

Physique et thermodynamique des interfaces

Mathis Plapp

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
CNRS/Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

Introduction

Introduction

Définition d'une interface [Wikipedia, interface (matter)]:

« Une interface est la frontière entre deux régions de l'espace qui sont remplies par des substances différentes, ou par des phases différentes d'une substance »

Différents types d'interfaces:

Interfaces entre deux phases

Interfaces entre deux fluides « immiscibles »

Interfaces solide-vide

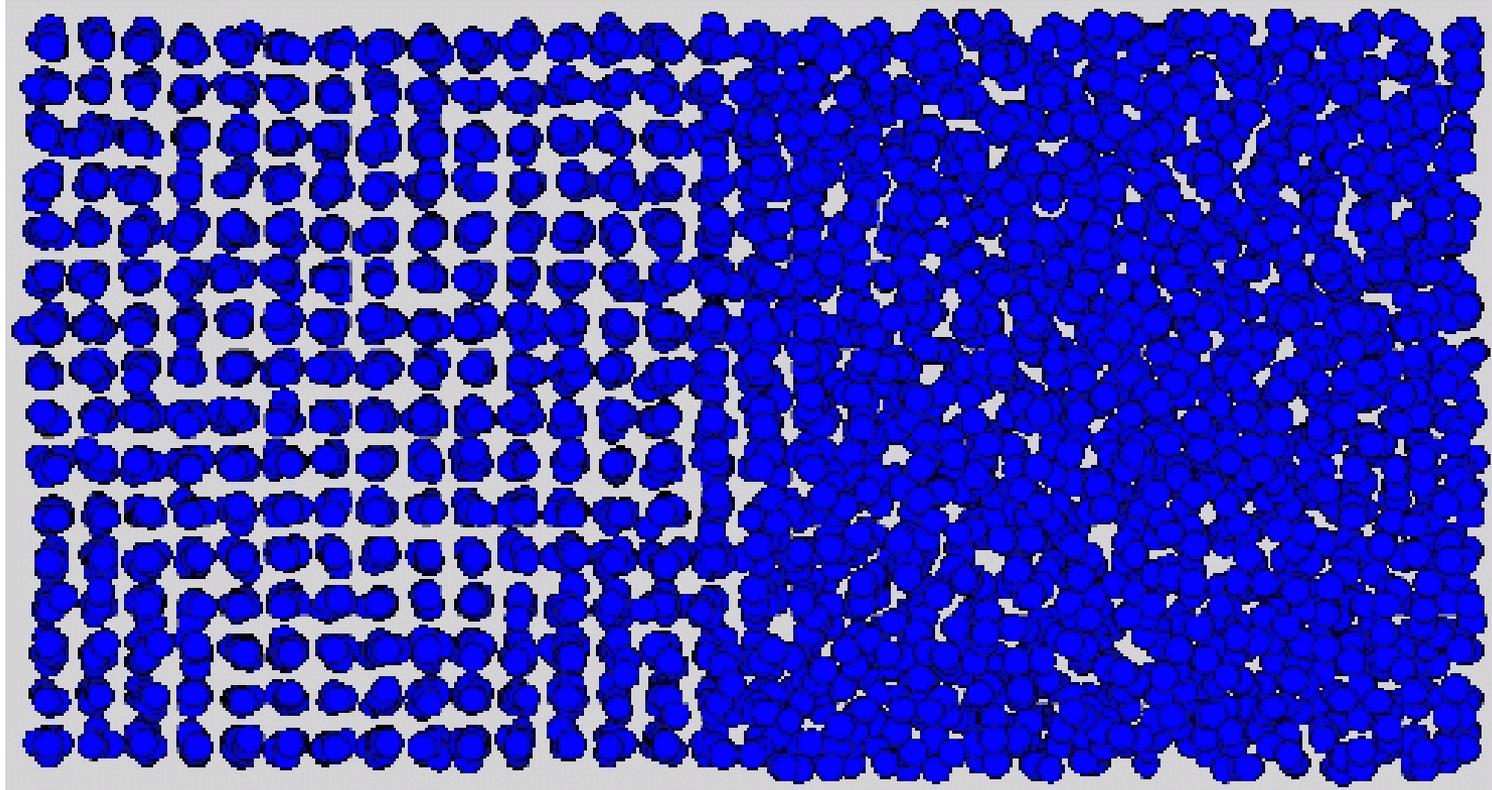
Joints de grains

Echelles et descriptions



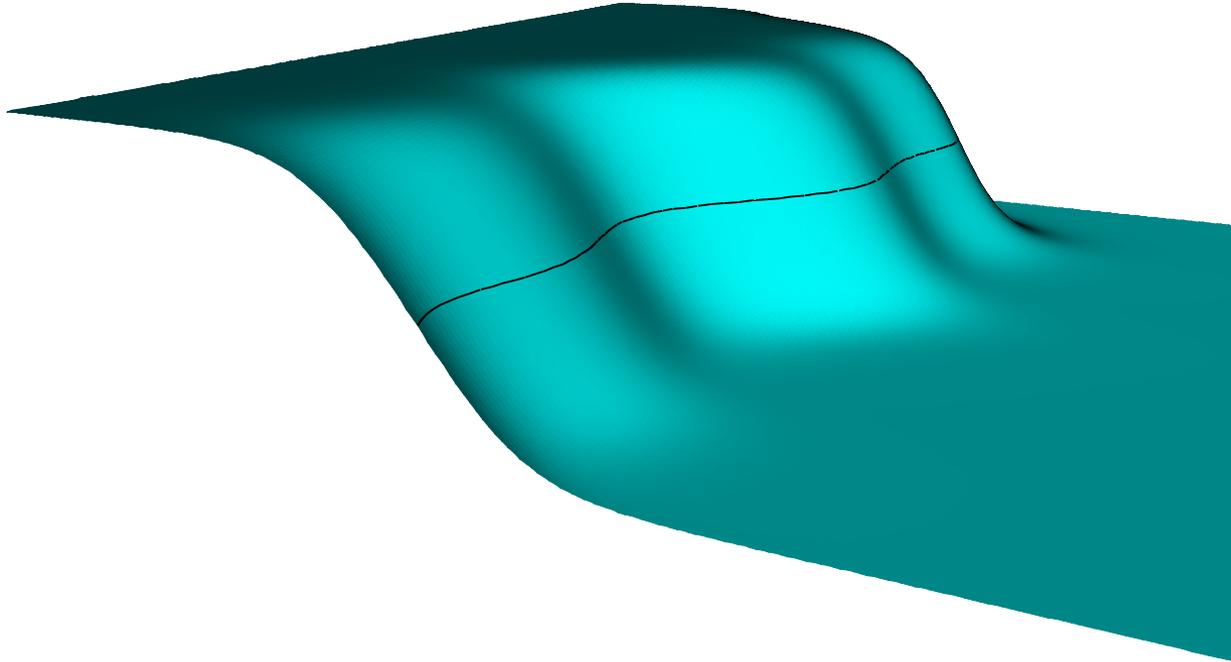
Echelle **macroscopique**: une interface apparaît comme une surface de discontinuité

Echelles et descriptions



Echelle **microscopique**: la matière consiste d'atomes, qui peuvent être ordonnés ou pas (Simulation de dynamique moléculaire, B. Laird)

Echelles et descriptions



Echelle **mésoscopique**: l'interface peut être décrite par une théorie de continuum, mais a une épaisseur finie (image: R. Folch)

Suite de l'exposé

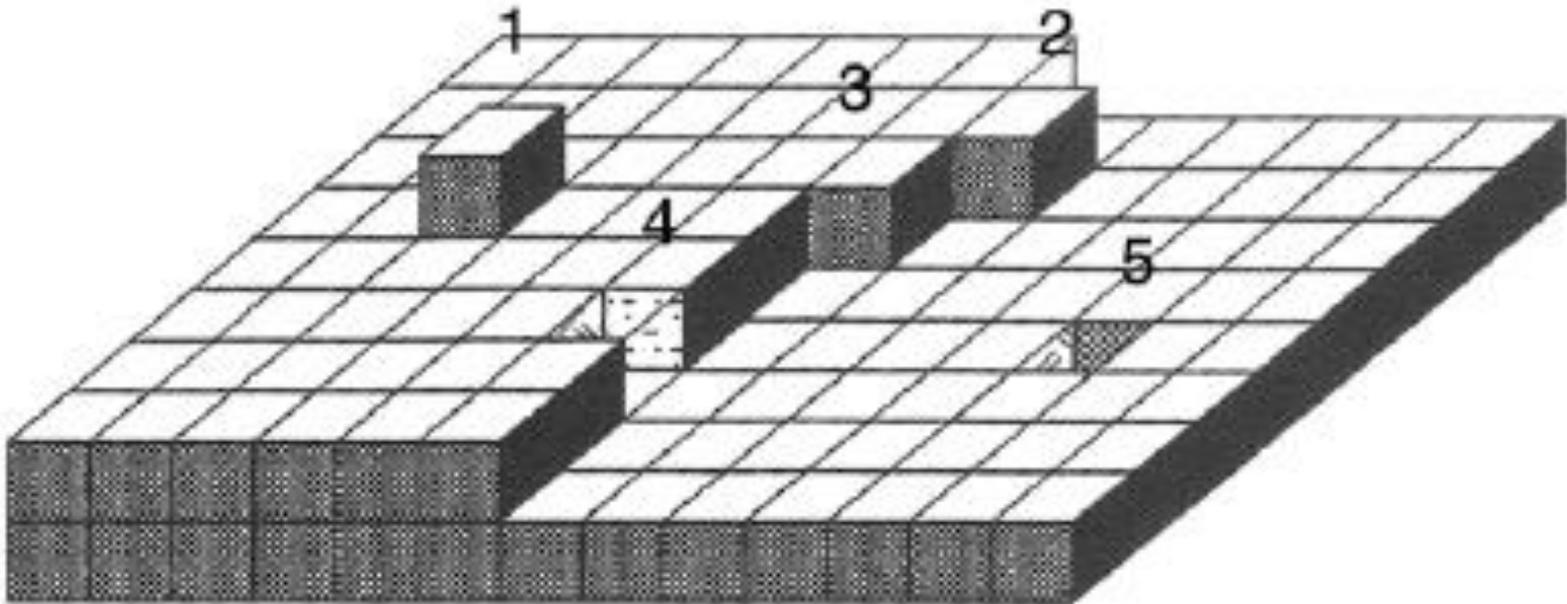
Structure microscopique des interfaces
solide-vide, solide-liquide et liquide-liquide

Thermodynamique des interfaces

Interfaces en mouvement

Structure microscopique des interfaces

Le « cristal de Kossel »



Le modèle de Kossel est une description simplifiée d'un cristal: un empilement de cubes avec des interactions premiers voisins

La surface est structurée en terrasses, marches, et crans. Il y a des « adatoms » et lacunes isolées

Modèle des « liaisons cassées » (broken bond model)

Chaque liaison entre deux atomes a une énergie $\varepsilon > 0$

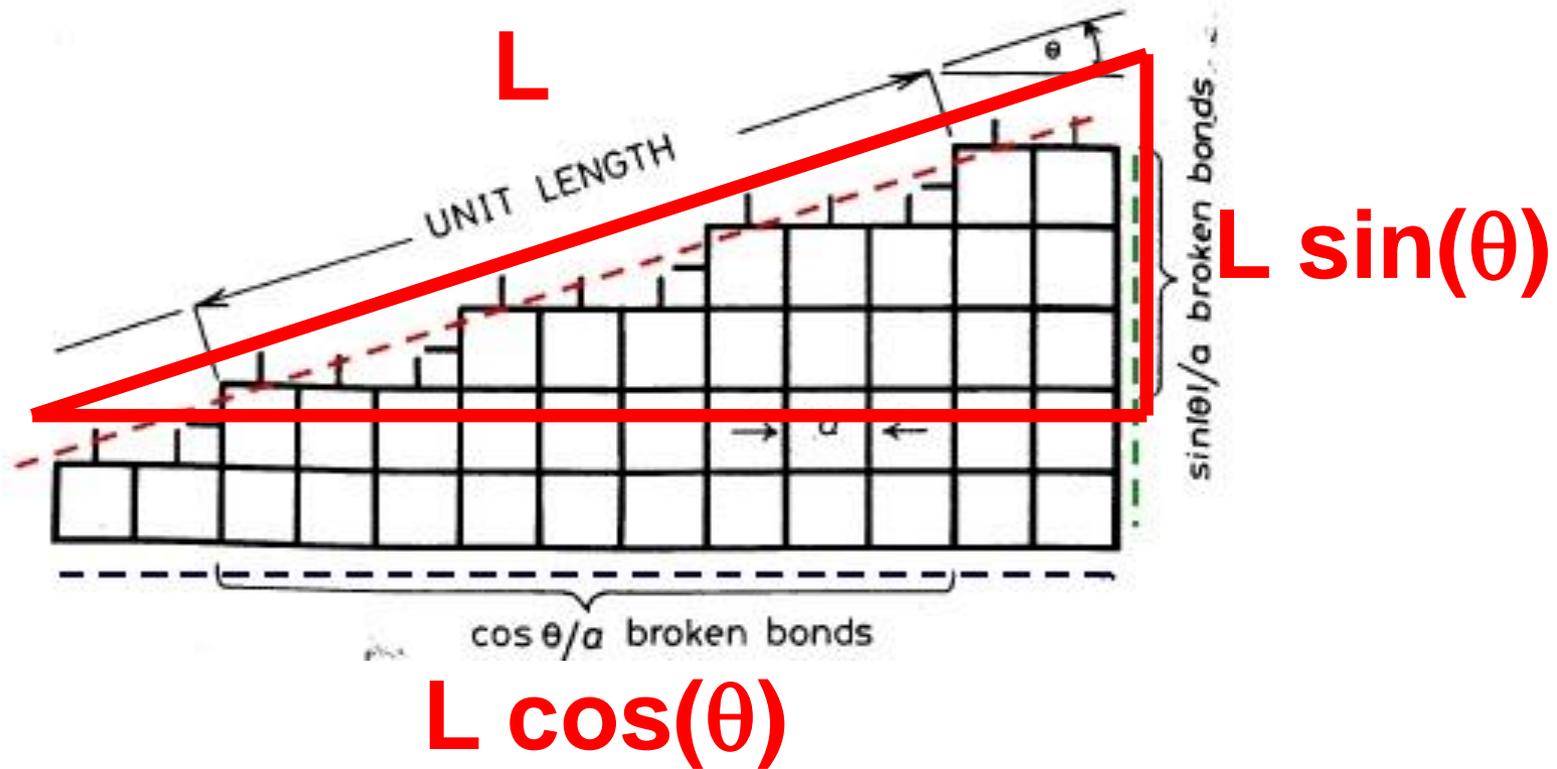
L'énergie de cohésion (énergie interne à température nulle) d'un cristal de N atomes est

$$U = -N \frac{z}{2} \varepsilon$$

z : nombre de coordination

L'énergie nécessaire pour cliver le cristal est donnée par le **nombre de liaisons cassées**

Modèle des « liaisons cassées » (broken bond model)



Modèle des « liaisons cassées » (broken bond model)

Nombre de liaisons cassées:

$$N_{\text{bb}} = \frac{L}{a} (|\cos\theta| + |\sin\theta|)$$

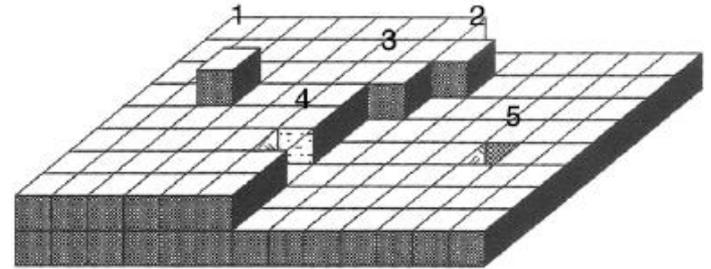
Energie de surface:

$$\gamma(\theta) = \frac{\varepsilon}{a} (|\cos\theta| + |\sin\theta|)$$

La transition rugueuse

Probabilité de créer une paire adatome-lacune:

$$P \propto \exp\left(-\frac{(z_s - z_{ad})\varepsilon}{k_B T}\right)$$



Pour $k_B T \ll z\varepsilon$: très peu d'adatomes, **interface lisse**

Pour $k_B T \gg z\varepsilon$: beaucoup d'adatomes et marches, **interface rugueuse**

Interfaces solide-liquide

On ne peut pas simplement compter le nombre de liaisons cassées. Mais, l'énergie interne est la moyenne des interactions. Or, à la température de fusion

$$F_{\text{sol}}^{\text{m}} = F_{\text{liq}}^{\text{m}}$$

$$U_{\text{sol}}^{\text{m}} - T_{\text{f}} S_{\text{sol}}^{\text{m}} = U_{\text{liq}}^{\text{m}} - T_{\text{f}} S_{\text{liq}}^{\text{m}}$$

$$U_{\text{liq}}^{\text{m}} - U_{\text{sol}}^{\text{m}} = T_{\text{f}} (S_{\text{liq}}^{\text{m}} - S_{\text{sol}}^{\text{m}}) = L$$

$$-N_{\text{avo}} \frac{z}{2} \varepsilon \Leftrightarrow L \quad \frac{z\varepsilon}{k_{\text{B}} T} \Leftrightarrow \frac{L}{RT_{\text{f}}} = \frac{\Delta S_{\text{f}}}{R}$$

Critère de Jackson

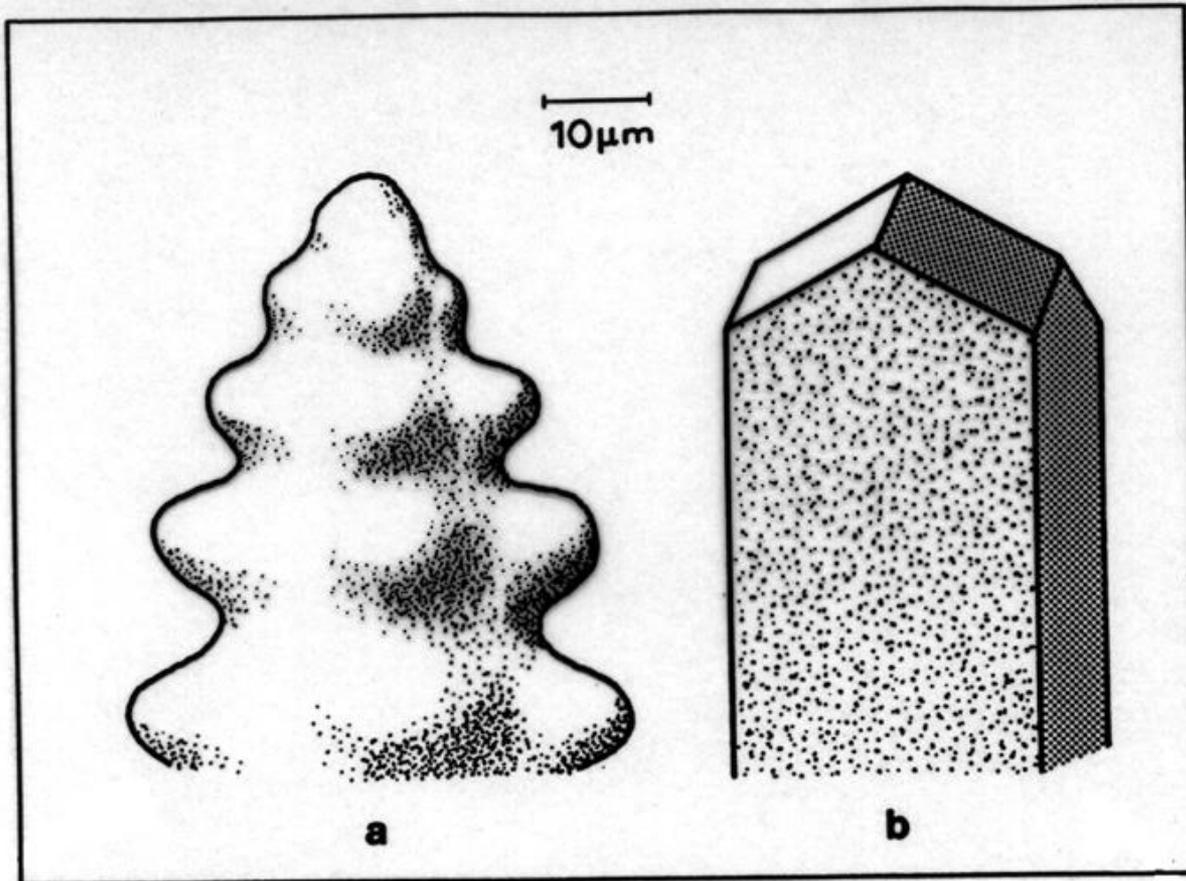
K. Jackson 1957: calcul sur un modèle simplifié d'interface (une seule couche interfaciale). Critère:

$\Delta S_f/R < 2$: interfaces rugueuses (métaux)

$\Delta S_f/R > 2$: interfaces lisses (minéraux, organiques)

En assez bon accord avec les expériences

Conséquence sur la croissance



Interfaces rugueuses

Interfaces lisses

Image de Kurz & Fisher, Fundamentals of solidification

Thermodynamique des interfaces (rugueuses)

Rappel:

variables extensives et intensives

Une **grandeur extensive** est une quantité comptable, qui obéit à une loi de conservation, et qu'on peut confiner à l'aide d'une barrière adaptée.

La **grandeur intensive conjuguée** contrôle l'échange de la grandeur extensive entre sous-systèmes

Pour une substance pure:

Energie (Chaleur)

Nombre de particules

Volume

Température

Potentiel chimique

Pression

Rappel:

Potentiels thermodynamiques

Chaque potentiel thermodynamique pour une substance pure est fonction de trois variables, une de chaque paire; le choix dépend des conditions aux bords.

Les plus connus:

Energie interne

$$U(S, V, N)$$

Enthalpie

$$H(S, p, N) = U + pV$$

Energie libre

$$F(T, V, N) = U - TS$$

Enthalpie libre

$$G(T, p, N) = U + pV - TS$$

Grand potentiel

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

Choix: volume fixe

Pour un mélange de K composants, l'énergie libre dépend de T , V , et des nombres de particules:

A chaque composant correspond un potentiel chimique:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{T, V, N_j}$$

La pression est lié au grand potentiel:

$$\Omega = -PV = F - \sum_{i=1}^K \mu_i N_i$$

On introduit les densités volumiques $\rho_i = N_i/V$, $f = F/V$:

$$P = \sum_{i=1}^K \mu_i \rho_i - f$$

Conditions de coexistence de phases

Deux phases, en contact par une interface, sont comme deux sous-systèmes qui peuvent échanger énergie et matière.

En conséquence:

Les grandeurs intensives sont les mêmes dans les deux phases.

Les densités de quantités extensives peuvent être différentes.

Exemple: substance pure (K=1)

Approximation: volume molaire constant, $\rho = \frac{N_{\text{avo}}}{V_m}$

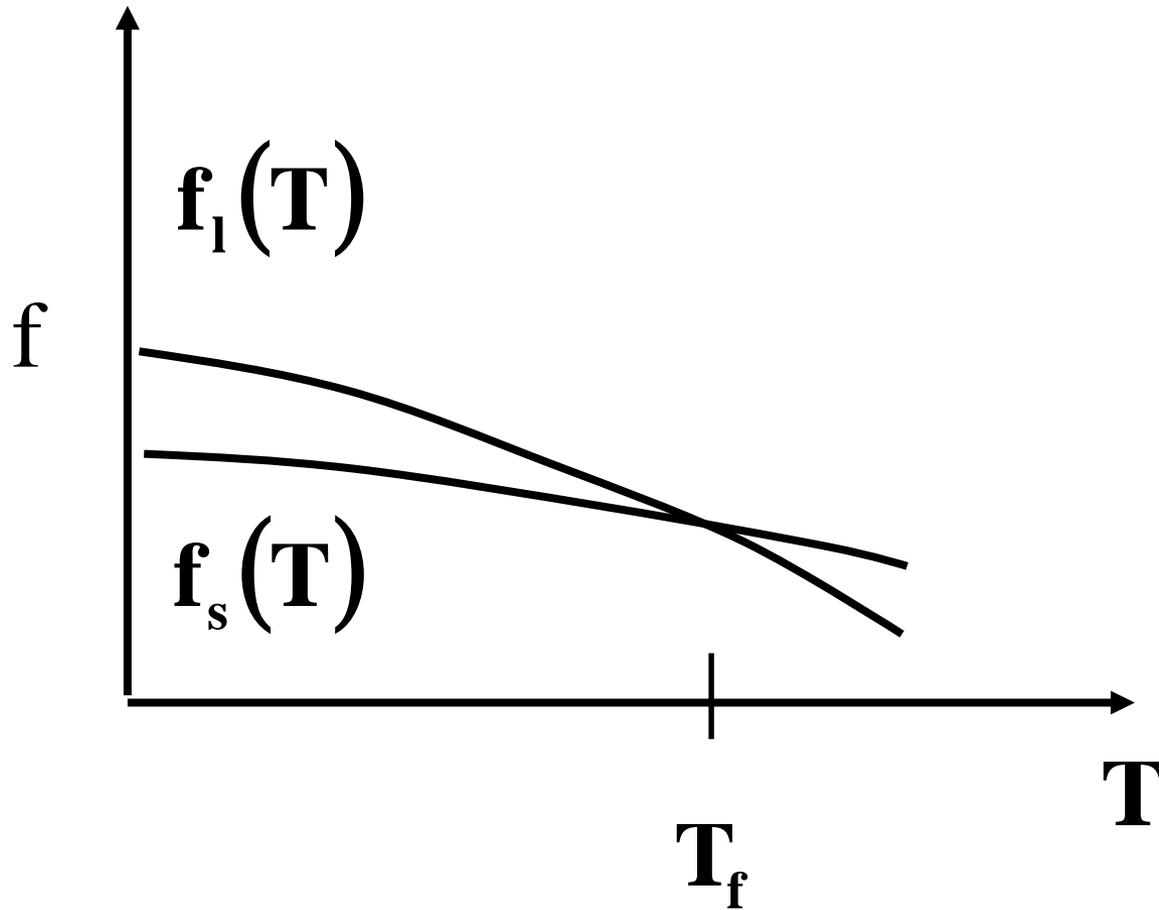
Température et potentiel chimique sont les mêmes dans le solide et le liquide. Pour la pression,

$$P_{\text{sol}} = P_{\text{liq}} \quad \mathbf{f}_{\text{sol}} - \mu\rho = \mathbf{f}_{\text{liq}} - \mu\rho \quad \Rightarrow \quad \mathbf{f}_{\text{sol}} = \mathbf{f}_{\text{liq}}$$

Par contre, l'énergie interne et l'entropie varient

$$0 = \mathbf{f}_{\text{liq}} - \mathbf{f}_{\text{sol}} = \mathbf{e}_{\text{liq}} - \mathbf{e}_{\text{sol}} - T(\mathbf{s}_{\text{liq}} - \mathbf{s}_{\text{sol}})$$

Diagramme d'énergie libre



Exemple: mélange binaire (K=2)

Approximation: volume molaire constant, $\rho = \frac{N_{\text{avo}}}{V_m}$

Deux composants A et B, composition $c = \frac{N_B}{N_A + N_B}$

$$\rho_A = (1 - c)\rho \quad \rho_B = c\rho$$

Egalité des pressions:

$$f_{\text{liq}} - \mu_A \rho_A^{\text{liq}} - \mu_B \rho_B^{\text{liq}} = f_{\text{sol}} - \mu_A \rho_A^{\text{sol}} - \mu_B \rho_B^{\text{sol}}$$

Exemple: mélange binaire (K=2)

$$\mathbf{f}_{\text{liq}} - \mathbf{c}_{\text{liq}}\rho(\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}}) = \mathbf{f}_{\text{sol}} - \mathbf{c}_{\text{sol}}\rho(\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}})$$

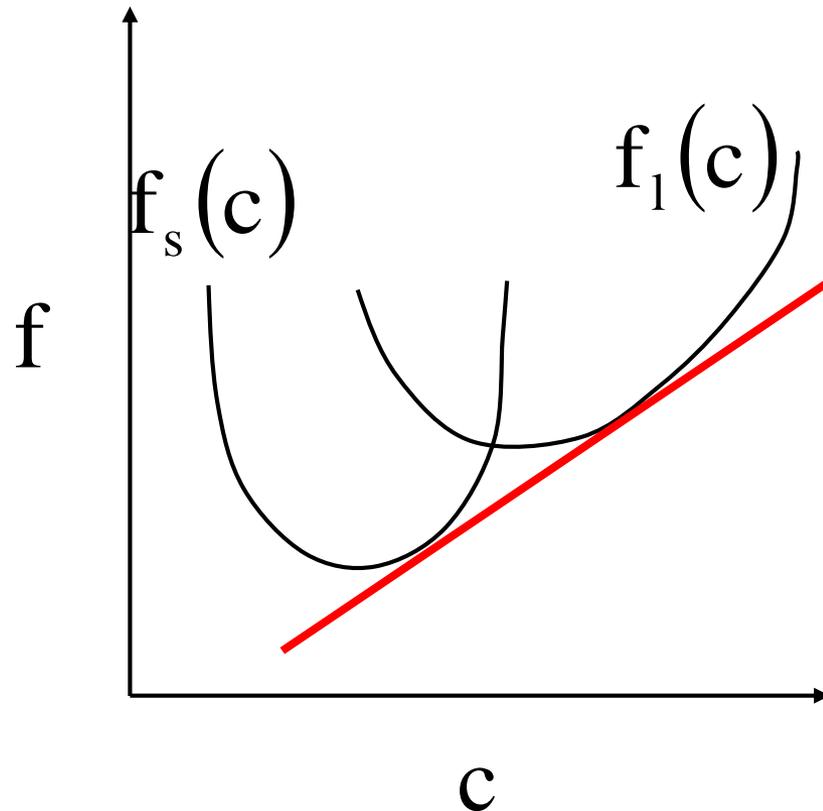
On peut introduire le potentiel de diffusion

$$\tilde{\mu} = \rho(\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}}) \quad \tilde{\mu} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{c}}$$

$$\mathbf{f}_{\text{liq}} - \mathbf{f}_{\text{sol}} = \tilde{\mu}(\mathbf{c}_{\text{liq}} - \mathbf{c}_{\text{sol}})$$

Les conditions d'équilibre sont équivalentes à la construction de tangente commune

Construction de tangente commune



$$\tilde{\mu}_{\text{eq}} = \left. \frac{\partial f_s}{\partial c} \right|_{c_s} = \left. \frac{\partial f_l}{\partial c} \right|_{c_l}$$

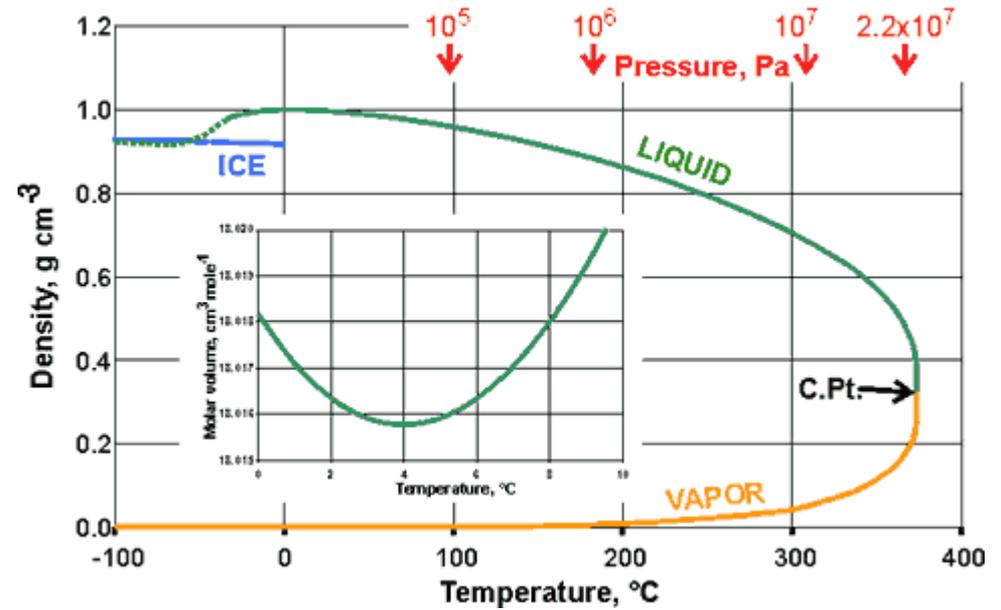
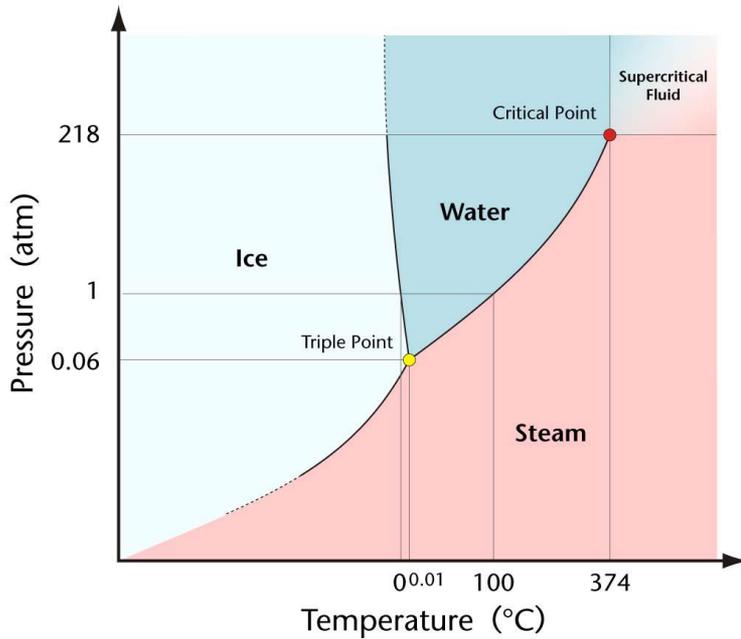
$$f_{\text{liq}} - f_{\text{sol}} = \tilde{\mu}_{\text{eq}} (c_{\text{liq}} - c_{\text{sol}})$$

Petit dictionnaire des équivalences

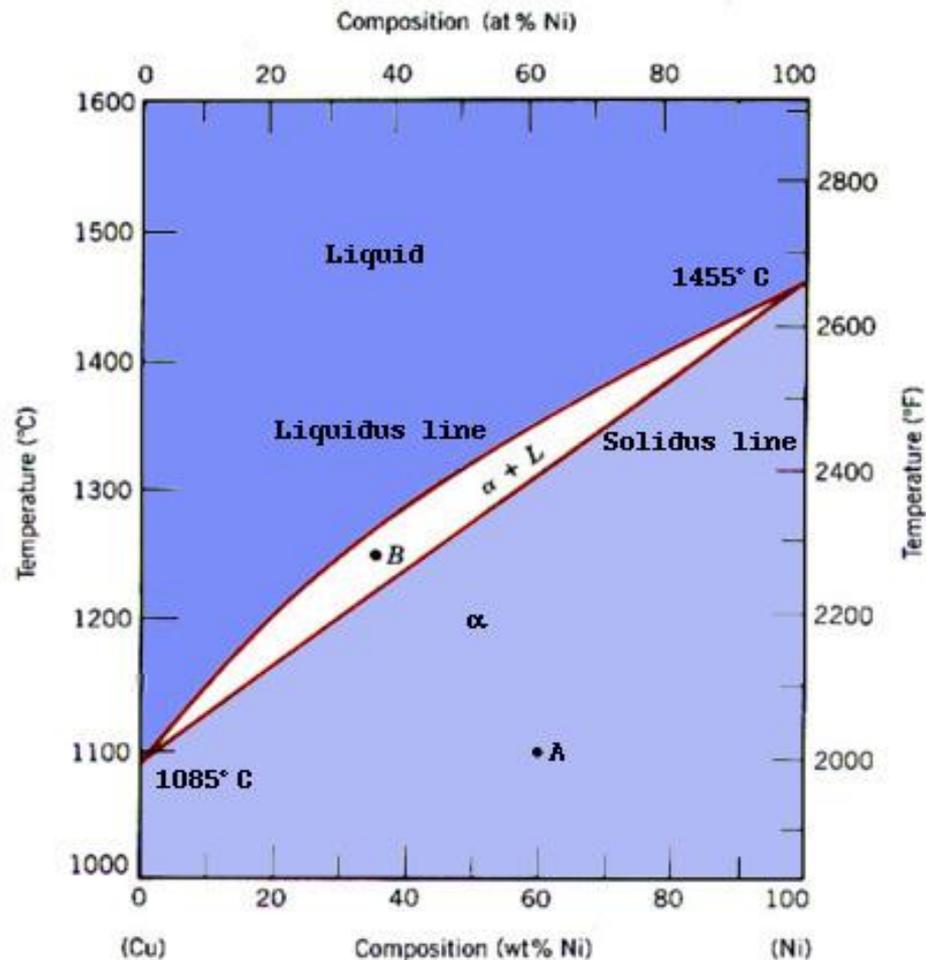
	Substance pure	Mélange binaire
Potentiel thermo	$\mathbf{f}(\mathbf{T})$	$\omega(\tilde{\mu}) = \mathbf{f} - \tilde{\mu}\mathbf{c}$
Grandeur intensive	\mathbf{T}	$\tilde{\mu}$
Grandeurs extensives	\mathbf{e}, \mathbf{s}	\mathbf{f}, \mathbf{c}

Rappel: diagrammes de phase

Eau pure

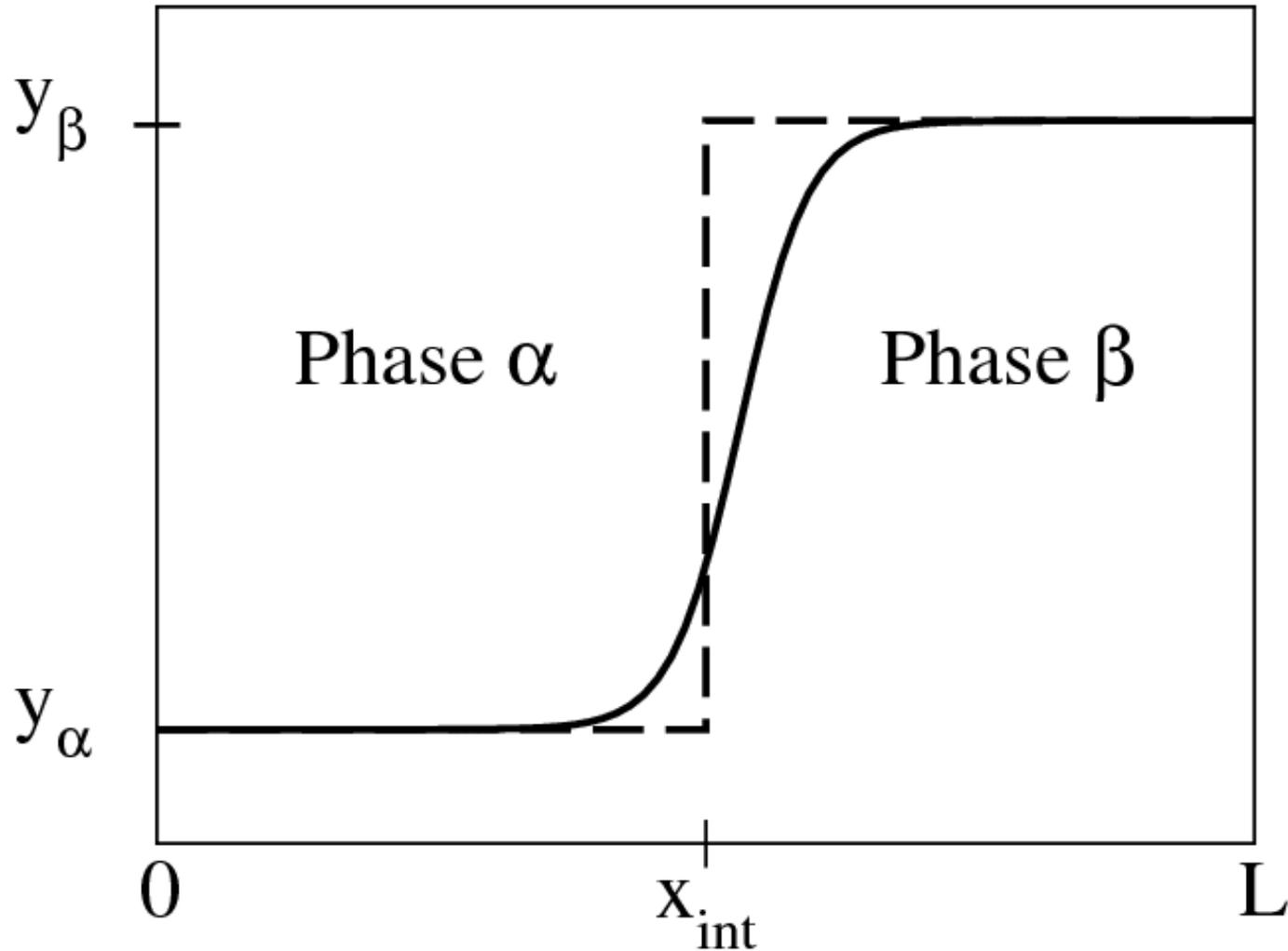


Rappel: diagrammes de phase Cu-Ni

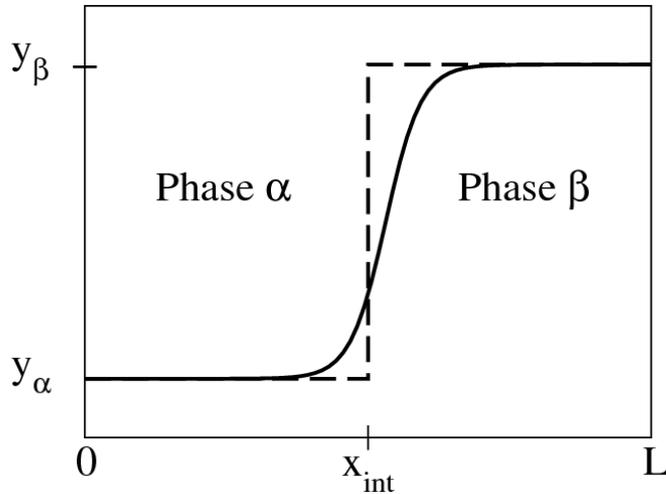


Description continue des interfaces

Profil d'une interface



Construction de Gibbs



Comment définir
la position de l'interface ?

Quantité totale de y

- Dans le système réel:

$$\int_0^L y(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

- Avec interface raide:

$$y_{\alpha} \mathbf{x}_{\text{int}} + y_{\beta} (\mathbf{L} - \mathbf{x}_{\text{int}})$$

$$\Rightarrow \delta y = \int_0^L y(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - [y_{\alpha} \mathbf{x}_{\text{int}} + y_{\beta} (\mathbf{L} - \mathbf{x}_{\text{int}})] = 0 \quad \text{fixe } \mathbf{x}_{\text{int}}$$

Remarques

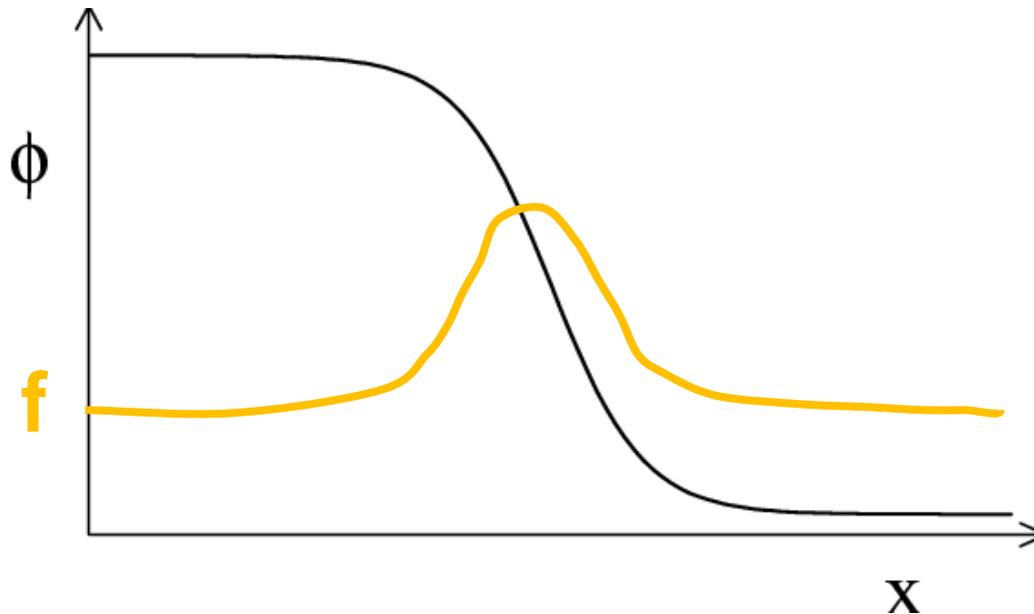
Quand il y a plusieurs grandeurs extensives (exemple: mélanges multicomposants), les valeurs de x_{int} définies avec les différentes quantités ne sont pas nécessairement égales. On choisit généralement un solvant et définit des adsorptions d'interface pour les autres quantités.

L'excès d'interface ne peut pas être annulé si $y_\alpha = y_\beta$.
Exemples: adsorption de soluté aux joints de grain, énergie de surface.

Energie (libre) de surface

L'énergie de surface est l'excès du potentiel thermodynamique approprié.

Dans cette optique, c'est une énergie volumique distribuée sur l'interface diffuse.



Théories pour interfaces diffuses

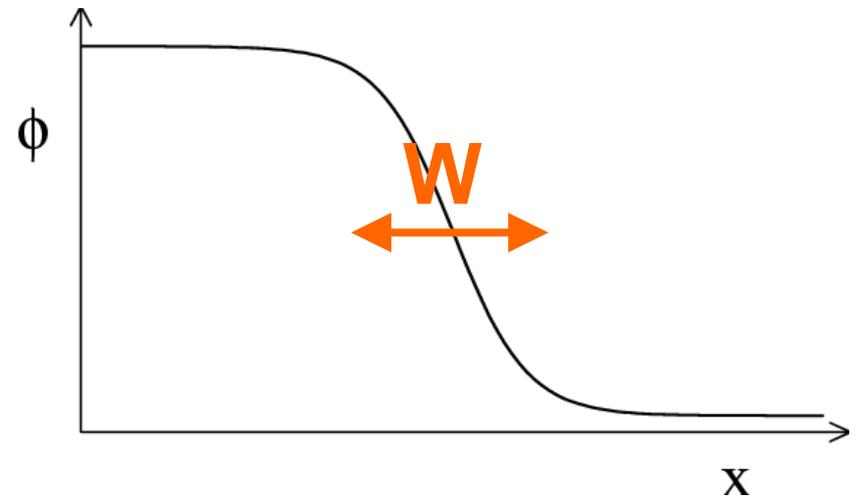
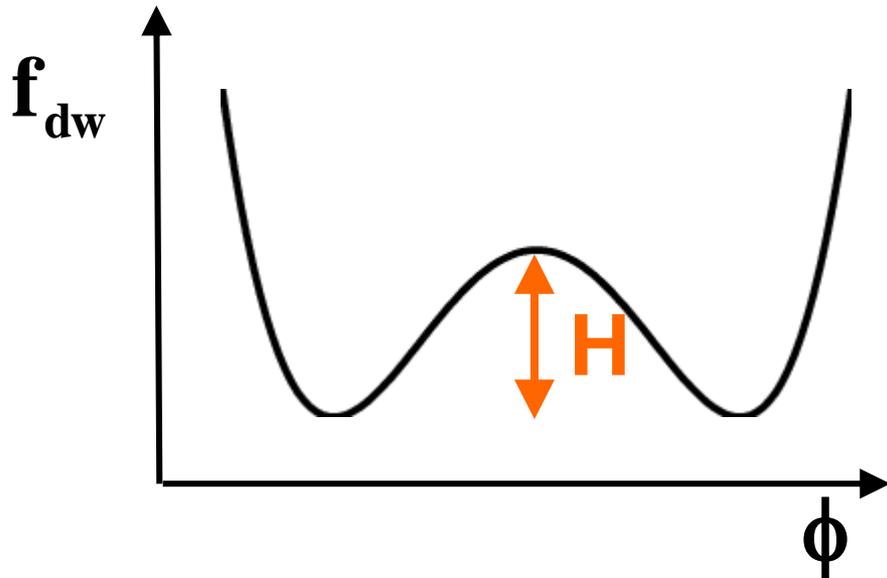
Historique:

- Van der Waals, interfaces liquide-vapeur (1893)
- Ginzburg-Landau, théorie de la supraconductivité (1947)

Depuis une trentaine d'années: les modèles de champ de phase sont devenu une méthode standard pour la simulation numérique de la dynamique des interfaces et la formation de microstructures en solidification.

Fonctionnelle d'énergie libre

$$F = \int_V \mathbf{K} (\nabla \phi)^2 + \mathbf{H} f_{\text{dw}}(\phi)$$



Analyse dimensionnelle:

H : énergie / volume

K : énergie / longueur

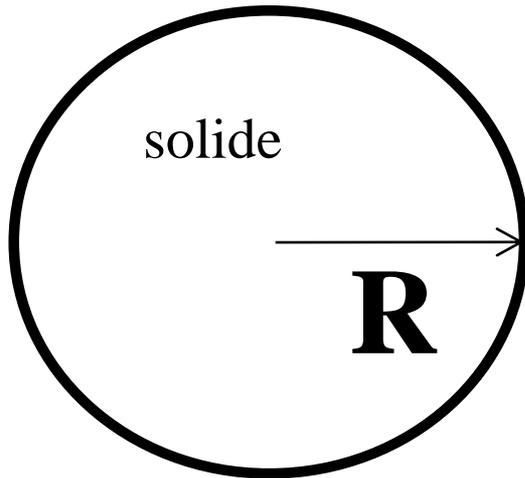
$$\Rightarrow \mathbf{W} \sim \sqrt{\mathbf{K} / \mathbf{H}}$$

$$\gamma \sim \sqrt{\mathbf{K} \mathbf{H}} \sim \mathbf{H} \mathbf{W}$$

Effet Gibbs- Thomson

Equilibre d'une inclusion sphérique

liquide



Différence d'énergie libre:

$$\Delta F = F - F_{\text{liq}} =$$
$$V_s (f_{\text{sol}} - f_{\text{liq}}) + \gamma A$$

$$V_s = \pi R^2 \quad A = 2\pi R$$

Développement limité autour de la température de fusion

$$\begin{aligned} \mathbf{f}(T) &= \mathbf{f}(T_f) + \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial T} \right|_{T_f} (T - T_f) \\ &= \mathbf{f}(T_f) - s(T_f)(T - T_f) \end{aligned}$$

$$\mathbf{f}_{\text{sol}}(T_f) = \mathbf{f}_{\text{liq}}(T_f)$$

$$\mathbf{f}_{\text{sol}} - \mathbf{f}_{\text{liq}} = (s_{\text{liq}} - s_{\text{sol}})(T - T_f) = \frac{L}{T_f}(T - T_f)$$

Effet Gibbs-Thomson

Condition d'équilibre:

$$\frac{d\Delta F}{dR} = 0 \quad \Rightarrow \quad T = T_f - \frac{\gamma T_f}{L} \frac{1}{R}$$

En trois dimensions:

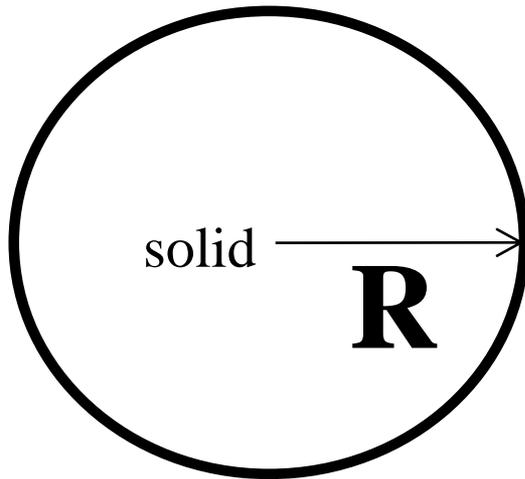
$$V_s = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad A = 4\pi R^2 \quad \Rightarrow \quad T = T_f - \frac{\gamma T_f}{L} \frac{2}{R}$$

Pour une surface de géométrie arbitraire:

$$T = T_f - \frac{\gamma T_f}{L} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Interprétation « mécanique »

liquid



Equilibre:

Les quantités intensives sont constantes

$$\mathbf{T}_l = \mathbf{T}_s \quad \mu_l = \mu_s$$

Bilan des forces:

$$\mathbf{p}_s = \mathbf{p}_l + \frac{\gamma}{\mathbf{R}}$$

$$\frac{\gamma}{\mathbf{R}} = \Delta \mathbf{p} = \Delta s (\mathbf{T}_f - \mathbf{T}) = \frac{\mathbf{L}}{\mathbf{T}_f} (\mathbf{T}_f - \mathbf{T})$$

Interfaces en mouvement

Force motrice

A l'équilibre: égalité des potentiels thermodynamique

Hors équilibre: différence de potentiels thermodynamiques

Substance pure:

$$\mathbf{f}_{\text{sol}} - \mathbf{f}_{\text{liq}} = (\mathbf{s}_{\text{liq}} - \mathbf{s}_{\text{sol}})(\mathbf{T} - \mathbf{T}_f) = \frac{\mathbf{L}}{\mathbf{T}_f} (\mathbf{T} - \mathbf{T}_f)$$

Mélange binaire:

$$\omega_{\alpha} - \omega_{\beta} = (\mathbf{c}_{\beta} - \mathbf{c}_{\alpha})(\tilde{\mu} - \tilde{\mu}_{\text{eq}})$$

Mobilité d'interface

A l'équilibre: nombreux attachements et détachements d'atomes/molécules à l'interface, flux net nul. Hors équilibre: Flux net non-nul. Théorie de réponse linéaire: il y a une relation

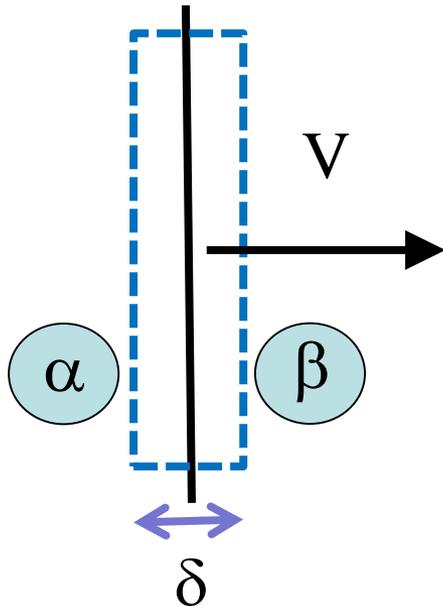
$$V \propto f_{\text{sol}} - f_{\text{liq}} \quad V = \mu_k (T_f - T)$$

La mobilité d'interface ne peut pas être mesurée.
Diverses théories sont disponibles.

Equations de bilan à l'interface

Les quantités extensives varient à l'interface. Le mouvement de l'interface doit donc être accompagné par des **phénomènes de transport**. Exemple: mélange binaire, transport par diffusion.

solide interface liquide



Evolution du nombre total d'atomes de soluté dans la boîte:

$$\frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = Vc(x_{\text{int}} + \delta/2) - Vc(x_{\text{int}} - \delta/2) + D_{\beta} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x_{\text{int}} + \delta/2} - D_{\alpha} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x_{\text{int}} - \delta/2}$$

Equations de bilan à l'interface

Dans un état stationnaire, N est constant dans le temps.

En conséquence:

$$V(c_\beta - c_\alpha) = -D_\beta \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{\text{liq}} + D_\alpha \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{\text{sol}}$$

Transformation lente (proche de l'équilibre): on peut supposer que c_{liq} et c_{sol} sont données par les valeurs d'équilibre.

Remarque: ceci suppose une hiérarchie d'échelles

$W \ll \delta \ll$ échelle de transport (longueur de diffusion, D/V)