smectiques et colonnaires<sup>3</sup>. Ces matériaux transparents, souvent biréfringents, fondent à basse température. De plus, la plupart de leurs constantes physiques ( chaleur latente, tension de surface, anisotropie, coefficients de diffusion, etc... ) sont très différentes de celles des matériaux classiques ce qui en fait de bons candidats pour l'étude des lois d'échelle et des régimes de croissance dits «à grande

vitesse». Par exemple, l'étude de l'interface nématique-liquide isotrope en croissance directionnelle<sup>4</sup> a montré qu'il est possible d'étudier le diagramme de bifurcation dans sa totalité jusqu'au seuil de restabilisation absolue difficilement accessible dans les matériaux classiques. De plus, la dynamique de phase très rapide des cellules observées à cette interface a permis une étude exhaustive des instabilités secondaires d'un front cellulaire. Une étude analogue a été réalisée récemment à l'interface SmA-SmB<sup>5</sup>. Malheureusement, la présence d'orientations facettées et interdites dans ce dernier système complique l'étude des dendrites.



**Fig.O1** La molécule discotique étudiée et la structure de la phase colonnaire hexagonale

Notre choix s'est porté sur l'étude de la croissance de la phase colonnaire hexagonale du 2,3,6,7,10,11-hexa-n-octyloxytriphenylène ( H.E.T. ) (Fig.O1) car il est facile d'obtenir des dendrites dans ce système<sup>6</sup>. Cette molécule discotique, synthétisée par J. Malthête, présente une transition liquide isotrope-phase colonnaire hexagonale à la température  $T_C = 86,1^\circ\text{C}$ . La chaleur latente de transition de phase L est de 1 kcal / mole<sup>7</sup>. Dans la phase hexagonale, les molécules, qu'on peut modéliser par des disques, s'organisent en colonnes parallèles qui forment un réseau hexagonal. L'aspect cristal liquide réside dans l'absence de corrélation de position entre les molécules de deux colonnes voisines. Ce matériau présente, en outre, deux caractéristiques intéressantes: l'interface phase hexagonale-liquide isotrope est facilement observable au microscope

optique et, en échantillons minces, les colonnes s'orientent spontanément selon la normale aux plaques de verre ( ancrage homéotrope ).

Certains aspects de la croissance libre, en échantillons minces, de la phase hexagonale ont déjà été étudiés par P. Oswald<sup>8</sup>. On sait, par exemple, qu'à faibles sous-refroidissements, se forment des **dendrites bidimensionnelles** (Fig.O2) dont les caractéristiques sont en bon accord avec les prédictions théoriques.

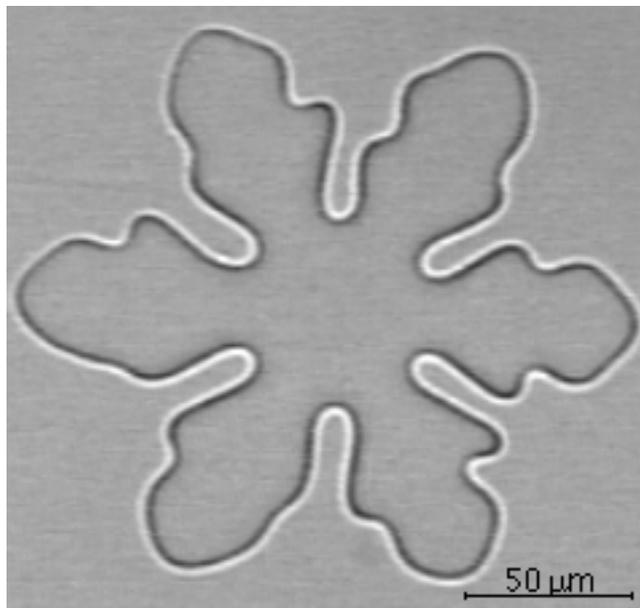


Fig.O2 Image d'un germe dendritique dans l'H.E.T.

On sait également qu'à forts sous-refroidissements, les germes qui se développent sont denses et qu'il devient difficile de distinguer les axes des dendrites primaires ( régime des branchements denses ) (Fig.O3). Enfin, une étude en croissance directionnelle<sup>9</sup> a montré qu'il est possible d'atteindre la restabilisation absolue du front à des vitesses de quelques centaines de micromètres par seconde.

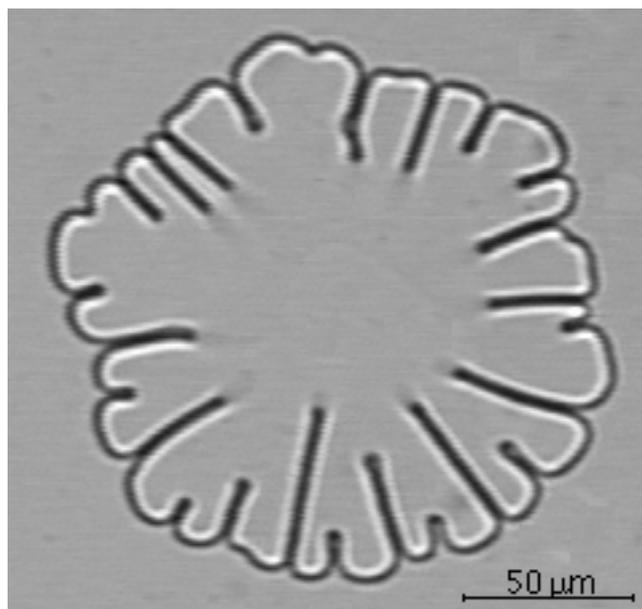


Fig.O3 Régime des branchements denses dans l'H.E.T.

Ce travail méritait d'être approfondi sur plusieurs points. D'une part, le dispositif expérimental utilisé pour sous-refroidir le liquide isotrope ( four Mettler ) ne permettait par l'étude systématique des régimes de croissance à forts sous-refroidissements. D'autre part, à grande vitesse de croissance, la taille des structures observées devient du même ordre de grandeur que l'épaisseur des échantillons dont il était donc nécessaire d'étudier l'influence éventuelle. Nous avons donc repris et complété ce travail en tenant compte de ces deux remarques.

Dans un premier temps, nous avons mis au point une méthode de trempe efficace qui permet d'étudier l'ensemble des régimes de croissance jusqu'à la restabilisation absolue du front dans le régime cinétique.

Ensuite, mettant à profit la biréfringence de la phase hexagonale, nous avons développé une méthode de visualisation qui permet de déterminer point par point l'épaisseur du germe de croissance. Nous verrons que les effets, dus à l'épaisseur finie de

l'échantillon, sont importants et qu'ils doivent être pris en compte pour interpréter bon nombre de nos observations.

La présentation de nos résultats sera donc la suivante:

Dans le chapitre **I**, nous décrivons les phénomènes physiques qui régissent la croissance libre d'un cristal. Après avoir montré que le rejet de chaleur latente est négligeable dans le cadre de nos expériences, nous rappellerons l'ensemble des équations qui permettent d'interpréter la dynamique de l'interface. Nous présenterons ensuite les solutions élémentaires au problème de diffusion que sont le front plan et le front circulaire dans les régimes diffusifs et cinétiques. Cette étude sera suivie de l'analyse de stabilité linéaire de ces solutions. Enfin, nous conclurons ce premier chapitre en présentant la solution dendritique obtenue par Ivantsov dont l'étude expérimentale constitue l'essentiel du troisième chapitre.

Dans le chapitre **II**, nous décrivons le dispositif expérimental ( méthode de trempe et méthode d'observation ) qui nous a permis d'étudier la croissance du cristal aussi bien dans les régimes à petits sous-refroidissements, pour lesquels la dynamique de croissance est lente ( vitesses de l'ordre de  $10^{-2} \mu\text{m/s}$  ), que dans les régimes à très forts sous-refroidissements, pour lesquels la vitesse de l'interface est de quelques centaines de micromètres par seconde. Nous mettrons alors à profit ce système pour étudier les propriétés d'équilibre du cristal liquide.

Le chapitre **III** sera consacré à l'étude des dendrites. L'analyse de leurs caractéristiques, en relation avec la mesure de l'épaisseur réelle du cristal, a permis de mettre en évidence le rôle fondamental joué par l'épaisseur de l'échantillon sur la dynamique de l'interface. Nous montrerons quand et comment les caractéristiques des dendrites sont modifiées par les effets d'épaisseur puis nous présenterons une étude des branchements latéraux et du régime des branchements denses.

L'étude de la croissance du cristal, lorsqu'elle est contrôlée par la cinétique d'attachement des molécules à l'interface, sera présentée dans le chapitre **IV**. Cette étude nous a permis de vérifier que la cinétique d'attachement des molécules à l'interface est linéaire lorsque les colonnes sont parallèles à l'interface et d'évaluer le seuil de restabilisation absolue. Nous avons aussi montré que les axes de croissance rapide dans le régime cinétique ne correspondent pas aux axes de croissance dendritique ce qui pourrait expliquer l'existence de dendrites anormales, présentant un sillon à la pointe.

L'ensemble de ce travail sera complété par trois annexes. Dans l'annexe **A**, nous montrerons comment nous avons déterminé les coefficients de diffusion des impuretés dans le solide et dans le liquide en croissance directionnelle. Dans l'annexe **B**, nous présenterons un modèle de ménisque (tenant compte du mouillage sur les plaques) qui nous a permis de justifier que le coefficient cinétique d'attachement des molécules mesuré en croissance libre correspond bien au coefficient cinétique intrinsèque. Dans l'annexe **C**, nous présenterons une mesure indépendante du coefficient cinétique réalisée en croissance directionnelle. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une transition dynamique d'ancrage homéotrope → planaire à grande vitesse. Nous verrons également que la cinétique n'est plus linéaire lorsque les colonnes sont perpendiculaires à l'interface. Enfin, une analyse optique de la microstructure des domaines planaires sera présentée.

---

### Références bibliographiques

- 1 D.P. Woodruff, "The solid-liquid interface", Cambridge University Press (1973)  
W.A. Tiller, "The science of crystallization", Cambridge University Press (1991)
- 2 S.-C. Huang and M.E. Glicksman, Acta Met., **29** (1981) 701-734  
M.E. Glicksman, in Crystal Growth of Electronic Materials, ed. E. Kaldis  
Elsevier Science Publishers B. V. (1985)
- 3 P. Oswald, J. Bechhoefer and F. Melo, M.R.S. Bulletin, Vol XVI, **I** (1991) 38

- 4 J.M. Flesselles, A. J. Simon and A. Libchaber, *Adv. in Physics*, **40** (1991) 1-51  
P. Oswald, *J. Phys. II*, **1** (1991) 571-581
- 5 F. Melo and P. Oswald, *Phys. Rev. E*, Avril (1993) ( à paraître )
- 6 Y. Bouligand, *J. Phys.* **41** (1980) 1307-1315
- 7 C. Destrade, M.C. Moncton and J. Malthête,  
*J. Phys. Colloq. France* **40** (1979) C3-117
- 8 P. Oswald, *J. Phys. France* **49** (1988) 1083  
P. Oswald, J. Malthête and P. Pelcé, *J. Phys. France*, **50** (1989) 2121-2138
- 9 P. Oswald, *J. Phys.*, **50** (1989) C3-127

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION THEORIQUE

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter l'ensemble des équations nécessaires à la description des phénomènes observés en croissance libre. Le mélange constitué de l'H.E.T. et des impuretés qu'il contient se comportant comme un mélange binaire dilué, nous définirons, dans un premier temps, les caractéristiques importantes du diagramme de phase d'un tel système thermodynamique ( §I ). Cette étude nous amènera d'ores et déjà à définir deux régimes de croissance à faibles et forts sous-refroidissements. Dans une deuxième partie ( §II ), nous décrirons les différents mécanismes de croissance puis nous établirons l'ensemble des équations qui permettent de rendre compte des phénomènes observés. Dans le paragraphe III, nous présenterons deux types élémentaires de solutions à ce système d'équation: une solution de type diffusif ( à faibles sous-refroidissements ) et une solution de type cinétique ( à forts sous-refroidissements ). Le problème sera traité dans le cas du front plan stationnaire, peu pertinent dans le cas de la croissance libre mais qui a l'avantage d'être mathématiquement plus simple à résoudre, puis dans le cas du germe circulaire qui est la solution généralement observée en croissance libre. L'analyse de stabilité linéaire de ces solutions sera ensuite présentée dans le paragraphe IV . La dernière partie de ce chapitre ( §V ) sera, quant à elle, consacrée à l'étude de la dendrite d'Ivantsov qui est la solution observée dans les régimes à faibles sous-refroidissements après déstabilisation du germe circulaire initial.

## I. Diagramme de phase et sursaturation

La nature exacte des impuretés contenues dans le cristal liquide n'est pas connue ( produits de synthèse ou de dégradation ). Cependant, leur concentration molaire moyenne reste relativement faible (  $< 2 \%$  ) et le système cristal liquide-impuretés se comporte comme un mélange binaire dilué ( Cf: Fig.II13, chapitre II ). Pour un tel système, le diagramme de phase solide-liquide (Fig.I1), dans le plan ( **T**: température, **c**: concentration ) se réduit à deux droites qui admettent pour équations

$$T_L = T_C - m.c_\infty \quad \text{pour le } liquidus \quad \text{IIa}$$

$$T_S = T_C - \frac{m}{K} c_\infty \quad \text{pour le } solidus \quad \text{IIb}$$

où  $T_C$  est la température de transition de phase du cristal liquide pur et  $c_\infty$  la concentration volumique des impuretés dans le système. Le *liquidus* ( resp. le *solidus* ) sépare le domaine d'existence exclusive du liquide ( resp. du solide ) du domaine de coexistence des deux phases. Si on place le système à la température  $T$  comprise entre  $T_L$  et  $T_S$ , la concentration volumique des impuretés dans le liquide est égale, par définition, à  $c_0$  tandis que la concentration des impuretés dans le solide vérifie

$$c_S = K.c_L = K.c_0 \quad \text{I2}$$

où  $K$  est, par définition, le **coefficient de partage**. On définit habituellement la **sursaturation chimique** par:

$$\Delta_C = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0.(1 - K)} \quad \text{I3}$$

Cette quantité varie entre 0 et 1 lorsque le point de fonctionnement  $F$  se trouve dans la région de coexistence des 2 phases et est supérieure à 1 lorsque ce point est en dessous du *solidus*. A l'équilibre thermodynamique, la conservation globale des impuretés, pour  $\Delta_C < 1$ , se traduit par la relation  $n_S.c_S + (1 - n_S).c_L = c_\infty$  où  $n_S$  est la concentration

volumique du solide dans le système. Cette relation permet de montrer que, pour  $0 < \Delta_C < 1$ ,  $n_S = \Delta_C$  alors que pour  $\Delta_C \geq 1$ ,  $n_S = 1$ . Nous serons donc naturellement amenés à distinguer la croissance à  $\Delta_C < 1$  de la croissance à  $\Delta_C \geq 1$ .

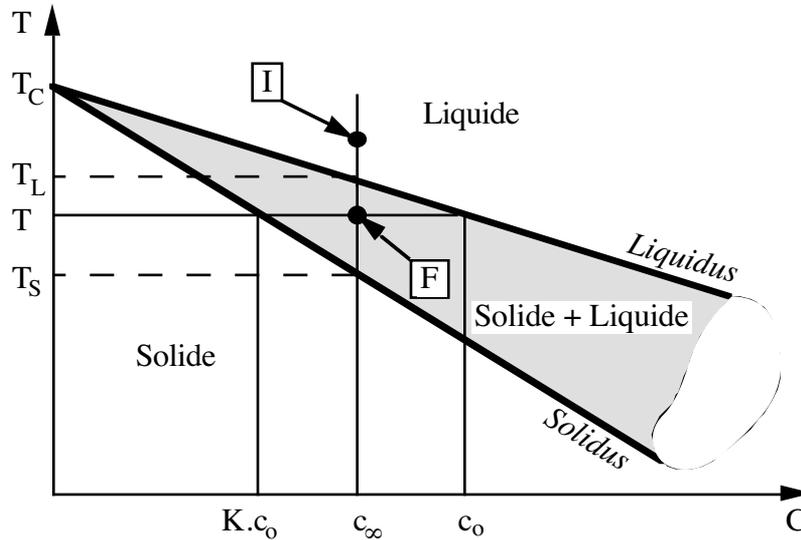


Fig.II Diagramme de phase schématique

## II. Les mécanismes de croissance et le modèle minimal

Nous allons étudier la dynamique de l'interface solide-liquide lorsqu'on écarte le système de ces conditions d'équilibre thermodynamique en modifiant la température  $T$ . Dans un première partie, nous rappellerons les différents mécanismes susceptibles de gouverner la dynamique de l'interface puis, dans un second paragraphe, nous rappellerons les équations qui permettent de décrire une grande partie des phénomènes observés dans les expériences.

### A. Les mécanismes de croissance

Refroidissons le liquide isotrope de la température  $T_I$ , supérieure à  $T_L$  ( point I sur le diagramme de phase Fig.II ), à la température  $T$ , inférieure à  $T_L$  ( point F, dit «**point de fonctionnement**» ). La transition solide-liquide étudiée étant du **premier ordre**, le

liquide, à la température  $T$ , est en équilibre métastable. Supposons qu'un germe de solide apparaisse suite à une fluctuation thermique du système. Si l'énergie libre dépensée par le système pour créer l'interface est inférieure à celle qu'il gagne en transformant du liquide en solide ( i.e: son rayon est supérieur au rayon critique de nucléation ), le germe initial croît aux dépens du liquide (Fig.I2).

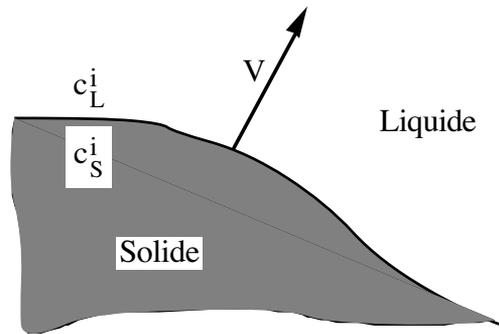


Fig.I2

La dynamique ultérieure du front de croissance est gouvernée par la compétition entre 3 phénomènes physiques distincts, tous associés au fait que la transition de phase solide-liquide est du premier ordre:

- La transition ne peut se produire que s'il existe une différence  $\Delta\mu$  de potentiel chimique entre le liquide et le solide. Cet écart à l'équilibre, nécessaire au déplacement de l'interface, gouverne la **cinétique d'attachement moléculaire**. On admet généralement que la vitesse normale à l'interface est proportionnelle à  $\Delta\mu$  si celle-ci est rugueuse. On dit dans ce cas que la cinétique d'attachement moléculaire est **linéaire**.

- La chaleur latente dégagée lors de la transformation chauffe le système dans le voisinage de l'interface: cela défavorise le solide et diminue la vitesse de croissance  $V$ . La diffusion de la chaleur dans le système limite cet échauffement: le bilan entre le taux de production de chaleur ( relié à la vitesse de croissance ) et la diffusion de celle-ci dans le système permet de relier les gradients de température de part et d'autre de l'interface à la vitesse de croissance.

- A l'équilibre thermodynamique, la concentration des impuretés dans le solide est différente de la concentration des impuretés dans le liquide. De même, lorsque le solide croît, la concentration des impuretés est différente de part et d'autre de l'interface: le solide rejette donc des impuretés dans le liquide ce qui tend à diminuer la vitesse de croissance. En effet tout accroissement de la concentration des impuretés dans le liquide à l'interface rapproche le point de fonctionnement du *liquidus* où le solide est thermodynamiquement moins favorable. De même que pour le rejet de chaleur latente, le bilan entre la quantité d'impuretés déplacée et la diffusion de celles-ci dans le liquide et dans le solide permet de relier les gradients de concentration de part et d'autre de l'interface à la vitesse de croissance.

Avant de rappeler dans le paragraphe C l'ensemble des équations qui rendent compte des phénomènes décrits, montrons que le rejet de chaleur latente peut toujours être négligé dès lors que l'échantillon est suffisamment mince.

### **B. Influence de la chaleur latente en échantillon mince**<sup>1</sup>

Nous allons montrer que l'échauffement local de l'interface, dû au rejet de chaleur latente, est négligeable dans l'ensemble de nos expériences, schématisées sur la figure I3.

Lorsque le front, que nous supposons ici plan et infini dans la direction  $z$ , se déplace à la vitesse  $V$ , il rejette la quantité de chaleur  $Q = L.V.e$  par unité de temps et de longueur ( où  $L \approx 5.10^6 \text{ J/m}^3$  est la chaleur latente volumique de la transition de phase considérée et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon ). Ce dégagement de chaleur provoque un échauffement local du système dans le voisinage du front et la température  $T_i$  de l'interface est supérieure à la température moyenne de l'échantillon  $T_\infty$ : les gradients de température induits provoquent la diffusion de la chaleur dans le cristal liquide et dans les

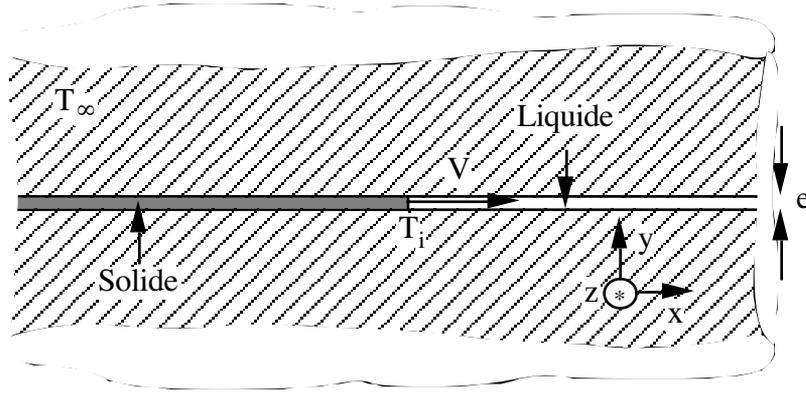


Fig.I3

plaques de verre. Nous nous proposons d'obtenir une estimation de l'écart  $T_i - T_\infty$ . Nous négligerons les effets de taille finie de l'échantillon et nous supposerons que la température reste constante et égale à  $T_\infty$  à l'infini. Le front étant supposé infini dans la direction  $z$ , nous nous ramènerons à un problème plan. L'épaisseur du film de cristal liquide ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) étant très petite devant la dimension caractéristique du champ de diffusion de la chaleur ( $\approx 1 \text{ mm}$ ), nous simplifierons le calcul de la température  $T_i$  de l'interface en nous ramenant au calcul de la température d'une source circulaire de rayon  $\rho$  se déplaçant dans du verre à la vitesse  $V$  dans la direction  $x$  (Fig.I4) ( Cela suppose que les conductivités thermiques du verre et du cristal liquide sont égales ). Le périmètre de la source est choisi égal à l'épaisseur: son rayon  $\rho$  vérifie  $2.\pi.\rho = e$ . Dans le référentiel de la source et en régime stationnaire, le champ de température  $T(x,y)$  satisfait à l'équation de diffusion de la chaleur

$$\frac{\kappa}{c} \nabla^2 T + V \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{I4}$$

où  $\kappa \approx 5.10^{-3} \text{ J/cm/s/K}$  et  $c \approx 2 \text{ J/cm}^3$  pour le verre. Le gradient de température à l'interface est fixé par le rejet de chaleur latente:

$$Q = L.V.e = 2.\pi.\rho \cdot \left[ - \kappa \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=\rho} \right] \quad \text{I5}$$

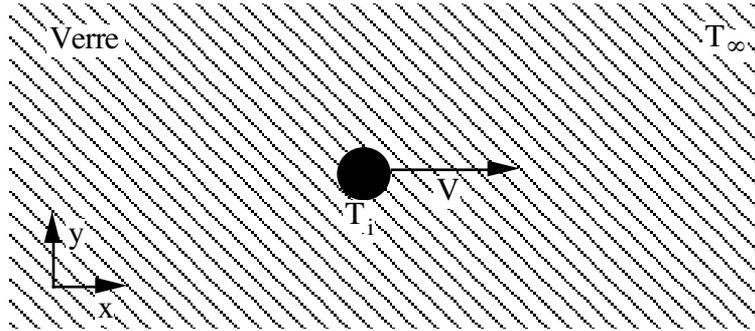


Fig.I4

En effectuant le changement de variable  $T - T_\infty = u.\exp[-p.x/\rho]$  avec  $p = V.\rho.c/2.\kappa$  et en utilisant la condition  $T = T_\infty$  loin de la source, on obtient la solution aux équations I4 et I5:

$$T_i - T_\infty \approx -\frac{L}{c} p.\text{Ln}\left(\frac{p}{2}\right) \quad \text{I6}$$

dans la limite  $p \ll 1$ . L'échauffement local de l'interface  $T_i - T_\infty$  est négligeable s'il est petit devant le sous-refroidissement total  $\delta T$  imposé au front, c'est à dire si

$$-\frac{L.e}{\kappa} \frac{V}{\delta T} \text{Ln}\left[\frac{V.e.c}{8.\pi.\kappa}\right] \ll 1 \quad \text{I7}$$

L'épaisseur des échantillons n'excède pas  $20 \mu\text{m}$  et la vitesse du front est toujours inférieure à  $500 \mu\text{m/s}$ :  $p$  est donc de l'ordre de  $10^{-3}$ , ce qui justifie *a posteriori*. l'hypothèse  $p \ll 1$ . Pour  $\Delta_C > 1$ ,  $V = \zeta.\delta T$  où  $\zeta \approx 10^{-2} \text{ cm/s/}^\circ\text{C}$  est le coefficient cinétique d'attachement des molécules mesuré dans le chapitre IV. L'effet de la chaleur latente sera toujours négligeable dans notre travail car  $L.e.\zeta/\kappa \approx 10^{-2}$ .

### C. Modèle minimal

Dans ce paragraphe, nous énonçons l'ensemble des équations nécessaires à la description des phénomènes observés en croissance libre. Conformément au résultat démontré dans le paragraphe précédent, nous considérerons que l'échantillon est isotherme et nous ne tiendrons compte que de la diffusion des impuretés et des effets cinétiques. Nous supposerons, de plus, que l'échantillon est bidimensionnel. Bien que

cette hypothèse ne soit pas généralement vérifiée expérimentalement ( Cf: Chapitres **II** et **III** ), elle permet d'obtenir des solutions simples qui suffisent à cerner la physique du problème.

### 1. Equations de diffusion

Les champs de concentration des impuretés dans le liquide  $c_L$  et dans le solide  $c_S$  vérifient les équations de diffusion:

$$D_L \cdot \nabla^2 c_L(x,y,t) = \frac{\partial c_L(x,y,t)}{\partial t} \quad \text{dans le liquide} \quad \text{I8a}$$

$$D_S \cdot \nabla^2 c_S(x,y,t) = \frac{\partial c_S(x,y,t)}{\partial t} \quad \text{dans le solide} \quad \text{I8b}$$

### 2. Conservation globale des impuretés

Le nombre total de moles d'impuretés contenues dans le système étant conservé, le champ de concentration  $c(x,y,t)$  vérifie la relation

$$\int_S c(x,y,t) \cdot dS = S \cdot c_\infty \quad \text{I9}$$

où  $S$  est la surface de l'échantillon et  $c_\infty$  la concentration volumique moyenne des impuretés.

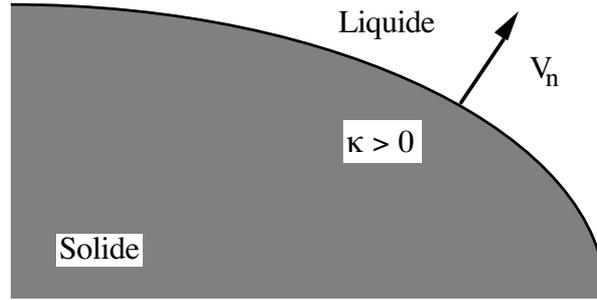
### 3. Concentration des impuretés dans le liquide à l'interface

#### a. Relation de Gibbs-Thomson

Lorsque l'interface est plane, la concentration des impuretés dans liquide en équilibre thermodynamique avec le solide est égale à  $c_0$ . Lorsque l'interface est courbée (Fig.I5), la concentration d'interface des impuretés dans le liquide  $c_L^i$  est modifiée selon la loi de Gibbs-Thomson<sup>2</sup>:

$$c_L^i(t) = c_0 \cdot \left( 1 - \frac{\gamma \cdot T_C}{L \cdot m \cdot c_0} \kappa \right) \quad \text{I10}$$

où  $\gamma$  est la tension de surface, supposée isotrope et  $\kappa$  la courbure du front. La longueur  $d_0 = \gamma/L$  sera appelée «**longueur capillaire thermique**». Si la tension de surface est anisotrope, la relation I10 doit être modifiée en remplaçant  $\gamma$  par la «raideur» de surface  $\left( \gamma(\theta) + \frac{d^2 \gamma(\theta)}{d\theta^2} \right)$  où  $\theta$  est l'angle entre l'interface et une orientation cristallographique bien définie.



**Fig.I5**

*b. Cinétique d'attachement des molécules à l'interface*

La croissance d'une phase aux dépens de l'autre nécessite un écart aux conditions d'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une interface rugueuse, cet écart est supposé proportionnel à la vitesse normale  $V_n$  du front de croissance. La concentration à l'interface des impuretés dans le liquide  $c_L^i$  s'écrit, en tenant compte de cette correction supplémentaire:

$$c_L^i(t) = c_o \cdot \left( 1 - \frac{V_n}{\zeta \cdot m \cdot c_o} - \frac{\gamma \cdot T_C}{L \cdot m \cdot c_o} K \right) \quad \text{I11}$$

où  $\zeta$  est, par définition, le **coefficient cinétique d'attachement des molécules à l'interface** qui peut éventuellement dépendre de la température et de l'orientation  $\theta$  du front par rapport aux axes cristallographiques.

4. Concentration des impuretés dans le solide à l'interface

Le coefficient de partage  $K$  traduit l'équilibre thermodynamique des impuretés entre le liquide et le solide de part et d'autre de l'interface. Il ne dépend pas de la vitesse de

croissance tant que le front avance suffisamment lentement pour que cet équilibre soit réalisé: cela est vrai tant que le temps caractéristique  $a^2/D_L$  de diffusion des impuretés sur la taille  $a \approx 30 \text{ \AA}$  des molécules est petit devant le temps d'ancrage d'une molécule à l'interface  $a/V$ . Le coefficient de diffusion des impuretés dans le liquide étant de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Annexe A), nous pouvons négliger les variations de  $K$  tant que la vitesse du front est petite devant  $D_L/a \approx 0,3 \text{ cm/s}$ , condition toujours satisfaite dans nos expériences. Nous admettrons donc que la concentration des impuretés dans le solide à l'interface vérifie

$$c_S^i(t) = K \cdot c_L^i(t) \quad \text{I12}$$

avec  $K$  constant. A partir de ce résultat, on peut également montrer<sup>3</sup> que la pente  $m$  du *liquidus* ne dépend pas de la vitesse.

### 5. Conservation locale des impuretés à l'interface

Le coefficient de partage  $K$  est strictement inférieur à 1 et la concentration des impuretés dans le solide à l'interface  $c_S^i$  est inférieure  $c_L^i$  (Fig.I1). Lorsque le front se déplace à la vitesse normale  $V$ , le solide rejette  $c_L^i \cdot (1 - K) \cdot V$  moles d'impuretés par unité de temps et de surface dans le liquide. Ces impuretés en excès ne peuvent s'accumuler et diffusent de part et d'autre du front. Le bilan de matière à l'interface se traduit par la relation:

$$c_L^i(t) \cdot (1 - K) \cdot V = \left( D_S \cdot \vec{\nabla} c_S(x,y,t) - D_L \cdot \vec{\nabla} c_L(x,y,t) \right) \cdot \vec{n} \Big|_{\text{interface}} \quad \text{I13}$$

où  $\vec{n}$  est la normale au front, dirigée conventionnellement du solide vers le liquide.

### III. Solutions élémentaires au modèle minimal<sup>4</sup>

Nous allons résoudre le système d'équations précédent pour deux formes particulières du front. La plus simple correspond au front plan qui est une solution peu réaliste en croissance libre mais qui a le mérite de cerner la physique du problème. Ensuite, nous décrirons la solution circulaire, plus pertinente que la solution sphérique lorsque les expériences sont faites en échantillons minces.

#### A. Front plan

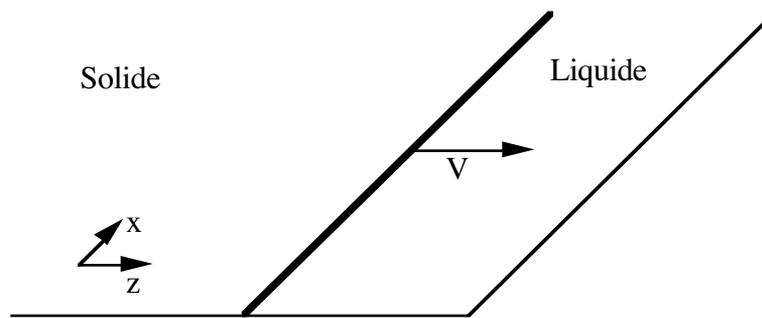


Fig.I6 Front plan

Le cas le plus simple que l'on puisse imaginer est celui d'un front plan, infini, parallèle aux axes  $x$  et  $y$ , qui se déplace suivant l'axe  $z$  (Fig.I6). Le problème consiste à déterminer sa vitesse  $V(t)$  et les champs de diffusion unidimensionnels  $c_L(z,t)$  et  $c_S(z,t)$ .

#### 1. Front plan stationnaire

Supposons la vitesse  $V$  constante. Pour résoudre les équations de diffusion, il est commode de se placer dans le référentiel du front dans lequel elles se réécrivent:

$$\frac{d^2 c_L}{dz'^2} = -\frac{V}{D_L} \cdot \frac{dc_L}{dz'} \quad z' > 0 \quad \text{I14a}$$

$$\frac{d^2 c_S}{dz'^2} = -\frac{V}{D_S} \cdot \frac{dc_S}{dz'} \quad z' < 0 \quad \text{I14b}$$

avec  $z' = z - V.t$ . Les solutions générales à ces deux équations s'écrivent:

$$c_L(z') = (c_L^i - A) \cdot \exp\left(-\frac{V}{D_L} z'\right) + A \quad \text{I15a}$$

$$c_S(z') = (c_S^i - B) \cdot \exp\left(-\frac{V}{D_S} z'\right) + B \quad \text{I15b}$$

où  $c_L^i$  et  $c_S^i$  sont les concentrations de part et d'autre de l'interface et A et B deux constantes. Dans le solide, la concentration  $c_S$  reste finie lorsque  $z' \rightarrow -\infty$  ce qui impose  $c_S(z') = B = c_S^i$ . De plus,  $A = c_\infty$  car, loin de l'interface, la concentration dans le liquide est égale à la concentration moyenne des impuretés dans l'échantillon. Ainsi

$$c_L(z') = (c_L^i - c_\infty) \cdot \exp\left(-\frac{z'}{l_d}\right) + c_\infty \quad \text{I16}$$

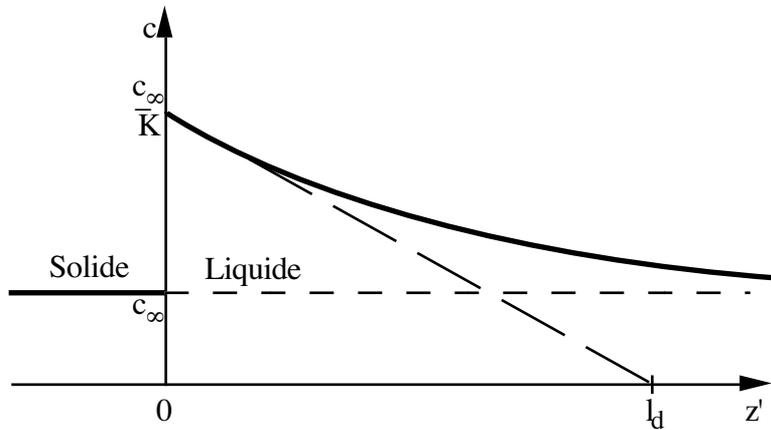


Fig.I7 Profil de concentration en avant du front plan

où  $l_d = D_L/V$  est, par définition, la **longueur de diffusion** des impuretés dans le liquide. En régime stationnaire, les conditions de conservation globale et locale des impuretés imposent  $c_S^i = c_\infty$ . La concentration des impuretés à l'interface est alors fixée par la relation I12:  $c_L^i = c_S^i/K = c_\infty/K$ . Le champ de concentration des impuretés (Fig.I7) est alors

entièrement déterminé. L'équation de Gibbs-Thomson généralisée (Eq.I11) permet d'obtenir la vitesse de l'interface:

$$V = \zeta.m.\left(\frac{c_\infty}{K} - c_o\right) = \zeta.(T_S - T) \quad \text{I17}$$

La vitesse du front étant, par hypothèse, positive ( Eq.I15a ), cette solution n'existe que si on sous-refroidit le liquide à une température inférieure à la température du *solidus*. La vitesse du front est alors entièrement déterminée par la cinétique d'attachement des molécules à l'interface. Nous parlerons, dans ce cas, du «**régime cinétique**» et le paramètre de contrôle de la vitesse de croissance sera, en régime stationnaire, l'écart de température  $T_S - T$ .

## 2. Front plan diffusif

Choisissons maintenant la température  $T$  de l'échantillon entre  $T_L$  et  $T_S$  et supposons que la vitesse du front est suffisamment petite pour que la concentration des impuretés à l'interface  $c_L^i$  soit pratiquement égale à la concentration d'équilibre  $c_o$ . La concentration des impuretés dans le solide à l'interface, égale à  $K.c_o$ , est alors inférieure à  $c_\infty$ . Lorsque le front avance d'une distance  $dz = V.dt$ , le solide rejette  $c_o.(1 - K).dz$  moles d'impuretés par unité de surface dans le liquide. En avant du front, le nombre de moles d'impuretés accumulées dans la couche de diffusion, de largeur  $l_d$  et de surface unité, est de l'ordre de  $(c_o - c_\infty).l_d/2$ . La conservation globale des impuretés impose

$$c_o.(1 - K).V.dt = d[(c_o - c_\infty).l_d/2] = -\frac{c_o - c_\infty}{2} \frac{D_L}{V^2} dV \quad \text{I18}$$

On en déduit que  $dV/dt$  est proportionnel à  $V^3$ , donc que  $V$  est proportionnel à  $1/\sqrt{t}$ . Asymptotiquement, lorsque  $t \rightarrow \infty$ , la vitesse de croissance tend vers zéro et l'hypothèse de départ  $c_L^i = c_o$  est satisfaite. Nous allons donc rechercher les solutions telles que  $V \propto 1/\sqrt{t}$  et, pour ce faire, effectuer le changement de variable  $z \rightarrow z' = z/z_o(t)$  où  $z_o(t)$  est la position du front. Dans la variable  $z'$ , les équations de diffusion se réécrivent:

$$\frac{d\tilde{c}_L^2}{dz'^2} = -\frac{V.z_0}{D_L} \cdot \left( z' \cdot \frac{dc_L}{dz'} \right) \quad \text{I19a}$$

$$\frac{d\tilde{c}_S^2}{dz'^2} = -\frac{V.z_0}{D_S} \cdot \left( z' \cdot \frac{dc_S}{dz'} \right) \quad \text{avec } V = \frac{dz_0}{dt} \quad \text{I19b}$$

et admettent pour solutions à  $V.z_0$  constant ( $V \propto 1/\sqrt{t}$ ), compte tenu des conditions aux limites:

$$c_L(z') = (c_0 - c_\infty) \frac{\text{erfc}(\sqrt{\gamma_L} z')}{\text{erfc}(\sqrt{\gamma_L})} + c_\infty \quad \text{I20a}$$

$$c_S(z') = K.c_0 \quad \text{I20b}$$

où  $\gamma_L = V.z_0/2.D_L$  et  $\text{erfc}(x)$  est la fonction d'erreur conjuguée définie par  $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} \exp(-t^2).dt$ . La constante  $\gamma_L$  peut être déterminée, soit à partir de la loi de

conservation locale des impuretés à l'interface:

$$c_0.(1 - K).V = -D_L \left. \frac{dc_L}{dz} \right|_{z=z_0}, \quad \text{I21}$$

soit à partir de la loi de conservation globale des impuretés, en écrivant que pour  $A \gg l_d + z_0$  ( $A$  est la taille de l'échantillon):

$$\int_{z_0}^A c_L(z).dz + \int_0^{z_0} c_S(z).dz = A.c_\infty \quad \text{I22}$$

On obtient:

$$\sqrt{\pi.\gamma_L}.\exp(\gamma_L).\text{erfc}(\sqrt{\gamma_L}) = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0.(1 - K)} = \Delta_C \quad \text{I23a}$$

et la loi de croissance correspondante:

$$z_0(t) = 2.\sqrt{D_L.\gamma_L}.t \quad \text{I23b}$$

Ce régime de croissance est donc asymptotiquement **diffusif** et le paramètre de contrôle de la vitesse est la sursaturation chimique  $\Delta_C$  (Fig.I8).

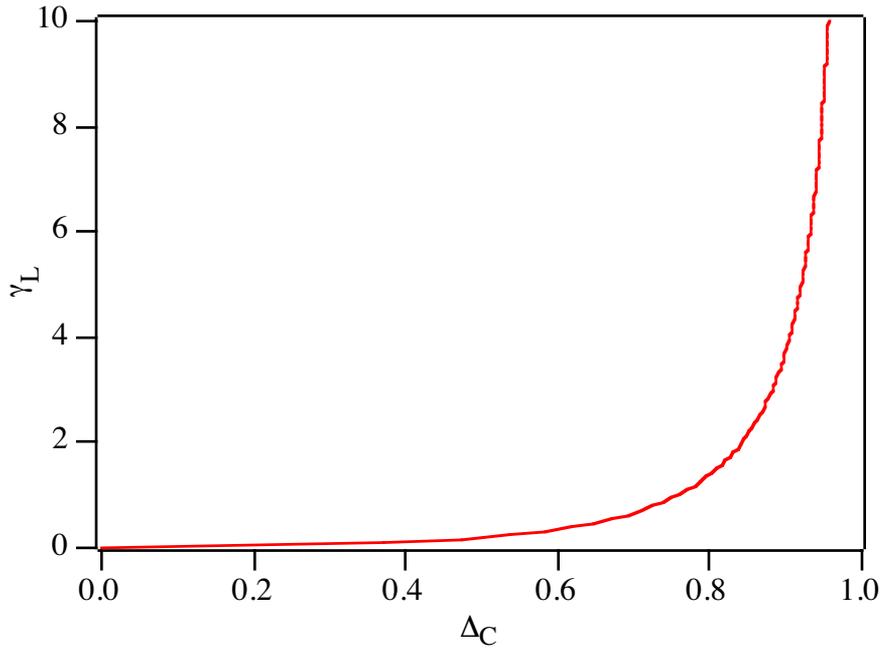


Fig.I8 Sélection de la vitesse du front plan

### B. Germe circulaire

Nous allons maintenant considérer le cas plus réaliste d'un front circulaire, une solution qui est observée dans les expériences de croissance libre. Le problème se réduit à la résolution des champs de diffusion unidimensionnels  $c_L(r,t)$  et  $c_S(r,t)$  et à la détermination de l'évolution temporelle du rayon  $R(t)$  (Fig.I9).

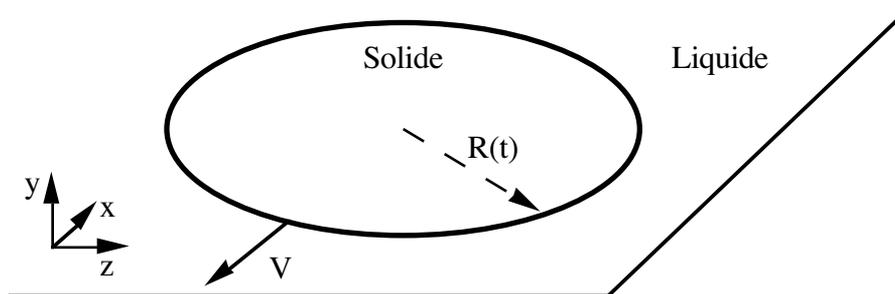


Fig.I9 Front circulaire

### 1. Germe circulaire cinétique

Si les champs de diffusion ne dépendent que de la coordonnée radiale  $r$  et du temps, l'équation de diffusion (Eq.I8a) se réécrit:

$$D_L \cdot \left( \frac{\partial^2 c_L}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_L}{\partial r} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{I24}$$

Le second terme  $r^{-1} \cdot \partial c / \partial r$ , dans l'expression du Laplacien  $\nabla^2 c$  traduit l'effet de la courbure. La longueur caractéristique des variations spatiales de la concentration des impuretés dans le liquide est la longueur de diffusion  $l_d$ . Le premier terme  $\partial^2 c_L / \partial r^2$  est donc de l'ordre de  $(c_L^i - c_\infty) / l_d^2$ , le deuxième  $r^{-1} \cdot \partial c / \partial r$  de l'ordre de  $(c_L^i - c_\infty) / (R \cdot l_d)$ . On peut donc négliger la courbure du front dès que  $R(t) \gg l_d$ . Dans cette limite, le front circulaire est équivalent au front plan et sa vitesse est égale, dans le régime cinétique, à

$$V = \zeta \cdot (T_S - T) \quad \text{I25}$$

Si le coefficient cinétique  $\zeta$  est anisotrope, la vitesse du front dépend de l'angle polaire  $\theta$  et l'interface n'est plus circulaire. En raison de la symétrie hexagonale du cristal étudié, supposons que le coefficient cinétique est de la forme  $\zeta = \zeta_0 \cdot (1 + \delta\zeta_6 \cdot \cos[6\theta])$  et écrivons l'équation polaire du front sous la forme:

$$R(\theta, t) = R_0(t) \cdot \left( 1 + \sum_{i=1}^{\infty} v_i \cdot \cos[6 \cdot i \cdot \theta] \right) \quad \text{I26}$$

Si  $\{v_i\} \ll 1$ , au premier ordre en  $\varepsilon_6$ , la vitesse normale du front s'écrit:

$$V_n = \zeta_0 \cdot (T_S - T) \cdot (1 + \delta\zeta_6 \cdot \cos[6\theta]) = \frac{dR_0(t)}{dt} (1 + v_6 \cdot \cos[6\theta] + \dots) \quad \text{I27}$$

En identifiant ces deux expressions, nous obtenons  $v_6 = \delta\zeta_6$ : l'amplitude  $v_6$  de l'harmonique 6 de l'anisotropie de forme du front est égale à l'anisotropie  $\delta\zeta_6$  du coefficient cinétique (Ce résultat peut aussi être obtenu en écrivant que la forme du germe est self-similaire et donnée par une construction de Wulff<sup>5</sup> «cinétique» où le diagramme

polaire  $\gamma(\theta)$  est remplacé par celui du coefficient cinétique  $\zeta(\theta)$ . Nous utiliserons ce résultat pour mesurer  $\delta\zeta_6$  dans le chapitre IV.

## 2. Germe circulaire diffusif

Lorsque la température de croissance est choisie dans le domaine de coexistence du solide et du liquide, un raisonnement analogue à celui exposé pour le front plan diffusif, nous conduit à rechercher une solution de la forme  $c(r,t) = c\left(\frac{r}{R}\right)$ . Dans variable  $u = \left(\frac{r}{R}\right)$ ,

les équations de diffusion s'écrivent:

$$\frac{1}{u} \frac{d}{du} \left[ u \cdot \frac{dc_L}{du} \right] = - \frac{R.V}{D_L} \frac{dc_L}{du} \quad \text{I28a}$$

$$\frac{1}{u} \frac{d}{du} \left[ u \cdot \frac{dc_S}{du} \right] = - \frac{R.V}{D_S} \frac{dc_S}{du} \quad \text{I28b}$$

et admettent pour solutions à R.V constant, en tenant compte des conditions aux limites et de la condition d'équilibre thermodynamique local à l'interface,

$$c_L(u) = (c_0 - c_\infty) \frac{E_1(\gamma_L u^2)}{E_1(\gamma_L)} + c_\infty \quad \text{I29a}$$

$$c_S(u) = K.c_0 \quad \text{I29b}$$

où  $\gamma_L = V.R/2.D_L$  et  $E_1(x)$  est la fonction exponentielle intégrale définie par  $E_1(x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-t)}{t} dt$ . La constante  $\gamma_L$  peut être déterminée, soit à partir de la loi de

conservation locale des impuretés à l'interface:

$$c_0.(1 - K).V = - D_L \left. \frac{dc_L}{dr} \right|_{r=R}, \quad \text{I30}$$

soit à partir de la loi de conservation globale des impuretés, en écrivant que pour un échantillon de taille  $A \gg l_d + R$ :

$$2.\pi. \left[ \int_R^A r.c_L(r).dr + \int_0^R r.c_S(r).dr \right] = \pi.A^2.c_\infty \quad \text{I31}$$

On obtient:

$$\gamma_L \cdot \exp(\gamma_L) \cdot E_1(\gamma_L) = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0 \cdot (1 - K)} = \Delta_C \quad \text{I32a}$$

et  $R(t) = 2 \cdot \sqrt{D_L \cdot \gamma_L \cdot t} \quad \text{I23b}$

La dynamique du front est donc contrôlée par la diffusion des impuretés et la surface  $S$  du cristal croît linéairement dans le temps. La pente  $dS/dt = 4 \cdot \pi \cdot D_L \cdot \gamma_L$  est fixée par la sursaturation chimique  $\Delta_C$  (Fig.I10).

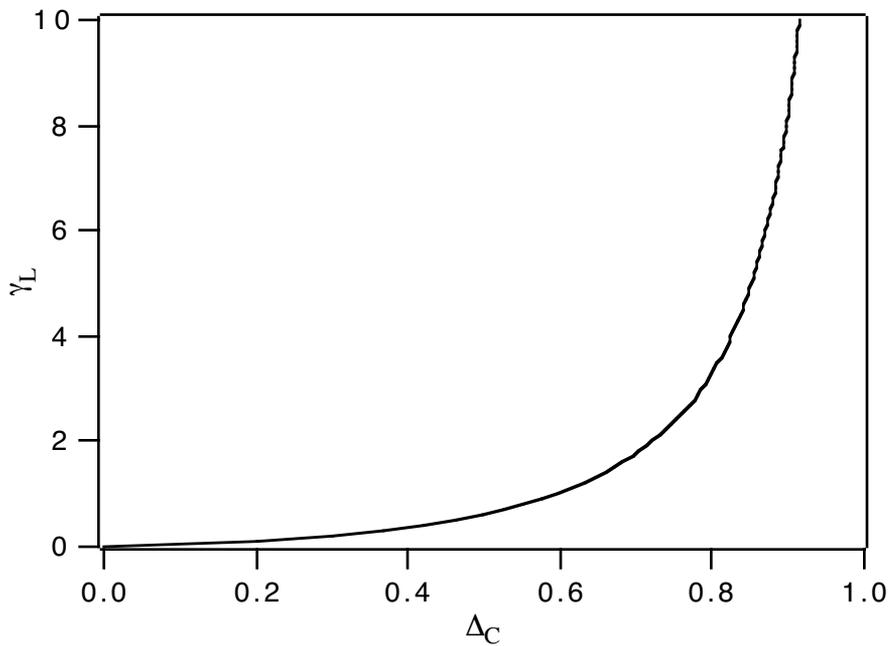


Fig.I10 Sélection de la vitesse du front circulaire

### 3. Rayon de coupure entre le régime cinétique et le régime diffusif

Si, pour  $\Delta_C \leq 1$ , le régime de croissance asymptotique est diffusif, il n'en est pas de même pour le régime initial car lorsque  $t \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow \infty$ . Lorsque le rayon est petit, la vitesse est limitée par la cinétique et vaut  $V = \zeta \cdot (T_L - T)$ . Cette vitesse initiale est donnée par la relation de Gibbs-Thomson généralisée dans laquelle on néglige l'effet de la courbure ( $R$  grand devant le rayon critique de nucléation), la concentration dans le liquide à l'interface valant initialement  $c_\infty$  (avec  $K \cdot c_\infty$  dans le solide). Dans le régime diffusif,  $V = 2 \cdot D_L \cdot \gamma_L / R$ . En raccordant ces deux lois de vitesse, on obtient une estimation du rayon de coupure entre le régime cinétique et le régime diffusif:

$$R_{C \rightarrow D} = \frac{2 \cdot D_L}{\xi \cdot m \cdot c_0 \cdot (1 - K)} \frac{\gamma_L}{\Delta_C} \quad \text{I33}$$

Le rayon de coupure  $R_{C \rightarrow D}$  croît avec la sursaturation  $\Delta_C$  et diverge en  $\Delta_C = 1$ , ce qui marque la transition vers le régime purement cinétique à  $\Delta_C \geq 1$ .

#### **IV. Instabilité de Mullins-Sekerka**

L'expérience montre qu'un germe initialement circulaire se déstabilise au dessus d'un rayon critique d'autant plus petit que la sursaturation est grande. Ce phénomène est connu par les métallurgistes depuis le début du siècle. Il a été quantitativement expliqué par Mullins et Sekerka en 1964<sup>6</sup>. Dans ce paragraphe, nous reprenons l'analyse classique de ces auteurs en l'appliquant aux cas du front plan et du germe circulaire.

##### **A. Mécanisme de l'instabilité de Mullins-Sekerka**

Nous avons vu précédemment que la vitesse de croissance est limitée par le rejet des impuretés en avant du front. Supposons qu'une petite excroissance de solide apparaisse sur le front. En l'absence de tension de surface et de cinétique, le front est une ligne d'isoconcentration (Fig.I11a): l'avancée du front provoque donc le rapprochement des lignes d'isoconcentration et une augmentation locale du gradient de concentration en amont de l'excroissance. L'augmentation des flux d'impuretés qui en résulte favorise la croissance de la perturbation en vertu de la conservation locale des impuretés ( $V \propto \nabla c$ , Eq.I13 ). A cet effet déstabilisant du champ de concentration s'oppose l'effet stabilisant de la tension de surface et de la cinétique qui tendent à modifier la concentration des impuretés à l'interface et à diminuer les gradients dans le cas d'une bosse. L'effet de la tension de surface est d'autant plus important que le rayon de courbure de la perturbation est petit et peut conduire à la disparition de la perturbation si la

diminution du gradient, qui résulte du fait que les lignes d'isoconcentration percent l'interface, est suffisante (Fig.I11b).

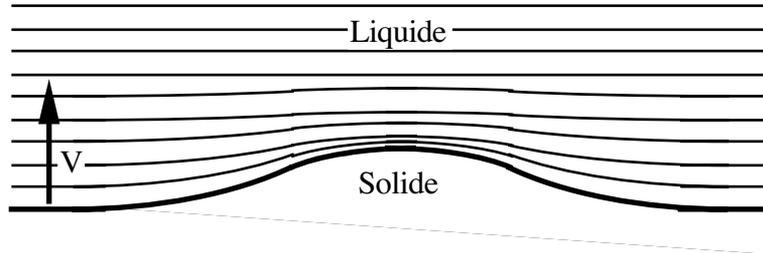


Fig.I11a Déstabilisation par augmentation des gradients

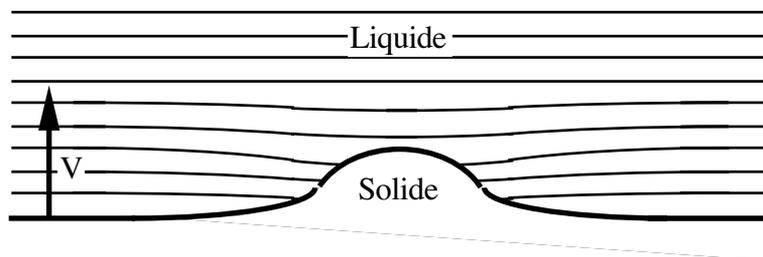


Fig.I11b Restabilisation par diminution des gradients

Expérimentalement, les germes sont circulaires: nous allons donc étudier la stabilité d'un germe circulaire diffusif et celle d'un front plan stationnaire qui est équivalent au germe circulaire cinétique dans la limite des grands rayons. Nous allons commencer notre étude par ce deuxième cas, mathématiquement plus simple que le premier.

## **B. Stabilité du front plan stationnaire**

### 1. Equation de dispersion

Dans le cas du front plan, la solution stationnaire au problème de diffusion s'écrit, dans le référentiel du front,  $c_s^0 = c_\infty$  et  $c_L^0(z') = (c_L^i - c_\infty) \cdot \exp(-z'/l_d) + c_\infty$  ( Nous utiliserons l'exposant " 0 " pour désigner la solution non-perturbée ). Supposons que le front admette pour équation

$$z' = f(x,t) = \delta z \cdot \exp(-i \cdot k \cdot x + \Omega \cdot t) \quad \text{I34}$$

avec  $\delta z \ll l_d$  (Fig.I12). La dépendance des champs de diffusion en  $x$  et  $t$  doit être de la même forme que celle de  $f$  mais ils dépendent aussi de  $z'$ . Nous les écrivons sous la forme

$$c_L(x,z',t) = c_L^0(z') + \delta c_L \cdot \exp(-i \cdot k \cdot x + \Omega \cdot t - q_L \cdot z') \quad \text{I35a}$$

$$c_S(x,z',t) = c_S^0(z') + \delta c_S \cdot \exp(-i \cdot k \cdot x + \Omega \cdot t + q_S \cdot z') \quad \text{I35b}$$

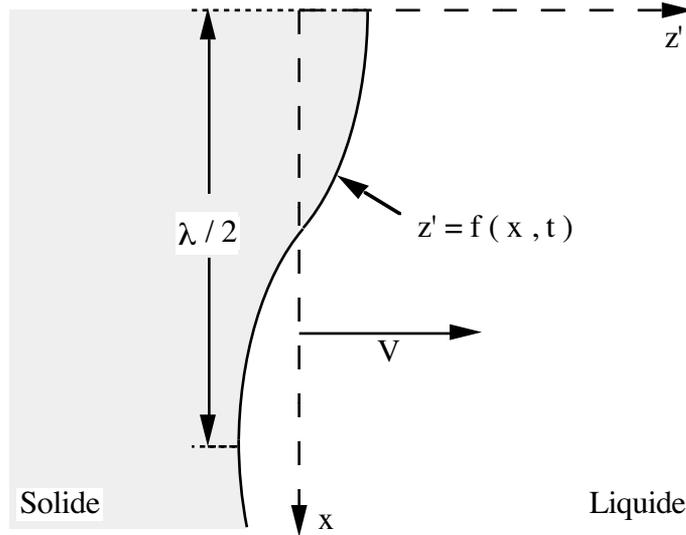


Fig.I12 Perturbation du front plan

Si  $q_L$  et  $q_S$  sont positifs, la dépendance en  $z'$  choisie annule la perturbation pour  $z' \rightarrow +\infty$ , dans liquide (  $-\infty$ , dans le solide ). La perturbation étant supposée de petite amplitude, nous développerons nos calculs au premier ordre en  $\delta c_S, \delta c_L, \delta z'$ . Dans le référentiel du front, les équations de diffusion s'écrivent

$$D_{L[S]} \cdot \Delta c_{L[S]} = \frac{\partial c_{L[S]}}{\partial t} - V \frac{\partial c_{L[S]}}{\partial z'} \quad \text{I36}$$

En introduisant dans ces équations les champs (Eq.I35a et Eq.I35b), on obtient deux premières relations entre **le taux de croissance de la perturbation**  $\Omega$  et son nombre d'onde  $k$

$$\frac{\Omega}{D_L} = q_L^2 - k^2 - \frac{q_L}{l_d} = \beta \cdot [ q_S^2 - k^2 ] + \frac{q_S}{l_d} \quad \text{I37}$$

où  $\beta = D_S/D_L$ .

La relation de conservation locale des impuretés **I12**, estimée en  $z' = f(x,t)$ , conduit à

$$\left\{ \frac{\Omega.l_d^2}{D_L} + K \right\} \Delta C . \delta z' = \beta . q_S . l_d^2 . \delta c_S + \left\{ q_L . l_d^2 - (1 - K) . l_d \right\} . \delta c_L \quad \text{I38}$$

avec  $\Delta C = (c_L^i - c_\infty)$ .

En calculant les concentrations des impuretés à l'interface dans le liquide et dans le solide à partir des équations Eq.I35a et Eq.I35b et, en écrivant que  $c_S^i = K . c_L^i$ , on montre que

$$\delta c_S = K . \left( \delta c_L - \frac{\Delta C}{l_d} \delta z' \right) \quad \text{I39}$$

La concentration des impuretés à l'interface peut être estimée indépendamment à partir de la relation de Gibbs-Thomson (Eq.I11). A partir de l'expression de la courbure du front  $\kappa = k^2 . \delta z'$ , on calcule

$$\delta c_L = \left( \frac{\Delta C}{l_d} - \frac{d_o . T_C}{m} k^2 - \frac{\Omega}{m . \zeta} \right) \delta z' \quad \text{I40}$$

où  $\Delta C = c_\infty . (1 - K) / K$ . Les équations **I37**, **I39** et **I40** permettent d'éliminer  $\delta c_L$ ,  $\delta c_S$  et  $\delta z'$  dans **I38** et d'obtenir la relation de dispersion  $\Omega(k)$  sous la forme

$$2 . \omega + K = \left( 1 - k^2 . l_d . d_o^C - \omega \frac{l_T}{l_d} \right) \left[ \sqrt{1 + 4 . \omega + 4 . k^2 . l_d^2} + K - 1 \right] \\ - K . \left( k^2 . l_d . d_o^C + \omega \frac{l_T}{l_d} \right) \sqrt{1 + 4 . \beta . \omega + 4 . \beta^2 . k^2 . l_d^2} \quad \text{I41}$$

$$\omega = \frac{\Omega(k) . l_d^2}{D_L} \qquad d_o^C = \frac{d_o . T_C}{m . \Delta C} \\ l_d = \frac{D_L}{V} \qquad l_T = \frac{D_L}{\zeta . m . \Delta C}$$

où  $d_o^C$  est, par définition, la **longueur capillaire chimique**,  $l_T$  une longueur caractéristique de la cinétique d'attachement des molécules et  $\omega$  le taux de croissance de la

perturbation normalisé par le temps caractéristique de diffusion des impuretés dans le liquide  $l_d^2/D_L$ .

On vérifie que  $\Omega = 0$  lorsque  $k = 0$ , le système étant invariant par translation.

Lorsque  $k \rightarrow +\infty$ ,  $X \rightarrow +\infty$  et  $\Omega(k) \rightarrow -\infty$ . Cela signifie que le front est stable vis à vis des perturbations de petite longueur d'onde à cause de l'effet stabilisant de la tension de surface.

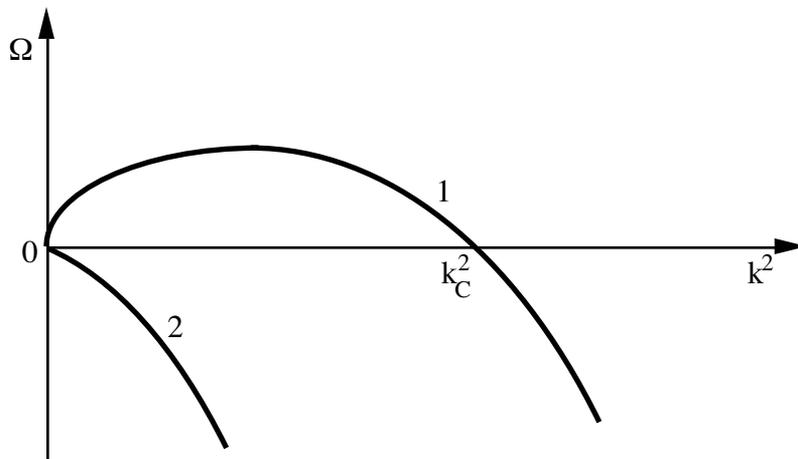


Fig.I13 Deux comportements typiques du taux de croissance à petite ( Courbe 1 ) et à grande vitesse ( Courbe 2 )

Nous avons tracé sur la figure I13 l'aspect que la courbe  $\Omega(k)$  peut revêtir suivant les valeurs des paramètres. Le front peut être, soit instable vis à vis d'une bande de longueur d'onde  $0 < k < k_C$  ( Courbe 1 ), soit stable vis à vis de toute perturbation quelle que soit sa longueur d'onde ( Courbe 2 ).

Dans le paragraphe suivant (§b), nous allons rechercher la longueur d'onde la plus instable du front plan lorsqu'il est instable pour une bande de longueur d'onde et la vitesse critique  $V_C$  au dessus de laquelle le front est stable vis à vis de toute perturbation. Cette vitesse est donnée par la condition de stabilité absolue  $\left. \frac{d\Omega}{dk^2} \right|_{k=0} = 0$ .

## 2. Longueur d'onde de Mullins-Sekerka

Supposons, dans un premier temps que la cinétique d'attachement des molécules est négligeable ( $l_T = 0$ ) et que la vitesse du front est telle que la longueur de diffusion est grande devant la longueur d'onde:  $l_d \gg \lambda$ . Dans cette limite, l'équation de dispersion (Eq.I41) se réécrit simplement

$$\Omega(k) = k.V. \left[ 1 - (1 + K.\beta).l_d.d_o^C.k^2 \right] \quad \text{I42}$$

Dans ce cas,  $\Omega(k)$  a l'allure de la courbe 1 de la figure I13. Le taux de croissance  $\Omega$  est maximal pour

$$k = \sqrt{\frac{1}{3.(1+K.\beta).d_o^C.l_d}} \quad \text{I43}$$

La longueur d'onde la plus instable du front plan, dite «**longueur d'onde de Mullins-Sekerka**», est donc égale à

$$\lambda_{MS} = 2.\pi.\sqrt{3.(1+K.\beta).d_o^C.l_d} \quad \text{I44}$$

$\lambda_{MS}$  est la longueur caractéristique des structures qui apparaissent après déstabilisation du front.  $\lambda_{MS}$  décroît et son taux de croissance

$$\Omega_{MS} = \frac{4.\pi}{3} \frac{V}{\lambda_{MS}} \quad \text{I45}$$

augmente lorsque la vitesse augmente. Ce résultat n'est vrai qu'à petite vitesse. Nous allons voir que, lorsque la longueur d'onde la plus instable devient du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion, son taux de croissance diminue et peut s'annuler.

### 3. Seuil de restabilisation absolue

Etudions maintenant le comportement de  $\Omega(k)$  dans le voisinage de  $k = 0$ , en tenant compte de la cinétique ( $l_T \neq 0$ ). En ce point, le taux de croissance est nul et le développement de l'équation de dispersion au premier ordre en  $\Omega$  et en  $k^2$  donne

$$\frac{d\Omega}{dk^2} = D_L \frac{l_d}{l_T} \left[ \frac{1}{K} - \frac{d_0^C}{l_d} \right] \quad \text{I46}$$

Le front est stable si cette dérivée est négative, donc si

$$V \geq V_C = \frac{D_L}{K \cdot d_0^C} \quad \text{I47}$$

La longueur d'onde de Mullins-Sekerka  $\lambda_{MS}$  diminue lorsque la vitesse augmente. La longueur capillaire chimique caractérise l'effet stabilisant de la tension de surface. Elle tend à réduire la courbure de l'interface et empêche le développement des perturbations de petite longueur d'onde. Le front plan est donc stable si  $\lambda_{MS}$  est inférieure à  $d_0^C$ , condition équivalente à la relation I47. La vitesse de croissance du front plan stationnaire étant reliée à la température  $T$  par la loi  $V = \zeta \cdot (T_S - T)$ , la condition de stabilité absolue du front plan se réécrit  $T < T^*(c_\infty)$  avec

$$T^*(c_\infty) = T_C - \left( 1 + \frac{(1 - K) \cdot D_L}{K \cdot \zeta \cdot d_0 \cdot T_C} \right) \frac{m \cdot c_\infty}{K} \quad \text{I48}$$

Dans le plan  $(T;c)$ , la ligne de stabilité absolue du front plan est une droite passant par  $T_C$  et de pente supérieure à celle du *solidus*  $m/K$  (Fig.I14). La détermination expérimentale de cette limite de restabilisation absolue sera présentée dans le chapitre IV.

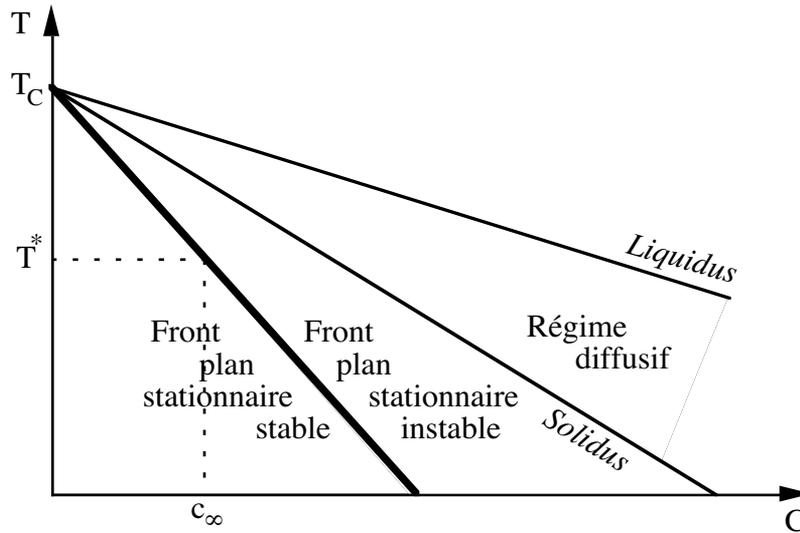


Fig.I14 Ligne de restabilisation absolue

### C. Stabilité du germe circulaire

#### 1. Equation de dispersion

De même que pour le front plan, nous allons étudier le taux de croissance d'une perturbation de faible amplitude  $\delta R \ll R^\circ(t)$  dans le cas du germe circulaire diffusif. Supposons qu'une modulation d'ordre  $j$  se développe à la surface du germe. Le front admet pour représentation polaire

$$R(\theta, t) = R^\circ(t) + \delta R \cdot \exp(i \cdot j \cdot \theta + \Omega \cdot t) \quad \text{I49}$$

où  $R^\circ(t)$  est la solution non-perturbée. Les champs de diffusion s'écrivent alors:

$$c_L(r, \theta, t) = c_L^\circ(r, t) + \delta c_L(r) \cdot \exp(i \cdot j \cdot \theta + \Omega \cdot t) \quad \text{I50a}$$

$$c_S(r, \theta, t) = c_S^\circ(r, t) + \delta c_S(r) \cdot \exp(i \cdot j \cdot \theta + \Omega \cdot t) \quad \text{I50b}$$

En appliquant les équations de diffusion aux champs  $c_L(r, \theta, t)$  et  $c_S(r, \theta, t)$ , on obtient les équations différentielles:

$$\frac{\partial \delta c_L^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \delta c_L}{\partial r} = \left( \frac{j^2}{r^2} + \frac{\Omega}{D_L} \right) \delta c_L \quad \text{I51a}$$

$$\frac{\partial \delta c_S^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \delta c_S}{\partial r} = \left( \frac{j^2}{r^2} + \frac{\Omega}{D_S} \right) \delta c_S \quad \text{I51b}$$

dont les solutions s'écrivent

$$\delta c_L = A_L \cdot K_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} r \right) \quad \text{I52a}$$

$$\delta c_S = A_S \cdot I_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} r \right) \quad \text{I52b}$$

où  $K_j$  et  $I_j$  sont les fonctions de Bessel modifiées<sup>7</sup> d'ordre  $j$ ,  $A_j$  et  $B_j$  deux constantes. La traduction de la conservation locale des impuretés à l'interface conduit à la relation

$$\Omega + \frac{2 \cdot \gamma \cdot D_L}{R^\circ} \left[ \frac{1 + 2 \cdot \gamma_L}{R^\circ} - \frac{\Omega}{m \cdot \zeta \cdot c_L^{i^\circ}} - \frac{d_o \cdot T_C \cdot j^2 - 1}{m \cdot c_L^{i^\circ} \cdot R^{\circ 2}} \right] = \frac{D_S \cdot \nabla \delta c_S - D_L \cdot \nabla \delta c_L}{c_L^{i^\circ} \cdot (1 - K) \cdot \delta R} \Big|_{r=R^\circ} \quad \text{I53}$$

La relation de Gibbs-Thomson permet d'obtenir la concentration à l'interface. Sachant que la courbure  $K$  vaut  $\frac{1}{R^\circ} + \frac{j^2 - 1}{R^{\circ 2}} \delta R$ , on calcule

$$c_L^i = c_L^{i^\circ} - \left[ \frac{\Omega}{m \cdot \zeta} + \frac{d_o \cdot T_C \cdot j^2 - 1}{m \cdot R^{\circ 2}} \right] \delta R \quad \text{I54}$$

Les concentrations des impuretés à l'interface peuvent être également calculées à partir des champs. En comparant les valeurs ainsi obtenues avec la valeur de  $c_L^i$  donnée ci-dessus, on montre que:

$$\delta c_L(R^\circ) = - \left[ \frac{\Omega}{m \cdot \zeta} + \frac{d_o \cdot T_C \cdot j^2 - 1}{m \cdot R^{\circ 2}} - 2 \cdot \gamma_L \cdot \frac{c_L^{i^\circ} \cdot (1 - K)}{R^\circ} \right] \delta R \quad \text{I55a}$$

$$\delta c_S(R^\circ) = - K \left[ \frac{\Omega}{m \cdot \zeta} + \frac{d_o \cdot T_C \cdot j^2 - 1}{m \cdot R^{\circ 2}} \right] \delta R \quad \text{I55b}$$

La dérivation des fonctions de Bessel permet de calculer les gradients

$$\nabla\delta c_L = - \left[ \frac{\Omega}{m.\zeta} + \frac{d_o.T_C}{m} \frac{j^2 - 1}{R^{\circ 2}} + \nabla c_L^{\circ} \right] \quad \text{I56a}$$

$$\times \frac{j.K_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} R^{\circ} \right) - \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} R^{\circ} K_{j+1} \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} R^{\circ} \right)}{R^{\circ} . K_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} R^{\circ} \right)} \delta R$$

$$\nabla\delta c_S = - K \left[ \frac{\Omega}{m.\zeta} + \frac{d_o.T_C}{m} \frac{j^2 - 1}{R^{\circ 2}} \right] \quad \text{I56b}$$

$$\times \frac{j.I_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} R^{\circ} \right) - \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} R^{\circ} I_{j+1} \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} R^{\circ} \right)}{R^{\circ} . I_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} R^{\circ} \right)} \delta R$$

Enfin, les équations I56a et I56b permettent, en substituant les valeurs de  $\nabla\delta c_S$  et  $\nabla\delta c_L$  dans l'équation I53, d'établir la relation de dispersion

$$\frac{\Omega}{D_l} + \frac{2.\gamma}{R^{\circ}} \left[ \frac{1 + 2.\gamma + R_L}{R^{\circ}} \right] - \frac{B}{R^{\circ}} \left[ 2.\gamma.(1 - K) + R_L - \beta.K.R_S \right] = 0$$

I57

avec

$$B = \frac{\Omega}{m.\zeta.c_L^{\circ}.(1 - K)} + \frac{d_o.T_C}{m.c_L^{\circ}.(1 - K)} \frac{j^2 - 1}{R^{\circ 2}}$$

$$R_L = \frac{j.K_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} R^{\circ} \right) - \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} R^{\circ} K_{j+1} \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} R^{\circ} \right)}{R^{\circ} . K_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_L}} R^{\circ} \right)}$$

$$R_S = \frac{j.I_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} R^{\circ} \right) - \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} R^{\circ} I_{j+1} \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} R^{\circ} \right)}{R^{\circ} . I_j \left( \sqrt{\frac{\Omega}{D_S}} R^{\circ} \right)}$$

## 2. Rayon critique de déstabilisation

Une perturbation ne peut se développer que si son taux de croissance  $\Omega$  est positif. Désireux d'obtenir la valeur critique du rayon,  $R_C(j)$ , pour lequel  $\Omega(j) = 0$  ( seuil d'instabilité ), nous allons étudier la limite  $\Omega \rightarrow 0$ . Si la sursaturation chimique  $\Delta_C$  est faible,  $\gamma = \frac{R^{\circ} . dR^{\circ}/dt}{2.D_L} \ll 1$  et, *a fortiori*,  $\frac{\Omega.R^{\circ 2}}{D_L} \ll 1$ . Dans cette limite,  $R_L = -j$ ,  $R_S = j$  et

l'équation de dispersion se réécrit

$$\left[ \Omega \frac{R^\circ}{dt} \right] = (j-1) \left[ 1 - \frac{d_o^C}{2 \cdot \gamma_L \cdot R^\circ} j \cdot (j+1) \cdot (1 + K \cdot \beta) \right] \quad \text{I58}$$

Ainsi,  $\Omega(j) < 0$  si

$$R^\circ < R_C(j) = \frac{d_o^C}{2 \cdot \gamma_L} j \cdot (j+1) \cdot (1 + K \cdot \beta) \quad \text{I59}$$

Le germe, initialement stable, devient instable vis à vis de la perturbation d'ordre  $j$  lorsque son rayon atteint la valeur  $R_C(j)$ .

Le cristal étudié est de symétrie hexagonale. L'anisotropie de la tension de surface favorisant expérimentalement l'apparition de la perturbation d'ordre  $j = 6$ , le rayon critique de déstabilisation s'identifie généralement à  $R_C(j=6)$ . Lorsque cette perturbation se développe, elle donne naissance à six excroissances qui évoluent vers une solution stationnaire, appelée dendrite, que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

## **V. La dendrite d'Ivantsov**

### **A. Relation d'Ivantsov**

#### **1. La dendrite d'Ivantsov bidimensionnelle**

Ivantsov<sup>8</sup> a montré l'existence d'une solution parabolique stationnaire au problème de diffusion. Nous allons démontrer ce résultat dans le cas bidimensionnel en supposant que la tension de surface et la cinétique sont négligeables ( $\gamma = 0, \zeta \rightarrow +\infty$ ). Le calcul que nous allons présenter suppose *a priori* que la solution recherchée a une forme parabolique, ce que l'on vérifiera *a posteriori*.

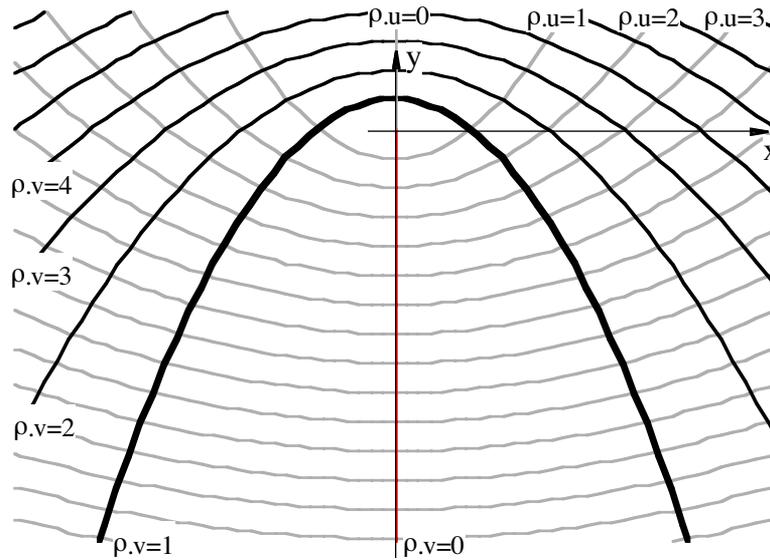


Fig.I15 Système de coordonnées paraboliques

En coordonnées cartésiennes, l'équation d'une parabole, d'axe  $y$  et de rayon de courbure  $\rho$  à la pointe, s'écrit  $y = (\rho^2 - x^2) / 2 \cdot \rho$ . Dans le système de coordonnées paraboliques:

$$u = \frac{r - y}{\rho} ; \quad v = \frac{r + y}{\rho} \quad \text{avec } r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad \text{I60}$$

l'équation de cette parabole se réduit à  $v = 1$  (Fig.I15). Nous utiliserons donc ce système de coordonnées pour décrire la solution parabolique d'Ivantsov. Dans les limites  $\gamma = 0$  et  $\zeta \rightarrow +\infty$ , le front est une ligne isoconcentration (Eq.I11) et la concentration dans le solide  $c_S = K \cdot c_0$  est constante. Supposons que le référentiel choisi se déplace à la vitesse  $V$ , constante, dans la direction  $y$ . L'équation de diffusion des impuretés dans le liquide, en régime stationnaire, s'écrit:

$$-P \left( v \frac{\partial c_L}{\partial v} - u \frac{\partial c_L}{\partial u} \right) = \left[ \sqrt{v} \frac{\partial}{\partial v} \left( \sqrt{v} \frac{\partial c_L}{\partial v} \right) + \sqrt{u} \frac{\partial}{\partial u} \left( \sqrt{u} \frac{\partial c_L}{\partial u} \right) \right] \quad \text{I61}$$

où  $P$  est le **nombre de Péclet**, rapport du rayon de courbure  $\rho$  à la longueur de diffusion:

$$P = \frac{\rho \cdot V}{2 \cdot D_L} \quad \text{I62}$$

Sur le front d'équation  $v = f(u)$ , la relation de conservation locale des impuretés s'écrit

$$c_o (1 - K) \left( f(u) + u \frac{\partial f(u)}{\partial u} \right) = -\frac{1}{P} \left[ f(u) \frac{\partial c_L}{\partial v} - u \frac{\partial f(u)}{\partial u} \frac{\partial c_L}{\partial u} \right] \Big|_{v = f(u)} \quad \text{I63}$$

L'équation générale d'une parabole, dans le système de coordonnées  $(u,v)$ , s'écrivant  $v = cste$ , supposons qu'*a priori* le front admette pour équation  $v = f(u) = 1$ . Nous allons montrer que cette valeur est bien solution au problème.

La concentration des impuretés est constante sur le front: cette condition est toujours satisfaite si  $c_L(u,v)$  ne dépend que de  $u$ . Pour le choix particulier  $f(u) = 1$  et  $c_L = c_L(u)$ , les équations **I61** et **I63** deviennent

$$-P \sqrt{v} \frac{\partial c_L}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \left( \sqrt{v} \frac{\partial c_L}{\partial v} \right) \quad \text{I64}$$

$$c_o (1 - K) = -\frac{1}{P} \frac{\partial c_L}{\partial v} \Big|_{v = 1} \quad \text{I65}$$

avec les conditions aux limites  $c_L(1) = c_o$ , sur le front, et  $c_L = c_\infty$ , loin du front.

L'intégration de l'équation **I64** conduit, en tenant compte de **I65**, à

$$\sqrt{v} \frac{\partial c_L}{\partial v} = -c_o (1 - K) . P . \exp(P) . \exp(-P.v) \quad \text{I66}$$

L'équation **I64** peut être intégrée une seconde fois, en tenant compte de  $c_L(\infty) = c_\infty$

$$c_L(v) = c_\infty + c_o (1 - K) . \sqrt{P} . \exp(P) . \int_{P.v}^{+\infty} \frac{\exp(-s)}{\sqrt{s}} ds \quad \text{I67}$$

La dernière condition  $c_L(1) = c_o$ , conduit à

$$\begin{aligned}\Delta_C &= \sqrt{P} \cdot \exp(P) \int_P^{+\infty} \frac{\exp(-s)}{\sqrt{s}} ds = 2 \cdot \sqrt{P} \cdot \exp(P) \int_{\sqrt{P}}^{+\infty} \exp(-s^2) ds \\ &= \sqrt{\pi} \cdot P \cdot \exp(P) \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{P})\end{aligned}\quad \text{I68}$$

P dépend de la sursaturation chimique comme  $\gamma_L$  dans le cas du front plan (Fig.I8).

## 2. La dendrite tridimensionnelle

Nous venons de montrer que les équations de la croissance admettent, en dimension 2 et dans la limite  $\gamma = 0$  et  $\zeta \rightarrow +\infty$ , un continuum de solutions paraboliques pour lesquelles le produit  $\rho \cdot V$ , du rayon de courbure et de la vitesse de la pointe, ne dépend que de la sursaturation chimique  $\Delta_C$ . D'une manière plus générale, il existe<sup>9</sup>, en dimension 3, un continuum de solutions stationnaires admettant la forme de paraboloides elliptiques d'axe y et d'équation

$$x^2 + \frac{z^2}{B+1} = -2 \cdot \rho \cdot y \quad \text{I69}$$

où P est le nombre de Péclet et B un paramètre définissant l'excentricité de la section elliptique. Pour l'ensemble de ces solutions stationnaires, P est relié à la sursaturation chimique par

$$\Delta_C = P \cdot \sqrt{1+B} \cdot \exp(P) \cdot J(P,B) \quad \text{I70}$$

où

$$J(P,B) = \int_P^{\infty} \frac{\exp(-u) \cdot du}{\sqrt{u \cdot (u + P \cdot B)}} \quad \text{I71}$$

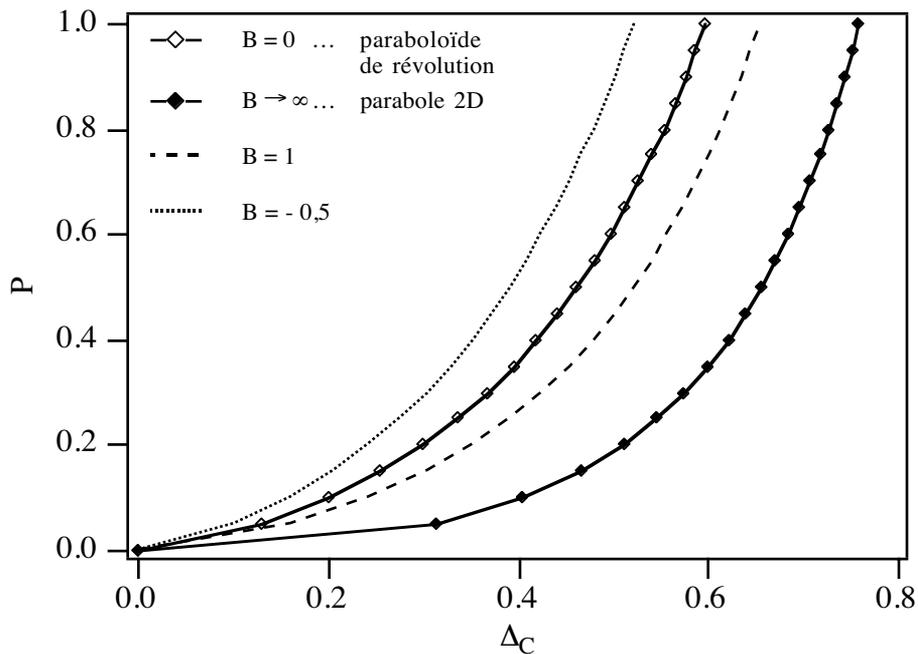
Dans la limite  $B \rightarrow \infty$ , la dendrite est bidimensionnelle et on retrouve à partir de l'équation I70 la relation d'Ivantsov I68.

Lorsque  $B = 0$ , la solution est un paraboloïde de révolution, qui correspond au cas classique de la dendrite libre tridimensionnelle, et la relation I70 se réduit à

$$\Delta_C = P \cdot \exp(P) \cdot E_1(P) \quad \text{I72}$$

où  $E_1$  est la fonction exponentielle intégrale (Eq.I29).

Sur la figure I16, nous avons représenté l'évolution du nombre de Péclet  $P$  en fonction de la sursaturation chimique  $\Delta_C$  pour différentes valeurs de  $B$ . Si  $P$  est défini à partir du plus grand rayon de courbure ( $B < 0$ ), sa valeur pour une dendrite elliptique est plus grande que celle correspondant à la dendrite de révolution. Ce résultat est essentiel à l'interprétation des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III.



**Fig.I16 Evolution du nombre de Péclet en fonction de la sursaturation chimique  $\Delta_C$  pour différentes valeurs de  $B$**

Les valeurs  $B = 1$  et  $B = -0,5$  correspondent à la même solution, le rapport du grand axe au petit axe de la section elliptique étant égal à  $\sqrt{2}$ . Dans le cas  $B = 1$ ,  $P$  est construit à partir du plus petit rayon de courbure alors que, dans le cas  $B = -0,5$ ,  $P$  est construit à partir du plus grand rayon de courbure.

Nous venons de montrer que la résolution du problème de diffusion permet de relier le nombre de Péclet  $P$ , c'est à dire le produit  $\rho \cdot V$  du rayon de courbure et de la vitesse de

la pointe d'une dendrite, à la sursaturation chimique. A  $\Delta_C$  donnée, il existe donc un continuum de solutions dendritiques pour lesquelles le produit  $\rho.V$  est connu.

Expérimentalement, seule une de ces solutions est sélectionnée. Les modèles développés ci-dessus, dans lesquels on a négligé les effets de la tension de surface ( $\gamma = 0$ ), ne permettent pas de rendre compte de la sélection de la vitesse de croissance.

Expérimentalement, les dendrites poussent selon des axes cristallographiques bien définis. Cela indique, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, qu'il est nécessaire, en l'absence de cinétique, d'introduire les effets de la tension de surface et de son anisotropie dans les modèles pour décrire correctement la solution dendritique.

## **B. Sélection**

A petite sursaturation chimique la cinétique d'attachement des molécules à l'interface peut être négligée car la vitesse de croissance est faible. Si on néglige aussi la tension de surface, on élimine toutes les longueurs caractéristiques importantes du problème ce qui explique la présence d'un continuum de solutions.

Ces solutions sont-elles toutes stables?

Nous avons vu lors de l'étude de la stabilité linéaire du front plan stationnaire que la longueur d'onde la plus instable  $\lambda_{MS}$  est reliée à la moyenne géométrique de la longueur capillaire chimique  $d_0^C$  et de la longueur de diffusion  $l_d$ . L'analyse de stabilité linéaire de la dendrite d'Ivantsov, conduite en introduisant à nouveau la capillarité, fait apparaître un nombre sans dimension  $\sigma = 2.D_L.d_0^C/(\rho^2.V)$ , quantité proportionnelle à  $\lambda_{MS}/\rho$  ( où  $\lambda_{MS}$  est la longueur d'onde de Mullins-Sekerka du front plan stationnaire ) et appelée «**constante de stabilité**». La valeur  $\sigma_m$  de  $\sigma$  au delà de laquelle les dendrites sont linéairement stables est appelée «constante de stabilité marginale».

Langer et Müller-Krumbhaar, les premiers, ont suggéré que la solution d'Ivantsov sélectionnée correspondait à la dendrite marginalement stable<sup>10</sup>. Bien qu'il n'ait aucune justification théorique, ce critère permet de déterminer le produit  $\rho^2.V = 2.D_L.d_0^C / \sigma_m$  et d'obtenir ainsi la vitesse, en tenant compte de la loi d'Ivantsov qui donne le produit  $\rho.V$  en fonction de la sursaturation chimique.

On sait aujourd'hui que ce critère est faux. En effet, Langer et Müller-Krumbhaar ont effectué une analyse de stabilité linéaire de la dendrite d'Ivantsov qui n'est pas une solution exacte au problème de diffusion pour  $\gamma \neq 0$ . Il existe une restriction encore plus forte à ce résultat: si on suppose que la tension de surface  $\gamma$  est isotrope, le problème n'admet plus de solution dendritique stationnaire. La recherche de telles solutions, en présence d'anisotropie  $\varepsilon$  de la tension de surface  $\gamma$ , a permis, dans les années 80, de résoudre exactement le problème de la sélection de dendrites, uniquement dans le cas bidimensionnel.

L'approche mathématique de ce problème<sup>11</sup> étant difficile, nous ne citerons que les résultats qui nous seront utiles pour l'interprétation des expériences présentées dans le chapitre **III**:

- Les dendrites stationnaires n'existent que si l'énergie de surface  $\gamma$  est anisotrope.
- Les dendrites stationnaires poussent selon les directions pour lesquelles  $\gamma$  est maximale.
- La valeur de la constante de stabilité  $\sigma^*$  est, dans la limite des petits nombres de Péclet ( $P \ll 1$ ), reliée à une fonction universelle  $f$  de l'anisotropie  $\varepsilon_j$  de l'énergie de surface ( Dans le cas de L'H.E.T.,  $j = 6$  à cause de sa symétrie hexagonale ):

$$\sigma^* = \frac{2.D_L.d_0^C}{\rho^2.V} = f(\varepsilon_j)$$

I73

Lorsque l'anisotropie est petite, le calcul asymptotique montre que

$$f(\varepsilon_j) \div \varepsilon_j^{7/j} \quad \varepsilon_j \rightarrow 0 \quad \text{I74}$$

Ainsi, la dendrite bidimensionnelle est entièrement sélectionnée par la loi d'Ivantsov et par la valeur de la constante de stabilité  $\sigma^*$ . Ce résultat ne diffère du critère de stabilité marginale que par la valeur numérique de  $\sigma$  ce qui explique pourquoi les mesures de constante de stabilité n'étaient pas en contradiction flagrante avec les résultats de Langer et Müller-Krumbhaar<sup>12</sup>.

La relation I73 suppose que la cinétique d'attachement des molécules à l'interface est négligeable. Dans le cas contraire, la direction de croissance des dendrites peut être sélectionnée par l'anisotropie du coefficient cinétique. Lorsque les maxima de la tension de surface et du coefficient cinétique ne correspondent pas aux mêmes axes cristallographiques, les deux effets tendent à sélectionner des axes de croissance différents. Ce problème a été étudié, du point de vue théorique, par Brener et Levine<sup>13</sup>. D'autre part, lorsque la cinétique d'attachement des molécules devient prépondérante, le produit  $\rho^2 \cdot V$  n'est plus constant comme l'ont observé Bilgram et coll. dans les gaz rares<sup>14</sup> (Kr et Xe).

Enfin, si la pointe de la dendrite est stable, il n'en est généralement pas de même pour le front de croissance en arrière de celle-ci. La déstabilisation des dendrites en arrière de la pointe conduit à la formation de branchement latéraux. Les études théoriques<sup>15</sup> montrent que leur taille caractéristique est comparable au rayon de courbure de la pointe ce que nous vérifierons expérimentalement dans le chapitre III.

Enfin, nous soulignerons que le problème de la sélection des dendrites tridimensionnelles est encore un problème ouvert, rendu complexe par la présence d'une anisotropie non seulement radiale mais aussi azimutale autour de l'axe de croissance.

Dans ce cas, Xu<sup>16</sup> propose de nouveau un critère de stabilité marginale pour sélectionner la dendrite.

---

### Références bibliographiques

- 1 On peut trouver la solution exacte à ce problème dans  
«Teorija dvukhfaznoj zony metallicheskogo slitka, metallurgija», Moskva, (1987)  
par V.T. Borisov. ( En russe )
  
- 2 A.A. Chernov, Modern Crystallography III, Springer Verlag (1984)  
  
P. Pelcé, Thèse d'Etat, Université de Provence (1986)
  
- 3 W. J. Boettinger and J.H. Perepezko, in Rapidly Solidified Crystalline Alloys,  
Ed. S.K. Das, B.H. Kear, C.M. Adams, a publication of the Metallurgical  
Society (1985)
  
- 4 J. S. Langer, Rev. Mod. Phys. **52** (1980) 1  
  
J. S. Langer, in «Lectures in the theory of pattern formation»,  
in: Chance and Matter, Proc. Les Houches  
Summer School Session XLVI (1986)  
Eds: J. Souletie, J. Vannimenus and R. Stora,  
North Holland, Amsterdam, (1987) 629  
  
D. P. Woodruff, «The Solid-Liquid Interface»  
Cambridge University Press 1973  
  
H. Müller-Krumbhaar and W. Kurz, in «Phase Transformations in Materials»,  
ed. P. Haasen, VCH-Verlag, Weinheim, (1991)
  
- 5 G. Z. Wulff, Kristallogr. Mineral **34** (1901) 449  
  
L. D. Landau et E. M. Lifschitz, Physique Statistique, Ed. Mir (1967) p.552  
  
R. Kern, Morphology of Crystal, Part A, Chapter 2, Ed. I. Sunagawa, D. Reidel  
Pub. Comp., Tokyo (1987)  
  
Cf: Chapitre **II**
  
- 6 W.W. Mullins and R.F. Sekerka, J. Appl. Phys., **35** (1964) 444

- 
- 7 I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, in  
«Table of Integrals, Series and Products»  
Ed. A. Jeffrey, Academic Press (1980) 665
- 8 Ivantsov ,G.P. (1947). Doklady Akad. Nauk 58 (4) 567-569
- 9 G. Horvay and J. W. Cahn, Acta Met. **9** (1961) 695
- 10 J. S. Langer and H. Müller-Krumbhaar, Acta Met. **26** (1977) 1681  
J. S. Langer, R. F. Sekerka and T. Fujioka, J. Cryst. Growth **44** (1978) 414
- 11 D.A. Kessler and H. Levine, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 3069  
D.A. Kessler and H. Levine, Phys. Rev. A **33** (1986) 3352  
J. S. Langer, Phys. Rev. A **33** (1986) 435  
D. I. Meiron, Phys. Rev. A **33** (1986) 2704  
M. Ben Amar and Y. Pomeau, Europhys. Lett. **2** (1986) 307  
P. Pelcé and Y. Pomeau, Studies Appl. Math. **74** (1986) 245  
B. Caroli, C. Caroli, C. Misbah, B. Roulet, J. Phys. **48** (1987) 547  
Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Müller-Krumbhaar,  
Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1541  
D.A. Kessler and H. Levine, Phys. Rev. A **36** (1987) 4123  
A. Barbieri, D.C. Hong and J.S. Langer, Phys. Rev. A **35** (1987) 1802  
P. Pelcé and P. Clavin, Europhys. Lett. **3** (1987) 907  
Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Müller-Krumbhaar,  
Phys. Rev. A **38** (1988) 2148  
D. A. Kessler, J. Koplik and H. Levine, Advan. Phys. **37** (1988) 255  
A. Barbieri and J.S. Langer, Phys. Rev. A **39** (1989) 5314  
M. Ben Amar and P. Pelcé, Phys. Rev. A **39** (1989) 4263  
E. A. Brener and V. I. Mel'nikov, J. Phys. France **51** (1990) 157

articles de revue:

- 
- P. Pelcé, «Dynamics of Curved Fronts»,  
Academic Press, New-York (1988)
- E. A. Brener and V. I. Mel'nikov, *Advan. Phys.* **40** (1991) 53-97
- H. Müller-Krumbhaar and W. Kurz, in «Phase Transformations in Materials»,  
ed. P. Haasen, VCH-Verlag, Weinheim, (1991)
- <sup>12</sup> S-C. Huang and M.E. Glicksman, *Acta Met.* **29** (1981) 701
- <sup>13</sup> E. Brener, *J. Cryst. Growth* **99** (1990) 165-170  
E. Brener and H. Levine, *Phys. Rev. A* **43** (1991) 883
- <sup>14</sup> J.H. Bilgram, M. Firman and E. Hürlimann,  
*J. Cryst. Growth.* **96** (1989) 175-187
- <sup>15</sup> R. Pieters and J.S. Langer, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1948  
J. S. Langer, *Phys. Rev. A* **36** (1987) 3350  
M. Barber, A. Barbieri and J. S. Langer, *Phys. Rev. A* **36** (1987) 3340  
Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Müller-Krumbhaar,  
*Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1541  
D. A. Kessler and H. Levine, *Europhys. Lett.* **4** (1987) 215  
B. Caroli, C. Caroli and B. Roulet, *J. Phys Paris* **48** (1987) 1423
- <sup>16</sup> J.J. Xu, *Phys. Rev. A* **43** (1991) 930

## CHAPITRE II

### **LE MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET LES PROPRIÉTÉS D'ÉQUILIBRE DU CRISTAL LIQUIDE**

Dans ce chapitre, nous allons décrire le montage expérimental et la méthode de «trempe» qui permettent d'imposer un sous-refroidissement connu à l'échantillon. Nous décrirons ensuite une méthode de visualisation tridimensionnelle des germes, très utile pour faire la distinction entre les régimes de croissance «bidimensionnels» et «tridimensionnels». Enfin, nous terminerons ce chapitre en donnant les premiers résultats expérimentaux sur les propriétés statiques du cristal liquide: diagramme de phase, tension de surface et anisotropie, et pour finir, angle de mouillage entre l'interface phase hexagonale-liquide isotrope et le verre.

#### **I. Le montage expérimental**

Il comporte essentiellement deux parties: une four et un dispositif de trempe que nous allons décrire dans le paragraphe **A** et un système d'acquisition et de traitement des images qui fait l'objet du paragraphe **B**.

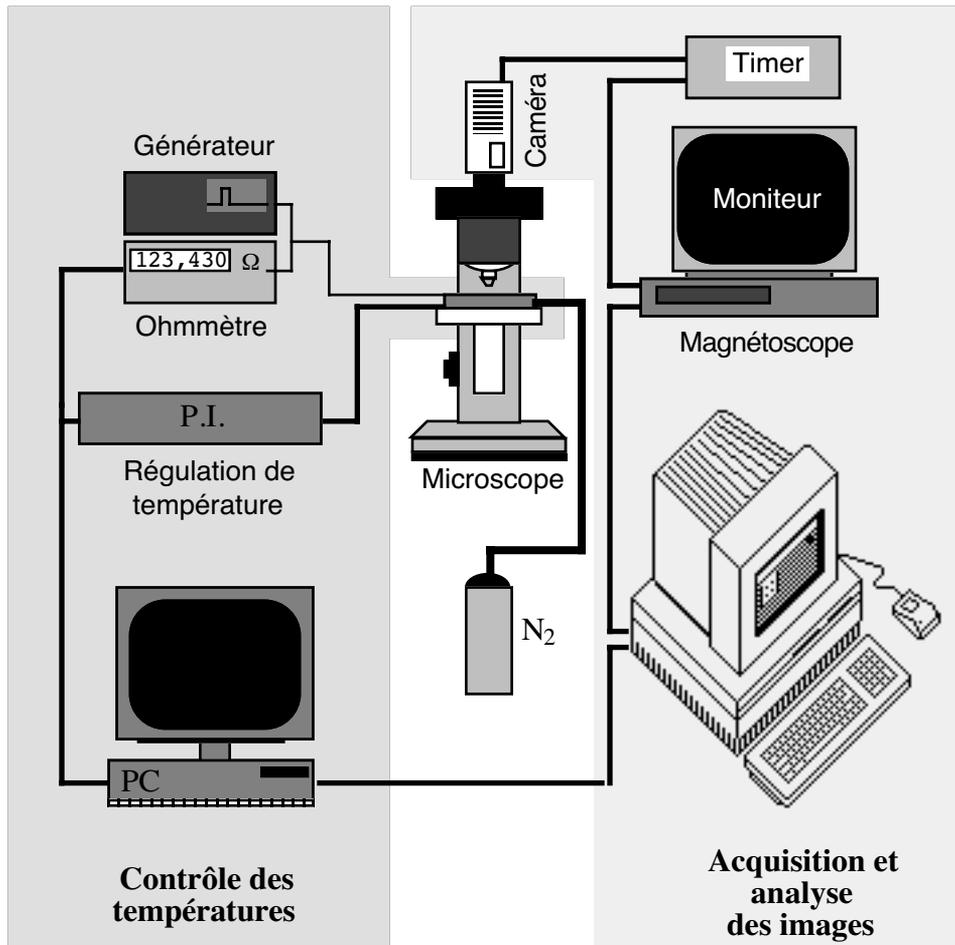


Fig.II1 Vue d'ensemble du système expérimental

### A. Dispositif de croissance libre

#### 1 Le four

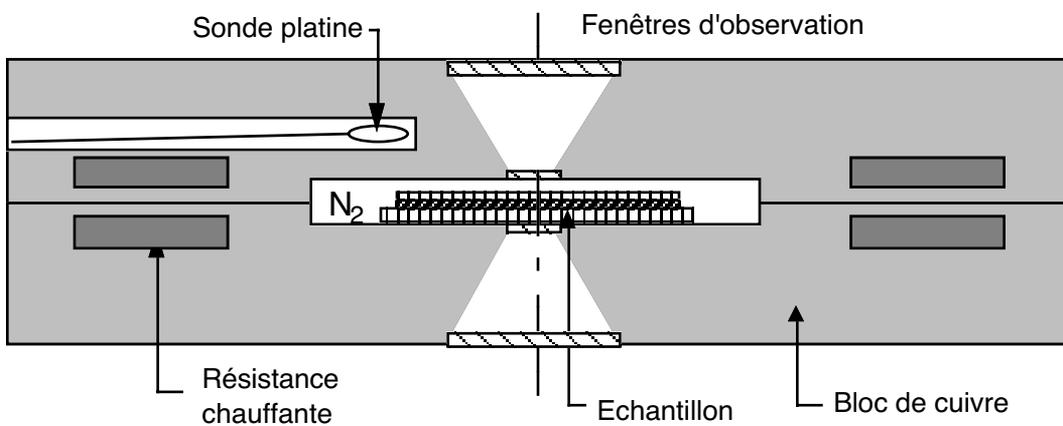


Fig.II2 Représentation schématique du four

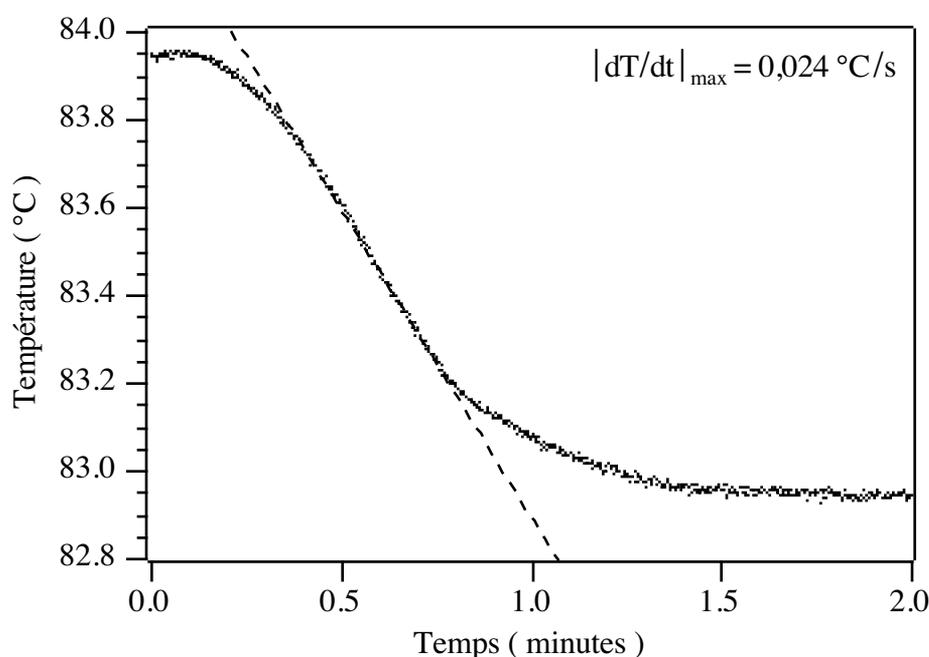
Le four (Fig. II2) est constitué de deux blocs de cuivre symétriques dans lesquels sont usinées une enceinte, destinée à recevoir l'échantillon, et deux fenêtres d'observation. Afin de limiter l'influence des variations de température de la pièce, les blocs de cuivre sont isolés du milieu extérieur par une enveloppe en Téflon. La hauteur de l'enceinte ( 2 mm ) est comparable à l'épaisseur totale des échantillons ce qui permet de réduire les gradients thermiques verticaux. Ses dimensions horizontales ( 30 × 30 mm ) sont par contre sensiblement plus grandes que celles de l'échantillon ce qui permet de le translater et d'observer la quasi-totalité de sa surface. A cet effet, l'échantillon est placé dans un cadre en fibre de verre qui est relié au travers d'une ouverture étanche à une platine X-Y Microcontrôle placée à l'extérieur du four. Cette platine permet de déplacer l'échantillon avec une précision de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$  sur  $1 \text{ cm}^2$ . Les fenêtres d'observation, dont la taille a été réduite au maximum pour éviter les gradients de température horizontaux, sont équipées d'un double vitrage afin de minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur. Nous avons vérifié, en déplaçant une sonde de température à l'intérieur de l'enceinte, que la température est homogène à  $0,01^\circ\text{C}$  sur toute la surface de l'échantillon.

Le chauffage est assuré par deux résistances identiques, en thermocoaxe, qui sont enroulées dans chaque bloc de cuivre. Une sonde platine, placée dans le bloc de cuivre inférieur au voisinage de l'enceinte, permet de réguler la température du four entre 70 et  $90^\circ\text{C}$  à  $\pm 5.10^{-3}^\circ\text{C}$  grâce à un pont intégrateur (P.I.) ( A.T.N.E. A.T.S.R.100 ).

Soulignons que les expériences peuvent durer plusieurs heures, voire plusieurs jours, d'où la nécessité de réduire la vitesse de dégradation du cristal liquide. L'échantillon est donc maintenu en atmosphère inerte: de l'azote, dont le flux est contrôlé par un débitmètre, est chauffé à la température du four par circulation dans les blocs de cuivre avant d'être injecté dans l'enceinte. On évite ainsi l'oxydation du cristal liquide au contact de l'air et l'apparition d'un gradient de concentration d'impureté du centre de l'échantillon vers les bords. L'azote ne permet cependant pas d'éviter totalement la dégradation du

cristal liquide mais l'augmentation de la concentration des impuretés au cours du temps a ainsi l'avantage d'être homogène dans tout l'échantillon.

Si l'inertie thermique du four est favorable à la régulation précise de sa température, elle ne permet pas, en revanche, de dépasser des vitesses de refroidissement supérieures à  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Fig. II3). Ces vitesses de trempe sont insuffisantes pour atteindre le régime cinétique et observer la restabilisation absolue du front de croissance. Pour cette raison, nous avons mis au point une méthode de trempe nouvelle qui permet de s'affranchir de l'inertie thermique du four. Celle-ci sera décrite dans le paragraphe suivant.



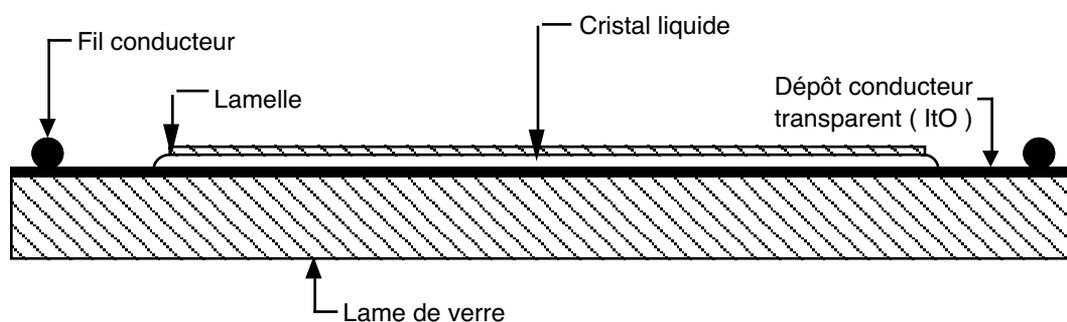
**Fig. II3 Relaxation de la température du four**

après un saut de la température de consigne de  $1^{\circ}\text{C}$ . Le P.I. est réglé pour éviter les oscillations de la température.

## 2 L'échantillon et la méthode de trempe

Les échantillons sont réalisés en écrasant, à chaud, une goutte de cristal liquide entre deux lames de verre propres et non traitées chimiquement. Dans ces conditions, les colonnes moléculaires s'orientent spontanément selon la perpendiculaire au substrat (ancrage homéotrope). Les échantillons ont une épaisseur comprise entre 2 et  $20 \mu\text{m}$ . Au delà de  $20 \mu\text{m}$ , le cristal liquide se désoriente spontanément en formant des domaines

développables ( Nous n'avons pas étudié ce régime de croissance ). En pratique, la lame supérieure est une lamelle de verre, circulaire, de 10 mm de diamètre et de 0,17 mm d'épaisseur. La lame inférieure est une plaque de verre de 20 mm de coté et de 0,75 mm d'épaisseur, recouverte d'un dépôt conducteur d'ItO d'une épaisseur de 20 nm ( Balzers ). Ce dépôt qui est en contact avec le cristal liquide et qui est relié à un générateur de courant et à un ohmmètre ( Keithley 196 system DMM ) par deux fils collés à la laque d'argent sur les cotés de l'échantillon, a une double fonction. Il permet d'abord de chauffer brutalement l'échantillon en y envoyant une impulsion électrique puis de mesurer la température réelle de l'échantillon en mesurant sa résistance en fonction du temps. La procédure de trempe est donc la suivante: ayant choisi la température de croissance du cristal, température à laquelle est porté le four, on fond rapidement l'échantillon en envoyant dans le dépôt d'ItO une impulsion électrique ( 20 W pendant une durée comprise entre 0,1 et 200 ms ). L'impulsion doit être la plus brève possible afin de ne pas trop chauffer les lames de verre. Immédiatement après, on enregistre avec l'ohmmètre la variation de la résistance du dépôt, dont le coefficient de température est voisin de  $50 \text{ m}\Omega/^{\circ}\text{C}$ . La courbe de température de l'échantillon est reportée sur la figure II5. On voit immédiatement que la vitesse de trempe est beaucoup plus grande que sur la figure II3. Suivant la puissance et la durée de l'impulsion elle peut varier de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés par seconde. Nous verrons dans la chapitre IV que ces vitesses sont suffisantes pour atteindre la restabilisation absolue du front.



**Fig.II4** Représentation schématique d'un échantillon

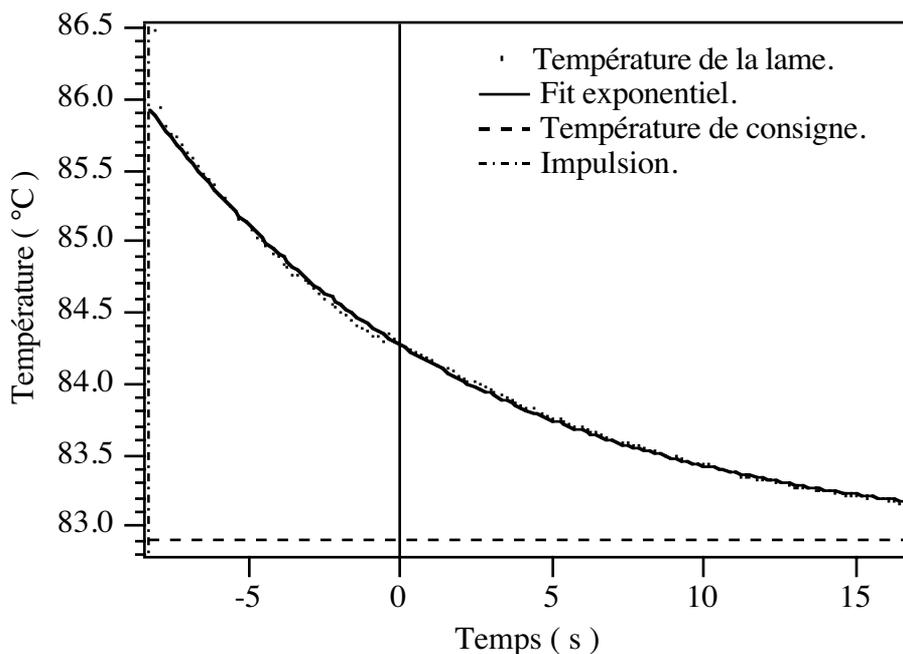


Fig. II5 Evolution de la température du dépôt conducteur après passage de l'impulsion de courant

### 3 Le dispositif informatique

Les opérations que nous venons de décrire ne sont pas réalisées manuellement mais à l'aide d'un ordinateur compatible PC ( PC COPAM 386SXB/16 ) qui permet d'interfacer le P.I. et l'ohmmètre via un bus IEEE488. Nous avons écrit un programme en BASIC qui permet, entre autres:

- de mesurer, avant chaque expérience, le coefficient de température du dépôt conducteur: l'ordinateur soumet l'échantillon, placé dans le four, à une lente rampe de température et, établit la loi  $R(T)$  en enregistrant simultanément la résistance du dépôt  $R$  et la température du four  $T$  (Fig. II6).

- de suivre l'évolution de la température de l'échantillon pendant la trempe: le PC enregistre la résistance du dépôt conducteur, mesurée à intervalle de temps réguliers ( $> 200$  ms) par l'ohmmètre puis trace, connaissant le coefficient de température du dépôt, l'évolution de la température moyenne de l'échantillon en fonction du temps. C'est ainsi qu'ont été établies les courbes présentées sur les figures II3, II5.

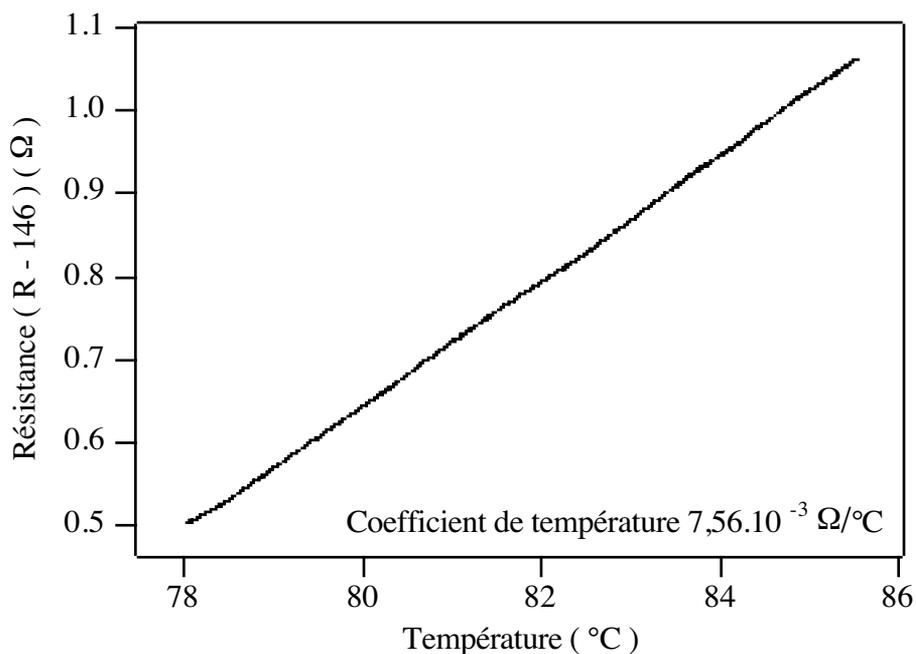


Fig.II6 Evolution de la résistance d'un dépôt conducteur d'ItO en fonction de sa température

Le PC est, de plus, équipé d'une carte Tops, qui lui permet de communiquer, via un réseau AppleTalk, avec le système d'analyse d'image du Macintosh. Il serait fastidieux et prématuré de présenter les multiples possibilités de ce dispositif informatique. Aussi le ferons-nous chaque fois que cela sera nécessaire, avant de présenter les résultats expérimentaux.

#### 4 Mesure de l'épaisseur totale des échantillons

Les échantillons étant parfois préparés sans cale, il était important de mettre au point une méthode fiable de mesure de leur épaisseur.

L'épaisseur du film de cristal liquide est mesurée sur un banc optique équipé d'un four qui maintient l'échantillon dans la phase hexagonale (Fig.II7). Un L.A.S.E.R He-Ne éclaire le cristal à 45° de l'axe des colonnes, sa lumière étant polarisée rectilignement à 45° du plan d'incidence. Le faisceau traverse ensuite un compensateur de Brace-Köhler puis un polariseur orienté à 90° de la polarisation initiale. Une photodiode mesure l'intensité lumineuse résultante et permet de repérer les positions de la lame compensatrice pour lesquelles on a extinction. Nous avons étalonné le système en

mesurant les déphasages introduits par des échantillons construits avec des cales d'épaisseurs connues (Fig.II8).

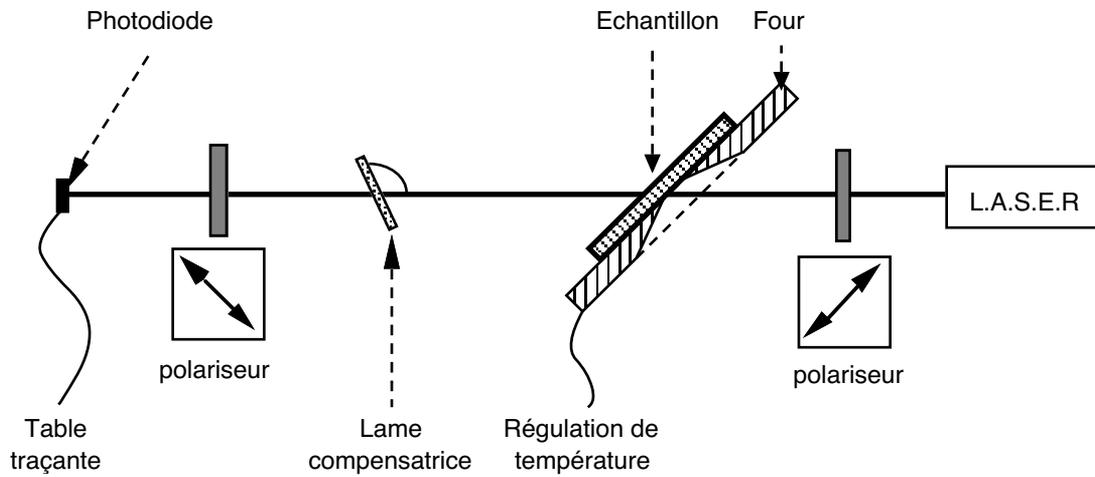


Fig.II7 Banc optique

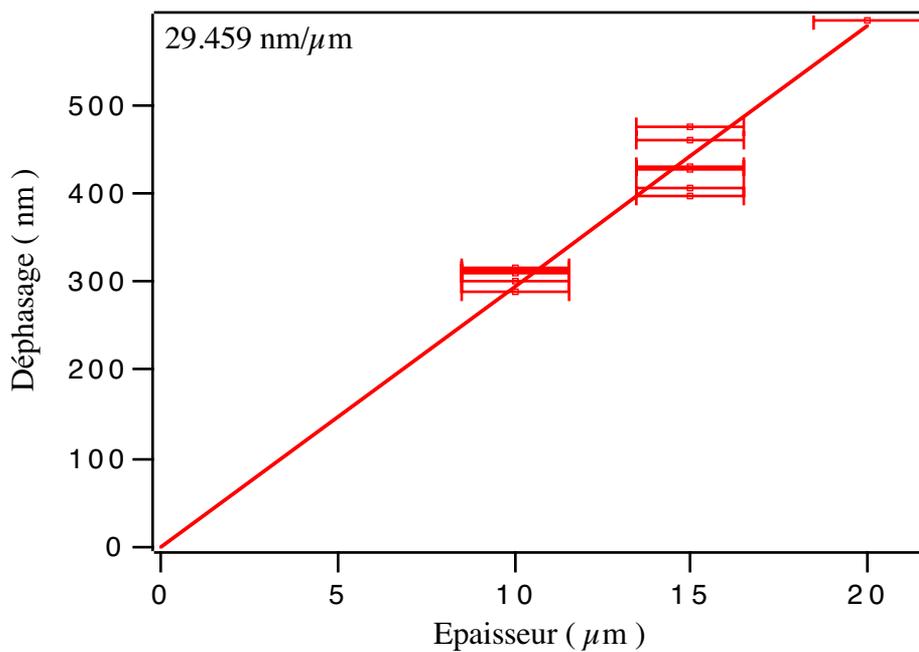


Fig.II8 Déphasage mesuré en fonction du diamètre des cales d'épaisseur.

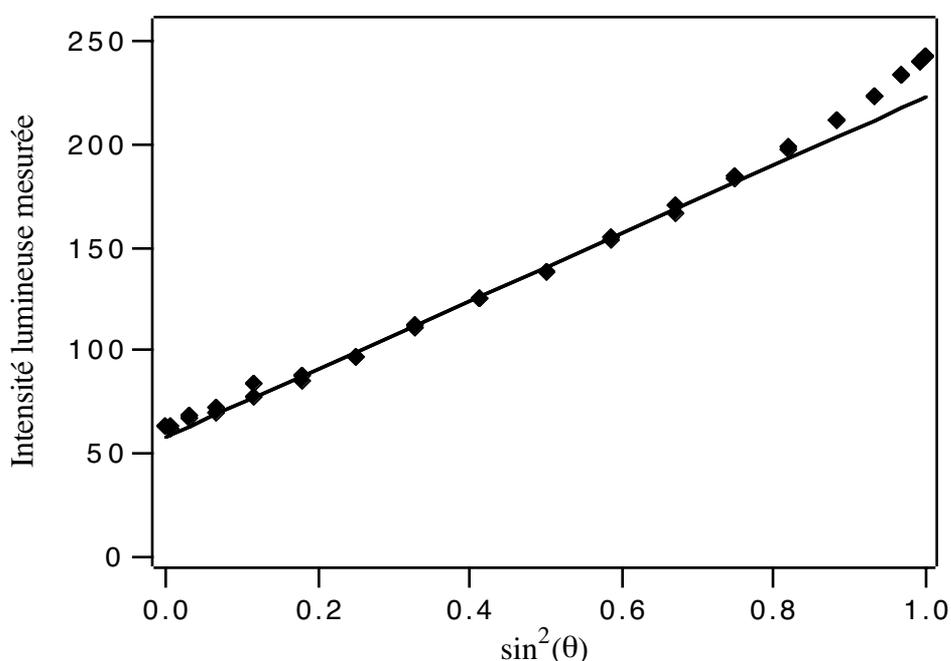
## **B. Système d'observation**

### **et de visualisation tridimensionnelle des germes**

#### **1 Le système d'observation et d'analyse des images**

Le four est adapté sur un microscope optique polarisant ( Leitz Laborlux 12 Pol ).

Une caméra vidéo est adaptée sur la tête du microscope. Lors de l'étude des propriétés d'équilibre et des régimes de croissance à faibles vitesses, qui nécessite, comme nous le verrons, la mesure d'intensités lumineuses, nous avons utilisé une caméra vidéo CCD Noir&Blanc ( Panasonic WV-BL200/G ) dont la réponse en intensité est raisonnablement linéaire (Fig.II9). Pour l'étude des régimes de croissance à grande vitesse ( $\approx 100 \mu\text{m/s}$ ), le temps d'obturation standard de la caméra N&B ( 1/25 de seconde ) n'est pas suffisant pour obtenir une image nette de l'interface. Nous avons donc utilisé une caméra CCD couleur S-VHS ( Panasonic WV-CL700/G ) dont la vitesse d'obturation est réglable de 1/25 à 1/1000 de seconde.



**Fig.II9 Test de linéarité de la caméra N&B**

Nous avons tracé l'intensité mesurée par la caméra ( donnée ici en valeur de niveaux de gris, de 0 à 255, par le système de traitement d'image ) en fonction du carré du sinus de l'angle  $\theta$  que font entre eux le polariseur et l'analyseur.

La caméra est reliée à un magnétoscope de surveillance S-VHS ( Panasonic AG-6720 ), capable d'enregistrer les images avec des vitesses de bande variables: il est ainsi possible d'enregistrer, en continu, l'évolution de l'échantillon pendant 480 heures avec une cassette vidéo standard d'une durée de 3 heures. Un chronomètre au 1/100 de seconde ( FOR.A VTG-33 ), inséré entre la caméra et le magnétoscope, permet de numérotter les images.

Enfin, les images sont digitalisées et analysées sur un Macintosh Quadra 700 ( 20 Mo de RAM, 240 Mo sur disque dur ), équipé d'une carte d'acquisition d'image ( Data Translation QuickCapture DT2255-50Hz ) à laquelle est relié le magnétoscope. La taille de l'image digitalisée est de  $768 \times 512$  points ( en 256 niveaux de gris ) et la résolution du système est de  $0,32 \mu\text{m}$  par point ( pixel ) pour le plus fort grossissement. Les images peuvent être stockées sur un disque optique de 600 Mo en vue d'une analyse ultérieure. Un logiciel ( "Image" ) permet de mesurer sur les images la plupart des quantités physiques dont on aura besoin ( surface, rayon, intensité lumineuse, etc... ). Une seconde carte d'extension ( Tops ) permet de transmettre, en continu, ces données au PC via la connexion AppleTalk ( 230400 bauds ).

## 2 Mesure optique de l'épaisseur relative du solide: reconstruction tridimensionnelle de la forme du germe

L'épaisseur relative du solide  $e_r$  est définie comme le rapport de l'épaisseur réelle de la phase hexagonale à l'épaisseur totale  $e$  de l'échantillon (Fig.II10). Si on connaît cette quantité en chaque point de l'image, on peut reconstruire une image tridimensionnelle du germe.

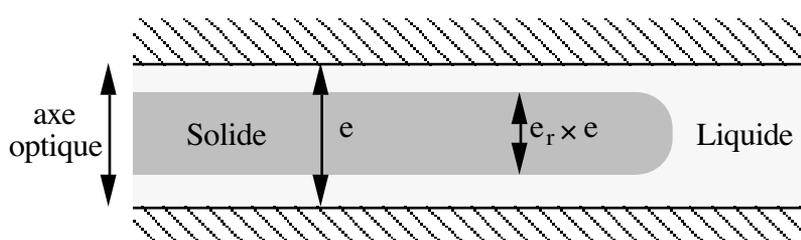


Fig.II10 Définition de l'épaisseur relative  $e_r$  du solide

Afin d'obtenir une mesure de  $e_r$ , on observe l'échantillon entre polariseurs croisés en lumière convergente (Fig.II11). La phase hexagonale étant biréfringente, elle modifie la polarisation de tous les rayons lumineux qui font un angle non nul avec l'axe optique ( axe des colonnes ). Elle apparaît donc en clair sur fond noir ( liquide isotrope ). Les

polariseurs absorbant une grande partie de l'intensité lumineuse, nous avons utilisé comme source de lumière une lampe à vapeur de mercure qui est plus puissante que les sources habituellement utilisées ( Lampe halogène 100 W ).

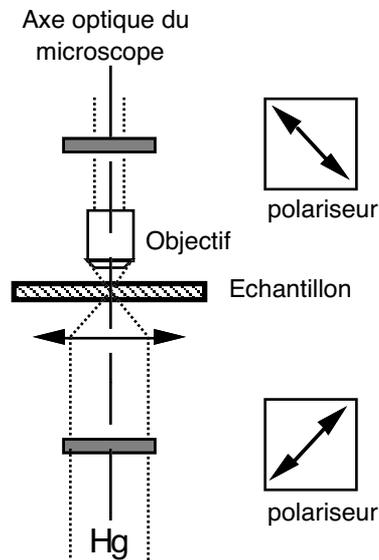


Fig. III11 Observation en lumière polarisée convergente

Un calcul d'optique élémentaire montre que si l'échantillon est suffisamment mince, l'intensité transmise entre polariseurs croisés est proportionnelle au carré de l'épaisseur de cristal liquide traversée. Nous avons vérifié cette loi expérimentalement à l'aide d'échantillons d'épaisseurs calibrées ( Les cales utilisées sont des fils de nickel de diamètre bien connu ). La courbe de la figure III12 montre que l'intensité lumineuse transmise ( lorsque l'échantillon a complètement transité ) est, aux erreurs expérimentales près, proportionnelle à  $e^2$ .

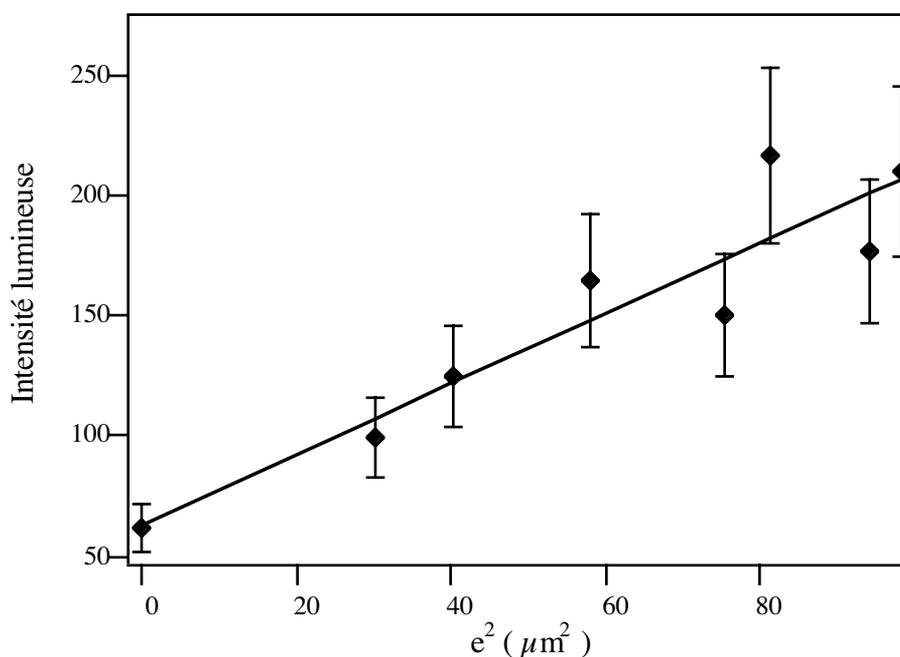
Cette loi étant établie, il suffit de connaître les deux références d'intensité  $I_0$  ( $e_r = 0$ ) et  $I_1$  ( $e_r = 1$ ), pour obtenir l'épaisseur relative du cristal en un point à partir de l'intensité transmise  $I$  en ce point:

$$e_r = \sqrt{\frac{I - I_0}{I_1 - I_0}} \quad \text{III1}$$

$I_0$  et  $I_1$  sont mesurées respectivement dans le liquide isotrope et dans la phase hexagonale lorsque cette dernière remplit la totalité de l'épaisseur de l'échantillon.

Il existe deux limitations importantes à cette méthode. La première vient des erreurs de mesure sur  $I$ ,  $I_0$  et  $I_1$  dues aux fluctuations non négligeables de l'intensité lumineuse de la lampe à vapeur de mercure (  $\frac{\Delta I}{I_1 - I_0} \approx 20\%$  ). La seconde vient du fait que cette méthode n'est pas applicable dans le voisinage d'une partie verticale de l'interface solide-liquide car les rayons lumineux  $y$  sont fortement déviés. Part contre, la mesure de  $e_r$  est d'autant plus précise que l'épaisseur relative du solide est grande. Par conséquent, si cette méthode ne permet pas de décrire l'interface solide-liquide dans sa partie verticale, elle permet de mettre clairement en évidence la présence éventuelle d'un film de liquide entre la phase hexagonale et les plaques de verre.

Cette méthode de visualisation, fondamentale lors de l'étude du régime dendritique ( Chapitre III ), est également très utile pour valider la mesure directe du diagramme de phase et pour estimer l'angle de contact entre l'interface solide-liquide et le verre.



**Fig. III.12** Intensité lumineuse observée en fonction du carré de l'épaisseur du solide

L'intensité lumineuse est indiquée par le système de traitement d'image en valeur de pixels. L'erreur de mesure est essentiellement due aux fluctuations d'intensité de la source lumineuse ( Lampe à vapeur de mercure ).

## II. Les propriétés du cristal liquide

### A. Diagramme de phase

#### 1 Détermination

Pour mener à bien l'étude expérimentale des différents régimes de croissance, il est nécessaire de connaître avec précision le diagramme de phase du mélange binaire cristal liquide-impuretés ( résidus de synthèse, produits de dégradation, ... ). Pour différentes concentrations des impuretés, nous avons mesuré (Fig. II13) la température du solidus  $T_S$  ( resp. du liquidus  $T_L$  ) en repérant la température pour laquelle la première goutte de liquide apparaît aux joints de grains ( resp. la température pour laquelle le dernier grain de solide disparaît ). Pour ne pas fausser la mesure de  $T_S$ , l'échantillon est homogénéisé pendant plusieurs heures dans la phase isotrope, puis trempé brutalement dans la phase hexagonale afin d'éviter la ségrégation des impuretés. Il est ensuite recuit pendant environ une heure afin de parfaire l'homogénéisation du champ de concentration en impuretés. Ces précautions sont fondamentales si on ne veut pas sous-estimer fortement  $T_S$ . Nous avons obtenu, par extrapolation, la température de transition du corps pur  $T_C = 86,07^\circ\text{C}$  et le coefficient de partage  $K = 0,33$ . La concentration des impuretés a été estimée, à titre indicatif, à partir de la loi de Vant' Hoff établie pour les solutions idéales:

$$T_L = T_C - \frac{R_g \cdot T_C^2}{L} (1 - K) \cdot c_\infty \quad \text{II2}$$

avec  $R_g = 8,314$  et  $L = 4,37 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ .

Ce diagramme de phase est en bon accord avec celui précédemment établi à partir d'un lot de produit provenant d'une synthèse différente<sup>1</sup>.

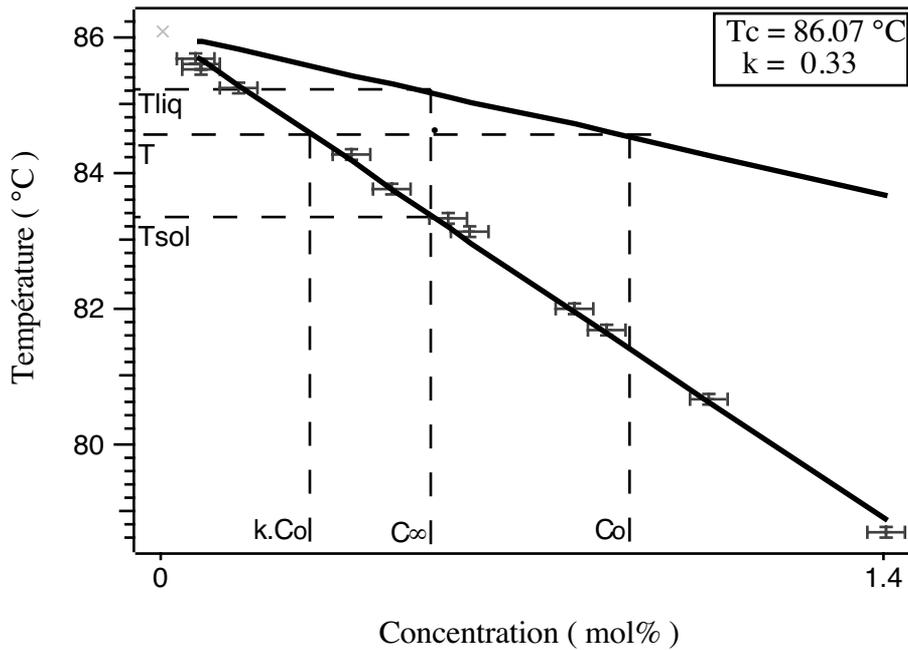


Fig.II13 Diagramme de phase expérimental

2 Vérification du diagramme par mesure directe  
de la fraction volumique de solide

La température du *solidus*  $T_S$  étant difficile à mesurer, nous avons cherché à valider le diagramme de phase établi dans le paragraphe suivant en mesurant la fraction volumique de solide  $n_S$  pour différentes sursaturations chimiques. A l'équilibre thermodynamique, ces deux quantités doivent être égales ( Chapitre I, §I ).

D'une part, la mesure optique de l'épaisseur relative du cristal en chaque point de la surface d'observation permet de mesurer, de manière simple, la fraction volumique de solide  $n_S$  dans le système. En effet, à partir d'une image vidéo,  $n_S$  est donnée par la relation:

$$n_S = \langle e_r \rangle \quad \text{II3}$$

où  $\langle \rangle$  est la moyenne spatiale calculée sur toute la surface d'observation.

D'autre part, la connaissance de la seule température du *liquidus*  $T_L$  permet de déterminer, pour chaque température  $T$  imposée à l'échantillon, la sursaturation chimique  $\Delta_C$  correspondante:

$$\Delta_C = \frac{T_L - T}{(T_C - T) \cdot (1 - K)} \quad \text{II4}$$

où  $K$  est le coefficient de partage et  $T_C$  la température de transition du corps pur précédemment déterminés.

Afin d'étudier l'évolution de la fraction volumique de solide  $n_S$  en fonction de la sursaturation chimique  $\Delta_C$ , nous avons placé un échantillon dans le four puis nous avons mesuré la température du *liquidus*  $T_L$ . Afin de nous assurer de l'homogénéité de la concentration des impuretés, nous avons maintenu le cristal liquide dans sa phase liquide isotrope pendant environ une heure avant de le solidifier rapidement ( une trempe rapide limite la ségrégation des impuretés lors de la formation du solide ). Nous avons ensuite augmenté la température de l'échantillon de  $T_S$  à  $T_L$  par paliers successifs: avant chaque mesure de  $n_S$ , nous avons attendu environ une demi-heure afin que le système soit pratiquement à l'équilibre thermodynamique, l'évolution du système n'étant alors due qu'à la dégradation très lente du cristal liquide. En fin d'expérience, nous avons, à nouveau mesuré la température du *liquidus*  $T_L$ , ce qui nous a permis de tenir compte de la dégradation du cristal dans la détermination de la sursaturation chimique  $\Delta_C$ ,  $T_L$  étant obtenue, à chaque instant, par extrapolation linéaire.

Sur la figure II14, nous avons représenté l'évolution de  $n_S$  en fonction de  $\Delta_C$ . L'accord entre la valeur de  $n_S$  mesurée et la sursaturation chimique  $\Delta_C$  est excellent. Cela montre que les valeurs de  $K$  et de  $T_C$  sont correctes, puisqu'elles interviennent dans la détermination de la sursaturation chimique  $\Delta_C$ . L'obtention de ce résultat nécessite aussi la mesure correcte de  $e_r$ : en effet, si on ne tient pas compte de la présence de liquide entre les germes et les plaques (Fig.II15), on obtient une concentration volumique apparente de solide  $n_S^{\text{apparente}}$  ( calculée à partir de la surface apparente des germes ) largement

supérieure à la concentration réelle en solide (Fig. III14). L'écart entre  $n_S^{\text{apparente}}$  et  $n_S$  montre l'importance du liquide «caché» et d'une mesure précise de l'épaisseur relative du solide.

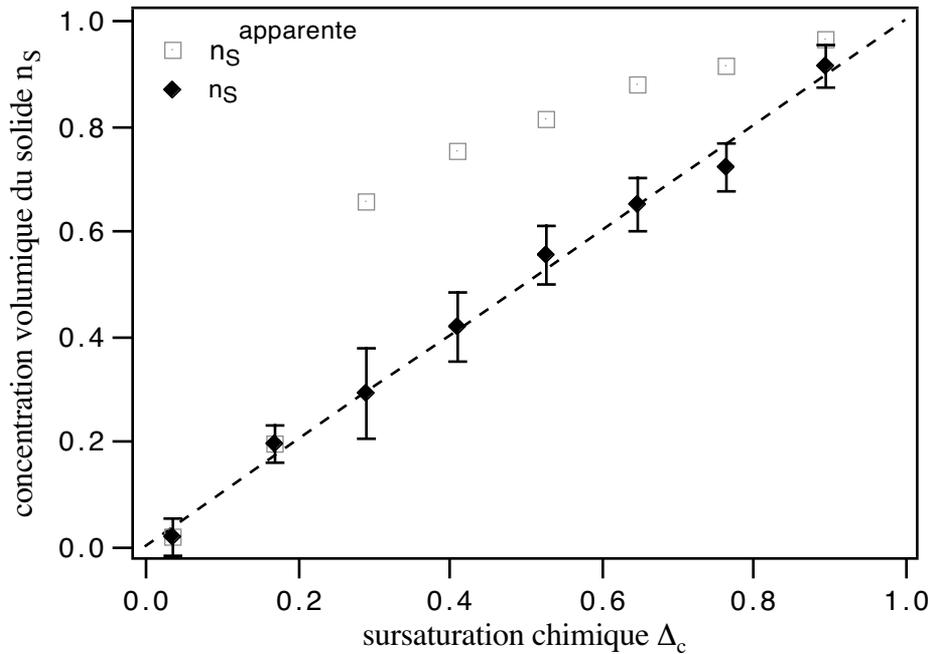
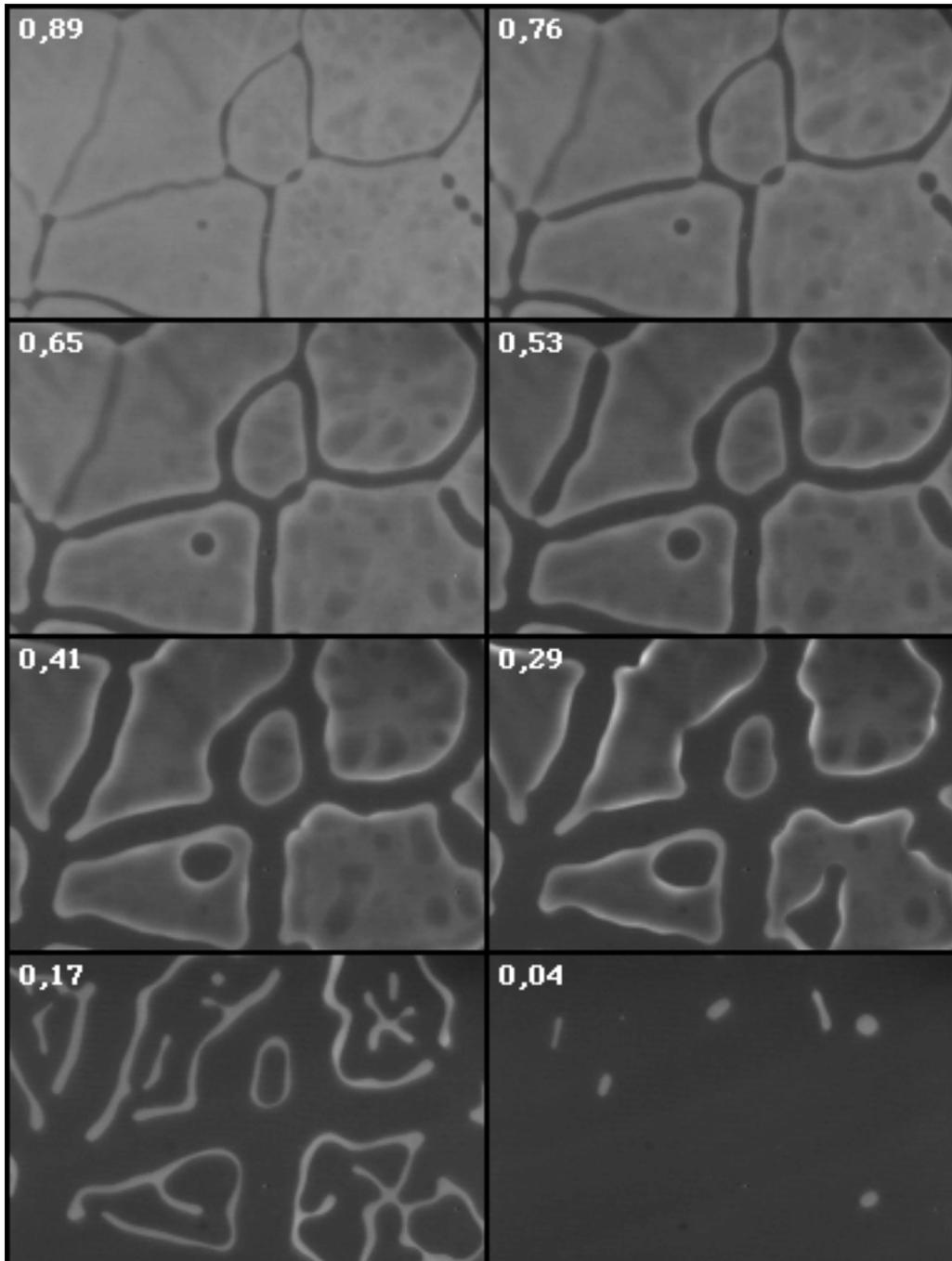


Fig. III14 Concentration volumique du solide en fonction de la sursaturation chimique

Cette expérience nous a donc permis de montrer qu'il n'existe pas de contradiction entre la mesure optique de la fraction volumique de solide dans le système et la détermination de la sursaturation chimique à partir du diagramme de phase préalablement établi. Nous déterminerons donc, dans la suite de ce travail, la sursaturation chimique à partir de la relation III4 et des valeurs  $K = 0,33$  et  $T_C = 86,07$  °C.



**Fig. II.15 Aspect de l'échantillon en fonction de la sursaturation**

Le solide apparaît en clair sur fond sombre ( liquide ).  $I_1$  et  $I_0$  sont obtenues en mesurant l'intensité lumineuse moyenne dans le liquide et l'intensité lumineuse moyenne dans les régions où le solide remplit la totalité de l'épaisseur.

Les films de liquide correspondent aux zones plus sombres au centre de germes, alors que le cristal «colle» aux plaques sur les bords des germes ( Par exemple pour  $\Delta_C = 0,65$  ). Lorsque les films de liquide au centre des germes «cassent», seuls les bords, qui étaient initialement en contact avec les plaques, subsistent, comme on peut le voir pour  $\Delta_C = 0,17$ .

## B. Caractérisation de la tension de surface

### 1 Mesure de l'énergie libre de surface

L'énergie libre de surface a été mesurée par P. Oswald par la méthode dite «du joint de grains»<sup>1</sup>. Cette méthode classique consiste à observer la déformation de l'interface solide-liquide dans le voisinage d'un joint de grains.

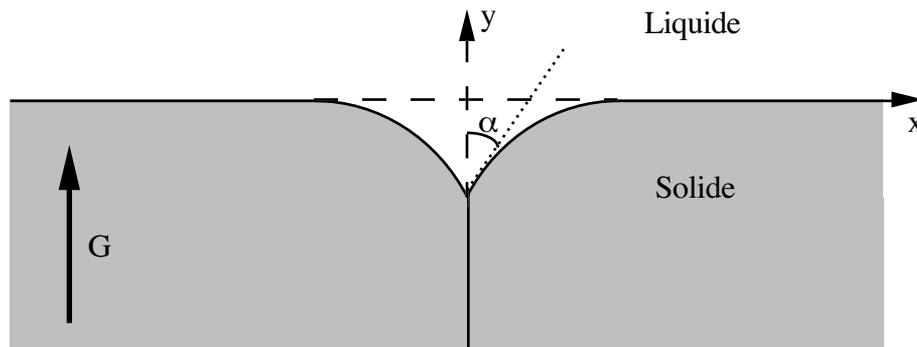


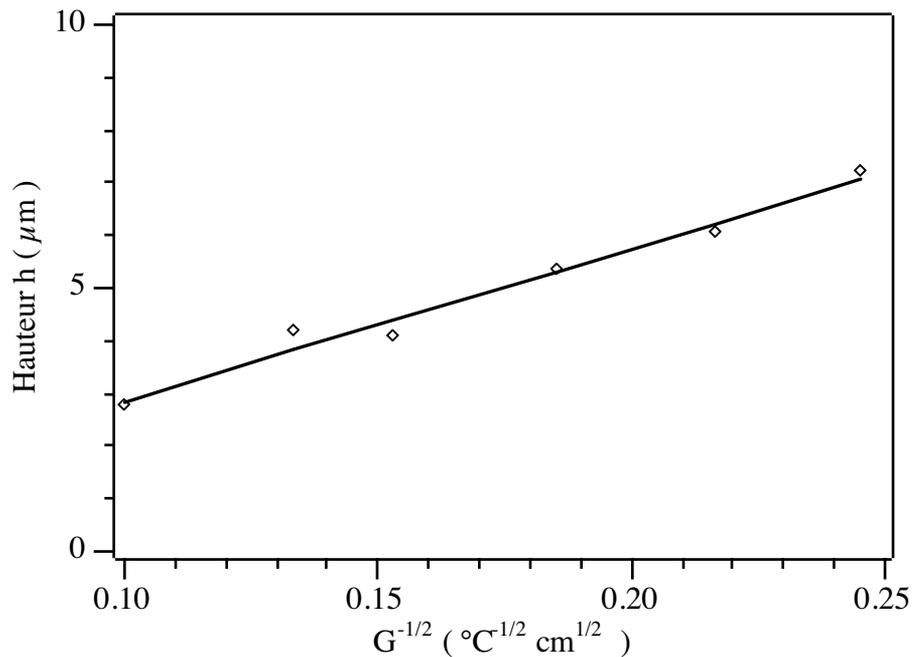
Fig.II16 Joint de grains

Afin d'obtenir une interface plane, l'échantillon est placé dans un gradient de température linéaire  $G$ . Dans le voisinage d'un joint de grains, le front se déforme (Fig.II16) et donne un sillon de profondeur  $h$  qui peut être calculée à partir de la loi de Gibbs-Thomson<sup>2</sup>. Lorsque  $\alpha = 0$ ,

$$h = \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma \cdot T_C}{G \cdot L}} \quad \text{II5}$$

La mesure de la profondeur  $h$  pour différents gradients  $G$  (Fig.II17) donne  $d_0 = \frac{\gamma}{L} = 1,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ , soit, avec  $L = 4,37 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ .

$$\boxed{\gamma = 0,52 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2} \quad \text{II6}$$



**Fig. III17** Profondeur du joint de grains en fonction du gradient

## 2 Anisotropie de l'énergie libre de surface

Cette anisotropie joue un rôle fondamental en croissance dendritique. Nous avons donc cherché à la déterminer avec précision.

### a. Forme d'équilibre d'un cristal: Construction de Wulff

Nous nous proposons maintenant d'étudier la forme d'un grain de solide en équilibre thermodynamique avec le liquide à la température  $T$  homogène. Supposons connue  $\gamma(\theta)$ . La forme d'équilibre d'un germe de solide isolé est celle qui minimise, à volume constant, l'énergie libre de surface ( nous interdisons toute déformation volumique, trop coûteuse en énergie élastique )

$$E_S = \int_S \gamma \cdot ds \quad \text{II7}$$

où l'intégrale est calculée sur toute la surface du cristal. Une construction géométrique simple, connue sous le nom de «construction de Wulff»<sup>3</sup>, permet de trouver la forme du cristal qui minimise  $E_S$ . A partir de la représentation polaire de l'énergie de surface  $OH = \gamma(\theta)$  (Fig. III18), on trace, pour chaque valeur de  $\theta$ , la perpendiculaire en H au rayon

vecteur  $\vec{OH}$ . La forme d'équilibre du cristal est alors géométriquement identique (similaire) à l'enveloppe intérieure de l'ensemble des perpendiculaires, appelée encore podaire de  $\gamma(\theta)$ . On peut cependant remarquer que la construction de Wulff donne simplement la forme du cristal mais pas sa taille qui est une fonction de la sursaturation chimique.

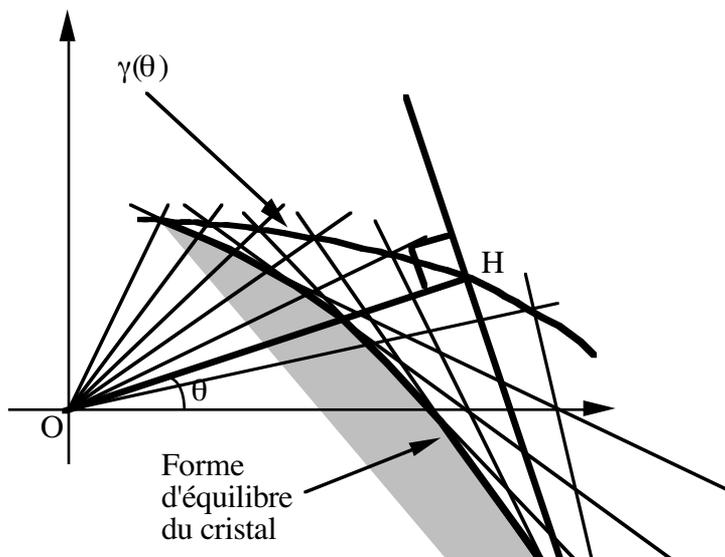


Fig. II18 Construction de Wulff

Dans le cas particulier de l'H.E.T., l'anisotropie de l'énergie de surface dans le plan perpendiculaire aux colonnes est faible et liée à la symétrie hexagonale du cristal: supposons donc que l'énergie de surface s'écrive

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 \cdot [ 1 + \varepsilon_6 \cdot \cos(6 \cdot \theta) ] \quad \text{II8}$$

avec  $\varepsilon_6 \ll 1$ . La forme d'équilibre du cristal donnée par la construction de Wulff découle de la relation de Gibbs-Thomson

$$c_\infty = c_0 \cdot \left[ 1 - \frac{(\gamma(\theta) + \gamma''(\theta)) \cdot T_C}{L \cdot m \cdot c_0} \kappa \right] \quad \text{II9}$$

soit

$$\kappa \left( \gamma(\theta) + \gamma''(\theta) \right) = \text{cste} \quad \text{II10}$$

Si l'anisotropie de l'énergie de surface est nulle, la forme d'équilibre est un cercle dont le rayon  $R_0$  dépend de la sursaturation chimique. En présence d'une faible anisotropie, on peut supposer que l'équation de l'interface s'écrit

$$R(\theta) = R_0 \cdot [ 1 + v_6 \cdot \cos(6\theta) ] \quad \text{II11}$$

où  $v_6 \ll 1$ . A partir de l'expression de la courbure  $\kappa$ , en coordonnées polaires,

$$\kappa = \frac{R^2 + 2.R'^2 - R.R''}{(R^2 + R'^2)^{3/2}} \quad \text{II12}$$

on obtient, au premier ordre en  $v_6$ ,

$$\kappa = \frac{1}{R_0} [ 1 + 35.v_6 \cdot \cos(6\theta) ] \quad \text{II13}$$

L'équation II10 donne alors

$$v_6 = \varepsilon_6 \quad \text{II14}$$

L'anisotropie de forme du cristal, à l'équilibre thermodynamique, est égale, au premier ordre, à l'anisotropie de l'énergie de surface  $\gamma(\theta)$ .

### b. Mesure de l'anisotropie

La mesure de  $\varepsilon_6$  nécessite l'obtention de germes à l'équilibre thermodynamique. A température constante, cet équilibre est difficilement accessible car la dégradation du produit conduit à la diminution de la sursaturation chimique donc à la fusion des germes. Même si la dégradation est lente, le temps de fusion d'un germe peut être comparable à son temps d'équilibrage  $\tau$ , souvent très long. On peut en donner une estimation à partir de la loi de Gibbs-Thomson et de la loi de conservation locale des impuretés. A température constante, si le germe n'est pas à l'équilibre, la courbure de l'interface modifie localement la concentration des impuretés

$$\delta c_L = \frac{\gamma \cdot T_C}{m \cdot L \cdot R} \quad \text{II15}$$

Cet écart à la concentration d'équilibre provoque le réarrangement de l'interface dont la dynamique est régie par la loi de conservation locale des impuretés à l'interface

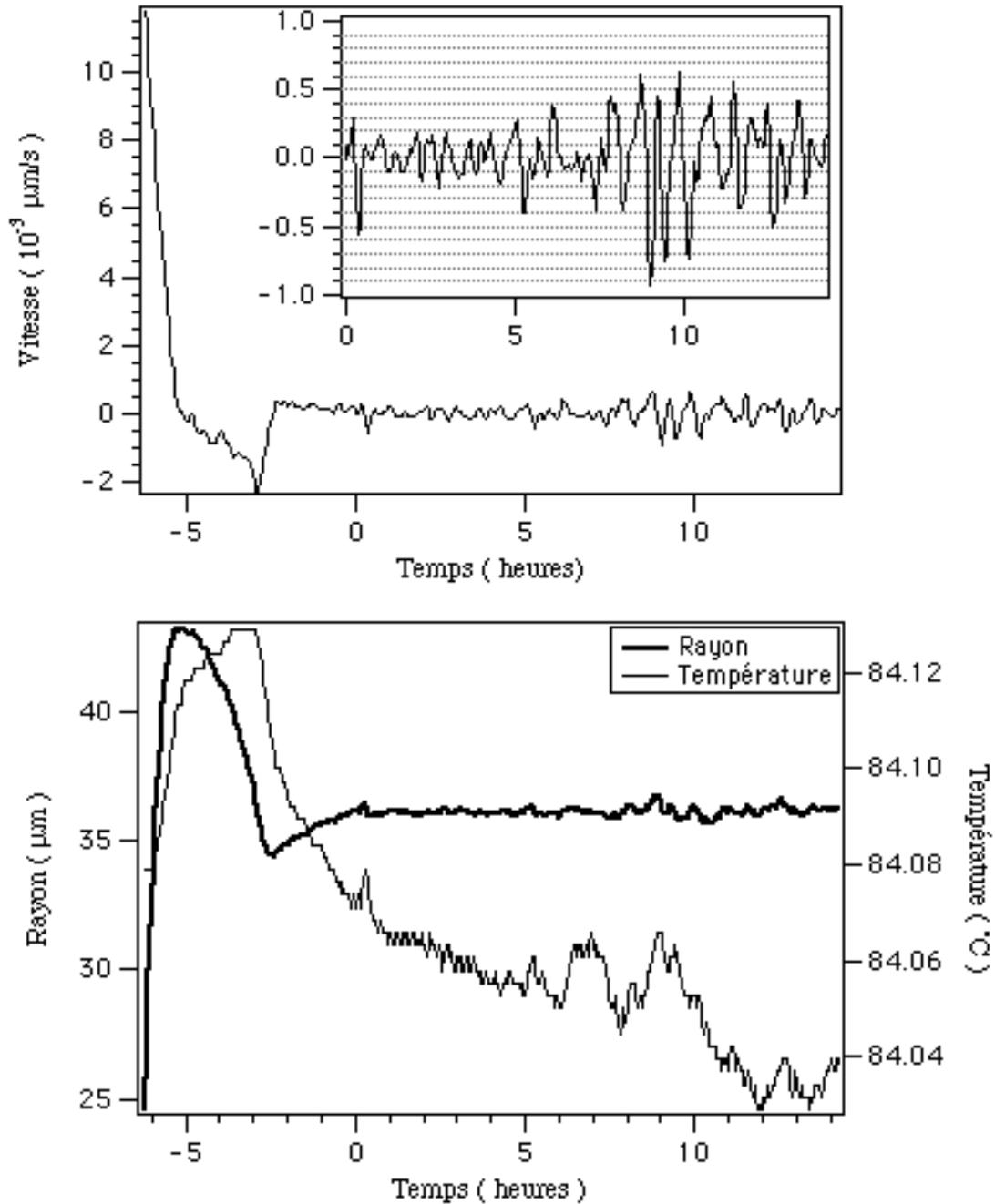
$$c_L \cdot (1 - K) \cdot \frac{dR}{dt} = - D_L \cdot \frac{\delta c_L}{R} \quad \text{II16}$$

Le temps caractéristique  $\tau$  d'équilibrage du germe est obtenu par intégration de l'équation précédente

$$\tau = \frac{L \cdot (T_L - T_S)}{\gamma \cdot T_C \cdot D_L} R^3 \quad \text{II17}$$

Pour un  $\Delta T = T_L - T_S$  de l'ordre de  $1^\circ\text{C}$  et pour un rayon de  $20 \mu\text{m}$ ,  $\tau$  est de l'ordre de 4 heures. Cette durée est du même ordre de grandeur le temps que met généralement un germe de cette taille à disparaître par dégradation.

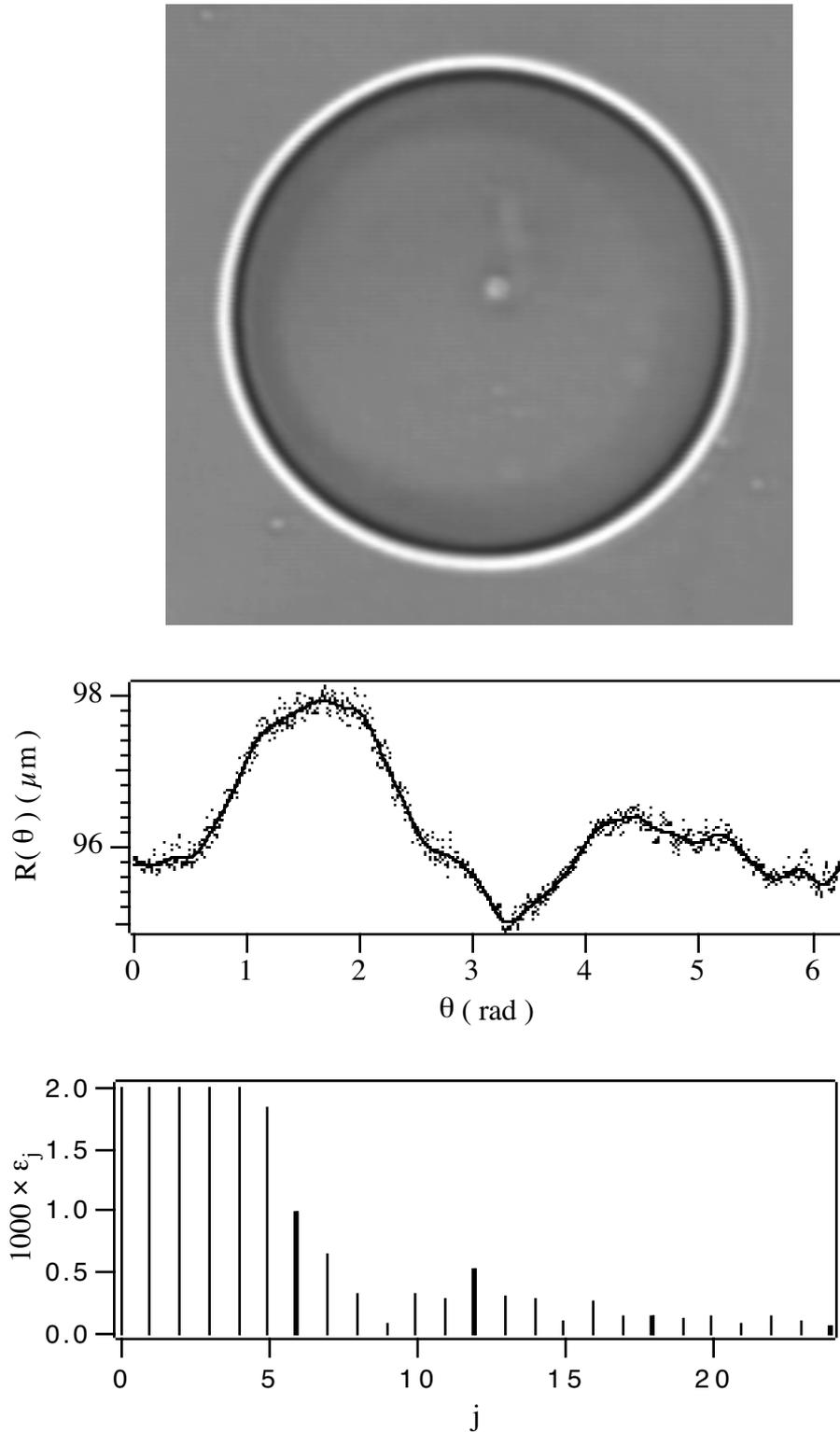
Il nous a donc fallu mettre au point un dispositif expérimental capable de compenser la dérive locale de la sursaturation chimique due à la dégradation afin d'obtenir des germes à l'«équilibre» dont l'aire reste la plus constante possible. Le système de traitement d'image est utilisé pour mesurer régulièrement ( toutes les 10 secondes ) la surface d'un germe et pour transmettre cette donnée au PC qui pilote le régulateur thermique A.T.N.E.. En fonction d'une surface de consigne imposée et des surfaces mesurées à des instants successifs, le PC ajuste la température du four, toutes les 3 minutes de manière à maintenir constante la surface du germe. La méthode utilisée permet d'obtenir des germes dont les variations de surface sont inférieures au pour-cent. La vitesse de l'interface, nulle en moyenne, ne dépasse pas  $10^{-3} \mu\text{m/s}$  (Fig.II19). Nous avons donc considéré que ces germes étaient à l'équilibre.



**Fig.II19 Stabilisation de la taille d'un germe**

On remarquera que la taille du germe, initialement hors équilibre, ne se stabilise qu'au bout de quelques heures. Lorsque la taille du germe est stabilisée, la vitesse du front, nulle en moyenne, reste inférieure à  $0,001 \mu\text{m/s}$ .

A surface constante, la température de consigne décroît en moyenne de  $0,002 \text{ }^\circ\text{C}$  par heure: Nous obtenons donc par cette méthode une courbe de dégradation. Si pendant la nuit ( 0 à 6 heures ) la régulation de la taille du germe est très précise, les pics qui apparaissent à 6 heures et à 9 heures correspondent respectivement à la mise en route de la climatisation et à l'arrivée du personnel dans le laboratoire. L'amplitude de ces pics montre que la régulation de la température du four se fait avec une précision de l'ordre de  $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une meilleure régulation pourrait être obtenue en isolant le four des variations de température de la pièce par une deuxième enceinte thermostatée et en isolant le microscope des vibrations.



**Fig.II20** Mesure de l'anisotropie de forme d'un germe

a) Image d'un germe de solide à l'équilibre b) Représentation polaire de l'interface.  
 c) Coefficients de Fourier de  $R(\theta) = R_0 \sum_j \epsilon_j \cdot \cos(j \cdot \theta + \Psi_j)$ . Les modes

6,12,18 et 24 sont indiqués en traits gras. Pour ce germe  $\epsilon_6 \approx 9,9 \cdot 10^{-4}$ .

L'anisotropie de forme des germes stables est mesurée au moyen d'un programme en FORTRAN qui reconstitue, à partir d'une image digitalisée, la fonction  $R(\theta)$  (Fig. II20) et en calcule la transformée de Fourier. L'anisotropie de  $\gamma$ , donc de  $R$ , étant très faible, l'amplitude de la composante d'ordre 6 est inférieure à la taille du pixel. Il a donc fallu mettre au point un programme capable d'obtenir une résolution meilleure que le pixel. Ce programme a été testé sur des images de synthèse (Fig. II21), créées numériquement, auxquelles nous avons ajouté du bruit et différentes déformations. Sur la figure II22, nous avons tracé l'erreur de mesure commise sur  $\varepsilon_6$  par ce programme en fonction de l'anisotropie réelle  $\varepsilon_6$ , pour des germes de synthèse de différentes tailles. Nous voyons que l'erreur reste inférieure à 10% tant que  $\varepsilon_6$  est supérieure à  $10^{-4}$ . D'autre part, comme on pouvait s'y attendre, cette erreur diminue lorsque la taille du germe augmente.

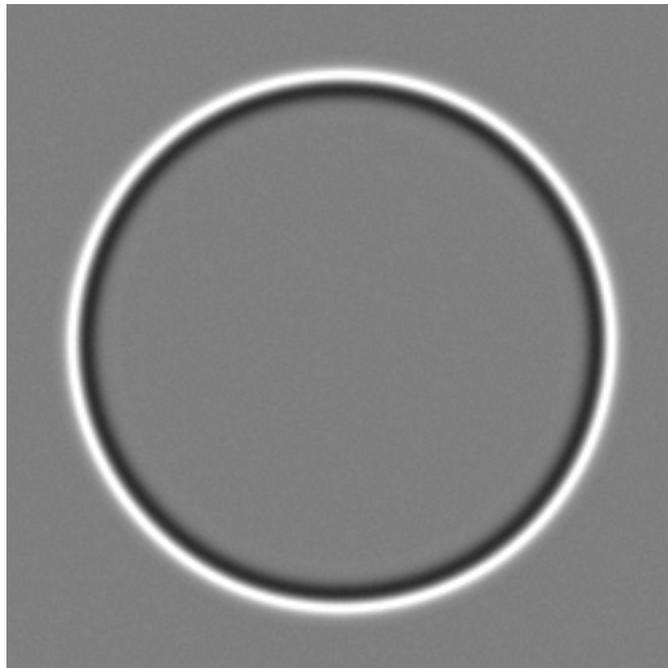
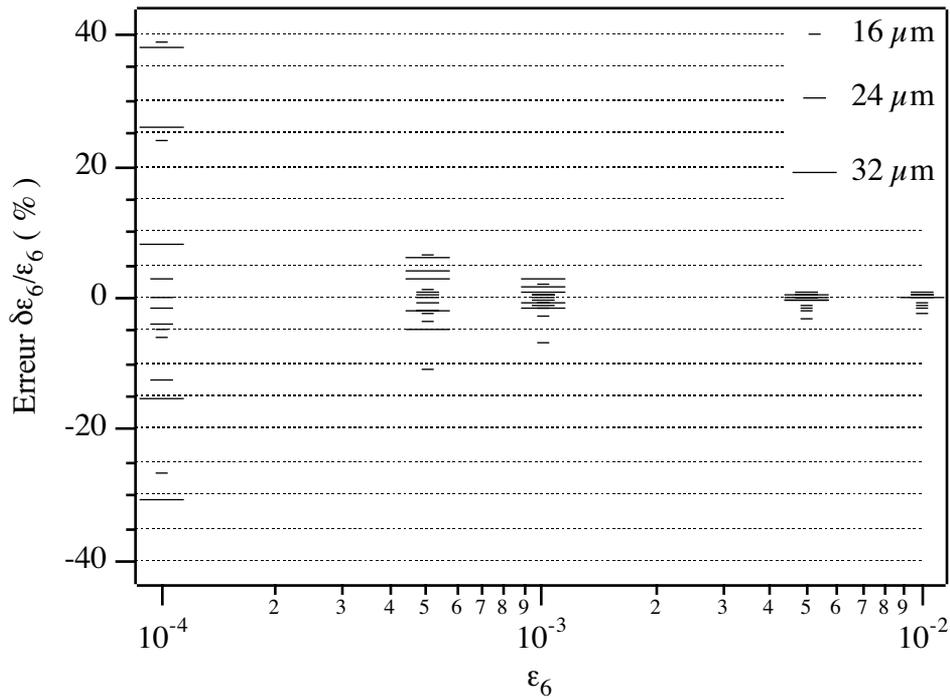


Fig. II21 Image de synthèse ( $\varepsilon_6 = 10^{-3}$ )



**Fig.II22** Erreur commise sur la mesure de  $\varepsilon_6$  en fonction de  $\varepsilon_6$  et de la taille du germe

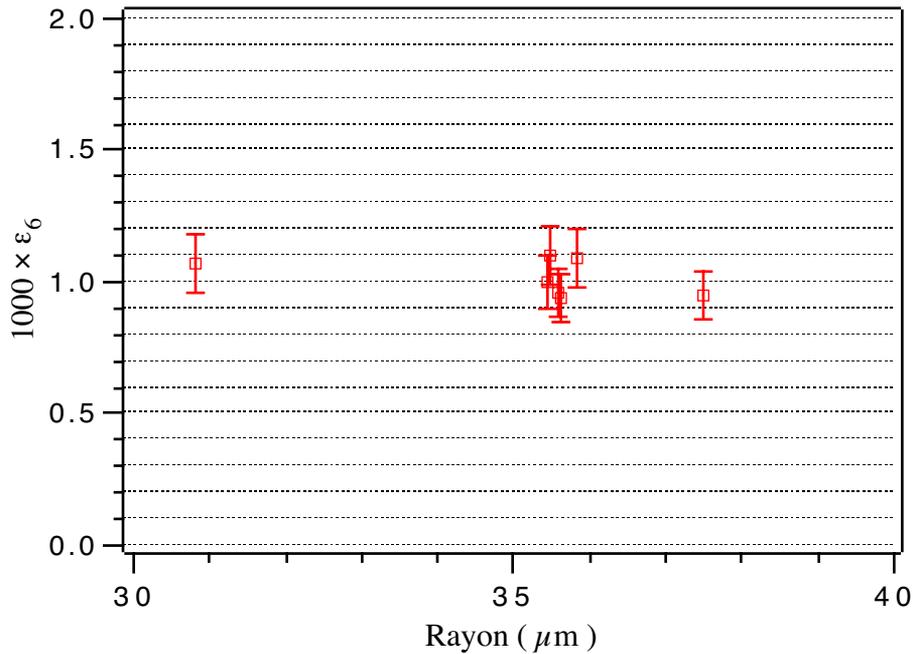
La position du centre du germe et la phase de l'harmonique 6 ( orientation ) sont choisies aléatoirement. Les caractéristiques de l'image vidéo de synthèse sont proches de celles de l'image réelle: l'intensité lumineuse moyenne, le contraste du front et l'amplitude du bruit ont été choisie d'après leurs valeurs sur les images réelles.

Nous avons mesuré la valeur de  $\varepsilon_6$  sur différents germes dans des échantillons d'épaisseurs différentes (Fig.II23). Sur l'ensemble de nos mesures, nous n'avons pas noté de dépendance de la valeur de  $\varepsilon_6$  avec l'épaisseur de l'échantillon et nous avons obtenu

$$\varepsilon_6 = ( 1,00 \pm 0,1 ).10^{-3}$$

**II18**

Cette valeur est deux fois plus faible que celle donnée dans la référence 1 mais les raisons de cette différence ne sont pas claires.



**Fig. II23** Anisotropie de l'énergie de surface

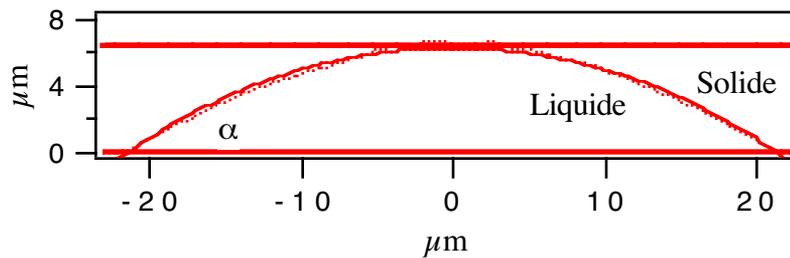
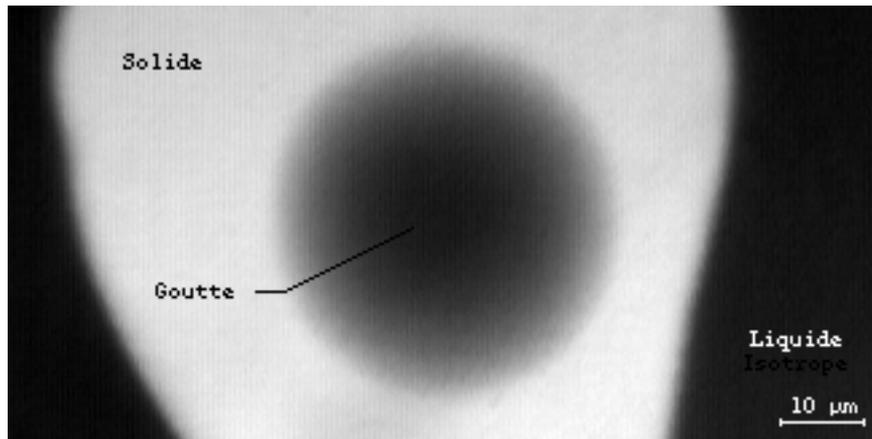
### **C. Estimation de l'angle de mouillage**

Afin de compléter l'étude des propriétés d'équilibre du système H.E.T.-verre, nous avons estimé l'angle de mouillage  $\alpha$  en observant la forme d'équilibre d'une inclusion de liquide dans le solide. Une goutte de liquide est apparue accidentellement au contact d'une des lames de verre au cours de la dégradation lente de l'échantillon et nous avons suivi son évolution jusqu'au moment où elle a touché la deuxième lame. Son rayon apparent  $R$  était alors de  $21,2 \mu\text{m}$ . A ce moment précis, la hauteur de la goutte, en son centre, est égale à l'épaisseur  $e$  de l'échantillon. Sa vitesse de fusion est suffisamment faible pour que l'on puisse la supposer à l'équilibre thermodynamique. En négligeant l'anisotropie de la tension de surface, on peut montrer que la goutte a la forme d'une calotte sphérique et que  $R$  est relié à l'épaisseur  $e$  et à l'angle  $\alpha$  par la relation géométrique:

$$R = \frac{\sin(\alpha)}{1 - \cos(\alpha)} e \quad \text{II19}$$

On a mesuré sur le banc optique  $e = 6,35 \mu\text{m}$  ce qui donne  $\alpha = 33,4$  degrés.

A partir de l'image vidéo (Fig.II24), nous avons reconstitué le profil de la goutte et nous l'avons comparé au profil circulaire, entièrement déterminé par les valeurs de  $\alpha$  et de  $R$ . L'accord entre les courbes montre que l'anisotropie de la tension de surface dans l'épaisseur est faible et que la goutte a, en première approximation, la forme d'une calotte sphérique.



**Fig.II24** Inclusion de liquide isotrope dans le solide  
et son profil dans l'épaisseur de l'échantillon

Les points correspondent au profil expérimental déterminé optiquement et la courbe en trait plein correspond à la calotte sphérique obtenue à partir des valeurs de  $\alpha$  et de  $e$ .

### Références bibliographiques

- 1 P. Oswald, J. Phys. France, **49** (1988) 1083
- 2 Schaeffer R.J., Glicksman M.E. and Ayers J.D., Philos. Mag. **32** (1975) 725

---

3 G. Z. Wulff, *Kristallogr. Mineral* **34** (1901) 449

L. D. Landau et E. M. Lifschitz, *Physique Statistique*, Ed. Mir (1967) p.552

R. Kern, *Morphology of Crystal, Part A, Chapter 2*, Ed. I. Sunagawa, D. Reidel  
Pub. Comp., Tokyo (1987)

## CHAPITRE III

### **CROISSANCE À $\Delta_C < 1$ : RÉGIME DENDRITIQUE** **ET RÉGIME DES BRANCHEMENTS DENSES**

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale des régimes de croissance de la phase hexagonale de l'H.E.T. en échantillon minces à  $\Delta_C < 1$  et, en particulier, du régime de croissance dendritique.

Pendant ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés à la mesure de la constante de stabilité des dendrites ( Cf: Chapitre I )<sup>1</sup>. Les résultats obtenus dans le succinonitrile<sup>2</sup>, dans le bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$ <sup>3</sup> et dans l'acide pivalique<sup>4</sup> sur les dendrites tridimensionnelles confirment qualitativement ce critère (  $\rho^2 \cdot V = \text{cste}$  ) bien que les valeurs des constantes de stabilité  $\sigma$  mesurées soient généralement 2 fois plus grandes que leurs valeurs théoriques. Dans l'ensemble de ces expériences, le matériau, confiné entre deux plaques, est sous-refroidi à partir de sa phase liquide isotrope afin d'obtenir la nucléation hétérogène de germes de solide. Leur déstabilisation ultérieure conduit à la formation de dendrites dont les directions de croissance sont généralement quelconques par rapport aux plaques. Afin de confronter la théorie à l'expérience, seules les dendrites se développant dans le plan des plaques sont étudiées. Il est cependant possible et probable que l'axe de ces dendrites fasse un petit angle avec le plan des plaques ce qui limite leur temps d'observation. L'épaisseur de l'échantillon doit aussi être suffisamment grande pour que les effets de confinement soient négligeables. Plus précisément, les dendrites observées ne sont «libres» ( i.e.: leurs propriétés ne sont pas modifiées par la présence des plaques ) que si la longueur de diffusion des impuretés est négligeable devant la distance entre les plaques. Si, par contre, la longueur de diffusion est comparable

à l'épaisseur, les effets du confinement deviennent importants comme le montrent les études menées sur la croissance de  $\text{NH}_4\text{Br}$  en solution<sup>5</sup>: le confinement conduit alors à une augmentation dramatique de la constante de stabilité mesurée. Des effets de confinement peuvent également apparaître si, à cause de la différence de densité entre le solide et le liquide, la croissance a lieu au voisinage de la plaque inférieure. Cet effet peut être important lors de la croissance en solution mais il est rarement mentionné dans les articles.

Afin de compléter ces études expérimentales, nous avons étudié la croissance de l'H.E.T.. En échantillon mince, la phase hexagonale s'oriente spontanément dans l'orientation homéotrope. L'orientation cristalline étant alors bien définie, les dendrites se développent systématiquement dans le plan des plaques. De plus, comme nous l'avons montré dans le chapitre II, les propriétés optiques du cristal permettent de mesurer localement son épaisseur. Cette technique va nous permettre d'obtenir des résultats nouveaux sur la croissance des dendrites en milieu confiné et de mettre en évidence les **limites de la notion d'échantillon mince**. Nous verrons qu'il est possible de définir trois types de dendrites: les dendrites 2D, les dendrites 3D confinées dont les caractéristiques dépendent fortement de l'épaisseur et les dendrites 3D confinées pour lesquelles on peut définir une constante de stabilité indépendante de l'épaisseur. Dans le cas des dendrites «bidimensionnelles», le cristal remplit la totalité de l'espace entre les plaques. Nous avons mentionné dans le chapitre précédent que l'interface solide-liquide se raccorde aux plaques avec un angle de contact de  $30^\circ$ . Le terme de "dendrites 2D" est donc abusif puisque l'interface est courbée dans l'épaisseur mais nous l'emploierons par commodité de langage.

Soulignons pour finir quelques avantages du cristal liquide: la faible épaisseur de l'échantillon ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) permet de s'affranchir des problèmes de convection. D'autre part, la mesure du coefficient cinétique et de son anisotropie ( Chapitre IV) permettent d'évaluer les effets éventuels de la cinétique d'attachement des molécules à l'interface. Enfin, la

vitesse de l'interface restant petite à cause de la faible valeur des coefficients de diffusion (  $\approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  ), la croissance du cristal a pu être étudiée sans difficulté jusqu'à  $\Delta_C = 1$ . Nous verrons en particulier qu'au dessus de  $\Delta_C \approx 0,7$ , les dendrites disparaissent au profit du **régime des branchements denses**.

Nous avons scindé ce chapitre en trois parties. Dans le paragraphe **I**, nous décrivons le protocole expérimental. Le paragraphe **II** sera consacré à l'étude du régime dendritique: l'accent sera mis sur la caractérisation de la pointe des dendrites. Dans le troisième paragraphe, nous étudierons les branchements latéraux ce qui nous conduira naturellement à l'étude du régime des branchements denses.

## **I. Protocole expérimental et observations préliminaires**

### **A. Obtention des régimes de croissance à $\Delta_C < 1$**

Dans ce paragraphe, nous présenterons la méthode utilisée pour sous-refroidir le liquide isotrope à  $\Delta_C < 1$ .

L'H.E.T. s'oxydant rapidement au contact de l'air, l'échantillon ( Chapitre **II** ) est d'abord placé dans le four à la température ambiante. Ce n'est qu'après avoir purgé l'enceinte du four avec de l'azote que nous portons l'échantillon à haute température (  $\approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$  ).

Nous mesurons  $T_L$  en chauffant lentement l'échantillon jusqu'à l'obtention d'un grain de solide (  $10\text{-}20 \mu\text{m}$  ) en équilibre thermodynamique avec le liquide. Cela permet de se «caler» dans le diagramme de phase.

La méthode utilisée pour sous-refroidir le liquide isotrope diffère ensuite suivant que l'on souhaite faire pousser le cristal à faibles ( $\Delta_C \approx 0,1-0,2$ ) ou à plus fortes sursaturations ( $\Delta_C > 0,2$ ).

Si la sursaturation chimique  $\Delta_C$  choisie est très petite, aucun germe solide ne nucléé spontanément dans le liquide. Nous utilisons donc le dernier grain de solide en équilibre avec le liquide isotrope comme germe initial. La température du four est ensuite amenée à la température de croissance choisie. Pour  $\Delta_C \approx 0,1-0,2$ , la vitesse de croissance du cristal est très petite ( $\approx 10^{-2} \mu\text{m/s}$ ) de sorte que le temps de relaxation de la température du four est négligeable devant le temps d'observation (quelques heures). La lenteur des phénomènes est par contre gênante car le produit se dégrade lentement. Pour pouvoir négliger la dégradation, nous avons travaillé avec des échantillons pour lesquels la concentration des impuretés étaient relativement importante:  $\Delta T = T_L - T_S > 1^\circ\text{C}$ .

Si le sous-refroidissement est suffisant pour qu'un germe de solide nucléé spontanément, le dernier grain de solide est fondu avant de refroidir l'échantillon. La trempe se fait en deux temps. Le four est d'abord porté à la température de consigne tandis que l'échantillon est maintenu dans la phase liquide isotrope au moyen du dépôt conducteur en envoyant des impulsions électriques. Lorsque la température du four est stable, nous arrêtons de chauffer l'échantillon. A cause de sa faible inertie thermique, il rejoint rapidement la température du four. En général sa température est stabilisée lors de l'apparition des premiers germes de solide. La mesure de la résistance du dépôt conducteur qui indique la température locale au contact du cristal liquide permet de s'en assurer et de n'étudier la dynamique de croissance qu'après stabilisation de la température.

Afin de tenir compte de la dégradation de l'échantillon, la température du *liquidus* est estimée après chaque expérience en fondant à nouveau le cristal jusqu'à l'obtention d'une goutte de solide en équilibre avec le liquide isotrope. Cette méthode de mesure présente deux défauts inévitables. D'une part, cette opération prend environ une heure, durée

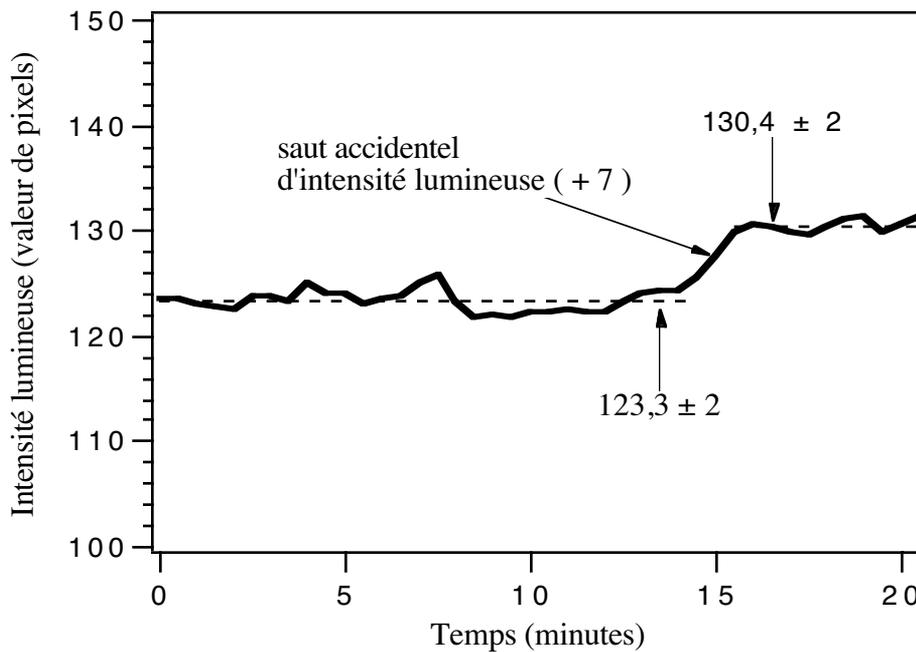
pendant laquelle l'échantillon continue de se dégrader. D'autre part, le dernier grain de solide qui reste en équilibre avec le liquide ne se trouve pas forcément dans la zone où nous avons observé la dynamique de l'interface, ce qui est gênant si l'échantillon n'est pas parfaitement homogène. Ces deux défauts introduisent une erreur importante sur la mesure de la sursaturation chimique  $\Delta_C$ . Nous verrons dans le chapitre **III** que la constante de stabilité  $\sigma$  mesurée sur les dendrites est, de fait, indépendante de  $\Delta_C$  et que sa valeur n'est, en conséquence, pas affectée par l'incertitude sur  $\Delta_C$ . Par contre la vérification de la loi d'Ivantsov souffrira de cette imprécision sur la mesure de  $\Delta_C$ .

Soulignons pour finir, qu'après chaque expérience, l'échantillon n'est pas homogène à l'échelle des germes à cause de la ségrégation des impuretés. Pour pouvoir le réutiliser, ce qui était souhaitable car nous ne possédions que de 300 mg de produit, il fallait l'homogénéiser à nouveau. L'échantillon est recuit pendant environ une demi-journée dans la phase liquide isotrope avant de faire pousser à nouveau le cristal. Il faut donc typiquement une journée pour obtenir une dendrite ce qui montre la difficulté de leur étude systématique dans une large gamme de sursaturations, d'épaisseur et de pureté des échantillons.

### **B. Méthode d'observation**

Nous avons présenté, dans le chapitre précédent, la méthode d'observation utilisée pour obtenir des informations sur l'épaisseur relative du cristal  $e_r$ . Nous avons vu qu'il est nécessaire pour mesurer  $e_r$  d'avoir deux références d'intensité lumineuse correspondant à  $e_r = 0$  et  $e_r = 1$ . Si la première est donnée directement sur les images dans le liquide isotrope, la deuxième est moins évidente à obtenir. Dans le cas des faibles sursaturations, cette référence est donnée par le centre du germe initial car il touche les deux plaques en cet endroit. A plus fortes sursaturations le germe qui nucléé ne touche pas les deux plaques et nous ne possédons pas, sur l'image, de cette référence d'intensité. Nous solidifions donc totalement l'échantillon dans la phase hexagonale en fin d'expérience et

effectuons alors la mesure de l'intensité pour  $e_r = 1$ . A cause des fluctuations d'intensité de la lampe à vapeur de mercure (Fig. III1), la mesure de  $e_r$  est moins précise que dans le cas précédent car les mesures d'intensité ne sont pas simultanées. Il est cependant possible d'améliorer la précision en éliminant les images pour lesquelles l'intensité lumineuse dans le liquide isotrope est différente de l'intensité lumineuse moyenne observée.



**Fig. III1** Evolution temporelle de l'intensité lumineuse moyenne

L'intensité lumineuse est indiquée en valeur de pixel ( 0 - 255 ). L'intensité lumineuse de la source peut rester stable à  $\pm 2$  près pendant quelques minutes mais on observe des sauts accidentels d'intensité qu'il est facile de repérer sur les images.

Malgré cette imprécision, nous allons montrer qu'on peut déterminer avec précision les régions dans lesquelles le solide remplit la totalité de l'espace entre les plaques de verre et distinguer avec certitude les régimes de croissance 2D des régimes de croissance 3D.

## II. Le régime dendritique

Dans une large gamme de sursaturations ( $\Delta_C \approx 0,1-0,7$ ), la déstabilisation des germes conduit à la formation de dendrites. Si leurs pointes sont de forme parabolique, conformément à la solution d'Ivantsov, le front de croissance est néanmoins instable, en arrière de celles-ci. Les **branchements latéraux** qui naissent de cette déstabilisation sont fixes dans le référentiel du laboratoire et croissent dans des directions différentes de l'axe de la dendrite (Fig. III2). Dans le paragraphe suivant, nous montrerons comment évolue qualitativement les dendrites observées lorsqu'on augmente la sursaturation chimique  $\Delta_C$ .

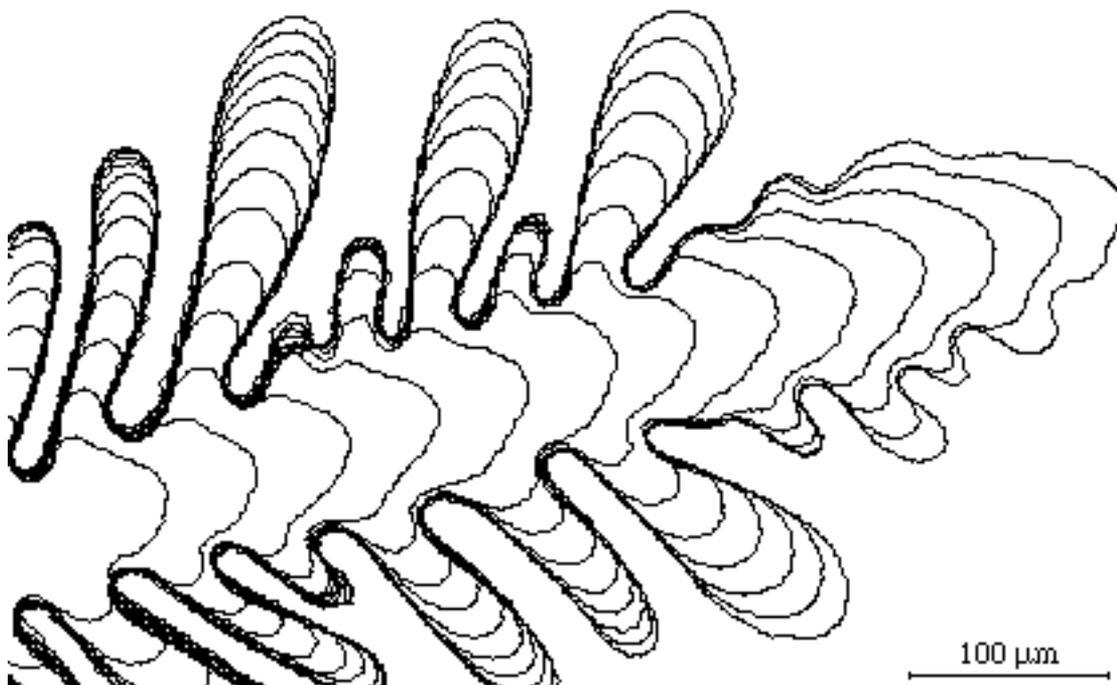
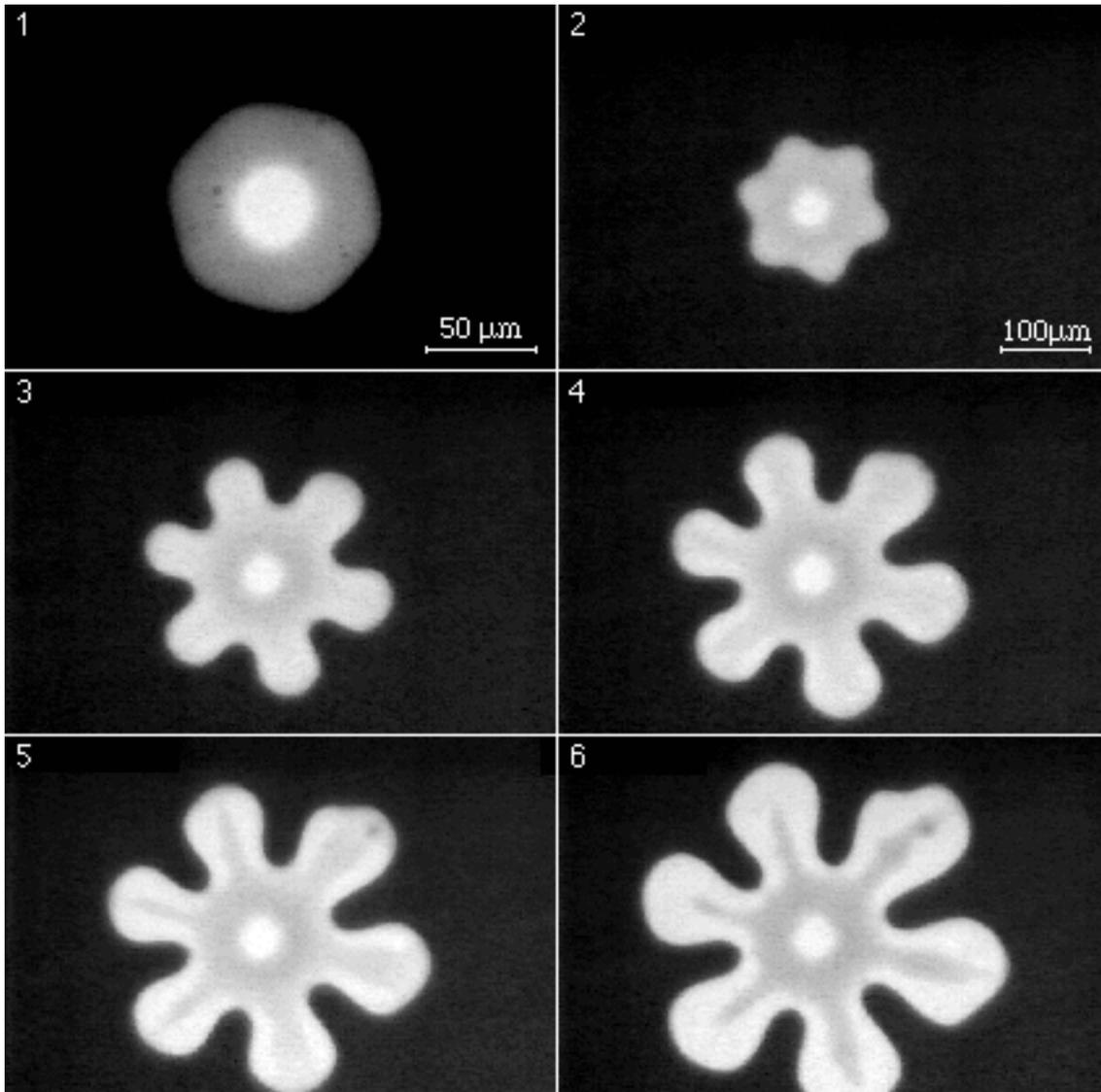


Fig. III2 Contours d'une dendrite à différents instants

L'intervalle de temps entre chaque contour est de 170 secondes. On voit clairement que les branchements latéraux restent fixes dans le référentiel du laboratoire alors que la pointe se déplace. On remarquera que les branchements latéraux apparaissent dans le voisinage de la pointe et que certains d'entre eux ne se développent pas car ils sont gênés par leurs voisins.

**A. Classification des dendrites en fonction de la sursaturation chimique  $\Delta_C$  et régimes transitoires**

**1. Dendrites bidimensionnelles:  $\Delta_C \approx 0,1-0,3$**

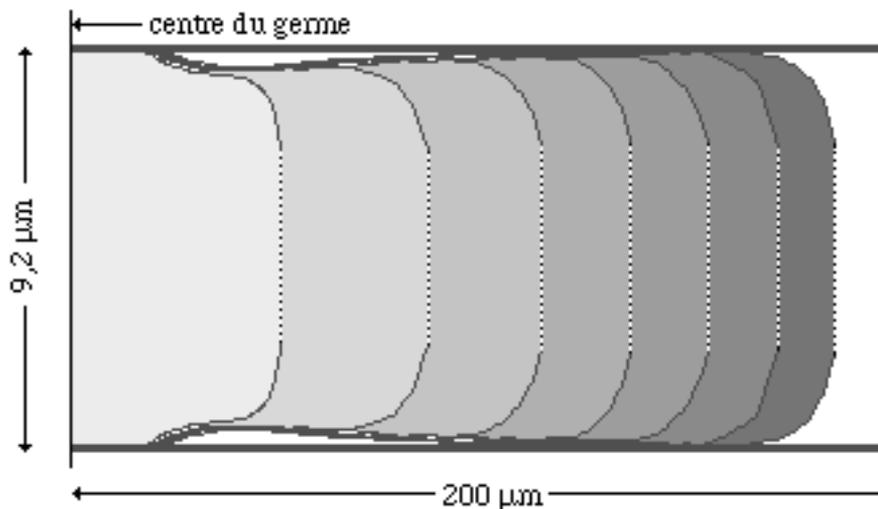


**Fig.III3 Formation de dendrites bidimensionnelles à partir du germe initial ( $\Delta_C = 0,1$ )**

La partie centrale du germe touche les deux plaques. On notera que la durée du régime transitoire, dans cet échantillon dont l'épaisseur vaut  $9,2 \mu\text{m}$ , est telle que les dendrites ne sont réellement bidimensionnelles que lorsque la taille du germe est de l'ordre du millimètre.  $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ .

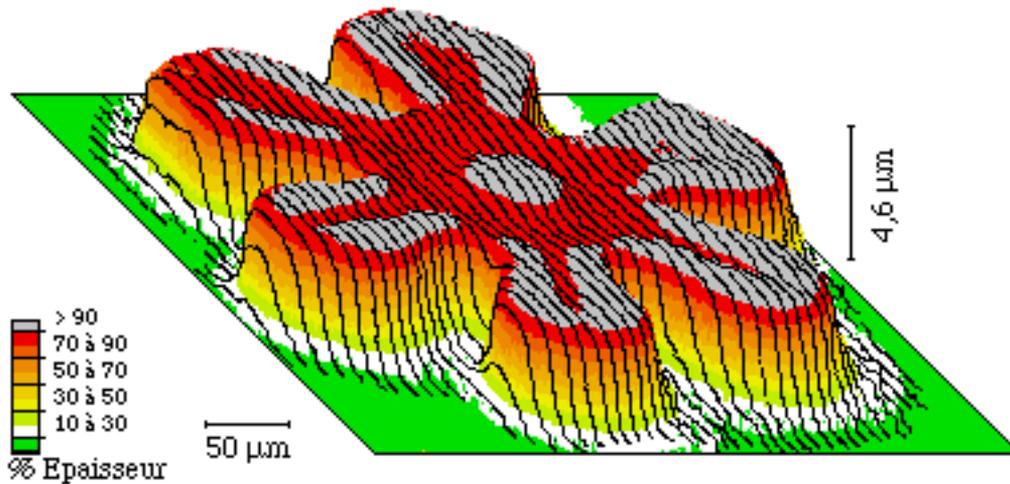
A faibles sursaturations et dans un échantillon d'épaisseur  $e = 9,2 \mu\text{m}$ , la déstabilisation du germe initial se produit simultanément dans le plan et dans l'épaisseur de l'échantillon (Fig.III3). Lorsque le germe grossit, l'amplitude de la perturbation initiale

augmente, mais sa vitesse de croissance diminue. Sur la photo 3 de la figure III3, on peut remarquer que les six pétales (pré-dendrites) sont plus épais que la couronne centrale où s'est produite la déstabilisation initiale dans l'épaisseur. De plus, à ce stade d'évolution du germe, la proximité des pointes empêche la croissance des branchements latéraux sur les bords des pétales qui s'épaississent progressivement. Sur les photos 5 puis 6 de la figure III3, les bords puis les pointes des pétales rejoignent successivement les plaques. Cela achève le régime transitoire qui conduit à la formation de dendrites bidimensionnelles. La figure III4 retrace l'évolution temporelle du profil transverse d'un pétale le long de sa direction de croissance et la figure III4 est un exemple de représentation tridimensionnelle de la surface du germe.



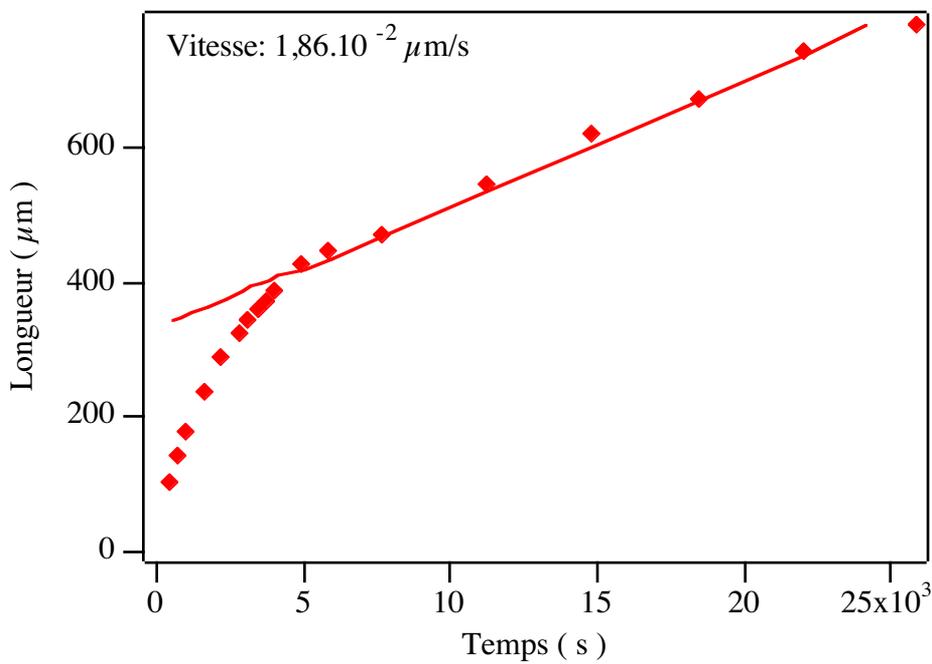
**Fig.III4 Evolution temporelle du profil transverse d'un pétale le long de sa direction de croissance ( $\Delta_C = 0,1$ )**

Afin de rendre visible l'inclusion de liquide ( en blanc, au contact des plaques ), nous avons fortement dilaté l'image dans sa direction verticale. Nous avons tracé en pointillé la partie centrale des profils que la méthode d'observation ne permet pas de décrire. L'intervalle de temps entre chaque profil est de 10 minutes.



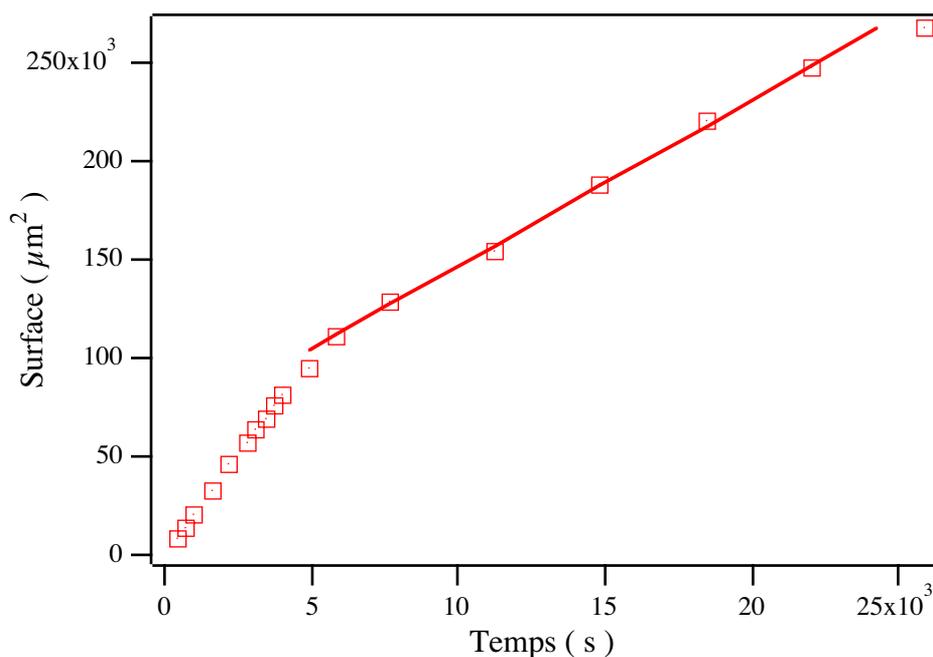
**Fig. III5 Représentation tridimensionnelle du germe de la photo 5 figure III3**

Le plan de base correspond au plan de symétrie de l'échantillon. La hauteur totale de l'image correspond donc à la demi-épaisseur. On voit clairement sur cette image l'inclusion de liquide autour du germe initial et selon les axes de croissance des pétales. Comme nous l'avons précisé dans le texte, cette représentation n'est correcte que pour  $e_r > 0,5$ .



**Fig. III6 Longueur de la dendrite mesurée à partir du centre en fonction du temps**

$\Delta_C = 0,1$ .  $e = 9,2 \mu\text{m}$ .



**Fig. III7 Evolution temporelle de la surface du germe**

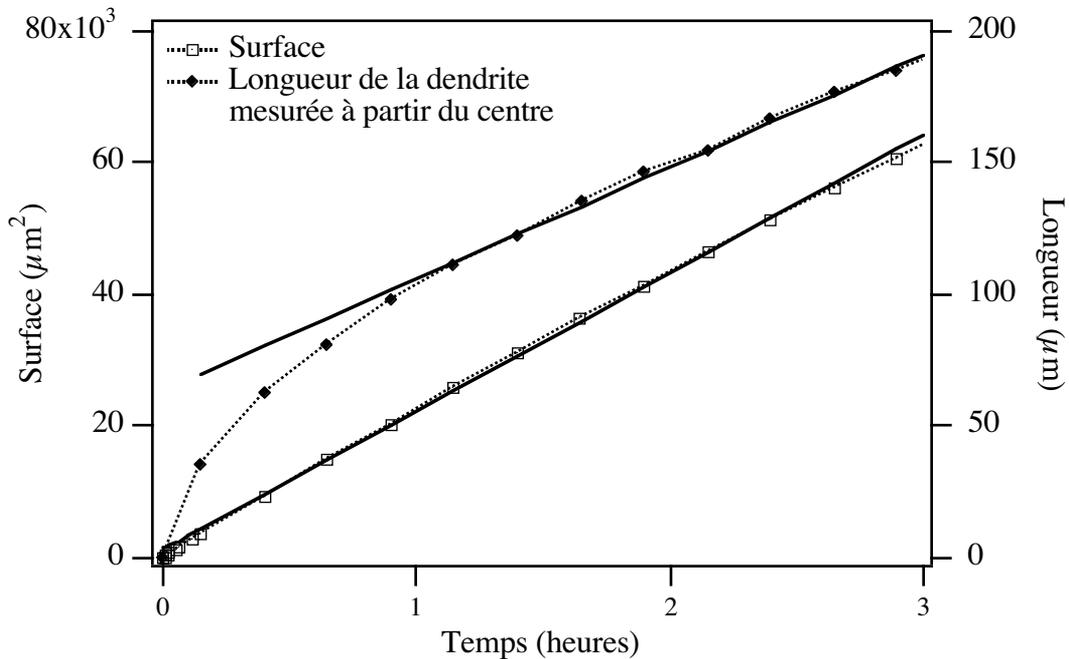
$$\Delta_C = 0,1. e = 9,2 \mu\text{m}.$$

Lorsque le pétale a rejoint les plaques, sa vitesse se stabilise comme l'indique la figure III6 sur laquelle nous avons reporté le rayon de l'enveloppe du germe en fonction du temps. La constance de la vitesse des dendrites indique que les effets du confinement dans le plan de l'échantillon et la dégradation du produit sont négligeables pendant six heures environ. Au delà de cette limite, les dendrites ralentissent nettement et l'expérience est stoppée.

Les deux régimes de croissance sont également bien visibles sur la figure III7 sur laquelle apparaît une nette rupture de pente entre le régime transitoire et le régime stationnaire. On remarquera que, lorsque le cristal remplit la totalité de l'épaisseur de l'échantillon, sa surface croît linéairement dans le temps. Ce résultat est compatible avec des simulations numériques de germes 2D réalisées par Brush et Sekerka<sup>6</sup>.

Nous avons refait la même expérience dans un échantillon plus fin ( $2 \mu\text{m}$ ). On constate cette fois sur la figure III8 que la loi d'évolution de l'aire en fonction du temps est quasiment linéaire depuis le départ. Cela indique que la transitoire est plus court et

négligeable à petites épaisseurs. Ce résultat est compatible avec les anciennes expériences de P. Oswald<sup>7</sup>.



**Fig. III8** Evolution temporelle de la surface du germe et de la longueur de la dendrite mesurée à partir du centre à  $\Delta_C \approx 0,1$  dans un échantillon fin

L'épaisseur de l'échantillon vaut  $2 \mu\text{m}$  et  $\Delta T = 9,1^\circ\text{C}$ . Le cristal liquide «recolle» les plaques lorsque le rayon du germe est égal à  $13 \mu\text{m}$ .

Ainsi, à **faibles sursaturations**, il est possible d'obtenir des dendrites bidimensionnelles. Il faut cependant remarquer l'existence d'un **régime transitoire**, dû à l'**épaisseur finie de l'échantillon**, d'autant plus important que l'échantillon est épais, pendant lequel la croissance du cristal n'est pas bidimensionnelle.

## 2. Dendrites «tridimensionnelles»: $\Delta_C \approx 0,3-0,7$

A plus fortes sursaturations, le germe initialement 3D, le reste au cours du temps et déstabilise dans le plan de l'échantillon pour donner six dendrites (Fig. III9) qui poussent à vitesse constante (Fig. III10). On notera, sur cet exemple ( $\Delta_C = 0,4$ ,  $e = 9,2 \mu\text{m}$ ), l'existence d'un régime transitoire est de courte durée ( $10 \text{ s}$ ) pendant lequel la vitesse des pré-dendrites diminue avant de se stabiliser. Dans ce cas le régime stationnaire est atteint avant que le cristal ne «recolle» aux plaques contrairement à ce qui se passait à plus

faibles sursaturations. On notera, d'autre part, que la surface du germe dans le plan ne croît plus linéairement dans le temps (Fig. III 11).

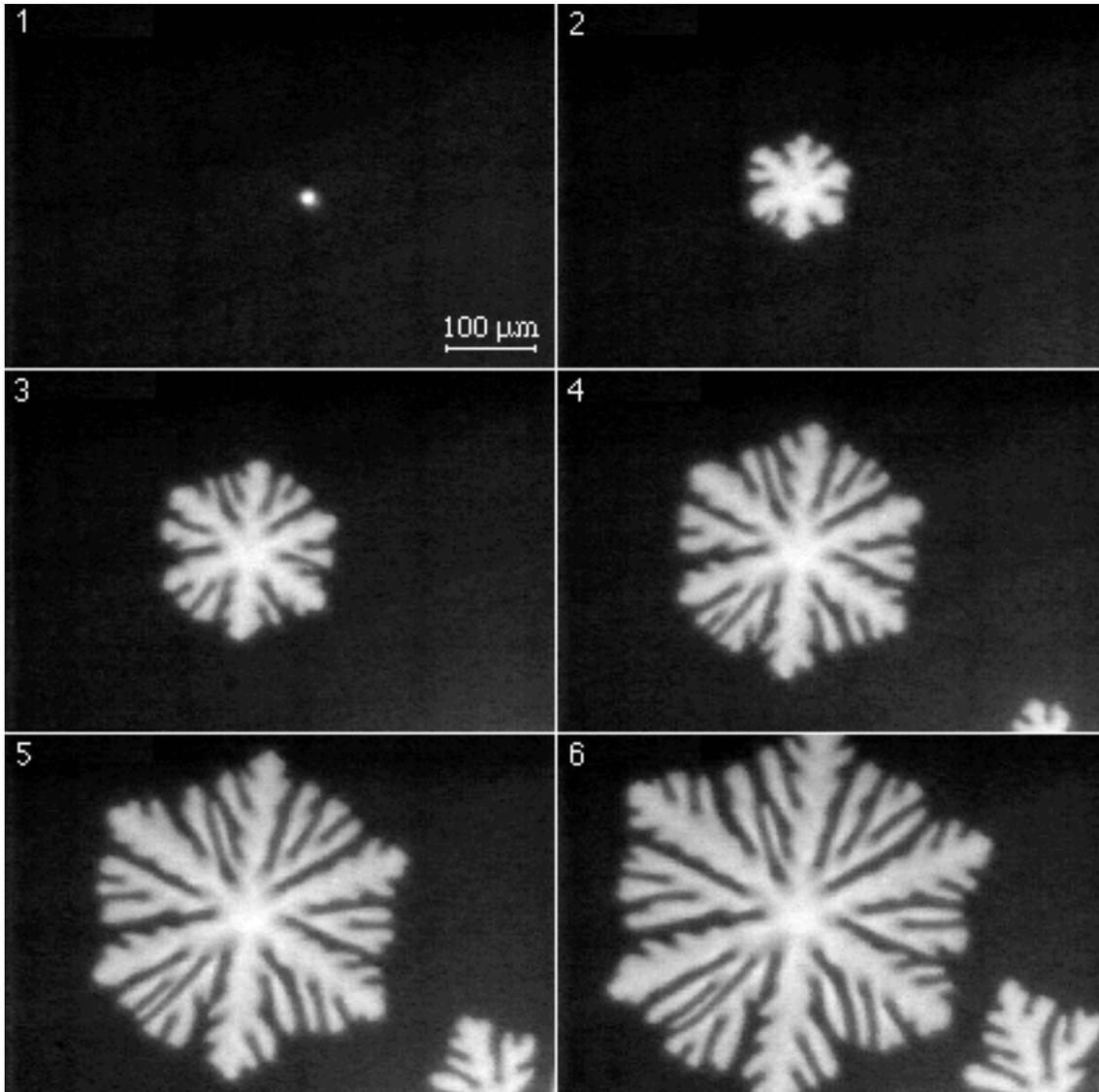


Fig. III 9 Germe dendritique 3D ( $\Delta_C = 0,4$ ,  $e = 9,2 \mu\text{m}$ )

Dans ce régime, les branchements latéraux, dont l'épaisseur est comparable à celle de l'axe de la dendrite, remplissent parfaitement l'espace interdendritique. Comme l'enveloppe circulaire du germe pousse à vitesse constante, la fraction volumique de solide  $n_S$  doit tendre asymptotiquement vers la sursaturation chimique  $\Delta_C$  en vertu de la conservation globale des impuretés. Nous avons vérifié ce résultat sur la figure III 12. Nous avons également tracé la fraction volumique apparente de solide  $n_S^{\text{apparente}}$ , plus

grande que  $n_s$  car le germe occupe sur cet exemple une épaisseur relative moyenne  $e_r = 0,77$ .

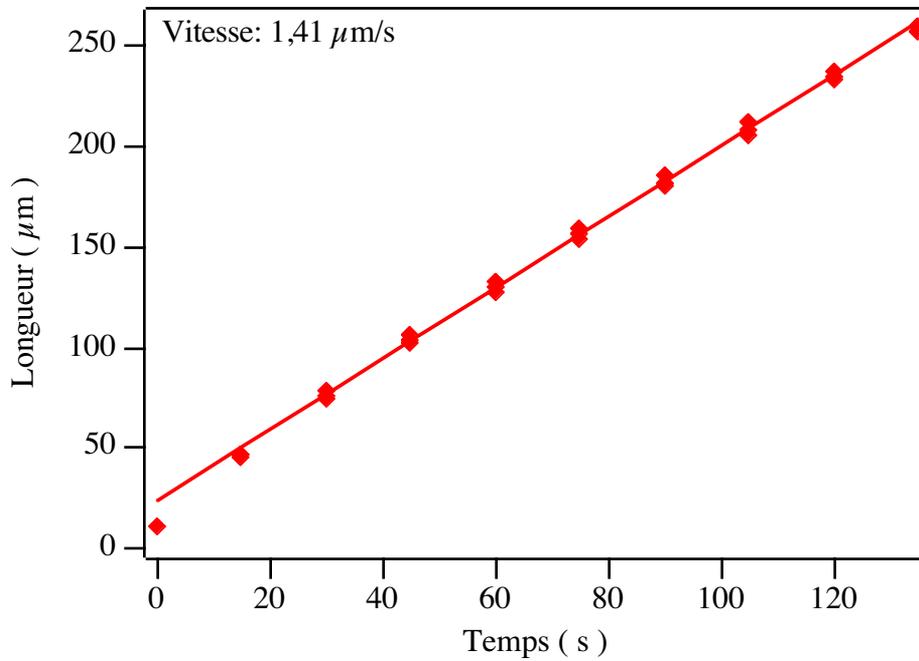


Fig.III10 Longueur de la dendrite mesurée à partir du centre en fonction du temps

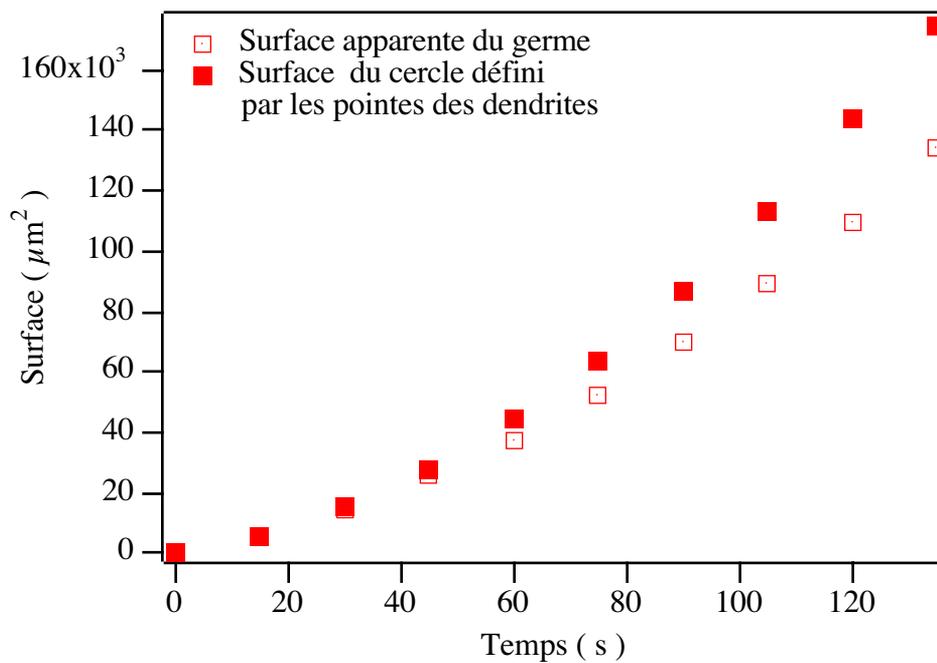


Fig.III11 Evolution temporelle de la surface apparente du germe  
 $\Delta_c = 0,4$ .  $e = 9,2 \mu\text{m}$ .

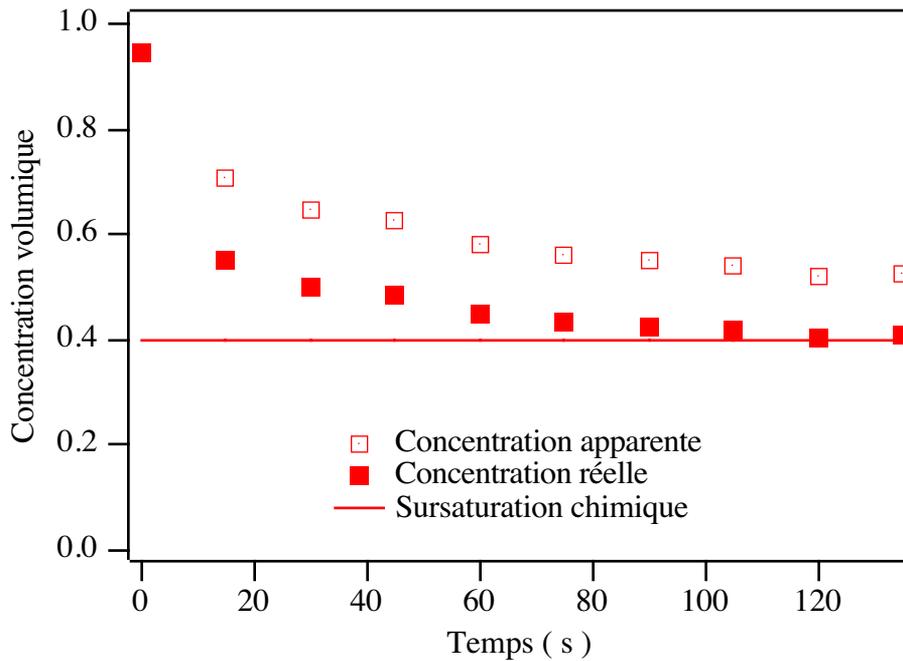


Fig. III12 Evolution temporelle de la fraction volumique de solide en arriere du front  
 $\Delta_C = 0,4$ .  $e = 9,2 \mu\text{m}$ .

Ainsi, **à fortes sursaturations, la croissance du cristal n'est plus bidimensionnelle**. Il est cependant possible d'observer des **dendrites stationnaires «tridimensionnelles»**. Nous reviendrons dans la suite sur les propriétés de ces dendrites et nous verrons qu'elles ne sont pas de révolution autour de leur axe mais qu'elles sont confinées.

### 3. Régime de croissance intermédiaire: $\Delta_C \approx 0,3$

Nous avons vu qu'à faibles sursaturations, le germe ne remplit la totalité de l'épaisseur de l'échantillon qu'après un régime transitoire pendant lequel l'épaisseur relative du cristal augmente. La taille du germe pour laquelle le solide «recolle» les plaques croît lorsque la sursaturation et l'épaisseur de l'échantillon augmentent. Il existe donc en général une petite gamme de sursaturations chimiques (  $\Delta_C \approx 0,3$  pour  $e = 9,2 \mu\text{m}$  ), pour laquelle il n'est pas possible d'atteindre le régime stationnaire et donc

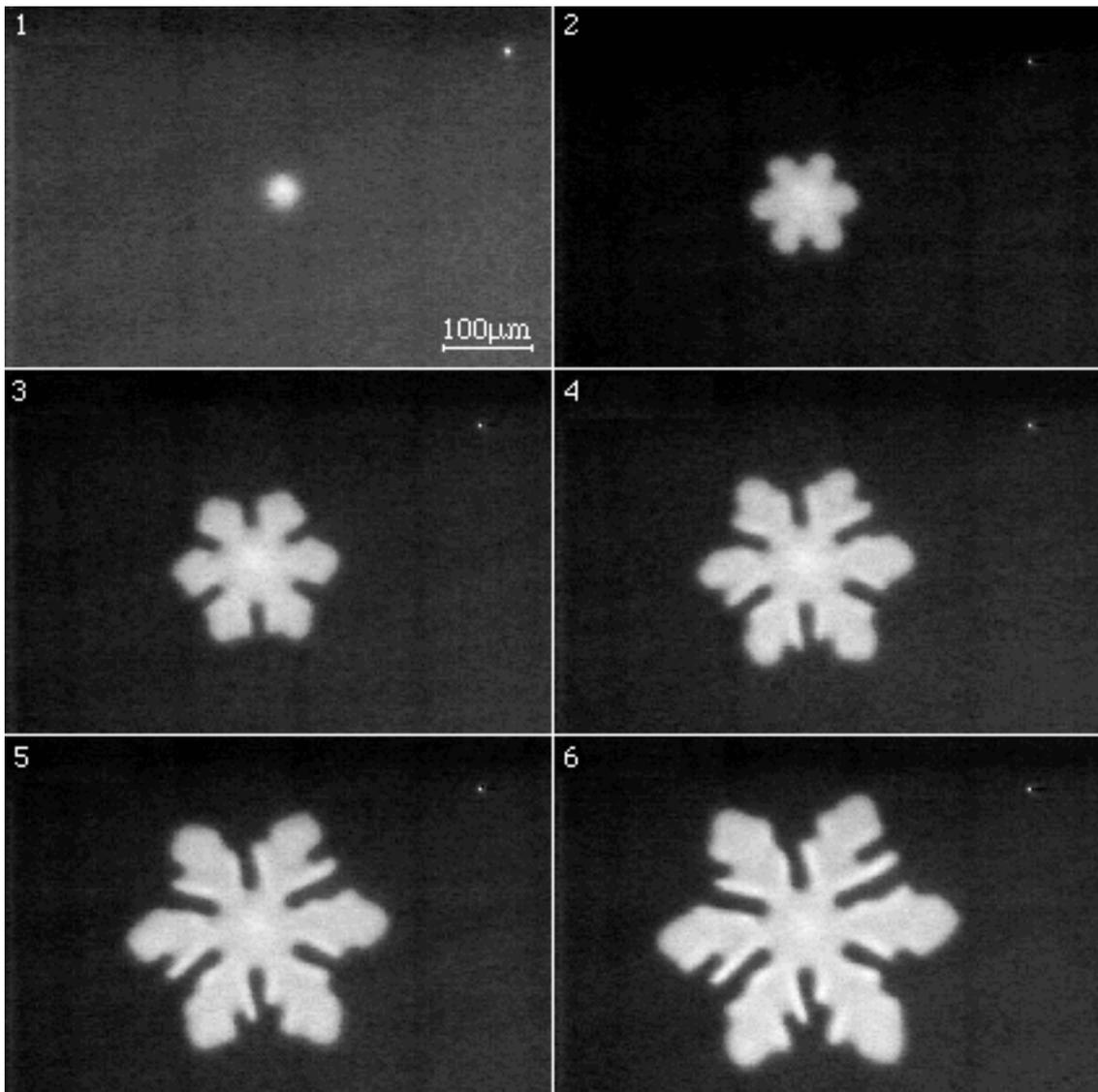


Fig. III13 Dendrites en régime transitoire ( $\Delta_C = 0,3$ ,  $e = 9,2 \mu\text{m}$ )

Le long de leur axe, les dendrites s'épaississent lentement et il est difficile de savoir si elles vont devenir 2D ou 3D. de déterminer la nature exacte de la dendrite (Fig. III13). Le problème vient de la nucléation de germes voisins et de la taille finie de l'échantillon qui empêchent d'atteindre le régime asymptotique. Ainsi, dans une petite gamme de sursaturations chimiques, la vitesse des pointes des dendrites diminue (Fig. III14) et la surface du germe ne croît pas linéairement dans le temps (Fig. III15) pendant toute la durée d'observation. On observe, de plus, que les branchements latéraux sont plus épais que l'axe de la dendrite et qu'ils sont moins denses que dans le cas précédent (Fig. III9). Ce fait est peut-être lié à l'absence d'une solution stationnaire dans l'épaisseur à faible sursaturation.

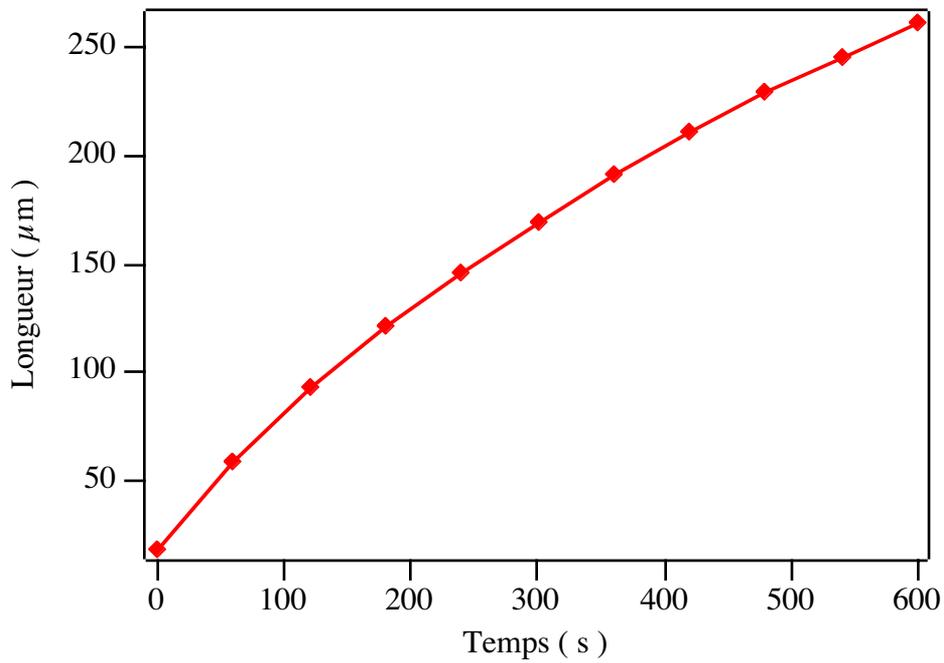


Fig. III14 Evolution de la pointe des dendrites

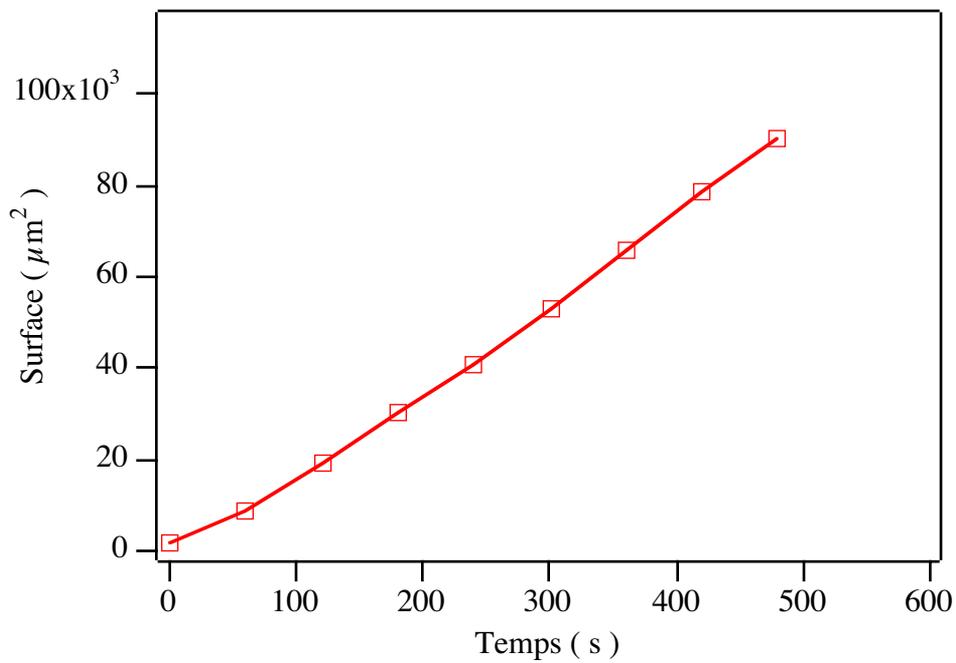


Fig. III15 Evolution de la surface du germe

#### 4. Questions

L'ensemble des observations préliminaires présentées dans ce paragraphe nous amène à poser quelques questions sur la nature de la transition 2D-3D et des différents types de dendrites observées.

- Les dendrites bidimensionnelles correspondent-elles à la solution d'Ivantsov et quel critère de sélection vérifient-elles ? L'épaisseur de l'échantillon joue-t-elle un rôle dans les caractéristiques de ces dendrites ?

- Quel est le rôle joué par l'épaisseur dans la transition 2D-3D et quel critère permet de caractériser cette transition ?

- Peut-on caractériser les dendrites 3D ? Est-il possible de déterminer une constante de stabilité apparente construite à partir du rayon de courbure dans le plan  $\rho$  et le nombre de Péclet  $\rho.V/2.D_L$  vérifie-t-il une loi analogue à la loi d'Ivantsov ?

- Quelle est la taille caractéristique des branchements latéraux et est-il possible de prévoir la transition du régime dendritique vers le régime des branchements denses ?

Dans les paragraphes suivants, nous essayons de répondre à ces questions.

## **B. Etude des dendrites stationnaires**

### 1. Rayons de courbure

#### *a. Méthode de mesure*

La mesure du rayon de courbure à la pointe d'une dendrite est un problème délicat car il est difficile de déterminer avec précision la région de la pointe qu'il est possible



Fig. III16 Interpolation de la pointe d'une dendrite par une parabole ( $\rho = 29 \mu\text{m}$  )

d'interpoler par une parabole. La difficulté augmente, à fortes sursaturations chimiques, car les branchements latéraux sont proches de la pointe et la région de mesure est de petite dimension ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ).

Nous ajustons la parabole de mesure sur la pointe de la dendrite jusqu'à l'endroit où se développe la première instabilité. Ce critère étant peu précis, nous vérifions ensuite *de visu* que l'interpolation parabolique est en bon accord avec la forme du cristal (Fig. III 16). La mesure du rayon de courbure ainsi obtenue n'est pas trop bruyante tant que la taille caractéristique de la pointe est suffisante ( $> 5 \mu\text{m}$ ) et que les branchements latéraux ne sont pas trop proches de la pointe.

#### b. Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré le rayon de courbure  $\rho$  à la pointe de l'ensemble des dendrites que nous avons étudiées. L'épaisseur des échantillons est comprise entre 2 et  $14,6 \mu\text{m}$ . L'épaisseur minimale est obtenue en écrasant à chaud une goutte d'H.E.T.. Pour les échantillons les plus épais nous avons utilisé des cales d'épaisseur. Au delà de  $15 \mu\text{m}$ , les colonnes de la phase hexagonale se désorientent à grande vitesse de croissance et il n'est possible d'étudier la croissance des dendrites que pour une petite gamme de sursaturations.

Sur l'ensemble des dendrites observées, la sursaturation chimique est comprise entre 0,1 et 0,7. En dessous de 0,1, la vitesse de croissance est si faible ( $< 10^{-2} \mu\text{m/s}$ ) que la longueur de diffusion des impuretés dans le liquide ( $D_L/V > 2 \text{ mm}$ ) est du même ordre de grandeur que la taille de l'échantillon ( $0,5 \text{ cm}$ ). Il devient alors impossible d'observer de réelles dendrites. Au dessus de  $\Delta_C \approx 0,7$ , la solution dendritique disparaît au profit du régime des branchements denses qui sera décrit dans le paragraphe III.

La comparaison du rayon de courbure  $\rho$  à la pointe à la longueur d'onde la plus instable du front plan  $\lambda_{MS}$  fait apparaître que, pour l'ensemble des dendrites 2D, le rapport  $\rho/\lambda_{MS}$  est constant (Fig. III17). En revanche, pour les dendrites 3D, on peut noter que si  $\rho$  reste comparable à  $\lambda_{MS}$ , le rapport  $\rho/\lambda_{MS}$  augmente lorsque la vitesse augmente. La dispersion des points ne permet pas de mettre en évidence une dépendance quelconque de ce rapport en fonction de l'épaisseur.

Ce premier résultat permet de montrer qu'il est possible de déterminer une constante de stabilité pour les dendrites 2D mais ne permet pas de conclure pour les dendrites 3D. Cependant, les résultats expérimentaux confirment que le rayon de courbure à la pointe des dendrites, quelle que soit leur nature, est comparable à la longueur d'onde la plus instable du front plan.

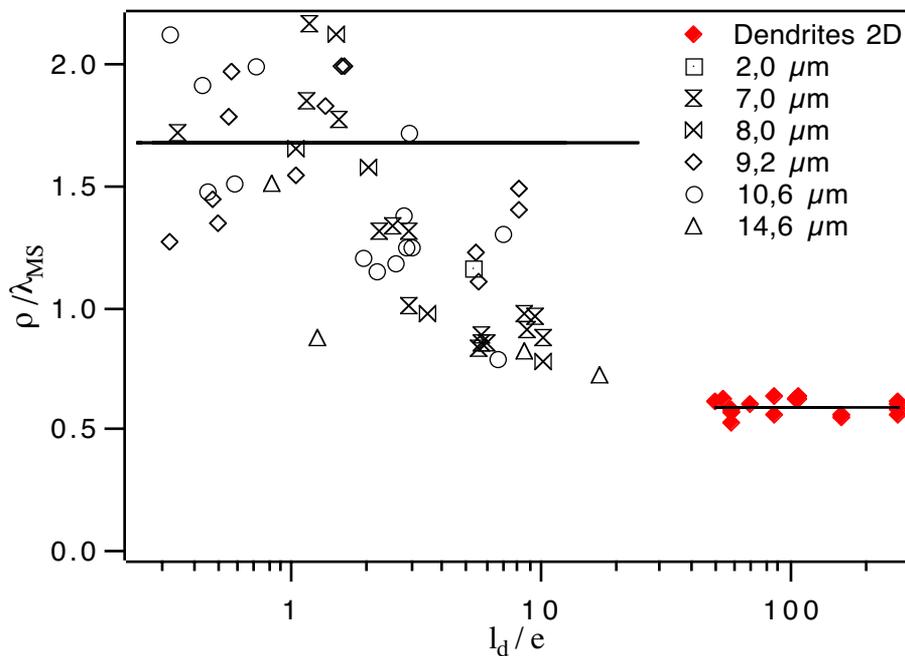


Fig. III17 Comparaison du rayon de courbure à la longueur d'onde de Mullins-Sekerka  $\lambda_{MS}$  est estimée à partir de l'équation I44 avec  $K = 0,33$  et  $\beta = 0,6$ .

## 2. Constante de stabilité

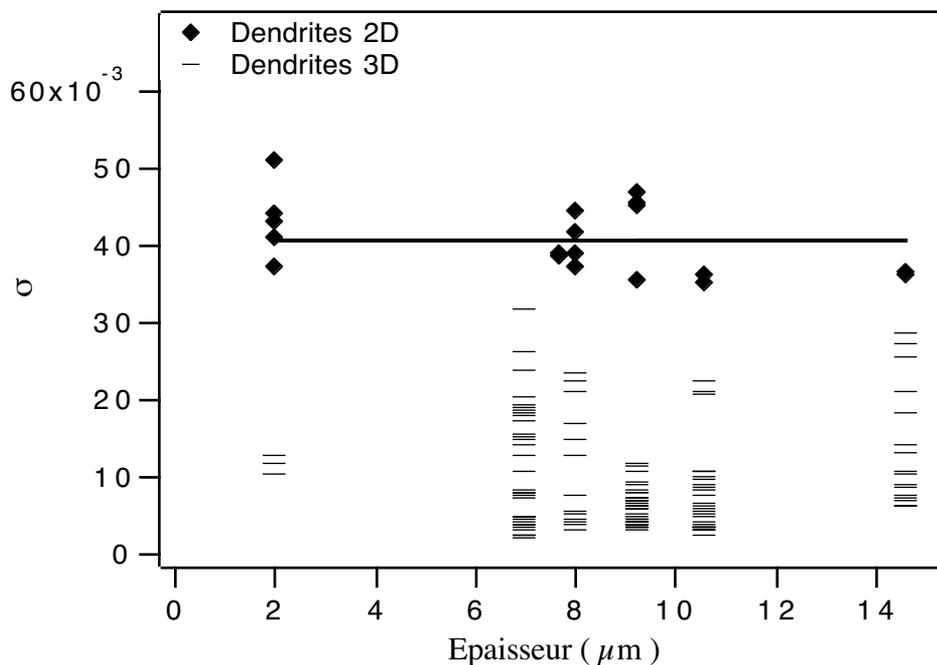
Nous avons mesurée la **constante de stabilité**  $\sigma = 2.D_L.d_0^C/\rho.V$  de façon systématique sur l'ensemble des dendrites observées (Fig. **III18**).

Sur l'ensemble des dendrites 2D, cette quantité est constante et égale à

$$\sigma_{2D}^* = 0,041 \pm 0,01$$

**III1**

$\sigma_{2D}^*$  ne dépend, à la précision de nos mesures, ni de la concentration moyenne en impuretés  $c_\infty$  dans l'échantillon, ni de l'épaisseur  $e$  (Fig. **III18**). De plus, ce résultat est en accord quantitatif avec les résultats précédents de P. Oswald<sup>8</sup> qui a obtenu, dans le même produit,  $\sigma_{2D}^* = 0,038$ .



**Fig. III18** Constante de stabilité en fonction de l'épaisseur

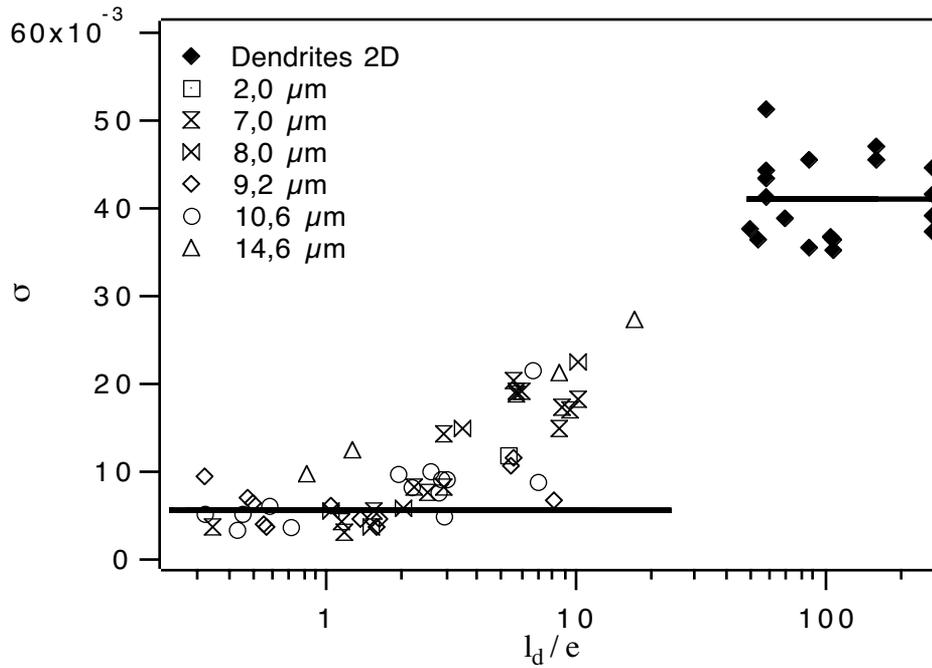


Fig. III19 Constante de stabilité en fonction de la longueur de diffusion normalisée à l'épaisseur

Dans le cas des dendrites 3D,  $\sigma$  varie entre  $\sigma_{2D}^*$  et environ  $\sigma_{2D}^*/8$  en fonction des conditions de croissance. Cependant, en représentant la constante de stabilité  $\sigma$  en fonction du rapport de la longueur de diffusion à l'épaisseur (Fig. III19), on observe que, malgré la dispersion des mesures, il est possible de définir une constante de stabilité apparente  $\sigma_{3D}^*$  pour les dendrites 3D lorsque la longueur de diffusion est plus petite que l'épaisseur de l'échantillon.

$$\sigma_{3D}^* = 0,005 \pm 0,002$$

III2

Cette constante, calculée à partir du rayon de courbure dans le plan est inférieure à la constante de stabilité des dendrites 2D. Sur l'ensemble de ces dendrites, le rayon de courbure  $\rho$  à la pointe peut être supérieur à la demi-épaisseur de l'échantillon (Fig. III20). Ainsi ces dendrites ne sont pas des paraboloides de révolution. La mesure du nombre de Péclet apparent  $\rho.V/2.D_L$  va nous permettre d'apporter des informations supplémentaires quant à la nature exacte de ces dendrites.

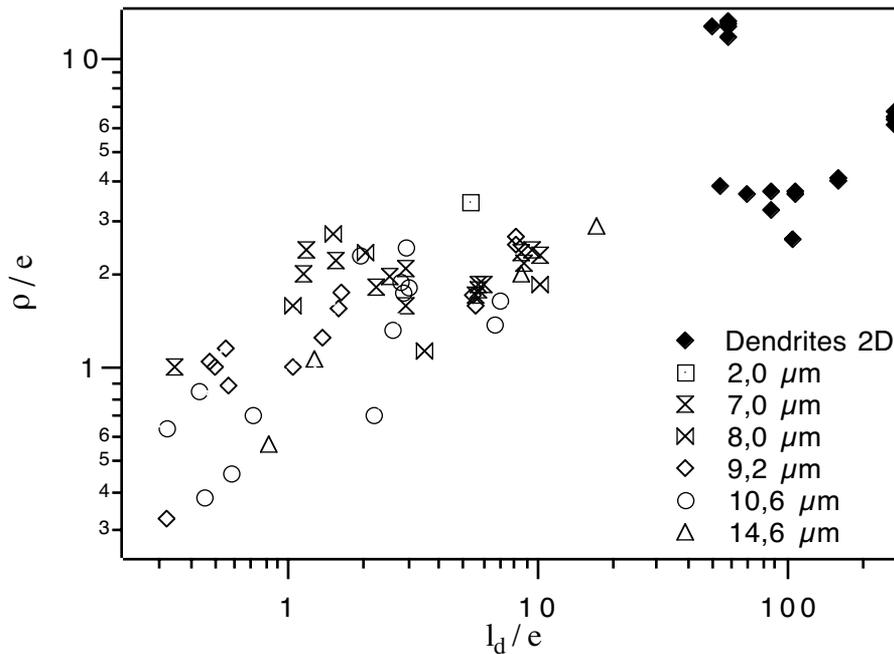


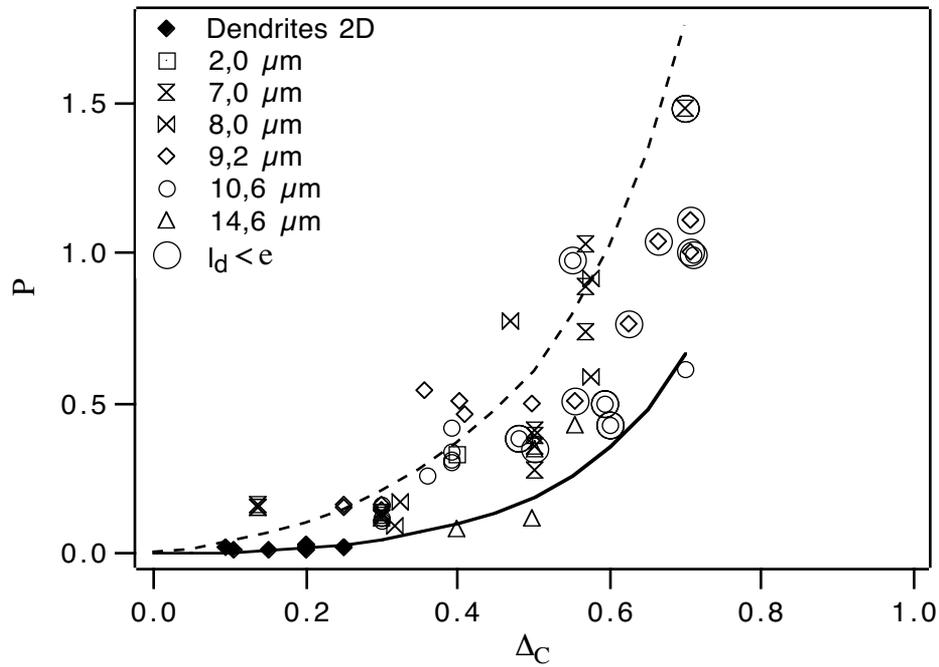
Fig. III20 Comparaison du rayon de courbure à l'épaisseur de l'échantillon

### 3. Nombre de Péclet

Nous allons compléter notre étude des dendrites par l'étude du nombre de Péclet  $P = \rho.V/2.D_L$  en fonction de la sursaturation chimique  $\Delta_C$ . Si  $\Delta T = T_L - T_S$  n'intervient pas dans la construction de la constante de stabilité, il intervient dans l'estimation de  $\Delta_C$ . Pour les sursaturations supérieures à  $\approx 0,2-0,3$ , les germes nucléent spontanément et la mesure de  $T_L$  n'est pas nécessairement réalisée à l'endroit où sont mesurés le rayon de courbure  $\rho$  et la vitesse  $V$  de la dendrite. Cela peut fausser légèrement la mesure de la sursaturation chimique locale. Sur la figure III21, nous avons tracé le nombre de Péclet  $P$  en fonction de  $\Delta_C$  pour toutes les dendrites stationnaires que nous avons observées.

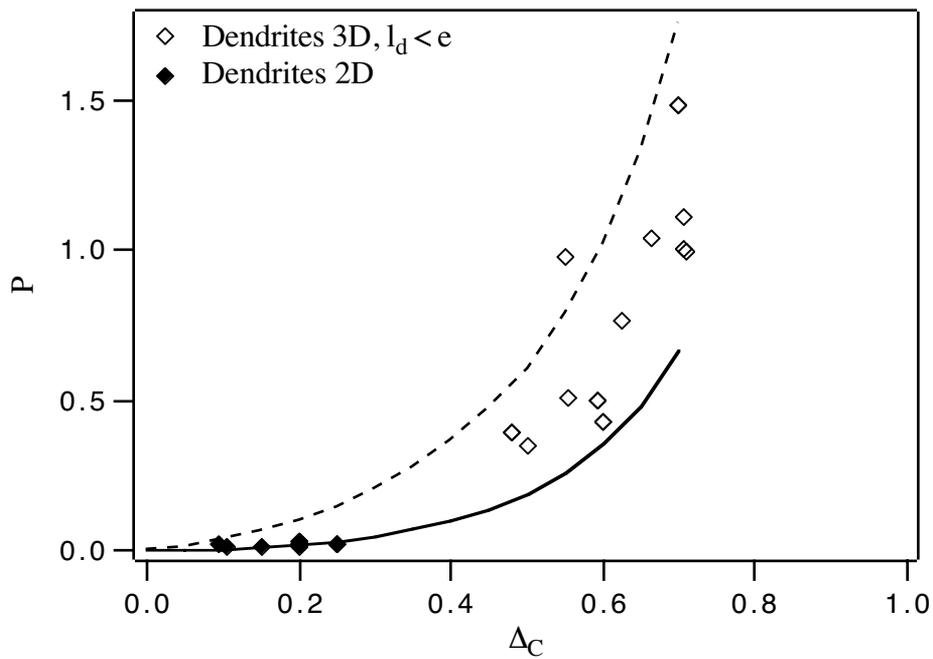
Pour toutes les dendrites 2D, les nombres de Péclet mesurés suivent la loi d'Ivantsov 2D ( Chapitre I ). Cependant, les effets de taille finie des échantillons limitent la vérification de cette loi à un petit domaine de sursaturations chimiques ( $\approx 0,1-0,3$ )

Pour l'ensemble des dendrites 3D, le nombre de Péclet  $P = \rho.V/2.D_L$  est en



**Fig. III21 Nombre de Péclet fonction de la sursaturation chimique**

La courbe en trait plein correspond à la loi d'Ivantsov 2D. Celle en pointillé correspond à la loi d'Ivantsov 3D pour une dendrite de révolution autour de son axe.



**Fig. III22 Nombres de Péclet**

moyenne inférieur au nombre de Péclet  $P_{\text{rév}}$  calculé pour un paraboloïde de révolution d'Ivantsov ayant le même rayon de courbure à la pointe que celui mesuré expérimentalement.  $P_{\text{rév}}$  est relié à la sursaturation chimique par

$$P_{\text{rév}} \cdot \exp(P_{\text{rév}}) \cdot E_1(P_{\text{rév}}) = \Delta_C \quad \text{III3}$$

où  $E_1$  est la fonction exponentielle intégrale (Eq.I29a). Ceci ( $P < P_{\text{rév}}$ , en moyenne) reste vrai pour les dendrites 3D pour lesquelles la longueur de diffusion est plus petite que l'épaisseur (Fig.III22).

## C. Discussion

### 1. La dendrite «bidimensionnelle»

Lorsque le cristal remplit la totalité de l'espace entre les plaques, nombres de Péclet mesurés sur les dendrites sont conformes à la loi d'Ivantsov. Cependant, la présence des effets d'épaisseur finie des échantillons empêche la vérification expérimentale de cette relation dans une large gamme de longueurs de diffusion, donc de sursaturations. Il est important de noter que les dendrites 2D ne sont observables que si la longueur de diffusion des impuretés dans le liquide est environ 50 fois plus grande que l'épaisseur. Dans le régime 2D, la quantité  $2 \cdot D_L \cdot d_0^C / \rho^2 \cdot V$  est constante (en particulier, indépendante de l'épaisseur) et égale à  $\sigma_{2D}^* = 0,041$ . P. Oswald<sup>9</sup> a donné, pour l'H.E.T.,  $\sigma_{2D}^* = 0,038$ . M. Ben Amar<sup>10</sup>, à partir des constantes physiques de l'H.E.T., a obtenu la valeur théorique de  $\sigma_{2D}^* = 0,016 \pm 0,004$ , avec  $\varepsilon_6 = 10^{-3}$  à 10% près et  $\beta = 0,6$  à 30% près. Ainsi, la valeur expérimentale de la constante de stabilité est-elle plus grande que sa valeur théorique, ce qui semble être le cas dans la plupart des matériaux étudiés<sup>1</sup> (Fig.III23). E. Brener et M. Benamar<sup>11</sup> ont montré récemment que toute perturbation, de quelque nature qu'elle soit, tend à augmenter la valeur de la constante de stabilité, ce qui peut partiellement expliquer ce désaccord systématique. Nous remarquerons enfin que, même si on peut affirmer que le cristal remplit la totalité de l'épaisseur de l'échantillon, les

dendrites observées ne sont pas réellement bidimensionnelles et que le rôle joué par le mouillage reste un point non encore élucidé. Nous insisterons cependant sur le fait que les caractéristiques de ces dendrites ne dépendent pas, à la précision de nos mesures, de l'épaisseur de l'échantillon.

Matériau	$\epsilon$ (symétrie)	$\sigma^*$ expérimental	$\sigma^*$ théorique
SCN Succinonitrile	0,005 (4)	0,0195	0,01
PVA ( acide pivalique )	0,05 (4)	0,022	0,1 ?
PVA ( en solution )	0,006 (4)	0,05	0,022
NH <sub>4</sub> Br ( en solution )	0,016 (4)	0,081	0,083
H.E.T.	0,001 (6)	0,041	0,016

**Fig.III23** Principales mesure de constantes de stabilité

## 2. Les dendrites «tridimensionnelles»

Nous avons mis en évidence l'existence de solutions dendritiques stationnaires même lorsque le cristal ne remplit pas la totalité de l'épaisseur de l'échantillon. Malgré les informations obtenues par la mesure optique de l'épaisseur relative du cristal, nous n'avons pas pu montrer avec certitude que les solutions observées sont symétriques dans l'épaisseur. Cependant, les colonnes étant orientées perpendiculairement aux plaques, le plan de l'échantillon est un plan de symétrie. Il est donc probable que la phase hexagonale croisse à égale distance des deux plaques. On ne peut cependant pas exclure que la dispersion dans les mesures de  $\sigma$  ou de  $P$  dans le régime 3D soit due à l'existence de solutions asymétriques.

Ceci étant, nous avons pu montrer expérimentalement que, si la longueur de diffusion  $l_d$  des impuretés dans le liquide est inférieure à l'épaisseur  $e$  de l'échantillon, il est possible de définir une constante de stabilité unique pour les dendrites 3D:  $\sigma_{3D}^* = 5.10^{-3}$ . Par contre, leurs nombres de Péclet, construits à partir du rayon de courbure  $\rho$  dans le plan de l'échantillon, sont en moyenne plus petits que ceux calculés à partir de la loi d'Ivantsov pour les dendrites tridimensionnelles axisymétriques. Ce désaccord n'est *a*

*priori* pas surprenant car les rayons de courbures  $\rho$  des dendrites observées sont généralement supérieurs à la demi-épaisseur des échantillons. Il faut donc corriger la loi d'Ivantsov en tenant compte de l'aplatissement des dendrites. Cela est possible si le rayon de courbure de l'interface dans l'épaisseur est proportionnel à  $\rho$ , ou, ce qui revient au même, si la solution observée est un ellipsoïde dont l'excentricité ne dépend pas de la vitesse de croissance. Une telle hypothèse semble raisonnable dans notre cas puisqu'on a pu définir un  $\sigma_{3D}^*$  apparent unique pour ces dendrites, ce qui suggère que les deux rayons de courbure, dans le plan et dans l'épaisseur, sont proportionnels. La relation  $P(\Delta_C)$  pour une dendrite de section elliptique a été étudiée par Horvay et Cahn ( Cf: Chapitre I ). Ce calcul fait apparaître que le nombre de Péclet construit sur le plus grand rayon de courbure ( c'est celui que nous mesurons expérimentalement ) doit être plus grand que celui donné pour le parabolôïde de révolution ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux.

En conclusion, même lorsque  $l_d < e$  et qu'il est possible de définir un  $\sigma_{3D}^*$ , les dendrites 3D ne sont pas libres et sont fortement influencées par les plaques. L'image qui leur convient le mieux est celle d'une galette pointue d'épaisseur relative  $e_r < 1$  (Fig.III24).

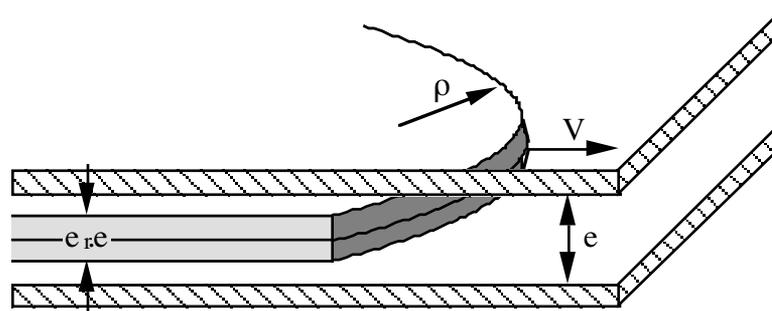


Fig.III24 Dendrite 3D

On peut essayer de comprendre la valeur des nombres de Péclet mesurés en tenant compte de l'épaisseur relative du cristal. L'idée fondamentale des arguments que nous allons développer repose sur le fait que le régime de croissance dendritique est un régime de croissance diffusif. La solution parabolique obtenue par Ivantsov (Cf: Chapitre I) ne

nécessite que la résolution du problème de diffusion des impuretés dans le liquide avec comme conditions aux limites à l'interface, d'une part, la valeur de la concentration des impuretés, d'autre part, la relation de conservation locale des impuretés.

Si on néglige les effets de la tension de surface ( $dC_0 = 0$ , hypothèse émise lors de la détermination de la loi d'Ivantsov), la courbure du front ne modifie pas la concentration locale des impuretés qui est alors égale à sa valeur d'équilibre  $c_0$  dans le voisinage de l'interface. L'effet prépondérant de l'existence d'un film de liquide au contact des lames de verre réside dans le fait que la concentration moyenne des impuretés en arrière de l'interface, calculée dans toute l'épaisseur de l'échantillon, est égale à  $e_r \cdot K \cdot c_0 + (1 - e_r) \cdot c_0$ . Si on admet que l'épaisseur du film de liquide est suffisamment petite devant la longueur de diffusion des impuretés pour que les gradients de concentration verticaux soient négligeables, on peut réécrire, la relation de conservation locale des impuretés III3 sous la forme

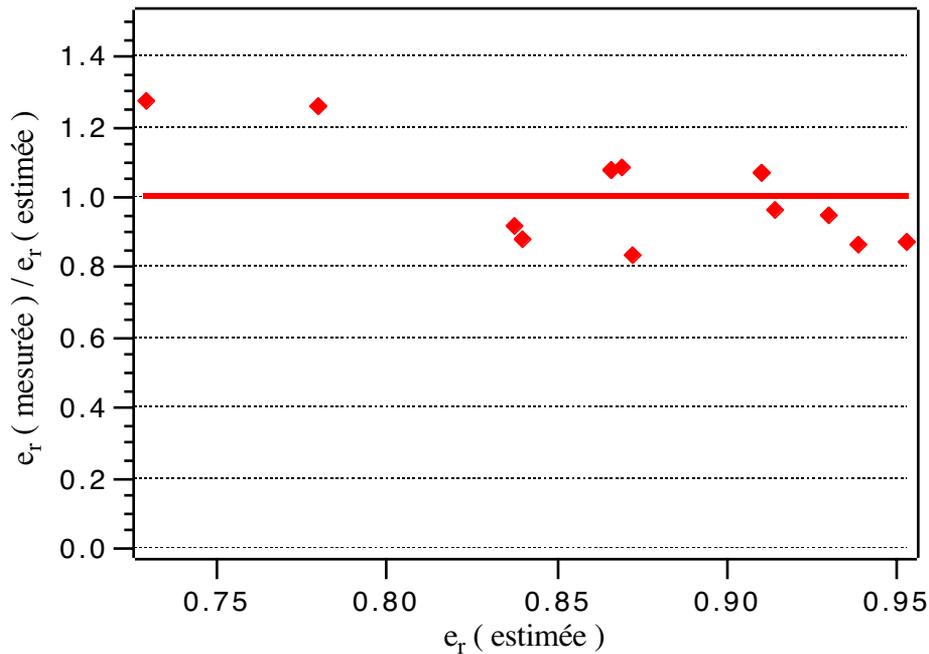
$$e_r \cdot c_L^i \cdot (1 - K) \cdot V = \left( D_S \cdot \vec{\nabla} c_S(x,y,t) - D_L \cdot \vec{\nabla} c_L(x,y,t) \right) \cdot \vec{n} \Big|_{\text{interface}} \quad \text{III4}$$

Cette dernière hypothèse, qui n'est pas justifiée, est le point le plus critiquable de ce calcul qui permet cependant de montrer qualitativement quel est le rôle fondamental joué par l'existence d'un film de liquide au contact des plaques.

Si on admet la relation III4, la relation d'Ivantsov démontrée pour les dendrites 2D (Eq.I68) se généralise immédiatement sous la forme

$$\frac{\Delta_C}{e_r} = \sqrt{\pi \cdot P} \cdot \exp(P) \cdot \text{erfc}(\sqrt{P}) \quad \text{III5}$$

A partir des nombres de Péclet mesurés, nous avons estimé l'épaisseur relative du cristal donnée par l'équation III5 et nous l'avons confrontée à sa valeur expérimentale (Fig.III25). Malgré les erreurs de mesure sur  $\Delta_C$  de l'ordre de 20%, les valeurs obtenues par les deux méthodes sont compatibles. Toutefois le faible domaine de variation de  $e_r$  ne permet pas de démontrer avec certitude que la solution proposée est correcte.



**Fig. III21** Epaisseur relative du cristal à la pointe des dendrites 3D

Reste à expliquer pourquoi  $\sigma = 2.D_L.d_0^C/\rho^2.V$  est constant lorsque la longueur de diffusion est inférieure à l'épaisseur  $e$  de l'échantillon. Aucune théorie est, à notre connaissance, capable d'expliquer la valeur quantitative de  $\sigma_{3D}^*$ . Cependant, pour les dendrites 2D  $\sigma_{2D}^* \approx 8.\sigma_{3D}^*$ . Ce résultat est en accord qualitatif avec l'augmentation de la constante de stabilité  $\sigma$  rapportée par P. Tabeling et coll.<sup>12</sup> lors de l'étude du confinement des dendrites 3D de révolution dans l'acide pivalique.

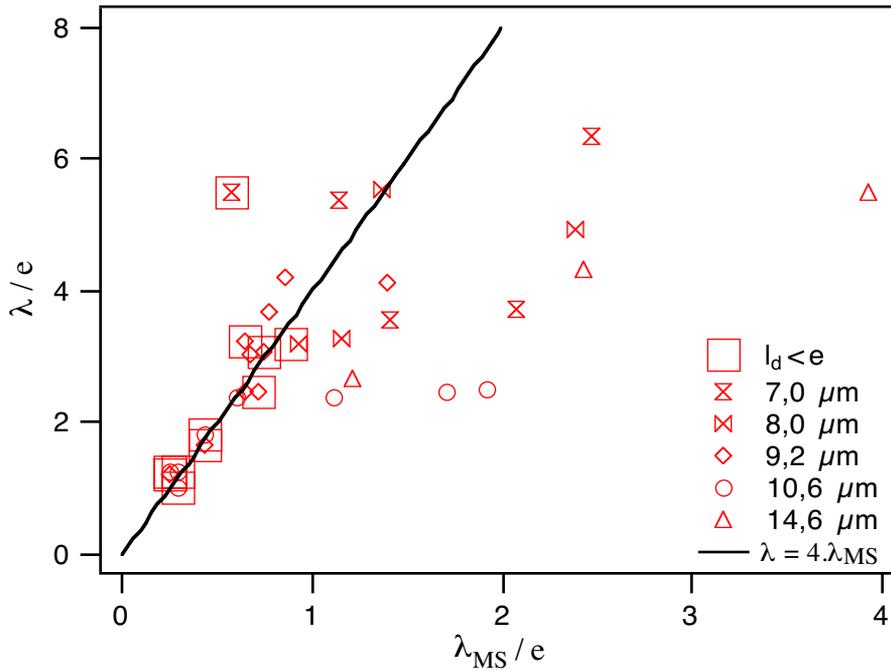
### **III. Les branchements latéraux** **et le régime des branchements denses**

Nous avons déjà mentionné que les dendrites se déstabilisent en arrière de la pointe et que les branchements latéraux qui naissent de cette déstabilisation sont d'autant plus denses que la sursaturation chimique  $\Delta_C$  est grande. Ce paragraphe est consacré à leur étude aussi bien dans le régime dendritique que dans le régime des branchements denses.

La mesure des taux de croissance des branchements latéraux est difficile dans l'H.E.T. pour deux raisons: d'une part, leur croissance en arrière de la pointe est désordonnée ( tous ne se développent pas, comme le montre la figure **III2** ); d'autre part, à cause de la symétrie hexagonale du cristal, les branchements latéraux de deux dendrites voisines poussent selon des trajectoires sécantes ce qui augmente leur confinement. Nous avons cependant pu comparer leur taille caractéristique  $\lambda$  à la longueur d'onde la plus instable du front plan  $\lambda_{MS}$  dans le régime dendritique et le régime des branchements denses (  $\lambda$  est définie comme la distance moyenne entre branchements latéraux selon la perpendiculaire à leur direction de croissance et  $\lambda_{MS}$  est calculée à partir de la relation **I44** et de la vitesse de la dendrite ) (Fig.**III22**). Lorsque la longueur de diffusion des impuretés dans le liquide  $l_d$  est inférieure à l'épaisseur  $e$  de l'échantillon,  $\lambda$  est comparable à  $\lambda_{MS}$  (  $\lambda \approx 4.\lambda_{MS}$  ) et les points expérimentaux sont peu dispersés. Dans ce cas, les branchements latéraux, d'épaisseur relative bien définie, forment un front effectif qui avance à vitesse constante. En revanche, lorsque  $l_d > e$ , la dispersion des points augmente fortement mais  $\lambda$  reste toujours du même ordre de grandeur que  $\lambda_{MS}$ . Cela est dû au fait que lorsque  $l_d > e$ , il peut y avoir épaissement et ralentissement progressif des branchements latéraux: la comparaison de leur taille caractéristique à la longueur d'onde de Mullins-Sekerka n'est alors plus pertinente car les mesures sont généralement faite en régime transitoire.

Plus on augmente la sursaturation chimique, plus les branchements latéraux apparaissent près de la pointe et plus leur développement est rapide. Sur la figure **III9**, pour  $\Delta_C = 0,4$ , ils remplissent la quasi-totalité de l'espace entre les dendrites et l'enveloppe du germe est hexagonale. Cette évolution conduit à la disparition de la solution dendritique au delà d'une sursaturation chimique  $\Delta_C^S$  de l'ordre de 0,7. Il est cependant difficile de fixer un critère précis pour cette transition vers le régime des branchements denses. En effet, en fonction de l'épaisseur et de la pureté des échantillons, les phénomènes observés à même sursaturation chimique peuvent être différents. Dans les échantillons fins et de petit  $\Delta T$ , l'enveloppe du germe devient rapidement circulaire même si la fraction volumique apparente en solide en arrière du front est nettement inférieure à 1.

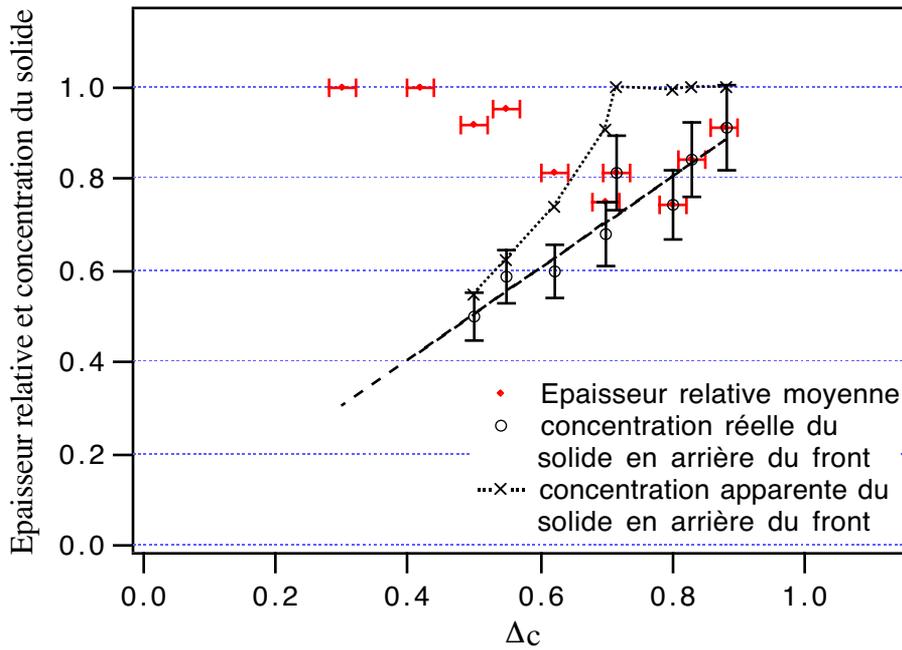
Dans les échantillons plus épais et de plus grand  $\Delta T$ , l'enveloppe du germe peut rester hexagonale même si la fraction volumique apparente en solide en arrière du front est égale à 1. Bien que nous n'ayons pas pu déterminer avec précision la dépendance du seuil  $\Delta_C^S$  avec l'épaisseur, il semble que  $\Delta_C^S$  augmente lorsque  $e$  augmente.



**Fig. III22** Evolution de la taille caractéristique des branchements latéraux en fonction de la longueur d'onde de Mullins-Sekerka

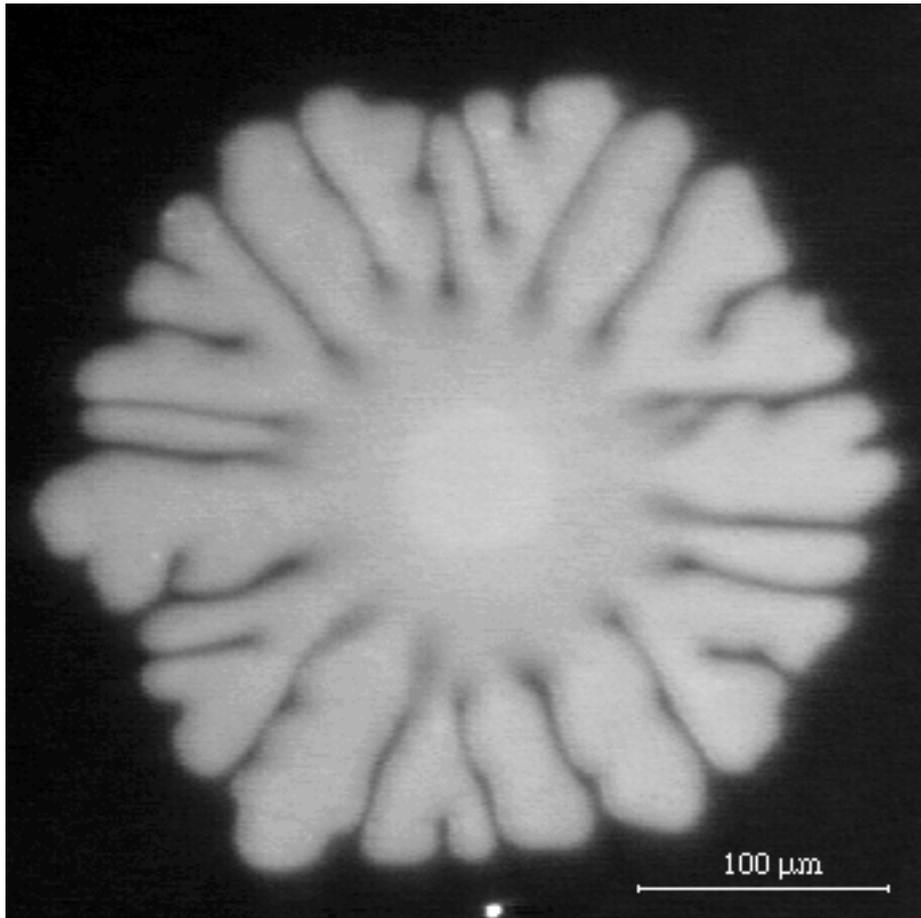
Afin de comprendre le rôle joué par l'épaisseur dans cette transition, nous avons mesuré l'épaisseur relative moyenne de la phase hexagonale en fonction de la sursaturation chimique pour un échantillon d'épaisseur donnée  $e = 7 \mu\text{m}$  (Fig. III23). A faible sursaturation chimique, le cristal liquide remplit, en régime stationnaire, la totalité de l'espace entre les plaques. A partir de  $\Delta_C \approx 0,4$  jusqu'à  $\Delta_C \approx 0,7$ , l'épaisseur relative du cristal décroît. Pour  $\Delta_C$  variant de 0,7 à 1, l'épaisseur relative du cristal est égale à la sursaturation chimique et le germe est compact dans le plan ce qui est en accord avec la conservation globale des impuretés( on remarquera sur la figure III23 que pour  $\Delta_C > 0,7$ , la concentration apparente du solide en arrière du front est égale à 1 ). Ainsi, la transition du régime dendritique au régime des branchements denses est marquée par une

augmentation rapide de la fraction volumique apparente en solide entre les dendrites, le cristal poussant alors sous la forme d'une galette d'épaisseur relative  $e_r = \Delta_C$ . Nous avons ajouté sur le même graphe les fractions volumiques apparentes et réelles du solide à l'intérieur du cercle défini par les pointes des dendrites. En accord avec la conservation globale des impuretés, dans la gamme de sursaturations chimiques étudiée de 0,5 à 1, la fraction volumique du solide en arrière du front est égale à la sursaturation chimique.



**Fig.III23 Épaisseur relative moyenne du cristal**

Mesure de la concentration des impuretés en arrière du front de croissance stationnaire en fonction de la sursaturation chimique sur un échantillon d'épaisseur  $e = 7 \mu\text{m}$ .  $\Delta T \approx 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig. III24 Régime des branchements denses**

$\Delta_C \approx 0,8$ . L'épaisseur de l'échantillon est de  $10,6 \mu\text{m}$ . L'épaisseur relative du cristal  $e_r$  est égale à  $0,9$  et la fraction volumique apparente du solide à  $0,9$ . La fraction volumique réelle du solide en arrière du front est donc égale à  $0,9 \times 0,9 = 0,81 \approx \Delta_C$ . On remarquera que, dans cet échantillon de  $10,6 \mu\text{m}$ , l'épaisseur relative du cristal est inférieure à  $1$  bien que  $\Delta_C \approx 0,8$ , contrairement à ce qui se passait pour l'échantillon de  $7 \mu\text{m}$ .  $\Delta T \approx 0,8^\circ\text{C}$ .

Ainsi, la transition du régime dendritique vers le régime des branchements denses ne semble pas être liée à une instabilité intrinsèque de la pointe des dendrites mais plutôt au fait que les branchements latéraux poussent à la même vitesse que les pointes à cause de leur croissance dans l'épaisseur. De plus, les vitesses de croissance au seuil sont trop faibles pour attribuer cette transition à des effets cinétiques<sup>13</sup>. Les expériences montrent que les morphologies de croissance observées dépendent aussi bien de la pureté des échantillons que de leur épaisseur (Fig. III24). Lorsque les germes sont compacts, on peut assimiler l'enveloppe du germe à un front plan stationnaire le cristal étant alors semblable à un doigt de Saffman-Taylor<sup>14</sup> dans l'épaisseur. Cela semble indiquer que la transition vers le régime des branchements denses est un équilibre complexe entre l'existence d'une

solution stationnaire dans l'épaisseur et la possibilité pour le cristal de se développer dans le plan de l'échantillon.

Enfin, lorsqu'on augmente la sursaturation chimique, dans le régime des branchements denses, l'épaisseur relative du cristal augmente et l'enveloppe du germe devient circulaire. A  $\Delta_C \geq 1$ ,  $e_r = 1$  et l'interface se déplace à vitesse constante. La croissance est alors gouvernée par la cinétique d'attachement des molécules à l'interface. Ce régime de croissance, dont il sera question dans le chapitre suivant, est alors appelé «régime cinétique».

### Références bibliographiques

- 1 Article de revue  
H. Müller-Krumbhaar and W. Kurz, in «Phase Transformations in Materials», ed. P. Haasen, VCH-Verlag, Weinheim, (1991)
- 2 S.-C. Huang and M.E. Glicksman, Acta Met. **29** (1981) 701  
M. E. Glicksman, in «Crystal Growth of Electronic Materials», ed. E. Kaldis, Elsevier Science Publishers B. V., (1985) Chapter 5  
M.E. Glicksman and N.B. Singh, J. of Cryst. Growth **96** (1989) 175
- 3 H. Honjo and Y. Sawada, J. of Cryst. Growth, **58** (1982) 297-303  
A. Dougherty and J.P. Gollub, Phys. Rev. A, **38** (1988) 3043
- 4 A. Dougherty, J. of Cryst. Growth, **110** (1991) 501-508
- 5 J. Maurer, B. Perrin and P. Tabeling, Europhys. Lett., **14** (6) (1991) 575-579  
B. Janiaud, Ph. Bouissou, B. Perrin and P. Tabeling, Europhys. Lett. (1989)
- 6 L.N. Brush, Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburg (1987)

- 
- 7 P. Oswald, J. Phys. France, **49** (1988) 2119
  - 8 P. Oswald, J. Phys. France, **49** (1988) 1083-1089
  - 9 P. Oswald, J. Phys. France, **50** (1989) C3-127
  - 10 communication privée
  - 11 M. Benamar and E. Brener, Phys. Rev. E, **47** (1992) 534
  - 12 J. Maurer, B. Perrin and P. Tabeling, Europhys. Lett., **14** (6) (1991) 575-579  
B. Janiaud, Ph. Bouissou, B. Perrin and P. Tabeling, soumis à Europhys. Lett. (1989)
  - 13 F. Liu, N. Goldenfeld, Phys. Rev. A, **42** (1990) 895
  - 14 P.G. Saffman and G.I. Taylor, Proc. Roy. Soc. A, **245** (1958) 312

## CHAPITRE IV

**CROISSANCE À  $\Delta_C > 1$ : RÉGIME CINÉTIQUE**

Nous avons vu que, dans le régime des branchements denses, la vitesse de l'interface moyenne est constante. Lorsqu'on augmente la sursaturation chimique  $\Delta_C$ , les axes de croissance rapide du cristal deviennent difficiles à distinguer et la forme de l'enveloppe devient circulaire. De plus, l'épaisseur relative des germes et la fraction volumique en arrière du front de croissance augmentent. Cette évolution conduit à  $\Delta_C > 1$ , à la croissance du cristal liquide à vitesse constante, la phase hexagonale remplissant alors la totalité de l'épaisseur. Nous avons montré dans le chapitre I que la concentration de l'interface s'écarte alors de la concentration d'équilibre. Le régime de croissance est alors dit «régime cinétique», la croissance du cristal étant contrôlée par la cinétique d'attachement des molécules à l'interface.

L'étude de la croissance libre du cristal à  $\Delta_C > 1$  va nous permettre de caractériser le coefficient cinétique d'attachement moléculaire ainsi que son anisotropie et de vérifier le critère de restabilisation absolue du front plan stationnaire ( Chapitre I ). Dans une première partie nous allons présenter la méthode expérimentale d'obtention et d'analyse des régimes de croissance à très fortes sursaturations puis nous présenterons l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation théorique.

## **I. Protocole expérimental**

Si le régime cinétique est plus simple du point de vue théorique que le régime dendritique, il est par contre difficile à observer expérimentalement. En effet, plus on sous-refroidit le liquide, plus le temps de nucléation des germes est court ( $\approx 1$  seconde) et plus la vitesse du front de croissance est grande ( $\approx 100 \mu\text{m/s}$ ). Nous avons donc utilisé la méthode de trempe décrite dans le chapitre **II** et mis au point une procédure expérimentale qui permet d'optimiser la vitesse de refroidissement de l'échantillon, de contrôler sa température et d'enregistrer simultanément les images.

### **A. Méthode de trempe et de mesure de la température de croissance**

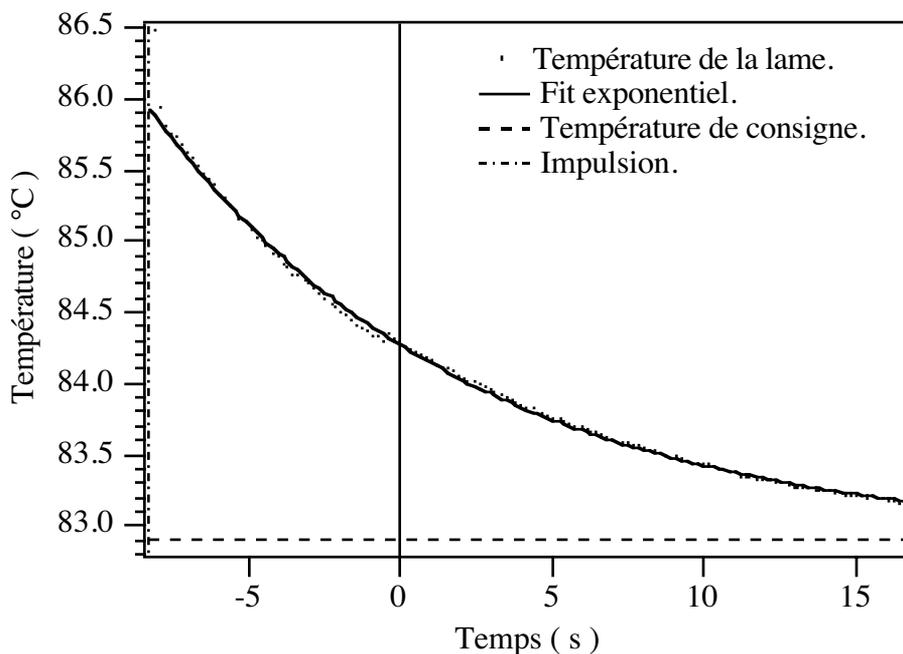
Avant chaque série de mesure, nous solidifions rapidement l'échantillon et attendons suffisamment pour que la concentration des impuretés soit homogène (1/2 heure environ, le coefficient de diffusion des impuretés dans le solide  $D_S = 0,6.D_L$  étant relativement grand). Nous portons alors le four à la température de croissance choisie, inférieure à  $T_S$  (la sursaturation chimique correspondante étant supérieure à 1, le cristal liquide reste alors totalement solidifié). Nous fondons ensuite rapidement le solide en faisant passer, au moyen d'un générateur, une courte impulsion de courant: la durée ( $\approx 0,1$  s) et la puissance ( $\approx 4$  W) de l'impulsion sont choisies, après plusieurs essais, de manière à fondre rapidement le cristal tout en échauffant le moins possible les plaques de verre. La puissance utilisée est telle que la fusion de la phase hexagonale est très rapide (quelques centièmes de seconde).

Le choix de la pureté du matériau est également déterminant pour le succès de l'expérience. Plusieurs facteurs influencent ce choix, comme nous l'expliquons maintenant. Après le passage de l'impulsion dans le dépôt conducteur, la température de

l'échantillon relaxe très rapidement vers la température du four et de nombreux germes apparaissent. Généralement, les germes nucléent avant que la température se soit stabilisée. La température de croissance réelle, différente de celle du four, est donc déterminée par la compétition entre la vitesse de refroidissement  $\partial T/\partial t$  et le temps  $\tau_N$  de nucléation des germes. En effet, pour atteindre un sous-refroidissement  $\delta T = T_S - T$ , il faut que la température passe de  $T_L$  à  $T$  pendant le temps de nucléation  $\tau_N$  ce qui s'écrit  $\delta T = |\partial T/\partial t| \cdot \tau_N - \Delta T$  avec  $\Delta T = T_L - T_S$ . On voit donc qu'à vitesse de refroidissement et à temps de nucléation fixés, le sous-refroidissement de l'interface augmente lorsque  $\Delta T$  diminue. De plus, le temps de nucléation diminue lorsque le sous-refroidissement et  $\Delta T$  augmentent. La gamme de sous-refroidissements accessibles sera donc d'autant plus grande que  $\Delta T$  est petit. Nous avons donc travaillé avec des échantillons relativement purs ( $0,3 \leq \Delta T \leq 0,74$  °C). D'autre part, le temps  $\tau$  d'observation de l'interface est limité par la vitesse de croissance  $V$  des germes et par la distance moyenne qui les sépare  $d$  ( $\tau \approx d/2.V$ ). Le taux de nucléation des germes augmentant lorsque  $\Delta T$  augmente, on aura, là aussi, intérêt à travailler avec des échantillons aussi purs que possible pour augmenter le temps d'observation du front.

Décrivons maintenant comment la température de l'échantillon est mesurée au moment où poussent les germes.

Pendant toute la durée de l'expérience, le PC, via l'interface IEEE488, permet d'enregistrer (Fig.IV1) l'évolution temporelle de la température de la lame de verre au contact du cristal-liquide. La résistance du dépôt conducteur est mesurée chaque 0,2 seconde par l'ohmmètre. Le passage de l'impulsion de courant dans le dépôt conducteur est daté par un pic sur la courbe de la résistance en fonction du temps (ligne verticale en pointillé) : cet instant correspond sur les images à la fusion de la phase hexagonale. L'apparition du premier germe de solide est datée en pressant une touche sur le clavier du PC (ligne verticale en trait plein  $t = 0$ ). Bien que, comme sur



**Fig.IV1 Evolution de la température**

Les deux premiers points ne sont pas significatifs (transitoire de mesure de l'ohmmètre). Le germe nucléé à l'instant  $t = 0$ .

l'exemple présenté, la température de l'échantillon ne soit pas toujours stabilisée lors de l'apparition des germes, celle-ci est connue à chaque instant. L'erreur de mesure provient du temps de réaction de l'expérimentateur et du manque de précision ( discrétisation ) de l'horloge du PC ( le temps est donné toutes les 0,2 secondes ). Le temps de réaction de l'expérimentateur étant à peu près constant ( $\approx 0,2$  seconde ), on peut estimer que l'erreur commise sur la mesure de température n'est due qu'à l'incertitude sur la date de l'impulsion et qu'elle est de l'ordre de  $\pm 0,1 \times |dT/dt|$  soit  $\pm 0,25$  °C pour les vitesses de trempe les plus grandes. A cette première erreur viennent s'ajouter les incertitudes de mesure sur la résistance du dépôt conducteur: cette erreur est négligeable, de l'ordre du  $m\Omega$ , soit environ 0,02 °C lorsque la température est constante ou lentement décroissante ( $|dT/dt| < 0,2$  °C/s ). Elle est, par contre, beaucoup plus importante, juste après l'impulsion de courant. En effet, l'ohmmètre, fortement perturbé par le passage du courant, ne réagit pas immédiatement mais après un laps de temps de quelques dixièmes de seconde au cours duquel il indique une résistance

( et donc une température ) beaucoup trop grande. Il est cependant possible de connaître la température de l'échantillon pendant ce transitoire en extrapolant la courbe expérimentale par une loi exponentielle dans sa partie significative (Fig.IV1). Cette procédure donne des résultats satisfaisants et permet de corriger, sans erreur, appréciable, la courbe de température dans sa partie initiale. En conclusion, nous estimons que la principale erreur provient de l'incertitude sur la date de croissance, soit une incertitude sur la température de croissance de  $\pm 0,25$  °C.

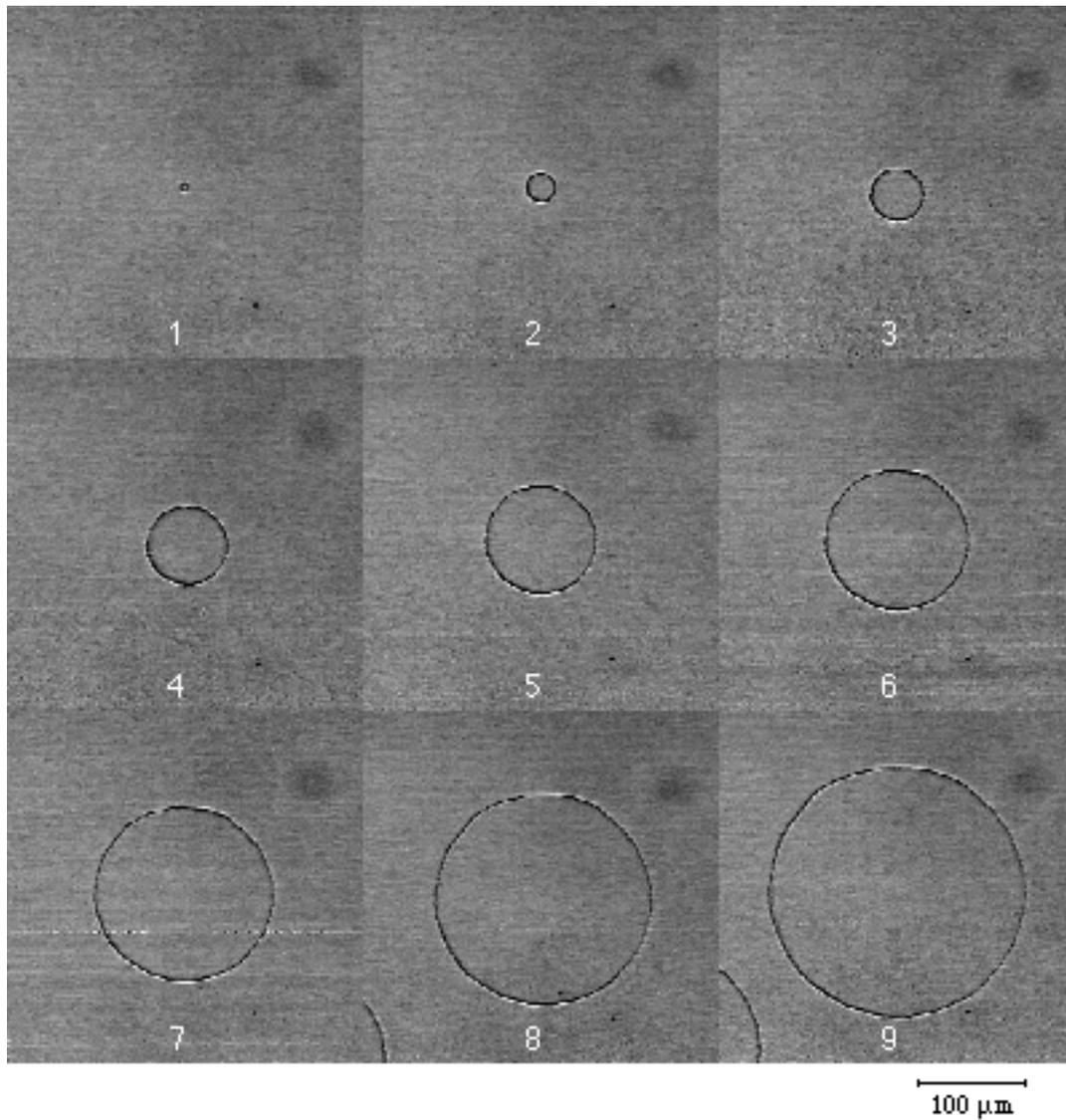
### **B. Méthode d'observation et mesure de la vitesse de croissance**

Le système vidéo permet d'enregistrer la croissance du germe mais plusieurs difficultés apparaissent à fortes sursaturations..

La première provient des vitesses élevées du front de croissance. En effet, avec le grossissement choisi (  $0,8 \mu\text{m}/\text{pixel}$  ), une vitesse de l'ordre de  $100 \mu\text{m}/\text{s}$  correspond sous le microscope à une vitesse d'environ 125 pixels/seconde. Avec un temps d'obturation standard de la caméra de  $1/50$  de seconde, le front se déplace de 2,5 pixels pendant le temps d'obturation et son image apparaît floue. Nous avons donc utilisé une caméra vidéo S-VHS dont le temps d'obturation minimal est de  $1/1000$  seconde. Dans ce cas, le front, qui ne se déplace plus que de 0,6 pixel pendant le temps d'obturation pour les germes les plus rapides (  $500 \mu\text{m}/\text{s}$  ), apparaît de nouveau net.

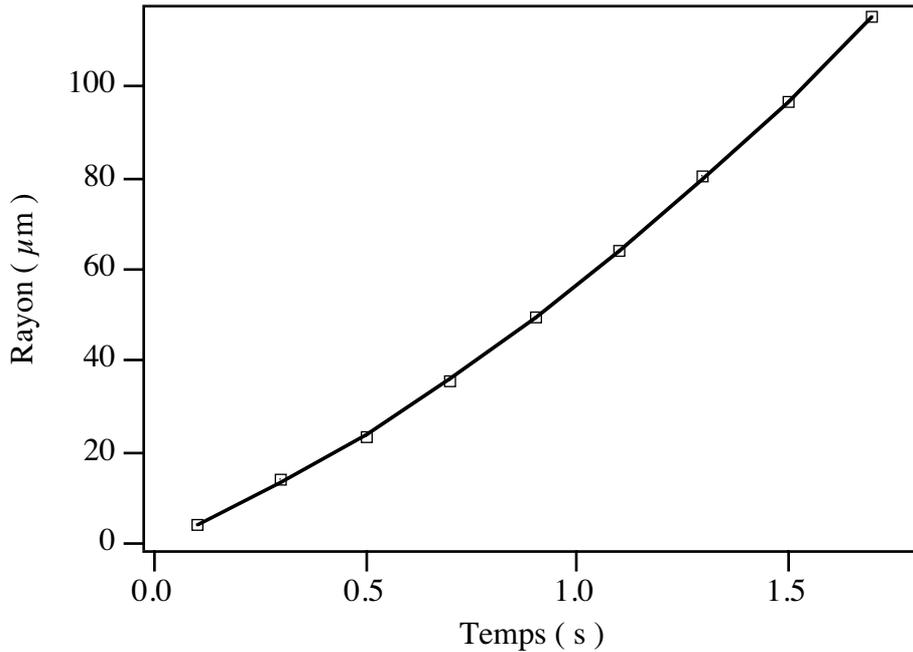
Le faible nombre d'images enregistrées pendant la durée d'observation  $\tau$  constitue la deuxième difficulté qu'il a fallu surmonter. En effet, un magnétoscope standard enregistre une image chaque  $1/25$  de seconde. Pour les germes les plus rapides,  $V \approx 500 \mu\text{m}/\text{s}$  avec une distance moyenne  $d$  entre les germes de  $80 \mu\text{m}$  dans un échantillon propre. On ne peut donc enregistrer que deux images vidéo pendant la temps d'observation  $\tau \approx 0,08$  secondes. Cependant, chaque image vidéo est composée de deux demi-images acquises chaque  $1/50$  de seconde. Nous avons utilisé le système

de traitement d'image pour obtenir séparément chacune des deux demi-images et pour doubler ainsi le nombre de mesures du rayon servant à la détermination de la vitesse de croissance.



**Fig.IV2 Germe cinétique**

La vitesse de croissance est de l'ordre de  $80 \mu\text{m/s}$  et les photos représentent le germe chaque 0,2 seconde.



**Fig.IV3 Evolution du rayon du germe en fonction du temps**

L'origine des temps est la même que sur la figure IV1. La température de l'échantillon n'étant pas stabilisée lors de la croissance et le temps d'observation étant relativement long, on constate une augmentation sensible de la vitesse au cours du temps due à la diminution rapide de la température de croissance. Cependant, le domaine de variation de la température est trop petit pour pouvoir déterminer avec précision le coefficient cinétique  $\zeta = -\partial V/\partial T$ .

Sur les images vidéo digitalisées (Fig.IV2), la vitesse de croissance est obtenue en mesurant le rayon moyen des germes même lorsqu'ils possèdent une structure cellulaire à petite échelle. En comparant, en fonction du temps, cette courbe (Fig.IV3) à la courbe de température (Fig.IV1), on obtient la vitesse  $V$  de croissance en fonction de la température.

## **II. Résultats expérimentaux**

Afin de tenir éventuellement compte des effets d'épaisseur, nous avons étudié le régime cinétique sur un ensemble d'échantillons d'épaisseurs différentes allant de 3 à 8,5  $\mu\text{m}$ : il est difficile de réaliser des échantillons plus fins et sur des échantillons plus épais la phase hexagonale se désoriente à grande vitesse. La concentration des impuretés dans le cristal liquide est telle qu'initialement, à la sortie du flacon,

$\Delta T \approx 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous avons vu qu'il est nécessaire de travailler sur des échantillons aussi purs que possible. Ainsi, n'avons-nous étudié le régime cinétique que dans des échantillons pour lesquels  $0,3 \leq \Delta T \leq 0,74 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## A. Lien entre vitesse et température de croissance

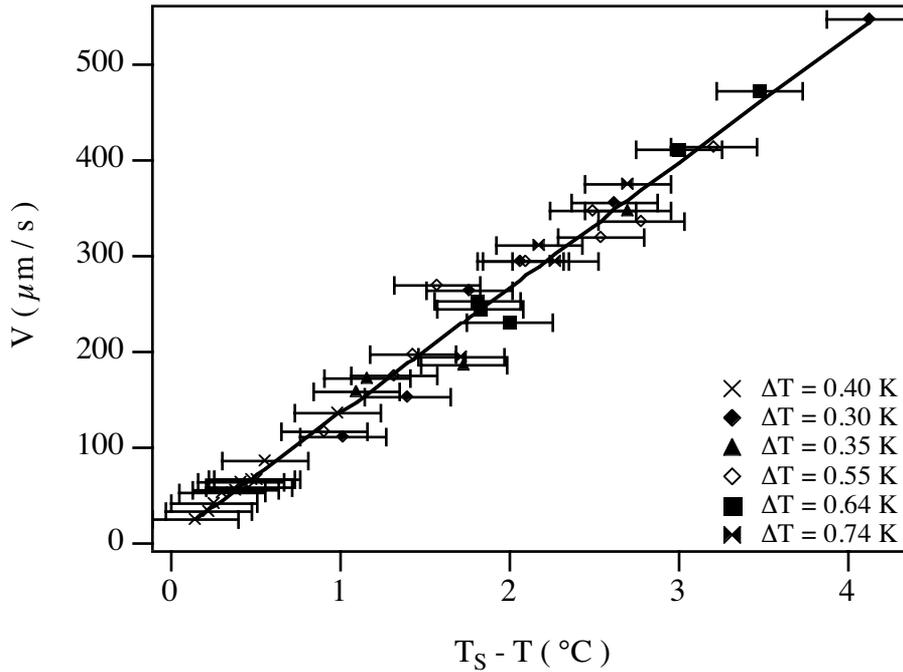
### 1. Coefficient cinétique

Il n'y a pratiquement pas de ségrégation des impuretés à  $\Delta_C > 1$  et la durée de l'expérience est courte ( 1 minute ). Dans ces conditions, il est possible de faire pousser plusieurs fois de suite dans un même échantillon le cristal à différentes températures dans un laps de temps suffisamment court pour qu'on puisse négliger la dégradation du produit. Par conséquent chaque échantillon donne une courbe «vitesse de croissance fonction de la température» à  $\Delta T$ , donc  $T_S$ , constant. Les courbes de la figure **IV4** montrent que la loi cinétique ne dépend ni de la pureté et ni de l'épaisseur des échantillons. D'autre part, dans la gamme de sous-refroidissement  $\delta T = T_S - T$  étudiée (  $0,2 \leq \delta T \leq 4^\circ\text{C}$  ), la vitesse de croissance  $V$  est proportionnelle à  $\delta T$  et le coefficient cinétique apparent  $\zeta_{\text{app}} = V/\delta T$  est égal à

$$\zeta_{\text{app}} = 130 \pm 5 \mu\text{m/s/}^\circ\text{C}$$

**IV1**

En conclusion, lorsque l'interface est parallèle à l'axe des colonnes, elle est rugueuse et la **cinétique de croissance** est **linéaire**, avec un coefficient cinétique apparent bien défini. Dans le paragraphe suivant, nous allons montrer l'importance de la distinction faite entre le coefficient cinétique apparent et le coefficient cinétique réel. Nous interpréterons ensuite, d'un point de vue microscopique, la valeur de  $\zeta$ .



**Fig.IV4 Vitesse de croissance en fonction du sous-refroidissement**

On remarquera que, malgré la dispersion des points expérimentaux autour de la loi linéaire, l'erreur expérimentale est, en moyenne, moindre que l'erreur estimée.

## 2. Interprétation théorique

Si nous avons montré dans le chapitre I que le rejet de chaleur latente est négligeable, ce qui est confirmé directement par le fait que  $\zeta_{app}$  est indépendant de l'épaisseur, nous n'avons encore rien dit sur les effets éventuels du mouillage sur la vitesse de croissance pas plus que sur l'interprétation microscopique de la valeur du coefficient cinétique.

### a. Influence du mouillage sur la vitesse de croissance

Nous avons étudié, du point de vue théorique, l'effet du mouillage sur la vitesse de croissance dans le régime cinétique. Nous avons montré ( Annexe B ) que, si le liquide mouille les plaques, le coefficient cinétique mesuré tend vers le coefficient cinétique vrai ( $\zeta_{app} \rightarrow \zeta$ ) dès que la vitesse de croissance est significative. Par contre,  $\zeta_{app}$  doit être corrigé d'un facteur géométrique lorsque la solide mouille les plaques ( $\zeta_{app} \rightarrow \zeta / \sin \alpha$ ). Nous avons estimé, dans le chapitre I, la valeur et surtout le signe de

l'angle de mouillage:  $\alpha$  est positif et de l'ordre de  $30^\circ$  ce qui signifie que le liquide mouille les plaques de verre. Dans ces conditions, la valeur du coefficient cinétique mesurée en croissance  $\zeta_{\text{app}}$  est indépendante de  $\alpha$  et correspond bien à la valeur intrinsèque du coefficient cinétique:

$$\boxed{\zeta_{//} = \zeta_{\text{app}} = 130 \pm 5 \mu\text{m/s}} \quad \text{IV2}$$

où l'indice "//" indique que l'axe des colonnes est parallèle à l'interface.

*b. Interprétation microscopique de la valeur de  $\zeta$*

Le coefficient cinétique  $\zeta$  peut être relié au coefficient d'autodiffusion  $D_{\text{ad}}$  des molécules dans le liquide par<sup>1</sup>

$$\zeta = \frac{\beta \cdot D_{\text{ad}} \cdot L \cdot V_m}{a \cdot k_B \cdot T_C^2} \quad \text{IV3}$$

où  $V_m$  est le volume moléculaire et  $a$  une dimension caractéristique de la molécule que l'on confondra avec son diamètre moyen  $a = (6 \cdot V_m / \pi)^{1/3}$ .  $\beta$  est un coefficient numérique qui caractérise la différence entre un saut moléculaire qui conduit au passage de la molécule du liquide au solide et un saut moléculaire caractéristique de la diffusion de la molécule dans le liquide. Le coefficient d'autodiffusion dont il n'existe aucune mesure directe à notre connaissance, peut être relié à la viscosité  $\eta$  par la relation d'Einstein

$$D_{\text{ad}} = \frac{k_B \cdot T_C}{3 \cdot \pi \cdot a \cdot \eta} \quad \text{IV4}$$

La viscosité  $\eta$  a été mesurée dans l'H.E.T et vaut environ 0,3 poise à la température de transition<sup>2</sup>. Avec  $V_m = 1,6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ , on trouve  $D_{\text{ad}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , une valeur très voisine de la valeur du coefficient de diffusion des impuretés dans le liquide  $D_L = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Annexe A).  $\zeta$  est donc relié à  $\beta$  par

$$\zeta = 3,7 \cdot 10^{-3} \beta \text{ cm/s/}^\circ\text{C}$$

IV5

Nous avons mesuré  $\zeta = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s/}^\circ\text{C}$  d'où  $\beta = 3,5$ . Cette valeur de  $\beta$ , proche de 1, n'est pas surprenante dans la mesure où le «solide» est un cristal liquide qui est fluide dans les colonnes ( forte fluctuations de densité intra-colonnaires )

Jusqu'à présent, nous n'avons rien dit de la stabilité de l'interface, la loi cinétique semblant peu affectée par la présence d'un microstructure cellulaire. Toutefois l'instabilité disparaît à forte sursaturation. C'est ce phénomène de restabilisation absolue de l'interface, prévue théoriquement par Mullins et Sekerka, que nous analyserons dans le paragraphe suivant.

### **B. Restabilisation absolue**

Lorsque la vitesse de croissance augmente, la taille des structures observables à l'interface diminue jusqu'à leur disparition lorsqu'on atteint le seuil de restabilisation absolue ( Chapitre I ). Dans la suite, nous introduirons une nouvelle quantité sans dimension, caractéristique du sous-refroidissement du liquide pour un  $\Delta T$  donné:

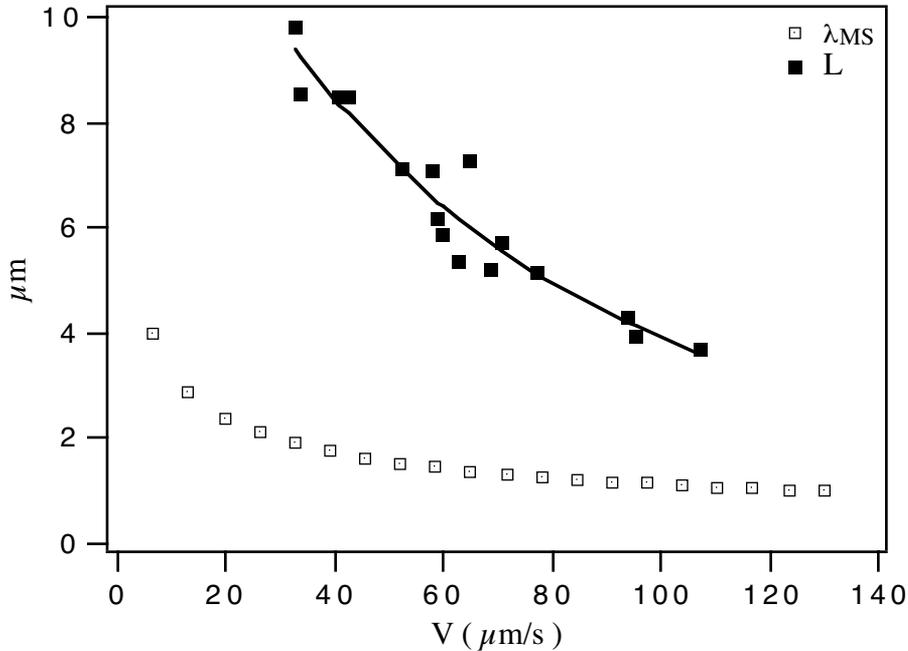
$$\Delta = \frac{T_L - T}{T_L - T_S} \quad \text{IV6}$$

Comme nous le verrons dans la suite, la **sursaturation thermique**  $\Delta$ , reliée à sursaturation chimique<sup>3</sup>, est mieux adaptée à la description de la restabilisation absolue.

#### **1. Evolution de la longueur d'onde en fonction de la vitesse**

Nous avons mesurée la taille caractéristique  $L$  des structures cellulaires qui apparaissent sur le front de croissance en fonction de sa vitesse  $V$  (Fig.IV5). Cette mesure n'est possible que pour des vitesses inférieures à une centaine de micromètre par seconde. Lorsque la vitesse augmente,  $L$  décroît rapidement puis devient trop petite

pour être mesurable bien qu'il soit encore facile de voir que le front est instable. Il est important de noter que, bien que  $L$  soit une longueur d'onde moyenne *a priori* différente de la longueur d'onde la plus instable  $\lambda_{MS}$ , elle est du même ordre de grandeur que celle-ci ( $3.\lambda_{MS} < L < 4.\lambda_{MS}$ ).



**Fig.IV5** Evolution de la taille  $L$  des structures en fonction de la vitesse  $V$   
L'épaisseur de l'échantillon est ici égale à  $2\ \mu\text{m}$ .

A grande vitesse, l'instabilité disparaît totalement: nous allons nous intéresser maintenant à la détermination du seuil de restabilisation absolue.

## 2. Seuil expérimental

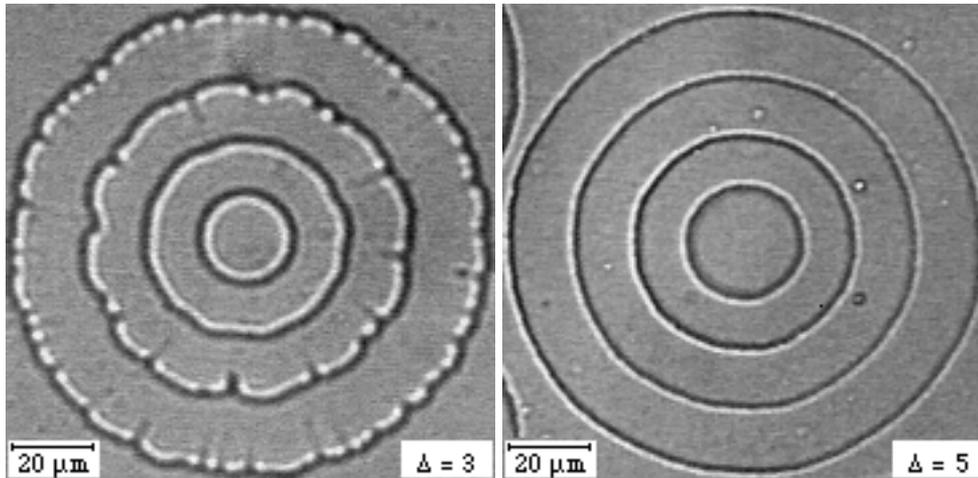
Nous avons vu dans le chapitre I, que le front de croissance est stable vis à vis d'une perturbation de longueur d'onde quelconque si  $T < T^*$ , avec

$$T^*(c_\infty) = T_C - \left( 1 + \frac{(1 - K).D_L}{\zeta.d_0.T_C} \right) \frac{m.c_\infty}{K} \quad \text{IV7}$$

Cette condition se réécrit, en terme de sursaturation thermique  $\Delta$ ,

$$\Delta > \Delta_{th}^* = 1 + \frac{D_L}{K \cdot \xi \cdot T_C \cdot d_0} \quad \text{IV8}$$

Pour différents  $\Delta T$ , nous avons déterminée la sursaturation thermique  $\Delta^*$  au-delà de laquelle plus aucune instabilité de l'interface n'est visible (Fig.IV6). Pour ce faire, nous avons déterminé, dans une série d'expériences à  $\Delta T$  fixé, la vitesse du germe le plus rapide pour lequel l'instabilité est encore visible et celle du germe le plus lent pour lequel toute instabilité a disparu. L'écart entre les températures de croissance de ces deux germes est généralement de l'ordre de  $0,5^\circ\text{C}$  pour un sous-refroidissement de l'ordre de  $2^\circ\text{C}$  et un  $\Delta T$  voisin de  $0,5^\circ\text{C}$ , lui-même connu à  $0,025^\circ\text{C}$  près. L'erreur relative sur la détermination de  $\Delta^*$  est donc de l'ordre de 30 %.



**Fig.IV6 Aspect de l'interface pour  $\Delta < \Delta^*$  et  $\Delta > \Delta^*$**

On remarquera, sur le germe stable ( $\Delta = 5$ ), que l'interface n'est pas parfaitement circulaire et que l'anisotropie de forme d'ordre 6 est importante.

Sur l'ensemble des échantillons étudiés et à la précision de la mesure,  $\Delta^*$  ne dépend pas de  $\Delta T$  (Fig.IV7) et on obtient

$$\Delta^* = 4 \pm 1,2 \quad \text{IV9}$$

Cette valeur expérimentale du seuil de restabilisation est comparable mais cependant significativement plus faible que la valeur théorique (Eq.IV8)

$$\Delta_{th}^* = 8,5 \pm 3$$

IV10

qu'on calcule avec  $d_o = 1,2 \cdot 10^{-8}$  cm,  $D_L = 1,4 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s,  $K = 0,33$  et  $\zeta = 1,3 \cdot 10^{-2}$  cm/s/°C ( chacune de ces valeurs est connue à environ 10% près ). Dans le paragraphe suivant nous allons montrer que cet écart est, en grande partie, explicable si on tient compte de la résolution finie du système expérimental.

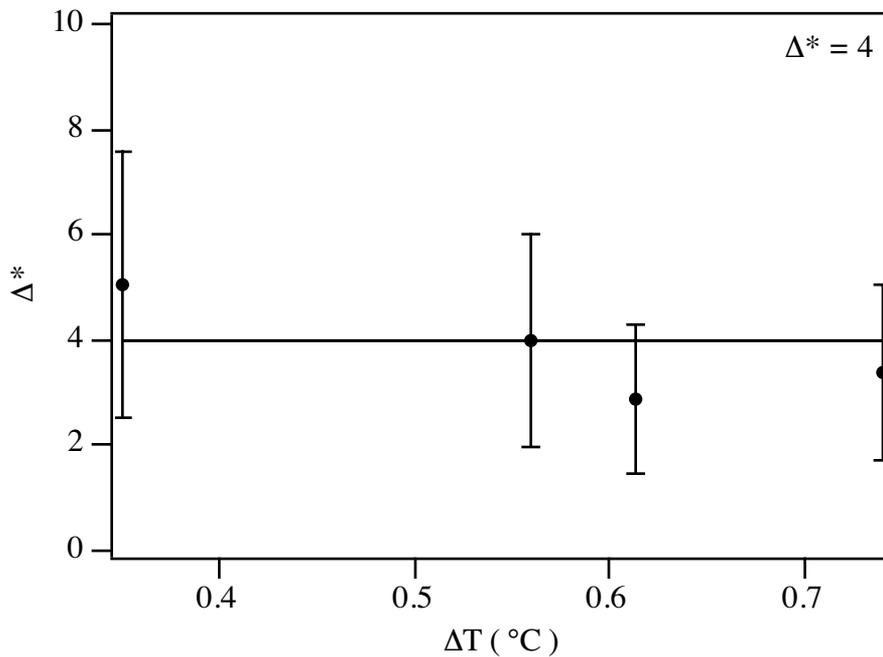


Fig.IV7 Seuil expérimental de restabilisation absolue

### 3. Interprétation

Du point de vue théorique, la vitesse de restabilisation absolue correspond à la vitesse au delà de laquelle aucune perturbation ne peut croître:  $\Omega(k) < 0$  pour tout  $k$ . Cependant, d'un point de vue pratique, une perturbation ne sera visible que si sa taille ( longueur d'onde et amplitude ) est supérieure à la limite de résolution  $r$  du système d'observation. Comme dans nos expériences, le temps d'observation  $\tau$  est court nous pouvons estimer que la perturbation ne sera visible que si son taux de croissance  $\Omega$  est tel que son amplitude au bout du temps  $\tau$  vérifie

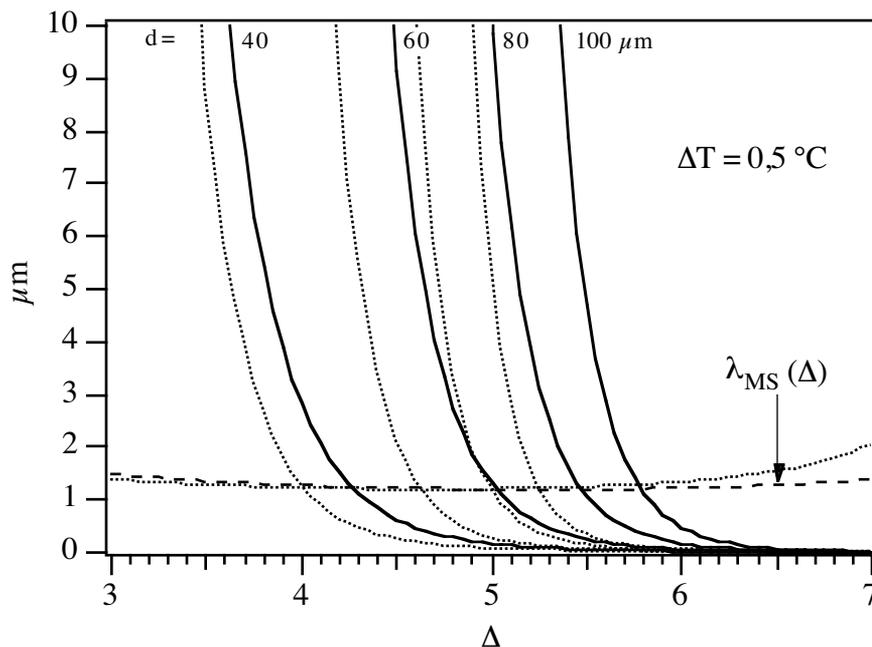
$$A = \delta \cdot \exp(\Omega \cdot \tau) > r \quad \text{IV11}$$

où  $\delta$  est l'amplitude initiale de la perturbation, supposée de taille moléculaire ( $\delta \approx a \approx 30 \text{ \AA}$ ). Comme  $\tau \approx d/2 \cdot V$ , où  $d$  est la distance moyenne entre les germes, la condition apparente de stabilité du front plan se réécrit

$$A = a \cdot \exp\left(\Omega_{\max}(\Delta_{\text{app}}^*) \frac{d}{2 \cdot V}\right) = r \quad \text{IV12}$$

où  $\Omega_{\max}$  est le taux de croissance de la longueur d'onde la plus instable et  $\Delta_{\text{app}}^*$  la valeur de  $\Delta$  pour laquelle le front est apparemment stable. La résolution  $r$  du système est de l'ordre du pixel ( $\approx 0,8 \mu\text{m}$ ) et  $d$  de l'ordre de quelques dizaines à une centaine de micromètres. Nous avons représenté sur la figure **IV8** l'évolution de l'amplitude  $A$  en fonction de  $\Delta$  pour différentes valeurs de  $d$  ainsi que la valeur de  $\lambda_{\text{MS}}$ . On voit que  $\lambda_{\text{MS}}$  est toujours supérieure à la limite de résolution  $r \approx 0,8 \mu\text{m}$ . Par contre, l'amplitude  $A$  devient inférieure à  $r$  dès que  $\Delta > \Delta_{\text{app}}^* \approx 5 \pm 1$ .  $\Delta_{\text{app}}^*$ , sensiblement plus faible que la seuil théorique  $\Delta_{\text{th}}^* = 8,5 \pm 3$ , est en bon accord la valeur expérimentale  $\Delta^* = 4 \pm 1,2$ .

En conclusion, le taux de croissance fini et la diminution du temps d'observation lorsque  $\Delta$  augmente conduisent à une diminution importante de la sursaturation au delà de laquelle aucune instabilité n'est plus visible. Le manque de connaissance sur la limite de résolution réelle ( il faut certainement que  $A$  soit plus grand que la taille du pixel ), sur l'amplitude initiale et sur les variations de  $d$  avec la température de croissance empêche une détermination précise d'un seuil apparent de restabilisation  $\Delta_{\text{app}}^*$  mais les arguments développés ci-dessus permettent d'expliquer pourquoi le seuil expérimental de restabilisation est si nettement inférieur au seuil théorique de restabilisation absolue.

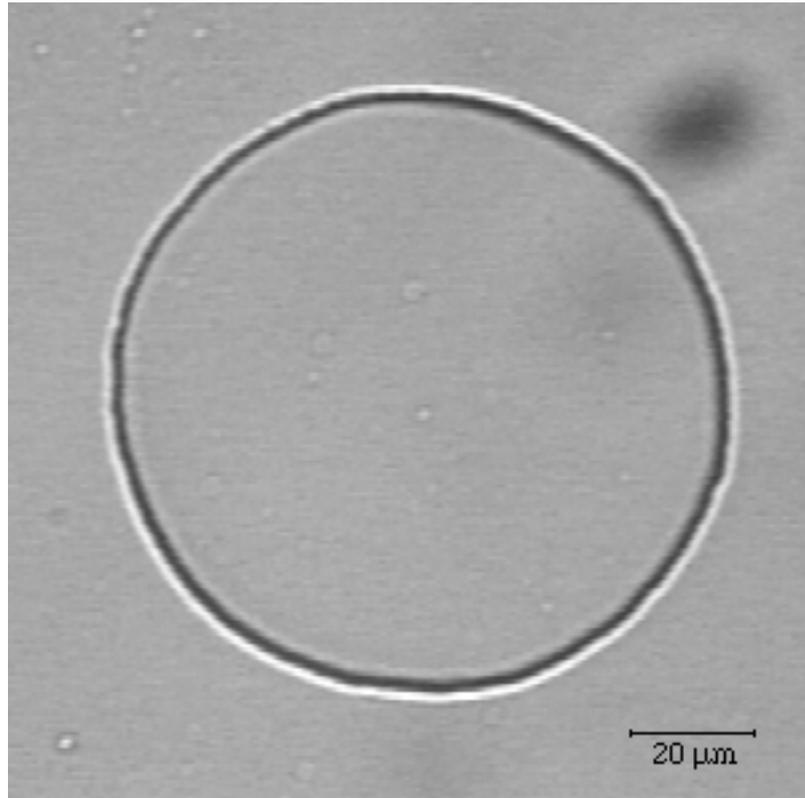


**Fig.IV8** Variations de l'amplitude maximale  $A$  de la perturbation en fonction de  $\Delta$

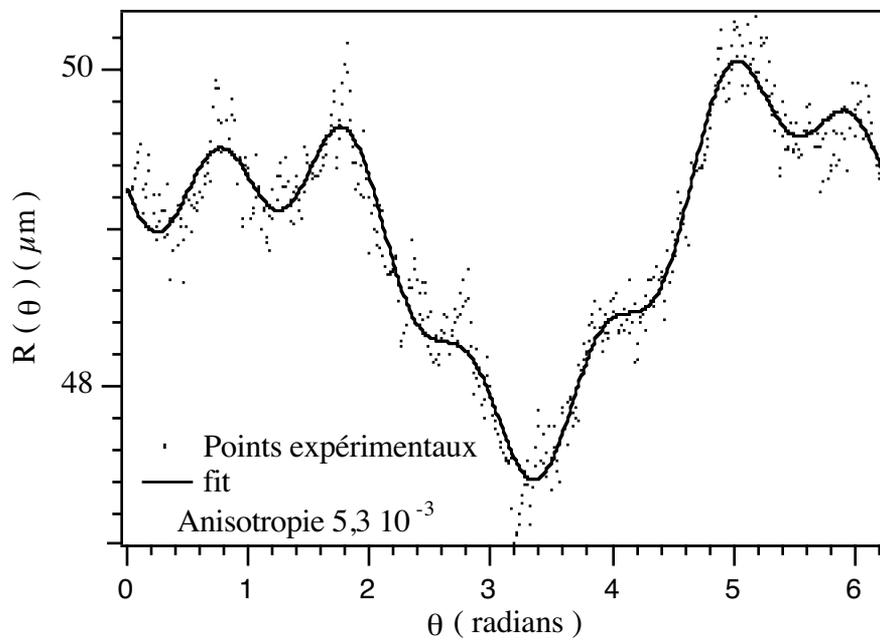
Les courbes en traits pleins correspondent à  $D_L = 1,4 \cdot 10^{-7}$  tandis que les courbes en pointillés représente  $A(\Delta)$  pour  $D_L = 1,2 \cdot 10^{-7}$ : l'écart entre ces courbes montre que le critère de restabilisation apparente ne dépend pas cruciallement de la valeur du coefficient de diffusion contrairement au seuil de restabilisation absolue.

### **C. Anisotropie du coefficient cinétique**

Lorsque le germe est stable, sa forme n'est pas parfaitement circulaire mais légèrement hexagonale (Fig.IV9). La mesure de l'amplitude et de la phase de cette modulation hexagonale, par la même méthode que celle utilisée pour la détermination de l'anisotropie de l'énergie de surface (Fig.IV10), nous a permis de mesurer l'anisotropie du coefficient cinétique  $\zeta_{//}$  ainsi que les directions de croissance facile à grande vitesse.



**Fig.IV9** Germe cinétique stable



**Fig.IV10** Représentation polaire  $R(\theta)$

### 1. Amplitude

Dans un premier temps, nous mesuré l'évolution de l'anisotropie 6 en fonction du rayon des germes (Fig.IV11). La forme des germes est self-similaire, conformément à la construction de Wulff «cinétique». Sur l'ensemble des germes étudiés, nous n'avons constaté aucune variation de  $\delta\zeta_6$ , ni avec l'épaisseur, ni avec la pureté des échantillons (Fig.IV12) et nous avons obtenu

$$\delta\zeta_6 = 5,3 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$$

**IV13**

### 2. Phase

Afin de comparer les orientations respectives des axes de croissance rapide dans le régime cinétique et des axes des dendrites, nous avons fait pousser un germe dans le régime cinétique puis dans le régime dendritique. Cette expérience se fait en deux étapes: on fait d'abord pousser les germe dans le régime cinétique, puis on le fond partiellement ( afin de garder l'orientation cristalline ) avant de le faire croître à nouveau dans le régime dendritique (Fig.IV13).

La comparaison des phases des harmoniques 6 données par l'analyse de Fourier des équations polaires des deux interfaces, montre que les axes de croissance rapide dans le régime cinétique font un angle de 30° avec les axes des dendrites observées dans le régime diffusif.

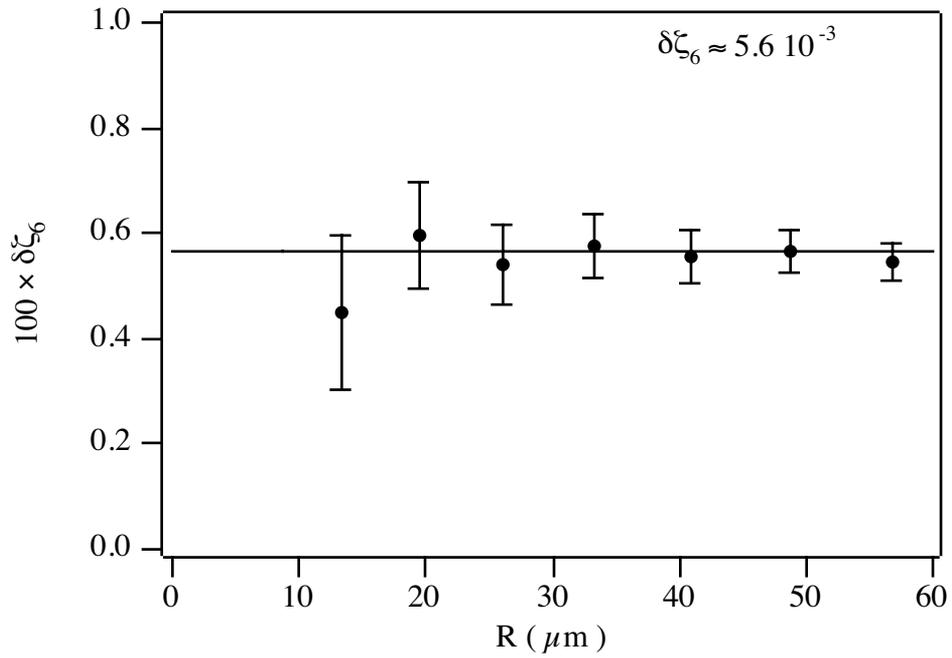


Fig.IV11 Anisotropie de forme en fonction du rayon d'un germe ( self-similarité )

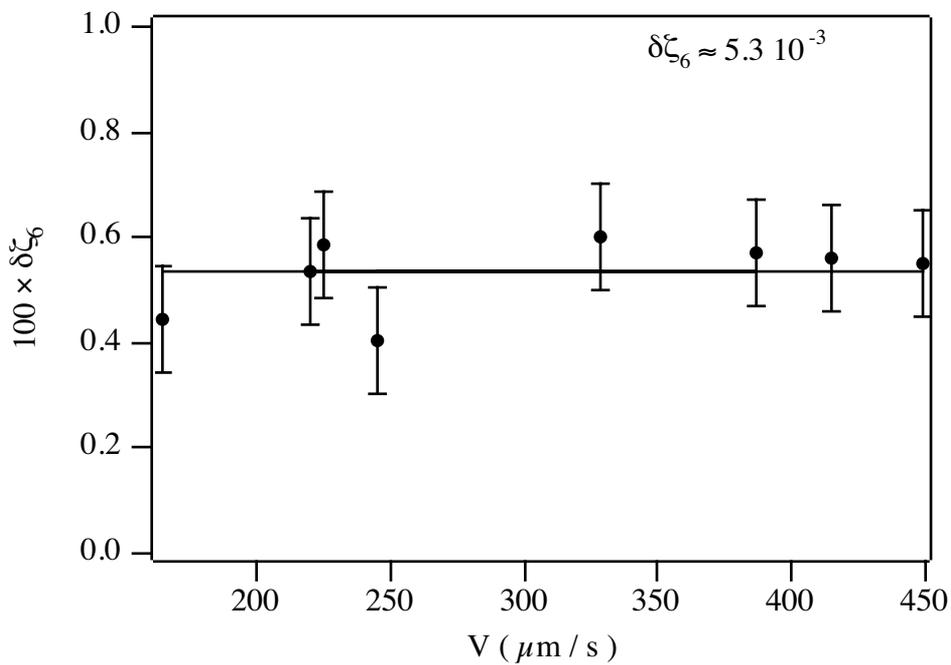
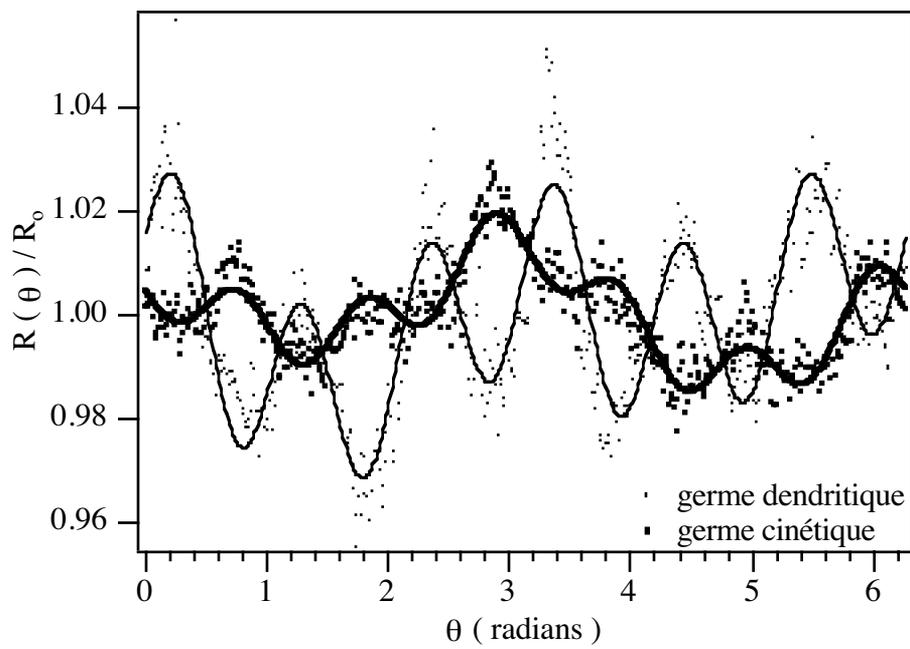
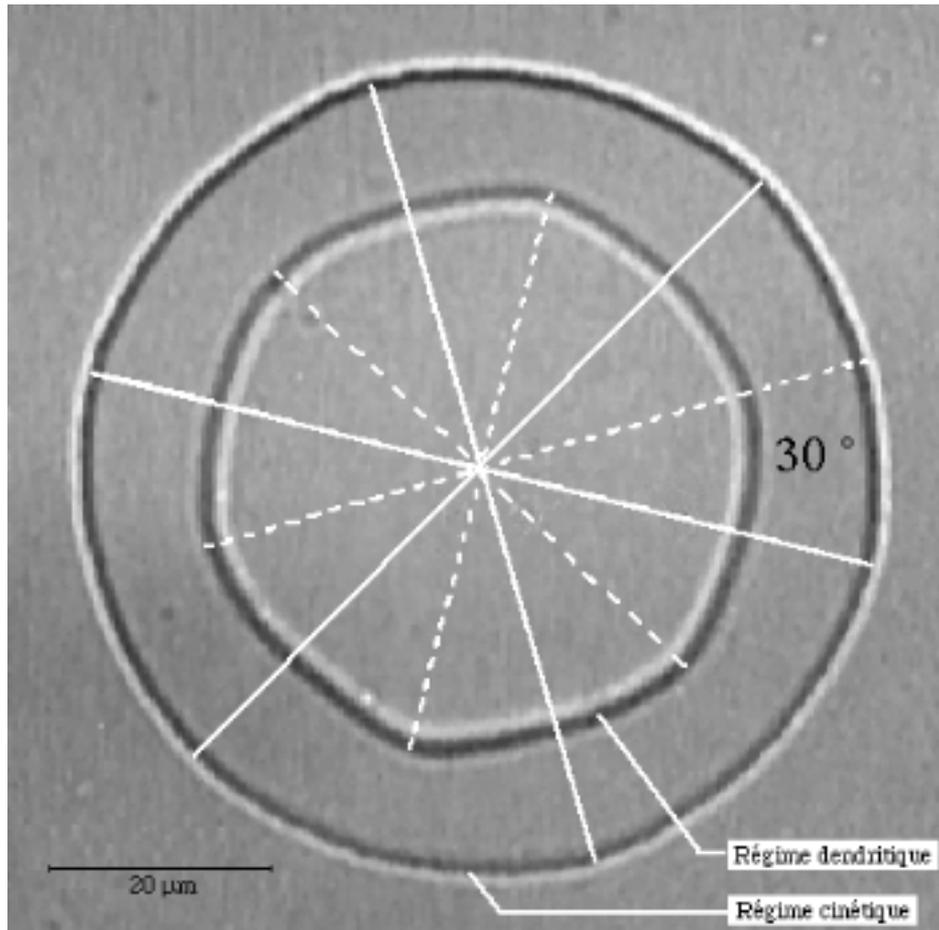


Fig.IV12 Anisotropie de forme en fonction de la vitesse des germes



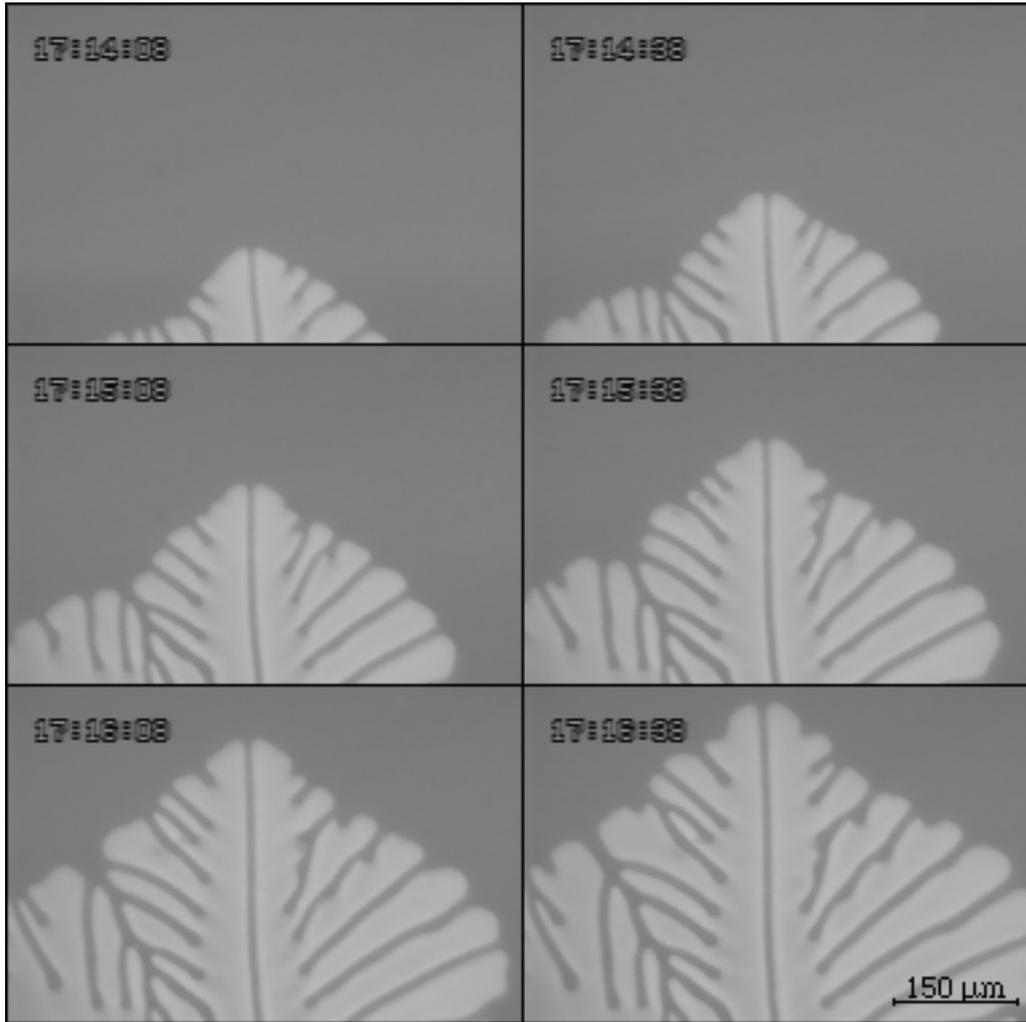
**IV 13** Représentation polaire des interfaces

### **D. Conclusion**

L'étude de la croissance de la phase hexagonale de l'H.E.T. dans le régime cinétique nous a permis de montrer que la cinétique d'attachement des molécule est linéaire lorsque les colonnes sont parallèles à l'interface. Après avoir discuté des effets éventuels du mouillage ( Annexe **B** ), nous avons donné la valeur  $\zeta_{//} = 130 \mu\text{m/s}/^\circ\text{C}$  du coefficient cinétique:  $\zeta_{//}$  est compatible avec les valeurs du coefficient d'autodiffusion des molécules et de la viscosité à la température de transition. Une étude complémentaire en croissance directionnelle ( Annexe **C** ), nous a permis d'obtenir indépendamment une autre estimation du coefficient cinétique  $\zeta_{//} = 120 \mu\text{m/s}/^\circ\text{C}$  et de valider ainsi la mesure obtenue en croissance libre.

La valeur du coefficient cinétique nous a permis de prévoir le seuil de restabilisation absolue  $\Delta_{\text{th}}^* = 8,5$ . Le seuil de restabilisation expérimental  $\Delta^* = 4$  est significativement inférieur à  $\Delta_{\text{th}}^*$ . Nous avons montré que la limite de résolution du système de visualisation est en grande partie responsable du désaccord apparent entre la valeur expérimentale et la valeur théorique de  $\Delta^*$ . A partir de l'étude de la taille caractéristique des perturbations et de la valeur du coefficient cinétique  $\zeta_{//}$ , on a estimé qu'aucune perturbation n'est plus visible dès que  $\Delta > 5$ , ce qui est compatible avec nos observations.

Au delà du seuil de restabilisation, la forme des germes est self-similaire, conformément au diagramme de Wulff «cinétique», et leur anisotropie de forme, indépendante de la vitesse de l'interface, est égale à l'anisotropie du coefficient cinétique  $\delta\zeta_6 = 5,3 \cdot 10^{-3}$ . Nous avons comparé l'orientation relative des axes de croissance rapide dans le régime cinétique et dans le régime dendritique: dans le régime cinétique, la croissance du cristal est plus facile à 30 degrés de l'axe des dendrites. Nous



**Fig.IV14 Dendrite coupée**

$\Delta T \approx 0,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_C \approx 0,8$ . L'épaisseur de l'échantillon est de  $7,9 \text{ } \mu\text{m}$ . On remarquera que la phase hexagonale ne remplit pas la totalité de l'épaisseur entre les plaques. La solution est stationnaire et  $V = 1,81 \text{ } \mu\text{m/s}$ . On remarquera que la canal n'est pas parfaitement rectiligne: par moment, une des deux «demi-dendrites» semble pousser aux dépends de l'autre mais dans le temps la solution est globalement stationnaire. Il est cependant possible d'observer des dendrites pour lesquelles cet effet n'est pas visible.

avons observé, à fortes sursaturations, des dendrites dont la pointe se divise sans cause apparente ( poussière, dendrite voisine, désorientation, etc... ). Un sillon d'impuretés se forme alors selon l'axe de la dendrite et on observe une nouvelle solution stationnaire (Fig.IV14). Nous n'avons pas pu étudier de manière systématique les «dendrites coupées» dont le domaine d'existence semble être limité à une petite gamme de sursaturations chimiques et de  $\Delta T$ . Cependant, il est possible que l'apparition de ce type de solutions soit due à la compétition entre l'anisotropie de l'énergie de surface et l'anisotropie du coefficient cinétique qui tendent chacune à favoriser la croissance du

cristal dans des directions différentes ( Cf: Chapitre **I** ). Ce problème, envisagé du point de vue théorique par E. Brener<sup>4</sup>, a fait l'objet de simulations numériques par Liu et Goldenfeld<sup>5</sup>. Malheureusement, dans le cas de l'H.E.T. en échantillons minces, la croissance des «dendrites coupées» s'accompagne d'effets d'épaisseur qui en compliquent l'interprétation théorique.

---

### Références bibliographiques

- 1 J. W. Cahn, W. B. Hillig and G. W. Sears, *Acta Metal.*, **12** (1964) 1421
- 2 J. F. Palierne, Thèse 3<sup>ième</sup> cycle, Orsay (1983)
- 3 
$$\Delta_C = \frac{\Delta}{(1 - K) \cdot \Delta + K}$$
- 4 E. Brener and V.I. Melnikov, *Adv. Phys.*, **40** (1991) 53
- 5 F. Liu, N. Goldenfeld, *Phys. Rev. A*, **42** (1990) 895

## CONCLUSION

Nous avons étudié la croissance libre, en échantillons minces, de la phase hexagonale de l'H.E.T..

D'une part, la mise au point d'une méthode de trempe efficace a rendu possible l'étude des régimes de croissance jusqu'au seuil de restabilisation. D'autre part, nous avons mis à profit la biréfringence de la phase hexagonale pour effectuer une mesure locale et instantanée de l'épaisseur réelle du cristal. Cela nous a permis de montrer que la croissance du cristal, lorsqu'elle est gouvernée par la diffusion des impuretés, n'est généralement pas bidimensionnelle.

Lorsque la sursaturation chimique est inférieure à environ 0,7, la croissance du cristal est dendritique. La nature des dendrites observées dépend alors essentiellement du rapport  $R$  de la longueur de diffusion des impuretés dans le liquide à l'épaisseur de l'échantillon. Si  $R > 50$ , les dendrites stationnaires sont bidimensionnelles et les nombres de Péclet expérimentaux sont en accord avec la loi d'Ivantsov. La constante de stabilité mesurée  $\sigma_{2D}^* = 0,041$  est notablement plus grande que la valeur théorique  $\sigma_{2D}^* = 0,016$  que l'on calcule à partir de la valeur  $\varepsilon_6 = 10^{-3}$  de l'anisotropie de la tension de surface. Cet écart, constaté dans la plupart des mesures de constantes de stabilité, ne peut pas s'expliquer par l'imprécision sur la mesure des constantes physiques du produit, pas plus que par les effets de mouillage dans la mesure où  $\sigma_{2D}^*$  ne dépend pas de l'épaisseur. Si  $R < 50$ , les dendrites observées sont tridimensionnelles mais confinées. Si la longueur de diffusion des impuretés est supérieure à l'épaisseur de

l'échantillon, les caractéristiques des dendrites dépendent fortement et essentiellement de  $R$ . Dans le cas contraire ( $R < 1$ ), il est possible de déterminer une constante de stabilité apparente construite à partir du rayon de courbure dans le plan. Sa valeur  $\sigma_{3D}^* = 5.10^{-3}$  est indépendante de l'épaisseur des échantillons et inférieure à  $\sigma_{2D}^*$ . Ces dendrites ont généralement un rayon de courbure apparent à la pointe supérieur à la demi-épaisseur de l'échantillon et des nombres de Péclet inférieurs à ceux calculés pour une dendrite axisymétrique de même épaisseur. Ceci indique que le cristal n'a pas la forme d'un ellipsoïde, qui se développerait si la dendrite était libre, mais plutôt celle d'une «galette» d'épaisseur relative bien définie. Cela prouve qu'il ne suffit pas que  $l_d < e$  et que  $\sigma^*$  soit constant pour pouvoir affirmer que la dendrite est libre. L'étude des branchements latéraux montre que leur taille caractéristique est comparable à la longueur d'onde la plus instable du front plan. Généralement, lorsque  $R > 1$ , leur vitesse décroît et ils s'épaississent. En revanche, lorsque  $R < 1$ , ils se développent à vitesse constante et leur épaisseur est comparable à celle des dendrites primaires. Dans ce cas l'enveloppe du germe est bien définie.

Lorsque  $\Delta_C > 0,7$ , la vitesse des branchements devient comparable à celle des pointes des dendrites et la solution dendritique disparaît au profit du régime des branchements denses. Dans ce régime, les pointes des dendrites n'émergent plus de l'enveloppe du germe. La mesure de l'épaisseur relative du cristal fait apparaître qu'elle décroît lorsque la sursaturation augmente dans le régime dendritique 3D. Elle est ensuite égale à la sursaturation chimique dans le régime des branchements denses. Cette remarque nous pousse à attribuer cette transition à l'existence d'une solution stationnaire dans l'épaisseur plutôt qu'à une instabilité intrinsèque de la pointe des dendrites.

Lorsque  $\Delta_C > 1$ , la croissance est gouvernée par la cinétique d'attachement des molécules à l'interface. Nous avons mesuré le coefficient cinétique  $\zeta = 130 \mu\text{m/s}/^\circ\text{C}$  puis déterminé le seuil expérimental de restabilisation du front en croissance libre:  $\Delta^* = 4$ . Cette valeur est beaucoup plus faible que le seuil de restabilisation absolue

$\Delta^* = 8,5$ , calculé à partir de la valeur de  $\zeta$ . Nous avons montré que le désaccord apparent entre ces deux valeurs s'explique en grande partie par le fait que les perturbations n'ont pas le temps de se développer pendant la durée des observations. Enfin, l'analyse de la forme des germes au delà du seuil de restabilisation nous a permis de déterminer l'anisotropie du coefficient cinétique  $\delta\zeta_6 = 5,3 \cdot 10^{-3}$ . Nous avons aussi montré que les axes de croissance rapide dans le régime cinétique font un angle de 30 degrés avec les axes des dendrites observées à petites sursaturations.

Une étude complémentaire en croissance directionnelle a confirmé la valeur du coefficient cinétique mesuré en croissance libre. De plus, au cours de cette étude, nous avons observé une transition dynamique d'ancrage homéotrope → planaire à grande vitesse, les colonnes s'orientant alors perpendiculairement à l'interface. Dans cette orientation, la cinétique est plus rapide que dans l'orientation homéotrope mais n'est plus linéaire.

Ainsi, l'étude de la croissance de la phase hexagonale de l'H.E.T. a montré les limites de la notion d'échantillons minces et a permis une étude quantitative des effets du confinement. Plusieurs extensions à ce travail sont possibles.

Dans un premier temps, nous pensons conduire des expériences analogues en croissance directionnelle et observer les effets d'épaisseur en régimes cellulaires et dendritiques. Dans un second temps, nous aimerions reprendre l'étude de la transition d'ancrage, observée à grande vitesse en croissance directionnelle. Il serait en particulier intéressant de l'étudier dans des films minces étalés sur un substrat car on sait que les colonnes s'orientent parallèlement à la surface libre. Cela devrait permettre, en choisissant correctement l'épaisseur, de mesurer le coefficient cinétique à «petite» vitesse dans l'orientation planaire.

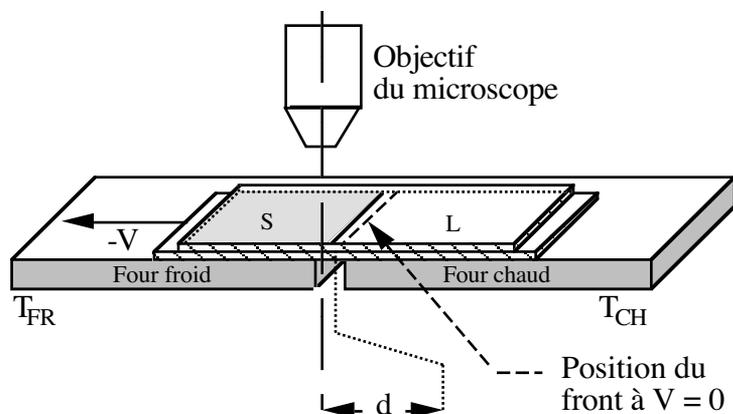
Enfin, de façon plus générale, il faudrait maintenant développer des expériences dans des systèmes encore plus fins permettant une étude des régimes de croissance bidimensionnels. Cela devrait être possible dans des films de smectiques libres ou déposés sur substrat. Les couches de Langmuir sont aussi intéressantes de ce point de vue mais la présence d'un bain sous-jacent présente des difficultés de mise en oeuvre qui semblent difficiles à surmonter.

## ANNEXE A

**MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION**  
**EN CROISSANCE DIRECTIONNELLE**

Nous avons mesuré les coefficients de diffusion des impuretés dans le solide  $D_S$  et dans le liquide  $D_L$  en mesurant la vitesse critique de déstabilisation du front plan en croissance directionnelle et la vitesse critique au delà de laquelle le liquide nucléée spontanément dans la phase hexagonale en avant du front en fusion.

**I. Montage expérimental**



**Fig.A1 Principe de la croissance directionnelle**

En croissance directionnelle<sup>1</sup>, l'échantillon, constitué de deux lames de verre entre lesquelles est confinée la couche de cristal liquide, glisse à vitesse constante  $V$  sur deux fours fixes (Fig.A1). Les températures des fours sont choisies de manière à ce que l'interface phase hexagonale-liquide isotrope se place dans l'intervalle qui les sépare. L'ensemble est placé sur la platine d'un microscope optique qui permet d'observer le front de croissance. En régime stationnaire, le front, immobile dans le référentiel des fours, se

déplace à la vitesse  $V$  dans le référentiel de l'échantillon. La phase solide pousse donc à la vitesse  $V$  dans le liquide isotrope.

## II. Croissance directionnelle

Nous avons vu qu'en croissance libre, le front plan stationnaire est toujours instable à petite vitesse car l'apparition d'une perturbation en avant du front provoque une augmentation des gradients de concentration qui favorise sa croissance ( Cf: Chapitre I ). En croissance directionnelle, lorsqu'une perturbation apparaît en avant du front, elle explore une région plus chaude de l'échantillon ce qui tend à diminuer sa vitesse de croissance. Nous allons voir que le front est alors stable à petite vitesse et que la mesure de la vitesse critique de déstabilisation permet d'obtenir une première relation entre les coefficients de diffusion dans le solide et dans le liquide.

### A. Première analyse: «sous-refroidissement constitutionnel »

Considérons le cas d'un front plan stationnaire se déplaçant à la vitesse  $\vec{V}$  dans le gradient de température  $\vec{G}$  (Fig.A2). La concentration dans le liquide près du front est donnée par  $c_L(z') = \frac{c_\infty}{K} - \frac{\frac{c_\infty}{K} - c_\infty}{l_d} z'$  ( $z' \ll l_d$ ) et la concentration d'équilibre, qui dépend de la température, par  $c_o(z') = \frac{c_\infty}{K} - \frac{G}{m} z'$ . Le sous-refroidissement du liquide en avant du front  $T_{eq} - T$  s'écrit donc  $\delta T = m.[ c_o(z') - c_L(z') ]$  soit:

$$\delta T(z') = \left[ \frac{\Delta T}{l_d} - G \right].z' \quad \text{A1}$$

En première approximation, le front plan sera instable si la création du solide en avant du front est thermodynamiquement favorable donc si le liquide y est sous-refroidi. Cette condition se traduit par  $\delta T > 0$  pour  $z' > 0$ , i.e.

$$V > V_{CU} = \frac{D_L \cdot G}{\Delta T}$$

A2

où  $G$  est le gradient de température,  $D_L$  le coefficient de diffusion des impuretés dans le liquide et  $\Delta T = T_L - T_S$ . Ce critère approché de stabilité du front plan est dit critère de «*sous-refroidissement constitutionnel* ». Par une analyse de stabilité linéaire, nous allons montrer que, du fait de la diffusion des impuretés dans le solide, la vitesse de déstabilisation du front plan en croissance est supérieure à  $V_{CU}$ .

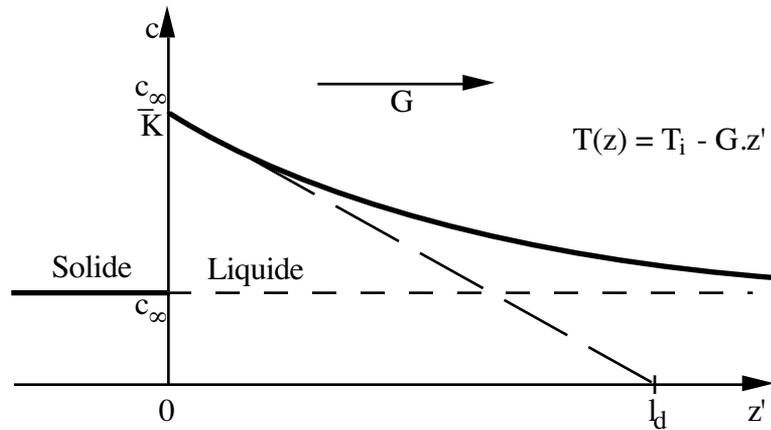


Fig.A2 Profil de concentration en avant du front plan stationnaire

### B. Analyse de stabilité linéaire

Nous allons développer l'analyse de stabilité linéaire du front plan en croissance directionnelle<sup>2</sup> qui est analogue à celle présentée dans le chapitre I pour la croissance libre. La vitesse de déstabilisation du front étant expérimentalement petite ( $\approx 0,1 \mu\text{m/s}$ ), nous négligerons les effets de la cinétique d'attachement des molécules.

Plaçons-nous dans le référentiel du front ( $Oxz'$ ) tel que le front occupe la position  $z' = 0$ . Supposons que le champ de température est linéaire  $T(z') = G.z' + \text{cste}$ . La solution «front plan stationnaire» au problème de diffusion s'écrit  $c_S^0 = c_\infty$  et  $c_L^0(z') = \left(\frac{c_\infty}{K} - c_\infty\right) \cdot \exp(-z'/l_d) + c_\infty$ . Supposons maintenant que le front admette pour équation

$$z' = f(x,t) = \delta z \cdot \exp(-i \cdot k \cdot x + \Omega \cdot t) \quad \text{A3}$$

avec  $\delta z \ll l_d$  (Fig.A3). La dépendance des champs de diffusion en  $x$  et  $t$  doit être de la même forme que celle de  $f$  mais ils dépendent aussi de  $z'$ . Nous les écrivons sous la forme

$$c_L(x,z',t) = c_L^0(z') + \delta c_L \cdot \exp(-i \cdot k \cdot x + \Omega \cdot t - q_L \cdot z') \quad \text{A4a}$$

$$c_S(x,z',t) = c_S^0(z') + \delta c_S \cdot \exp(-i \cdot k \cdot x + \Omega \cdot t + q_S \cdot z') \quad \text{A4b}$$

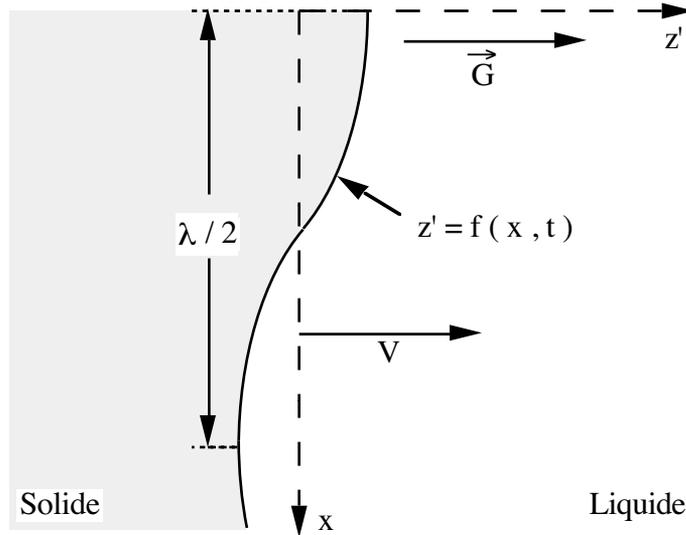


Fig.A3 Perturbation du front plan

Pour  $q_L$  et  $q_S$  positifs, la dépendance en  $z'$  choisie annule la perturbation pour  $z' \rightarrow +\infty$ , dans liquide ( $-\infty$ , dans le solide). La perturbation étant supposée de petite amplitude, l'ensemble des calculs ne seront développés qu'au premier ordre en  $\delta c_S, \delta c_L, \delta z'$ . Dans le référentiel du front, les équations de diffusion s'écrivent

$$D_{L[S]} \cdot \Delta c_{L[S]} = \frac{\partial c_{L[S]}}{\partial t} - V \frac{\partial c_{L[S]}}{\partial z'} \quad \text{A5}$$

En introduisant dans ces équations les champs (Eq.A4a et Eq.A4b), on obtient deux premières relations entre le taux de croissance de la perturbation  $\Omega$  et son nombre d'onde  $k$

$$\frac{\Omega}{D_L} = q_L^2 - k^2 - \frac{q_L}{l_d} = \beta \cdot [q_S^2 - k^2] + \frac{q_S}{l_d} \quad \text{A6}$$

où  $\beta = D_S/D_L$ . La relation de conservation locale des impuretés I12, estimée en  $z' = f(x,t)$ , conduit à

$$\left\{ \frac{\Omega \cdot l_d^2}{D_L} + K \right\} \Delta C \cdot \delta z' = \beta \cdot q_S \cdot l_d^2 \cdot \delta c_S + \left\{ q_L \cdot l_d^2 - (1 - K) \cdot l_d \right\} \cdot \delta c_L \quad \text{A7}$$

avec  $\Delta C = \left( \frac{c_\infty}{K} - c_\infty \right)$ . Les concentrations des impuretés à l'interface, dans le liquide et dans le solide, sont estimées à partir des équations Eq.A4a et Eq.A4b. En écrivant que  $c_S^i = K \cdot c_L^i$ , on montre que

$$\delta c_S = K \cdot \left( \delta c_L - \frac{\Delta C}{l_d} \delta z' \right) \quad \text{A8}$$

La concentration des impuretés à l'interface peut être estimée indépendamment à partir de la relation de Gibbs-Thomson (Eq.I11) à laquelle, en croissance directionnelle, on ajoute la contribution du gradient de température  $G = dT/dz'$ :

$$c_L^i(t) = c_o \cdot \left( 1 - \frac{\gamma \cdot T_C}{L \cdot m \cdot c_o} \kappa - \frac{G}{m} z' \right) \quad \text{A9}$$

La courbure  $\kappa$  du front s'écrit  $k^2 \cdot \delta z'$  et, en comparant les deux valeurs obtenues pour  $c_L^i$  (Eq.A4a et Eq.A9), on calcule l'amplitude de la perturbation des champs

$$\delta c_L = \left( \frac{\Delta C}{l_d} - \frac{d_o \cdot T_C}{m} k^2 - \frac{G}{m} \right) \delta z' \quad \text{A10}$$

Les équations A6, A8 et A10 permettent d'éliminer  $\delta c_L$ ,  $\delta c_S$  et  $\delta z'$  dans A7 et d'obtenir la relation de dispersion  $\Omega(k)$  sous la forme

$$\omega = \left[ \sqrt{\frac{1}{4} + \omega + k^2 \cdot l_d^2} - \frac{1}{2} \right] - \left( \frac{l_d}{l_T} + k^2 \cdot l_d \cdot d_o^C \right) \times \left[ \sqrt{\frac{1}{4} + \omega + k^2 \cdot l_d^2} + K \sqrt{\frac{1}{4} + \beta \cdot \omega + \beta^2 \cdot k^2 \cdot l_d^2} - \frac{1 - K}{2} \right] \quad \text{A11}$$

avec

$$\omega = \frac{\Omega(k) \cdot l_d^2}{D_L} \quad d_o^C = \frac{d_o \cdot T_C}{m \cdot \Delta C}$$

$$l_d = \frac{D_L}{V} \quad l_T = \frac{m \cdot \Delta C}{G}$$

La présence du gradient brise l'invariance par translation:  $\Omega(k=0) < 0$  et le taux de croissance admet, en fonction de la vitesse  $V$ , les comportements présentés sur la figure A4. La condition de stabilité du front plan vis à vis de toute perturbation de longueur d'onde quelconque s'écrit:

$$\Omega(k_m) < 0 \text{ avec } k_m \text{ tel que } \left. \frac{d\Omega}{dk} \right|_{k=k_m} = 0 \quad \text{A12}$$

et se traduit, dans la limite  $\beta \cdot k \cdot l_d \gg 1$  ( $\beta < 1$ ) et  $d_o^C \ll l_d$ , par la condition sur la vitesse:

$$V < V_{C+} = \frac{D_L \cdot G}{m \cdot \Delta C} (1 + K \cdot \beta) \quad \text{A13}$$

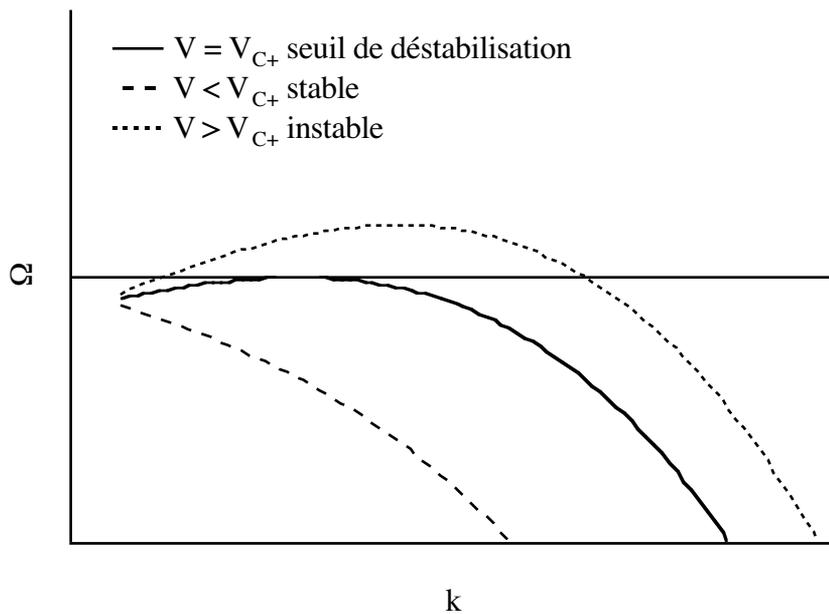


Fig.A4 Comportement de  $\Omega(k)$  en fonction de la vitesse

Le front de croissance sera donc stable pour  $V < V_{C+}$ : Cette vitesse critique, supérieure à  $V_{CU}$ , dépend simultanément des valeurs des deux coefficients de diffusion. Il est donc nécessaire de mesurer une seconde quantité qui permette de déterminer indépendamment  $D_L$  et  $D_S$ . Il semble naturel de mesurer la vitesse critique de déstabilisation en fusion.

Malheureusement, des difficultés apparaissent comme nous l'expliquons dans le paragraphe suivant.

### III. Fusion directionnelle

#### A. Première analyse: «surchauffe constitutionnelle»

En fusion directionnelle, la concentration dans le solide près du front est donnée par  $c_S(z') = K.c_\infty - \frac{c_\infty \cdot (1 - K)}{\beta \cdot l_d} z'$  ( $z' \ll \beta \cdot l_d$ ) et la concentration d'équilibre, qui dépend de la température, par  $K.c_o(z') = K.c_\infty - \frac{K \cdot G}{m} z'$  (Fig.A5). En avant du front,  $T_{eq} - T$  s'écrit  $\delta T = \frac{m}{K} \cdot [c_o(z') - c_S(z')]$  soit:

$$\delta T(z') = \left[ \frac{\Delta T}{\beta \cdot l_d} - G \right] z' \quad \text{A14}$$

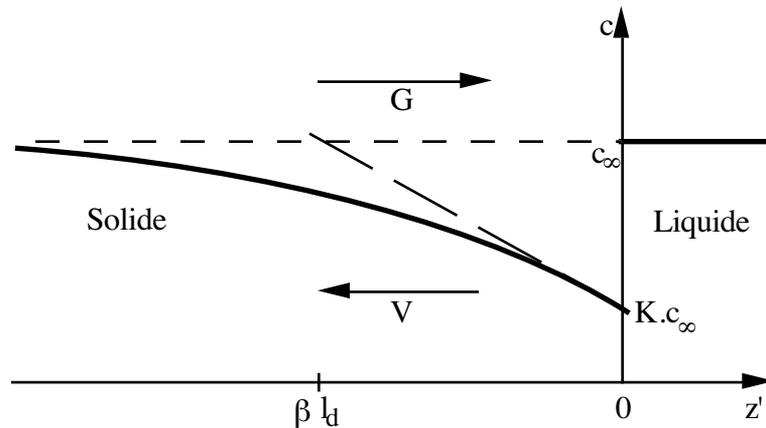


Fig.A5 Profil de concentration en avant du front plan en fusion

En première approximation, le front plan sera instable si la création de liquide en avant celui-ci est thermodynamiquement favorable donc si le solide y est surchauffé. Cette condition se traduit par  $\delta T < 0$  pour  $z' < 0$ , i.e.

$$V > V_{CS} = \frac{D_S \cdot G}{\Delta T} \quad \text{A15}$$

où  $G$  est le gradient de température,  $D_S$  le coefficient de diffusion des impuretés dans le solide et  $\Delta T = T_L - T_S$ . Ce critère approché de stabilité du front plan est dit critère de «*surchauffe constitutionnelle*». Nous allons montrer, par une analyse de stabilité linéaire analogue à celle présentée pour la croissance, que la vitesse de déstabilisation du front plan en fusion est plus grande que  $V_{CS}$ .

### B. Analyse de stabilité linéaire

Un calcul analogue à celui développé pour la croissance directionnelle donne, en fusion:

$$K \cdot \omega = \frac{K}{\beta} \left[ \sqrt{\frac{1}{4} + \beta \cdot \omega + \beta^2 \cdot k^2 \cdot l_d^2} - \frac{1}{2} \right] - \left( \frac{l_d}{l_T} + k^2 \cdot l_d \cdot d_o^C \right) \quad \text{A16}$$

$$\times \left[ \sqrt{\frac{1}{4} + \omega + k^2 \cdot l_d^2} + K \sqrt{\frac{1}{4} + \beta \cdot \omega + \beta^2 \cdot k^2 \cdot l_d^2} + \frac{1 - K}{2} \right]$$

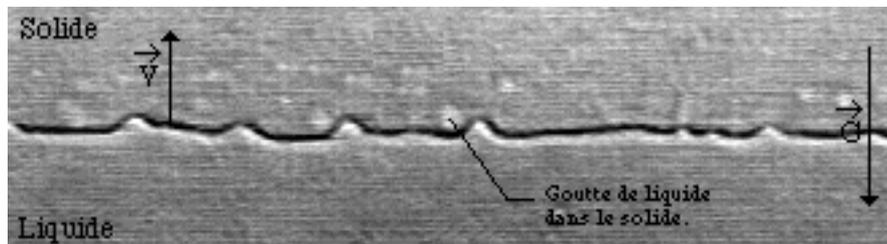
où  $l_d = D_L / |V|$ . La vitesse critique de déstabilisation en fusion s'écrit

$$V_{C-} = \frac{D_L \cdot G}{m \cdot \Delta C} \frac{1 + K \cdot \beta}{K} = \frac{V_{C+}}{K} = \frac{1 + K \cdot \beta}{K \cdot \beta} V_{CS} \quad \text{A17}$$

Le rapport des vitesses  $V_{C+}/V_{C-}$  est lié à  $K$  et ne permet pas d'obtenir  $\beta$ , le rapport des coefficients de diffusion. On remarquera que,  $K$  étant inférieur à 1,  $V_{C-}$  est grande devant la vitesse  $V_{CS} = D_S \cdot G / \Delta T$  pour laquelle le solide en avant du front est surchauffé. Ce résultat explique pourquoi, en fusion, la nucléation en avant du front apparaît toujours avant l'instabilité de Mullins-Sekerka, qui, de ce fait, devient inobservable.

#### IV. Résultats expérimentaux

Expérimentalement, il n'est pas possible de mesurer le seuil de déstabilisation en fusion: des gouttes de liquide se forment en avant du front pour une vitesse inférieure à  $V_{C-}$  (Fig.A5). La nucléation du liquide ne peut avoir lieu que si le solide y est surchauffé et nous avons observé dans des échantillons isothermes que la nucléation de liquide dans le solide se produit dès la température du *solidus*. Nous pouvons donc estimer que le seuil de nucléation est donné par la relation dite du «*surchauffe constitutionnelle*» (Eq.A15).



**Fig.A5 Nucléation de gouttes de liquide dans le solide en fusion ( $v = 0,12 \mu\text{m/s}$ )**

Dans ces conditions expérimentales,  $V_{cu-} = 0,08 \mu\text{m/s}$  et  $V_{c-} = 0,21 \mu\text{m/s}$ .

Sur un échantillon fin ( $\approx 3 \mu\text{m}$ ), nous avons mesuré la vitesse critique de déstabilisation du front puis la vitesse critique d'apparition de la nucléation pour  $G = 50^\circ\text{C/cm}$ . Pour  $\Delta T = 0,53^\circ\text{C}$ , nous avons obtenu  $V_{C+} = 0,16 \pm 0,014 \mu\text{m/s}$  et  $V_{CS} = 0,08 \pm 0,014 \mu\text{m/s}$ . Avec  $K = 0,33$ , les relations A13 et A15 donnent:

$$D_S = 0,85 \pm 0,14 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_L = 1,42 \pm 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

A18

soit  $\beta \approx 0,6$ . Ce résultat, bien que peu précis, est compatible avec les mesures antérieures de coefficient de diffusion<sup>3</sup>. Dans l'ensemble de notre travail, nous utiliserons les valeurs de  $D_L$  et  $\beta$  données ici.

---

Références bibliographiques

- 1 Jackson K.A., Hunt J.D., Acta Metall. **13** (1965)  
Hunt J.D., Jackson K.A., Brown H., Rev. Sci. Inst. **37** (1966) 805
  
- 2 J.S. Langer, Rev. Mod. Phys. **52** (1980) 1  
B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet, Instabilities of Planar Solidification Fronts,  
Beg-Rohu (1989)  
P. Nozières, Instabilités Interfaciales I, Cours au Collège de France (1988)
  
- 3 P. Oswald, J. Phys. France **49** (1988) 2119-2124  
[ Remplacer dans l'équation 16 le facteur  $( 1 + \beta )$  par  $( 1 + K.\beta )$  ]  
P. Oswald, J. Phys. France, **50** (1989) C3-127

## ANNEXE B

**MOUILLAGE ET CINÉTIQUE ASYMÉTRIQUE**  
**EN CROISSANCE LIBRE**

En échantillons minces, les conditions de mouillage imposent au front un angle de raccordement  $\alpha$  différent de 90 degrés sur les plaques. Nous présentons dans cette annexe un article qui montre comment l'existence d'un ménisque peut modifier la dynamique de l'interface.

Nous avons calculé analytiquement la vitesse et le profil transverse du front de croissance, en ne tenant compte que des effets de la cinétique et de la courbure de l'interface\*. Ce modèle purement géométrique, qui néglige les effets non-locaux des champs de diffusion, montre que le coefficient cinétique mesuré  $\zeta_{app}$  ne correspond pas au coefficient cinétique intrinsèque  $\zeta$  si la phase qui «pousse» mouille les plaques. Dans ce cas  $\zeta_{app} = \zeta / \sin(\alpha)$  car le ménisque a la forme d'un «V» dans l'épaisseur. Par contre, lorsque l'angle de contact est de signe contraire,  $\zeta_{app} = \zeta$ . Dans ce cas le ménisque est plat dans sa plus grande partie et se raccorde au plaque par deux parties courbées dont la taille est de l'ordre de la longueur capillaire (Fig.B3).

Il paraît raisonnable d'appliquer ce modèle à la croissance de l'H.E.T., au delà du seuil de restabilisation absolue. Le liquide mouillant les plaques, nous en avons conclu que le coefficient cinétique mesuré dans le chapitre IV correspond au coefficient cinétique intrinsèque.

\* Nous avons entrepris, en collaboration avec D. Temkin, une étude plus complète des effets du mouillage, incluant les champs de diffusion, mais ce travail n'est pas suffisamment avancé pour que nous puissions en donner ici une présentation définitive.















## ANNEXE C

**EFFETS CINÉTIQUES EN**  
**CROISSANCE DIRECTIONNELLE**

Nous avons étudié la dynamique de l'interface phase hexagonale-liquide isotrope à grande vitesse en croissance directionnelle (Annexe A): nous avons mis en évidence une transition d'ancrage homéotrope→planaire dynamique qui n'est pas observée en croissance libre. Nous avons également retrouvé une valeur du coefficient cinétique compatible avec celle précédemment mesurée en croissance libre.

**I. Principe de la mesure du coefficient cinétique**

En croissance directionnelle, lorsqu'on augmente la vitesse de tirage  $V$ , l'interface solide-liquide se décale en régime stationnaire vers le four froid et il est nécessaire de déplacer l'ensemble des fours par rapport à l'axe optique du microscope d'une distance  $d$  pour maintenir l'image du front à la position qu'elle occupait à vitesse nulle ( Ce déplacement est assuré au moyen d'une platine microcontrôle qui permet de mesurer  $d$  avec une précision de 0,01 mm ). La température  $T$  de l'interface, initialement égale à  $T_S$  à vitesse nulle, est égale à  $T_S - V/\zeta$  où  $\zeta$  est le coefficient cinétique d'attachement des molécules. Bien que le recul du front de croissance vers le four froid soit essentiellement dû au recul du gradient de température  $\vec{G}$  dans le référentiel des fours, la contribution  $G.V/\zeta$  de la cinétique au recul du front est mesurable à grande vitesse ( $\approx 100 \mu\text{m/s}$ ). Sa mesure en fonction de la vitesse permet d'obtenir  $\zeta$ .

Afin d'obtenir la contribution de la cinétique au recul du front, nous avons étalonné préalablement le recul du gradient de température en fonction de la vitesse de croissance  $V$ . Pour ce faire, nous avons construit un échantillon témoin contenant un thermocouple cuivre-constantan de petite taille ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ) avec les mêmes lames de verre que celles utilisées pour la construction des échantillons réels. En déplaçant cet échantillon témoin à vitesse constante et en enregistrant la température du thermocouple en fonction de sa position par rapport aux fours, il est possible de tracer le profil de température à l'intérieur de l'échantillon en régime stationnaire pour chaque vitesse de tirage (Fig.C1). Ce profil est fixe par rapport aux fours.

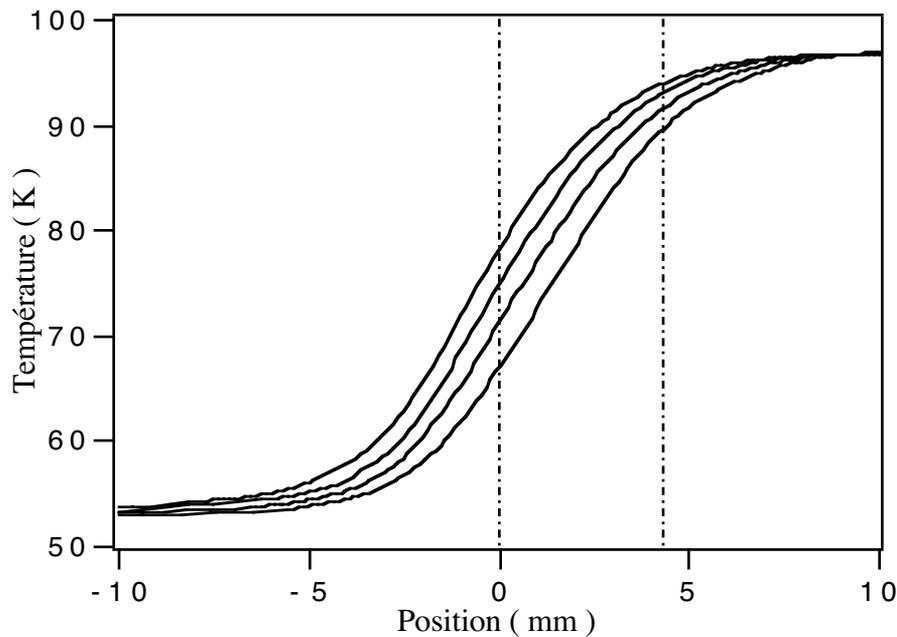


fig.C1. Température en fonction de la position à différentes vitesses

Les traits verticaux, en pointillés, représentent les bord des fours. Les quatre courbes, de droite à gauche, représentent la température en fonction de la position pour  $v = 53, 133, 214$  et  $294 \mu\text{m/s}$ .

Ce calibrage étant réalisé pour chaque vitesse de tirage, il suffit ensuite de repérer la position du front de croissance par rapport aux fours pour déterminer sa température réelle  $T$ . Cette mesure pour être précise doit être réalisée lorsque l'interface occupe une position par rapport aux lames identique à celle qu'occupait le thermocouple au moment de la mesure de  $T$ .

## **II. Résultats expérimentaux**

### **A. Transition d'ancrage homéotrope → planaire dynamique**

Nous avons observé la solidification rapide d'un échantillon de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur en fonction de la vitesse de tirage  $V$ . Pour limiter la nucléation de germes en avant du front, nous avons choisi un échantillon relativement pur pour lequel  $\Delta T = T_L - T_S = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *1 Description*

Tant que la vitesse de croissance est inférieure à  $70 \mu\text{m/s}$ , la phase hexagonale croît spontanément dans l'orientation homéotrope (Fig.C2ab). Bien que le front de croissance soit instable, l'amplitude de l'instabilité reste suffisamment petite pour qu'on puisse confondre, lors de la mesure du recul du front, sa position moyenne avec la position du front plan équivalent.

Lorsque la vitesse du front est supérieure à  $70 \mu\text{m/s}$ , les colonnes de la phase hexagonale changent d'orientation (Fig.C2cde). Ce processus de nucléation hétérogène apparaît lorsque le front rencontre une poussière: la phase hexagonale change alors localement d'orientation et forme un domaine d'orientation planaire ( les colonnes sont en moyenne parallèles aux plaques de verre ) de forme triangulaire qui envahit rapidement la totalité de l'échantillon (Fig.C3). Ce phénomène a aussi été observé à l'interface nématique-liquide isotrope<sup>1</sup>. Près du seuil de transition, le front de croissance est accidenté (Fig.C2c) et le solide, en arrière du front, est constitué d'un ensemble

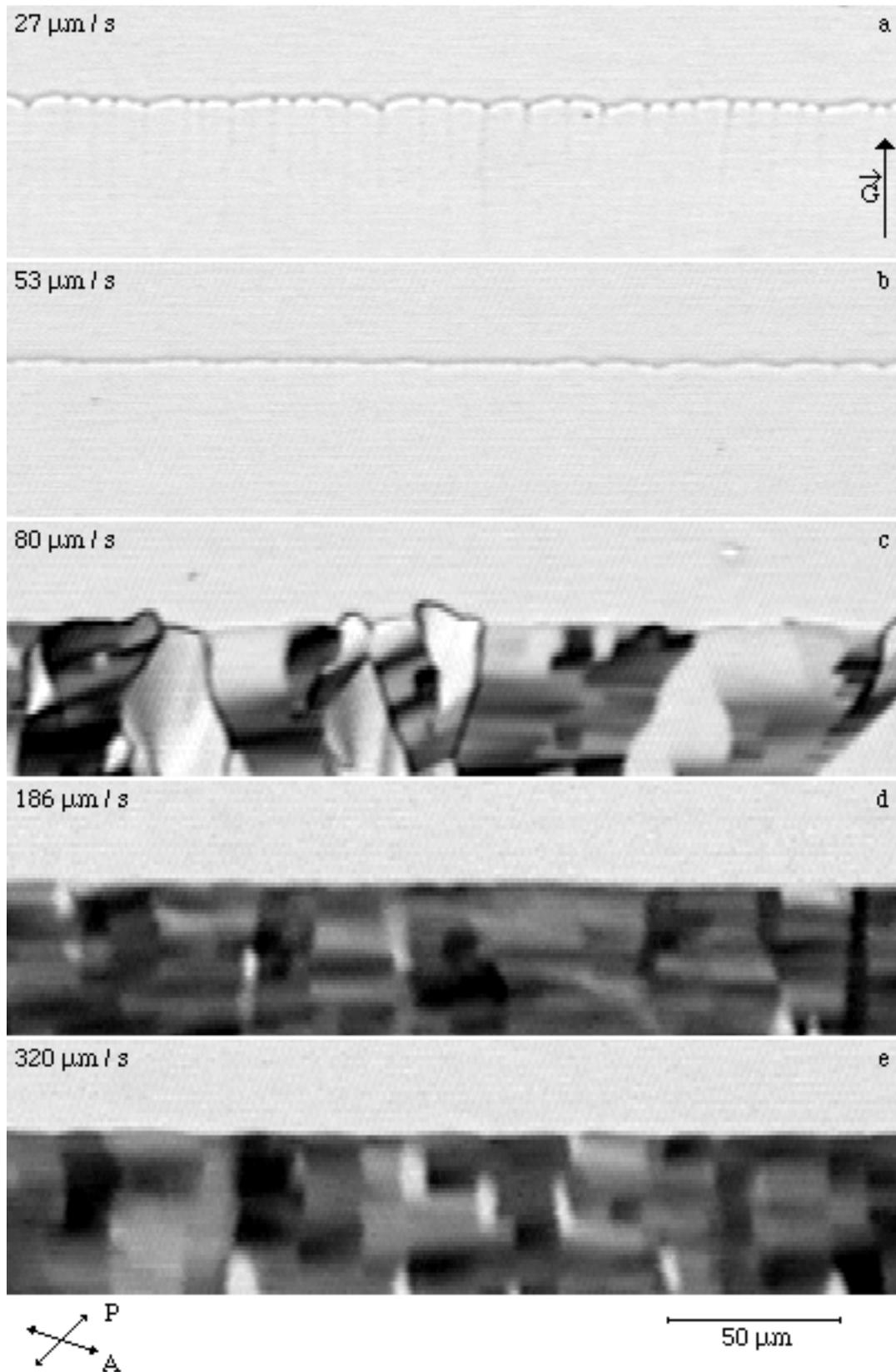


Fig.C2 Aspects du front à différentes vitesses

désordonné de grains. A plus grande vitesse, le front s'aplanit et, en arrière du front la structure du solide s'ordonne: il est alors constitué de longues bandes perpendiculaires au front à l'intérieur desquelles apparaissent des striations régulières parallèles au front.

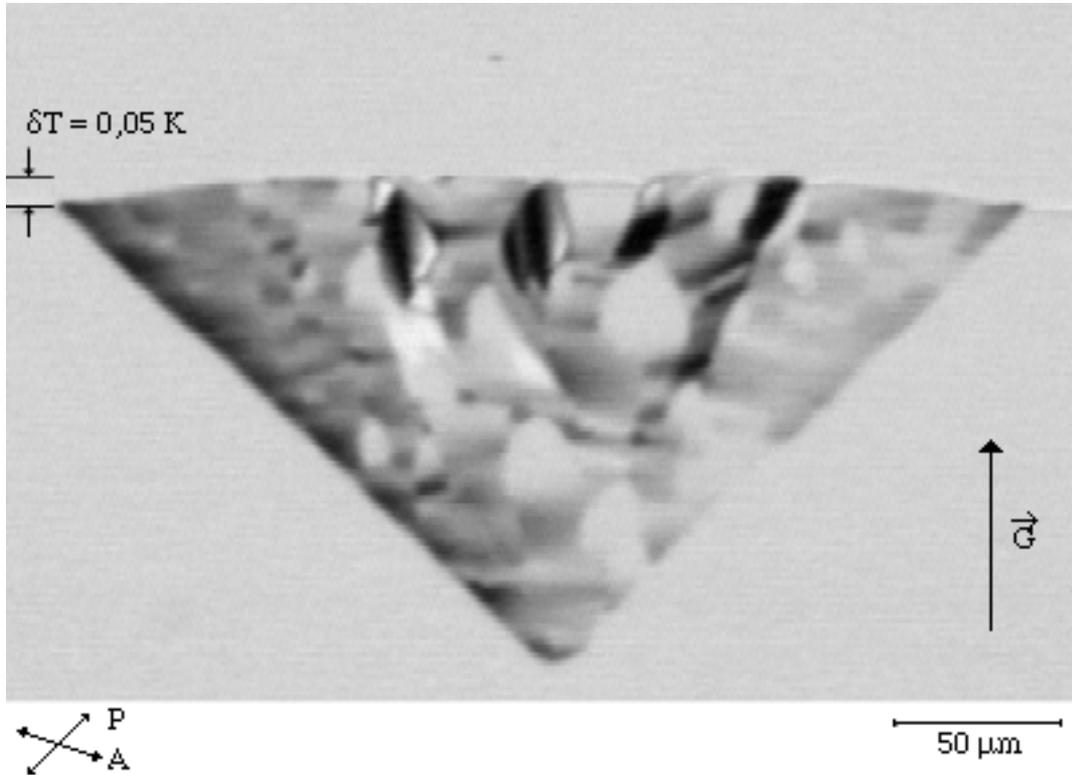


Fig.C3 Triangle planaire dans l'homéotrope  $V = 80 \mu\text{m} / \text{s}$

Le front phase hexagonale planaire-liquide isotrope avance légèrement dans le gradient par rapport au front phase hexagonale homéotrope-liquide isotrope. A même vitesse de croissance, le sous-refroidissement de l'interface pour l'orientation planaire est plus faible de  $0,05^\circ\text{C}$ , ce qui montre qu'à cette vitesse, la croissance du cristal est plus facile dans cette orientation.

## 2 Structure des domaines planaires

Lorsqu'on immobilise le front ( $V = 0$ ), les domaines planaires se réorientent spontanément selon l'orientation homéotrope ce qui montre que la transition observée est due à la compétition entre l'ancrage qui tend à orienter les colonnes selon la perpendiculaire aux plaques et la cinétique qui favorise la croissance du cristal selon l'axe des colonnes. La dynamique de cette réorientation est suffisamment lente ( quelques minutes ) pour que l'on ait le temps d'observer le contraste des bandes en lumière

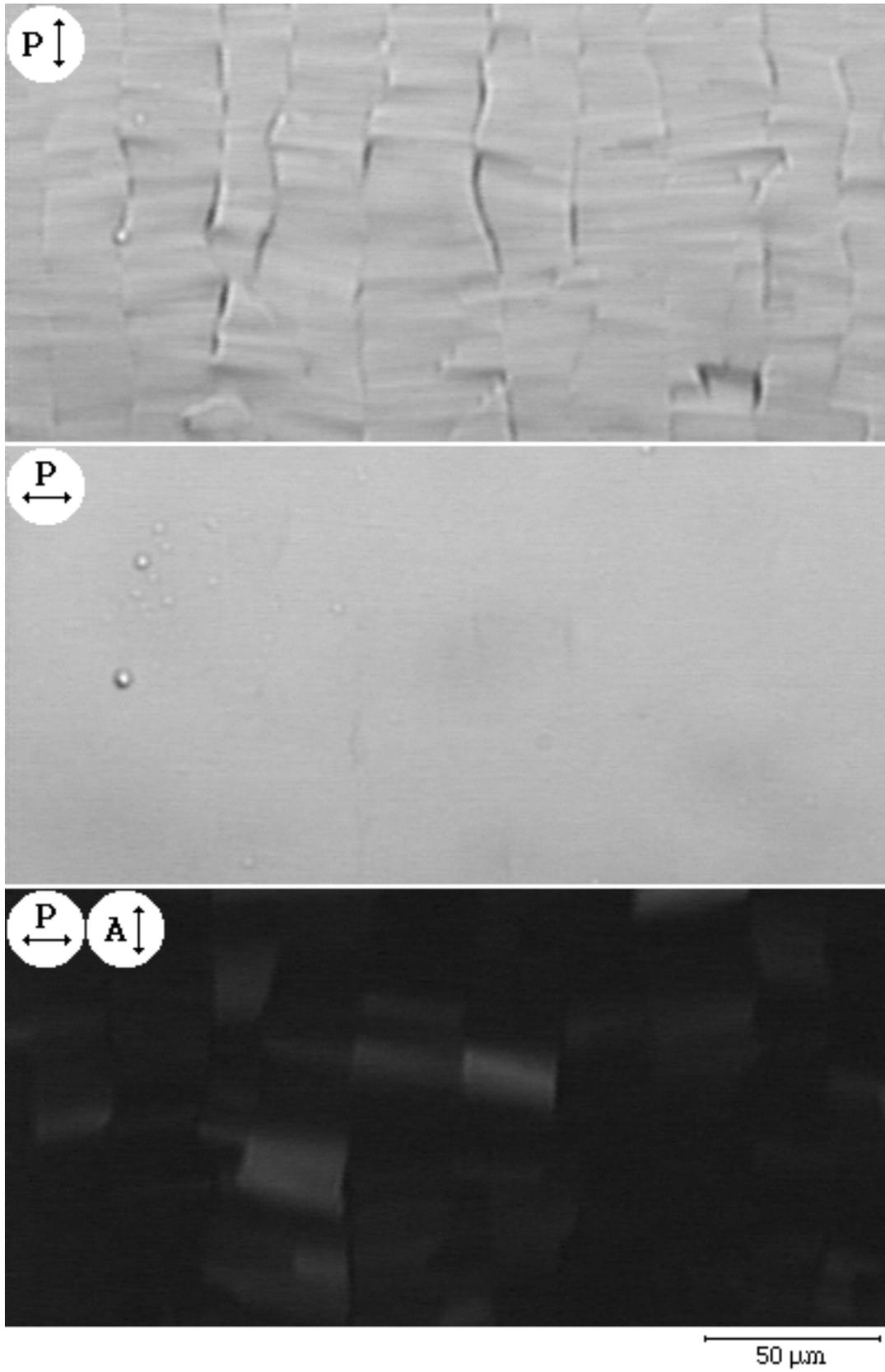


Fig.C4 Observation du domaine planaire en polarisation

polarisée (Fig.C4). Entre polariseurs croisés, il est possible d'obtenir pratiquement l'extinction totale ce qui montre que les colonnes n'ondulent pratiquement pas dans le plan de l'échantillon. Sans analyseur, lorsque la polarisation de la lumière est parallèle au front, les striations ne sont plus visibles: le cristal ne modifie pas la polarisation de la lumière ce qui prouve que seul le rayon ordinaire se propage. L'axe optique, parallèle à l'axe des colonnes, est donc perpendiculaire au front de croissance. A l'inverse, lorsque la polarisation de la lumière est perpendiculaire au front, le contraste des striations est maximal. Ce contraste, dû à des déviations des rayons extraordinaires, indique que les colonnes de la phase hexagonale ondulent essentiellement dans un plan vertical. Les lignes, séparant deux bandes voisines sont donc des parois de torsion composées de dislocations vis parallèles.

### B. Mesure des coefficients cinétiques

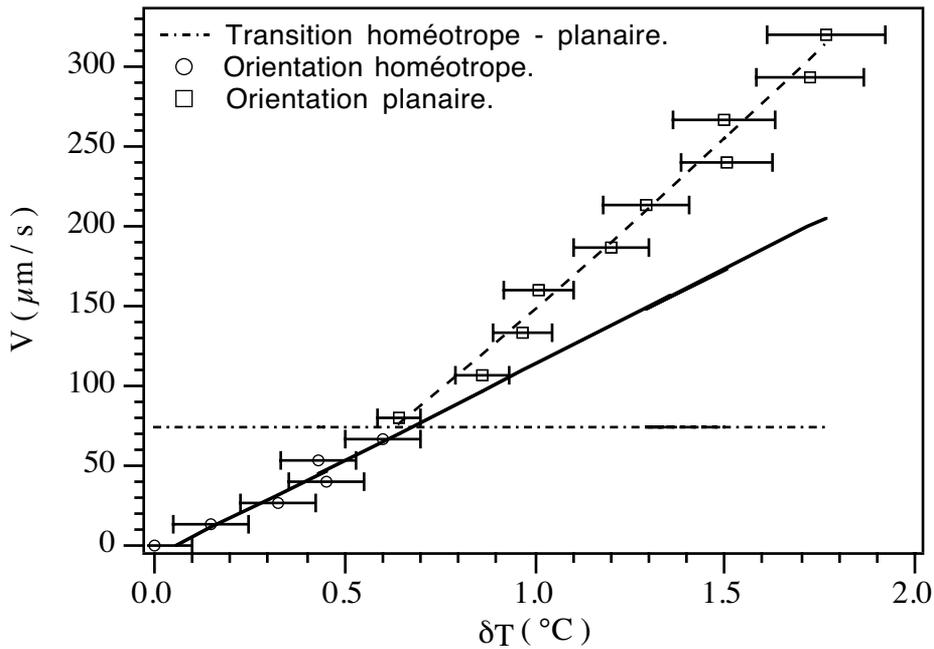
Nous avons mesuré la température  $T$  du front en fonction de la vitesse  $V$  puis nous avons reporté la vitesse du front en fonction du sous-refroidissement  $\delta T = T_S - T$  (Fig.C5).

Lorsque les colonnes sont parallèles à l'interface ( ancrage homéotrope ), la vitesse du front est proportionnelle au sous-refroidissement  $V = \zeta_{//} \cdot \delta T$  avec

$$\zeta_{//} = 120 \pm 20 \mu\text{m/s}$$

C1

Cette valeur est légèrement inférieure mais comparable à la valeur du coefficient cinétique  $\zeta = 130 \mu\text{m/s}$  mesurée en croissance libre. On peut aussi remarquer que cette autre mesure du coefficient cinétique est moins précise car la gamme de vitesse exploitée en croissance directionnelle est beaucoup plus petite que celle exploitée en croissance libre à cause de la désorientation du front à grande vitesse. De plus, les gradients réels peuvent être légèrement différents de ceux mesurés à partir de l'échantillon contenant le thermocouple.



**Fig.C5** Vitesse du front en fonction du sous-refroidissement

L'erreur sur la mesure de température est estimée à partir du gradient et de l'erreur de mesure sur la position du front  $\Delta T = G \cdot \Delta d$ . On pourra remarquer que, pour  $V = 80 \mu\text{m/s}$ , l'écart de température entre les deux lois cinétiques est voisin de  $0,05^\circ\text{C}$ , valeur que nous avons estimée directement (Fig.V4) en comparant les positions respectives des deux fronts.

Lorsque les colonnes sont perpendiculaires à l'interface ( ancrage planaire ), il est impossible d'approcher la loi  $V(T)$  par une droite: la cinétique dans cette orientation n'est plus linéaire. A forts sous-refroidissements (  $\delta T > 0,65^\circ\text{C}$  ), la croissance dans cette orientation est plus rapide que dans l'orientation homéotrope ce qui explique la transition dynamique d'ancrage homéotrope-planaire observée.

### C. Interprétation de l'absence de désorientation en croissance libre

Nous avons vu qu'une forte perturbation de l'interface est nécessaire à la nucléation d'un domaine planaire à partir de l'orientation homéotrope. En croissance directionnelle, le front parcourt la totalité de la surface de l'échantillon et il est possible de suivre son évolution pendant des temps longs ( de l'ordre de la minute ): sur la distance parcourue, la probabilité pour que le front rencontre une poussière de taille suffisante pour qu'il se désorienté est grande et, pendant la durée de l'observation, le domaine planaire a le temps d'envahir la totalité de l'interface. A l'inverse, en croissance libre, les temps d'observation

sont très courts ( de l'ordre de 0,1 seconde ) et la taille maximale des germes est limitée par la nucléation: ainsi, même si le front rencontre une poussière, les germes voisins se rencontrent avant que le domaine planaire n'ait eu le temps de se développer.

---

<sup>1</sup> P. Oswald, J. Bechhoefer and A. Libchaber, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2318

## RÉSUMÉ

Ce travail présente une étude expérimentale de la croissance libre d'un cristal liquide discotique (l'hexaoctyloxytriphénylène) en échantillon mince et en ancrage homéotrope. Grâce à la mise au point d'une méthode de trempe efficace des échantillons et au développement d'une nouvelle méthode de visualisation tridimensionnelle des germes, on a pu étudier quantitativement les régimes dendritiques et cellulaires jusqu'à la restabilisation absolue du front.

Dans le premier régime, à sursaturation inférieure à 0,7, existent deux types de dendrites suivant que le rapport  $R$  de la longueur de diffusion des impuretés à l'épaisseur de l'échantillon est grand ou petit. Si  $R$  est supérieur à 50, les dendrites stationnaires sont bidimensionnelles et leurs caractéristiques (nombre de Péclet et constante de stabilité) sont en accord avec la théorie. Si  $R$  est inférieur à 10, un film de liquide apparaît entre les plaques et les dendrites qui sont alors tridimensionnelles. Leur constante de stabilité diminue et sature vers une valeur bien définie lorsque  $R$  est inférieur à 1. Par contre, leur nombre de Péclet ne satisfait jamais la loi d'Ivantsov tridimensionnelle, ce qui prouve que les dendrites sont encore confinées. A forte sursaturation, la densité des branchements latéraux augmente et la solution dendritique disparaît au profit d'un régime de branchements denses (sursaturation comprise entre 0,7 et 1).

Dans le régime cinétique, lorsque la sursaturation est supérieure à 1, le front est d'abord cellulaire puis restabilise quand la sursaturation est supérieure à 4. Nous avons mesuré le coefficient cinétique d'attachement moléculaire et son anisotropie et trouvé que les axes de croissance facile à grandes et à petites vitesses font entre eux un angle de trente degrés.

Pour finir, nous présentons une étude complémentaire en croissance directionnelle de la cinétique du front. Nous mettons en évidence une transition d'ancrage à grande vitesse qui conduit à une cinétique non linéaire quand les colonnes sont perpendiculaires à l'interface.

## **ABSTRACT**

This work presents an experimental study of the free growth of thin samples of a discotic liquid crystal (hexaoctyloxytriphenylene) in homeotropic anchoring. An efficient sample quenching method and a new three-dimensional visualization method of the germs allow us to study quantitatively both the dendritic and cellular ( up to absolute restabilization of the growth front ) regimes.

In the first regime, for supersaturation lower than 0.7, there are two types of dendrites, according to the ratio  $R$  of impurity diffusion length to sample thickness. For  $R$  larger than 50, the stationary dendrites are two-dimensional, and their characteristics (Peclet number and stability constant) are in agreement with the theory. For  $R$  less than 10, the dendrites are three-dimensional, because a layer of liquid appears between them and the glass plates. Their stability constant decreases and tends to a well-defined value when  $R$  is less than 1. Nevertheless, their Peclet number never follows the three-dimensional Ivantsov's law, which proves that they are confined. For supersaturation between 0.7 and 1, the density of side-branches increases, the dendritic solution vanishes, and a dense-branching regime results.

In the kinetic regime, for supersaturation larger than 1, the growth front is first cellular and then restabilizes when the supersaturation passes 4. We have measured the molecular attachment kinetic coefficient and its anisotropy and have found that the easy growth axes at low and large velocities form a 30 degree angle.

Finally, we present a complementary study of the front kinetics in directional growth. In particular, we have observed evidence of an anchoring transition at large velocities that leads to a non-linear kinetic law when the molecular columns are perpendicular to the growth front.

## TABLE DES MATIERES

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	3
<b><u>CHAPITRE I</u></b>	
<b><u>INTRODUCTION THÉORIQUE</u></b> .....	10
<b>I. Diagramme de phase et sursaturation</b>	11
<b>II. Les mécanismes de croissance et le modèle minimal</b>	12
<b>A. Les mécanismes de croissance</b>	12
<b>B. Influence de la chaleur latente en échantillon mince</b>	14
<b>C. Modèle minimal</b>	16
1. Equations de diffusion	17
2. Conservation globale des impuretés	17
3. Concentration des impuretés dans le liquide à l'interface	17
a. Relation de Gibbs-Thomson	17
b. Cinétique d'attachement des molécules à l'interface	18
4. Concentration des impuretés dans le solide à l'interface	18
5. Conservation locale des impuretés à l'interface	19
<b>III. Solutions élémentaires au modèle minimal</b>	20
<b>A. Front plan</b>	20
1. Front plan stationnaire	20
2. Front plan diffusif	22

<b>B. Germe circulaire</b>	24
1. Germe circulaire cinétique	25
2. Germe circulaire diffusif	26
3. Rayon de coupure entre le régime cinétique et le régime diffusif	27
<b>IV. Instabilité de Mullins-Sekerka</b>	28
<b>A. Mécanisme de l'instabilité de Mullins-Sekerka</b>	28
<b>B. Stabilité du front plan stationnaire</b>	29
1. Equation de dispersion	29
2. Longueur d'onde de Mullins-Sekerka	33
3. Seuil de restabilisation absolue	34
<b>C. Stabilité du germe circulaire</b>	35
1. Equation de dispersion	35
2. Rayon critique de déstabilisation	37
<b>V. La dendrite d'Ivantsov</b>	38
<b>A. Relation d'Ivantsov</b>	38
1. La dendrite d'Ivantsov bidimensionnelle	38
2. La dendrite tridimensionnelle	41
<b>B. Sélection</b>	43

<b>CHAPITRE II</b>	
<b>LE MONTAGE EXPÉRIMENTAL</b>	
<b>ET LES PROPRIÉTÉS D'ÉQUILIBRE</b>	
<b>DU CRISTAL LIQUIDE .....</b>	<b>49</b>
<b>I. Le montage expérimental</b>	<b>49</b>
<b>A. Dispositif de croissance libre</b>	<b>50</b>
1 Le four	50
2 L'échantillon et la méthode de trempe	52
3 Le dispositif informatique	54
4 Mesure de l'épaisseur totale des échantillons	55
<b>B. Système d'observation</b>	<b>56</b>
1 Le système d'observation et d'analyse des images	56
2 Mesure optique de l'épaisseur relative du solide: reconstruction tridimensionnelle de la forme du germe	58
<b>II. Les propriétés du cristal liquide</b>	<b>61</b>
<b>A. Diagramme de phase</b>	<b>61</b>
1 Détermination	61
2 Vérification du diagramme par mesure directe	62
<b>B. Caractérisation de la tension de surface</b>	<b>66</b>
1 Mesure de l'énergie libre de surface	66
2 Anisotropie de l'énergie libre de surface	67
a. Forme d'équilibre d'un cristal: Construction de Wulff	67
b. Mesure de l'anisotropie	69
<b>C. Estimation de l'angle de mouillage</b>	<b>75</b>

<b><u>CHAPITRE III</u></b>	
<b>CROISSANCE À <math>\Delta_C &lt; 1</math>: RÉGIME DENDRITIQUE ET RÉGIME DES BRANCHEMENTS DENSES .....</b>	<b>78</b>
<b>I. Protocole expérimental et observations préliminaires</b>	<b>80</b>
<b>A. Obtention des régimes de croissance à <math>\Delta_C &lt; 1</math></b>	<b>80</b>
<b>B. Méthode d'observation</b>	<b>82</b>
<b>II. Le régime dendritique</b>	<b>84</b>
<b>A. Classification des dendrites en fonction de la         sursaturation chimique <math>\Delta_C</math> et régimes transitoires</b>	<b>85</b>
1. Dendrites bidimensionnelles: $\Delta_C \approx 0,1-0,3$	85
2. Dendrites «tridimensionnelles»: $\Delta_C \approx 0,3-0,7$	89
3. Régime de croissance intermédiaire: $\Delta_C \approx 0,3$	92
4. Questions	94
<b>B. Etude des dendrites stationnaires</b>	<b>95</b>
1. Rayons de courbure	95
a. Méthode de mesure	95
b. Résultats expérimentaux	97
2. Constante de stabilité	99
3. Nombre de Péclet	101
<b>C. Discussion</b>	<b>103</b>
1. La dendrite «bidimensionnelle»	103
2. Les dendrites «tridimensionnelles»	104
<b>III. Les branchements latéraux</b>	<b>107</b>

<b><u>CHAPITRE IV</u></b>	
<b>CROISSANCE À <math>\Delta_C &gt; 1</math>: RÉGIME CINÉTIQUE</b> .....	114
<b>I. Protocole expérimental</b>	115
<b>A. Méthode de trempe et de mesure de la température de croissance</b>	115
<b>B. Méthode d'observation et mesure de la vitesse de croissance</b>	118
<b>II. Résultats expérimentaux</b>	120
<b>A. Lien entre vitesse et température de croissance</b>	121
1. Coefficient cinétique	121
2. Interprétation théorique	122
a. Influence du mouillage sur la vitesse de croissance	122
b. Interprétation microscopique de la valeur de $\zeta$	123
<b>B. Restabilisation absolue</b>	124
1. Evolution de la longueur d'onde en fonction de la vitesse	124
2. Seuil expérimental	125
3. Interprétation	127
<b>C. Anisotropie du coefficient cinétique</b>	129
1. Amplitude	131
2. Phase	131
<b>D. Conclusion</b>	134
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	137

**ANNEXE A****MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION****EN CROISSANCE DIRECTIONNELLE ..... 141**

<b>I. Montage expérimental</b>	141
<b>II. Croissance directionnelle</b>	142
A. Première analyse: «sous-refroidissement constitutionnel »	142
B. Analyse de stabilité linéaire	143
<b>III. Fusion directionnelle</b>	147
A. Première analyse: «surchauffe constitutionnelle»	147
B. Analyse de stabilité linéaire	148
<b>IV. Résultats expérimentaux</b>	149

**ANNEXE B****MOUILLAGE ET CINÉTIQUE ASYMÉTRIQUE****EN CROISSANCE LIBRE ..... 151**

<b>I. Introduction</b>	152
<b>II. Modèle théorique</b>	153
<b>III. Discussion</b>	154
<b>IV. Généralisation à la croissance directionnelle</b>	156
<b>V. Conclusion</b>	158

<b><u>ANNEXE C</u></b>	
<b>EFFETS CINÉTIQUES EN CROISSANCE DIRECTIONNELLE .....</b>	<b>159</b>
<b>I. Principe de la mesure du coefficient cinétique</b>	<b>159</b>
<b>II. Résultats expérimentaux</b>	<b>161</b>
A. Transition d'ancrage homéotrope→planaire dynamique	161
1 Description	161
2 Structure des domaines planaires	163
B. Mesure des coefficients cinétiques	165
C. Interprétation de l'absence de désorientation en croissance libre	166
<b><u>RÉSUMÉ</u> .....</b>	<b>168</b>
<b><u>ABSTRACT</u> .....</b>	<b>169</b>