

Part IV: Germination et interfaces

Plan

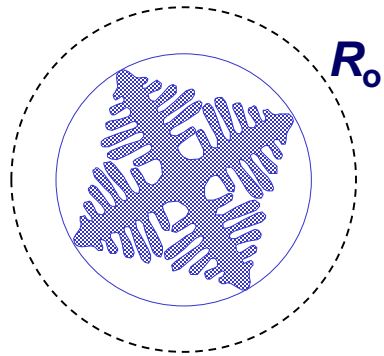
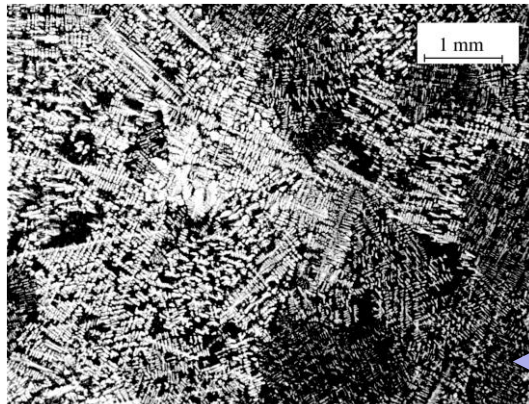
1. Importance des phénomènes de germination (*nucleation*)
2. Germination homogène
3. Germination hétérogène
4. Interfaces liquide/solide

Objectif

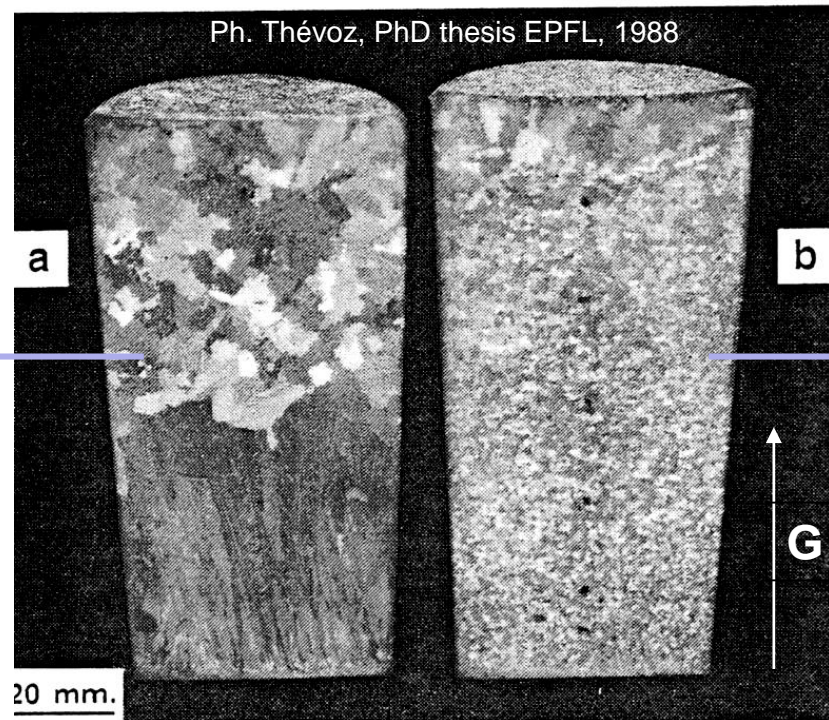
Ce cours est une introduction à la théorie de la germination homogène et hétérogène. On traitera presque exclusivement de la transformation liquide-solide, mais l'approche est généralisable aux transformations solide-solide par précipitation. Des cas particuliers du raffinement de grains par addition d'agents de germination (raffineurs de grains) seront présentés: TiB_2 dans alliages d'aluminium, Ir pour alliages d'or.

1. Importance de la germination sur la taille de grains

Comparaison des grains dans deux alliages Al-7%Si solidifiés en lingot avec gradient thermique vertical dans les mêmes conditions.

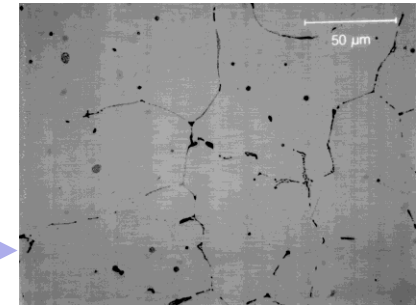


Croissance dendritique



Sans raffineur de grains TiB_2

Avec raffineur de grains TiB_2



Croissance globulaire

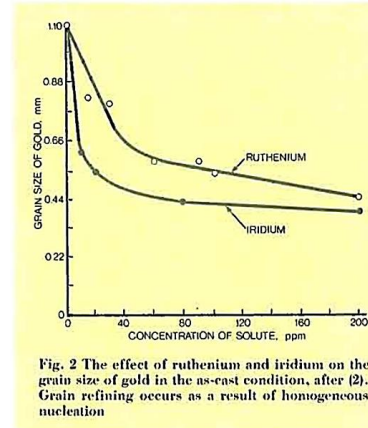
⇒ Les particules de TiB_2 mises dans l'Al liquide change drastiquement la taille de grains

1. Importance de la germination sur la taille de grains



Les gros grains en surface
sont prohibés dans
l'industrie horlogère.

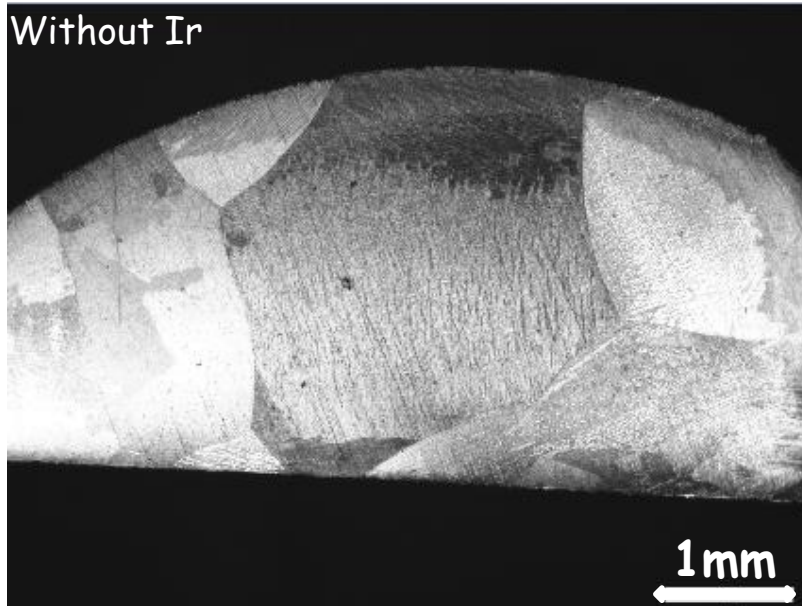
⇒ La solution “magique”:
ajouter 50 ppm de Ru ou Ir



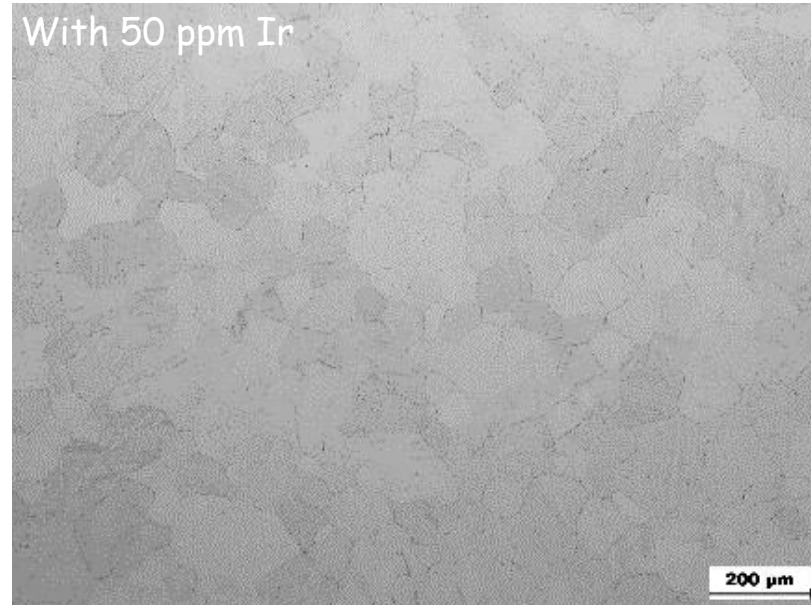
Dieter Ott and
Christoph J. Raub
Grain Size of Gold and
Gold Alloys, *Gold Bull.*,
1981, 14, (2)

Special 18 carat gold alloy with very high hardness (> 600 HV)

Without Ir



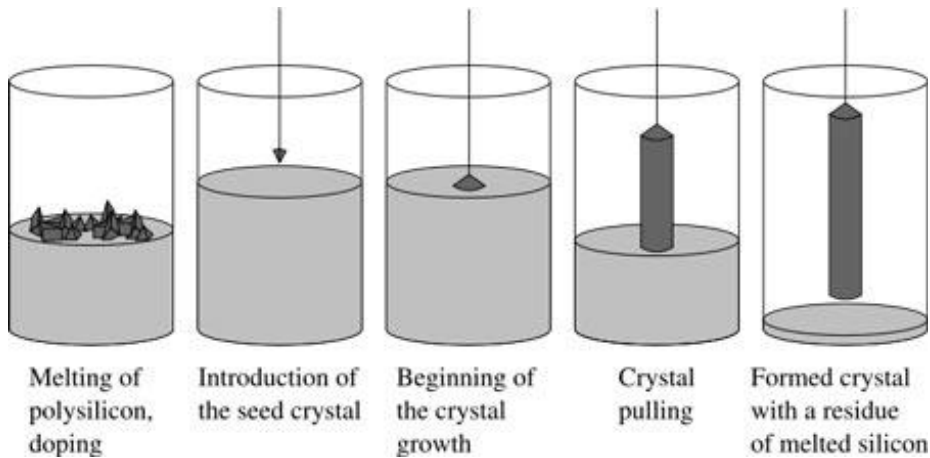
With 50 ppm Ir



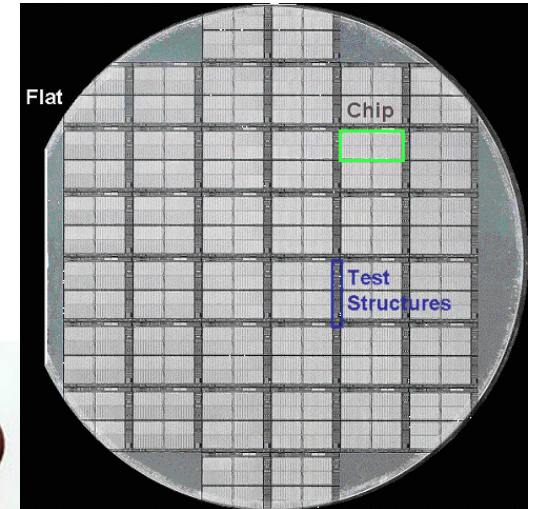
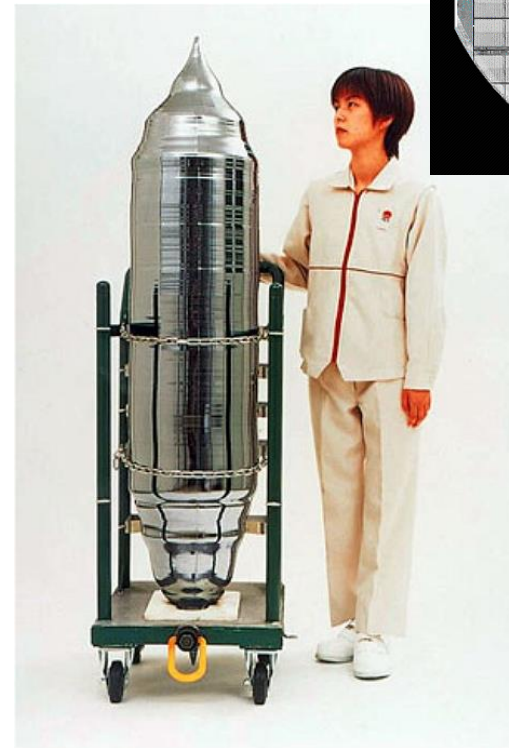
1. Importance de la germination sur croissance monocristalline

Pour certaines applications comme la microélectronique, c'est l'inverse, le "gros" grain, voire le **monocristal** est requis.

Procédé Czochralski

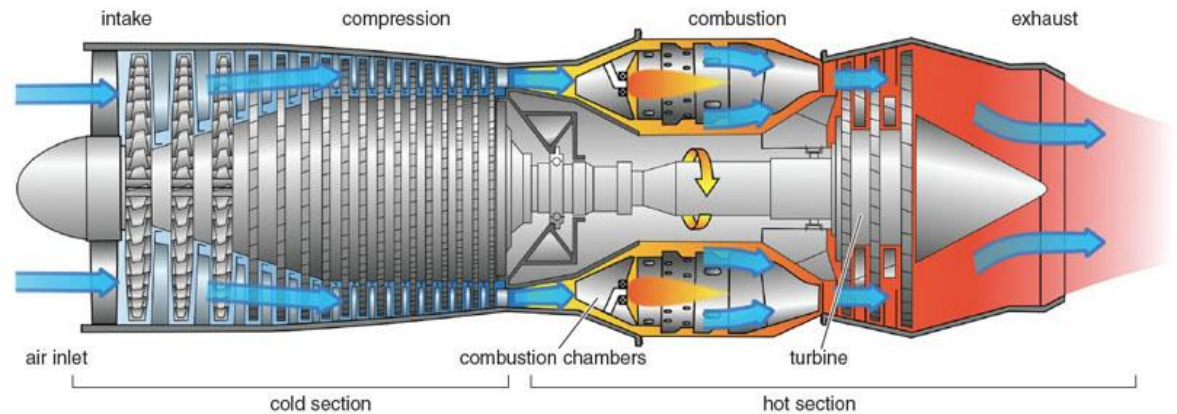
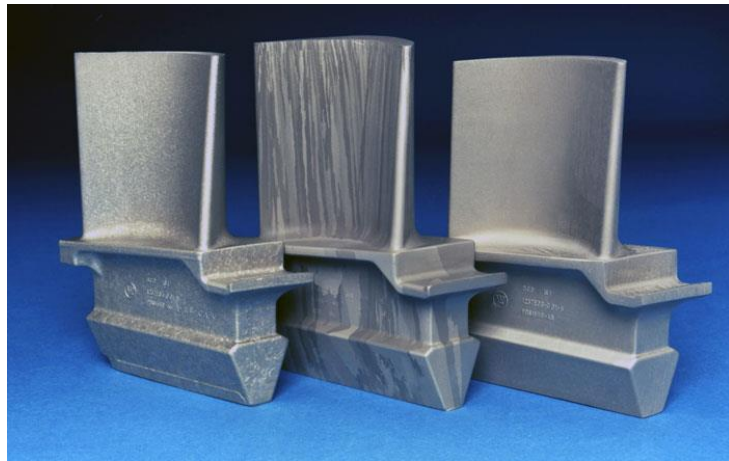
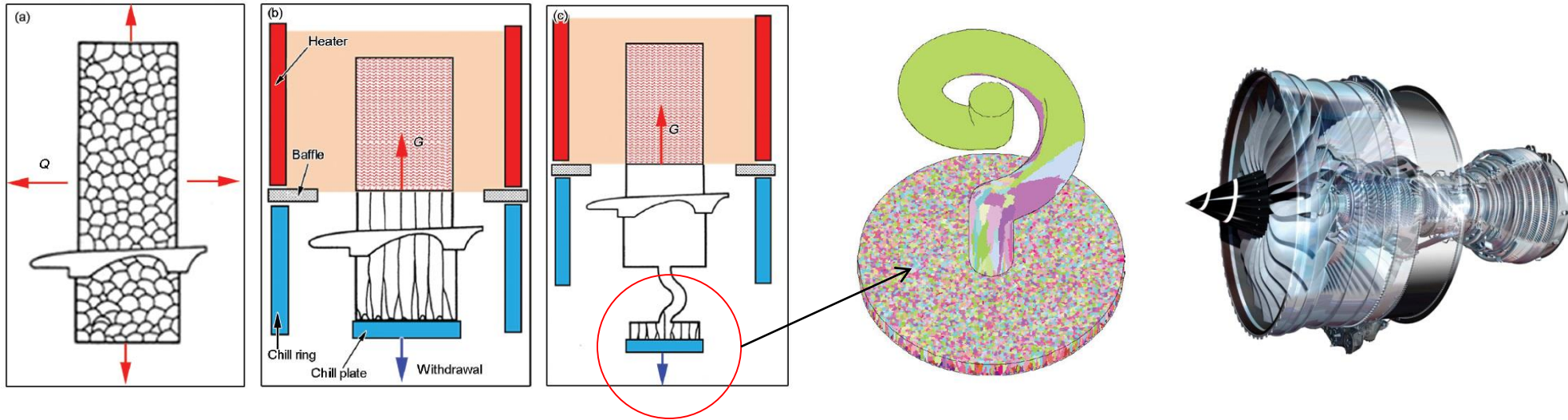


Un germe de silicium monocristallin est mis en contact avec le bain liquide de silicium. Quand le germe est délicatement monté, les atomes du liquide s'y accrochent en formant un solide en complète épitaxie avec le germe; un monocristal massif peut alors être réalisé par un déplacement lent et continue du germe vers le haut.



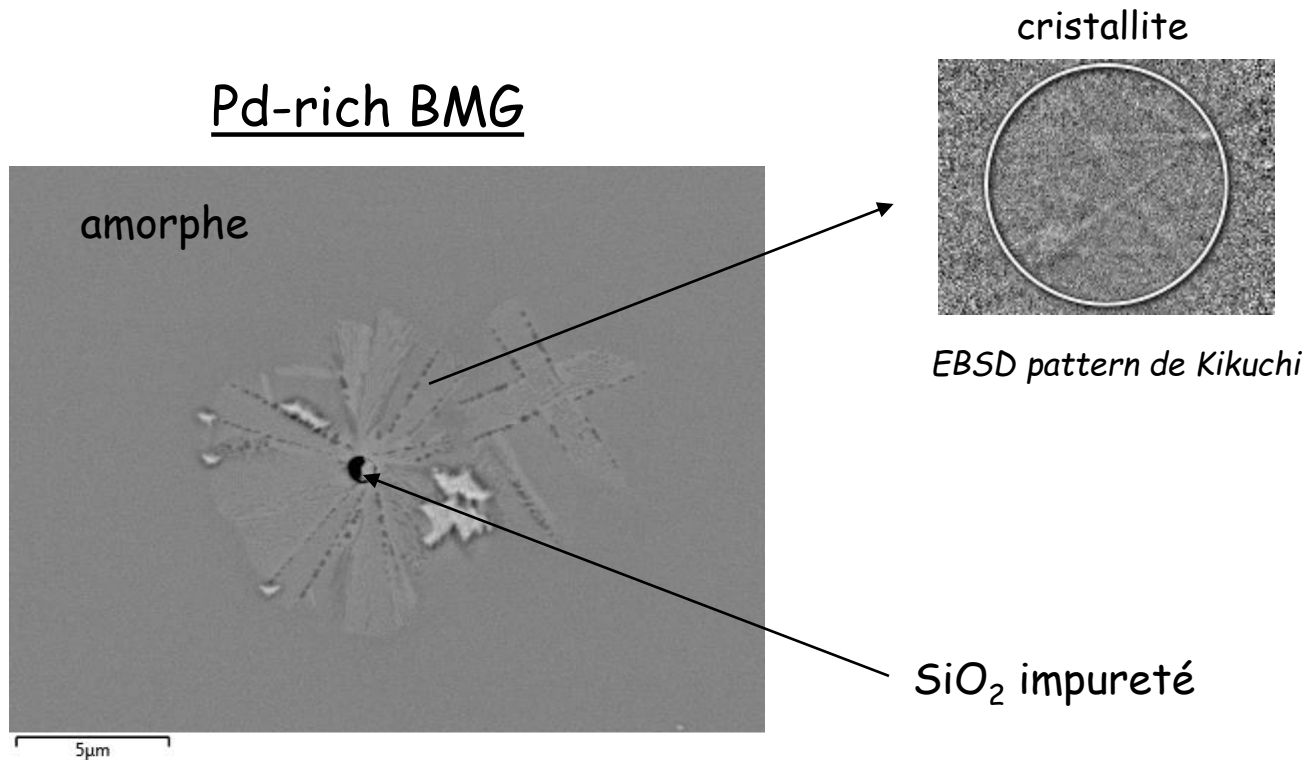
1. Importance de la germination sur croissance monocristalline

Solidification directionnelle + méthode “queue de cochon”



1. Importance de la germination sur la cristallisation

Il y a d'autres cas dans lesquels on ne veut pas de grains du tout, car toute cristallisation serait délétère pour les propriétés mécaniques: BMG (*Bulk Metallic Glasses*, BMG).
Elaborer des BMGs tout en évitant la cristallisation requiert des refroidissements très rapides, ou des compositions chimiques très particulières.



➡

Même quelque ppm peut mener à la fragilité du BMG. Le contrôle du niveau d'impureté doit être très élevé.

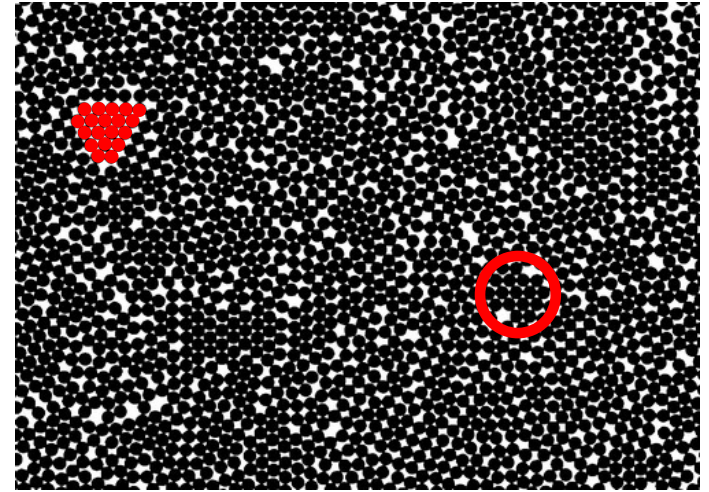
2. Germination homogène: les “clusters”

Dans un liquide, assez proche du point de fusion, les atomes ont tendance à se regrouper avec un ordre local de type « solide » pour former des clusters. Ces clusters sont très instables et correspondent à des “fluctuations d’état”.

Sous le point de fusion, des liaisons entre clusters se créent mais les clusters continuent à fluctuer. Les clusters sont en fait trop petits pour être stables.

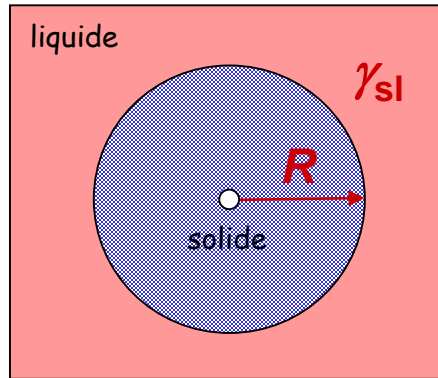
=> Phénomène de **surfusion**

N’importe quelle perturbation (choc, vibration, contact avec glace ou poussière) produit une solidification/cristallisation brutale!



2. Germination homogène: théorie classique

On considère un cluster solide de rayon R dans un liquide en surfusion de ΔT :



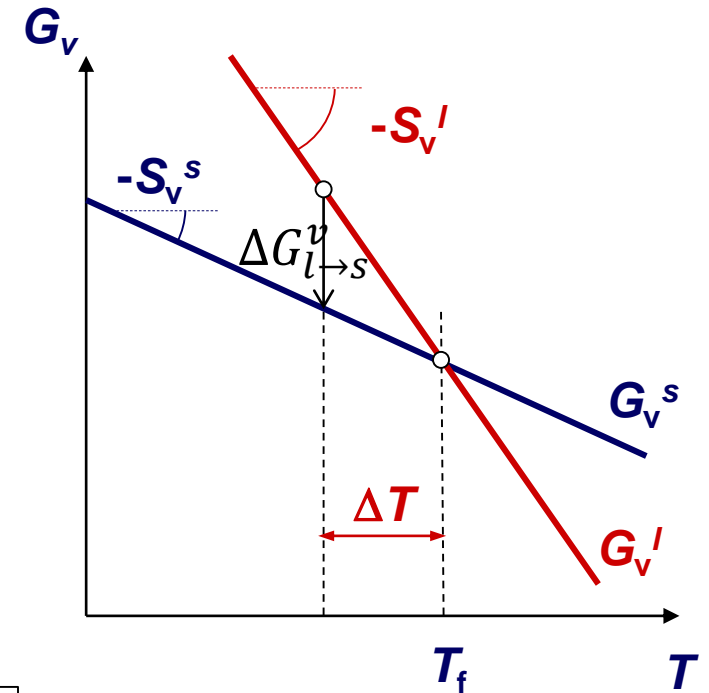
Son énergie libre *volumique* est:

$$\frac{4\pi R^3}{3} \Delta G_{l \rightarrow s}^v = -\frac{4\pi R^3}{3} \Delta S_f^v \Delta T$$

Son énergie de *surface* est : $4\pi R^2 \gamma_{sl}$

Au bilan son énergie totale est:

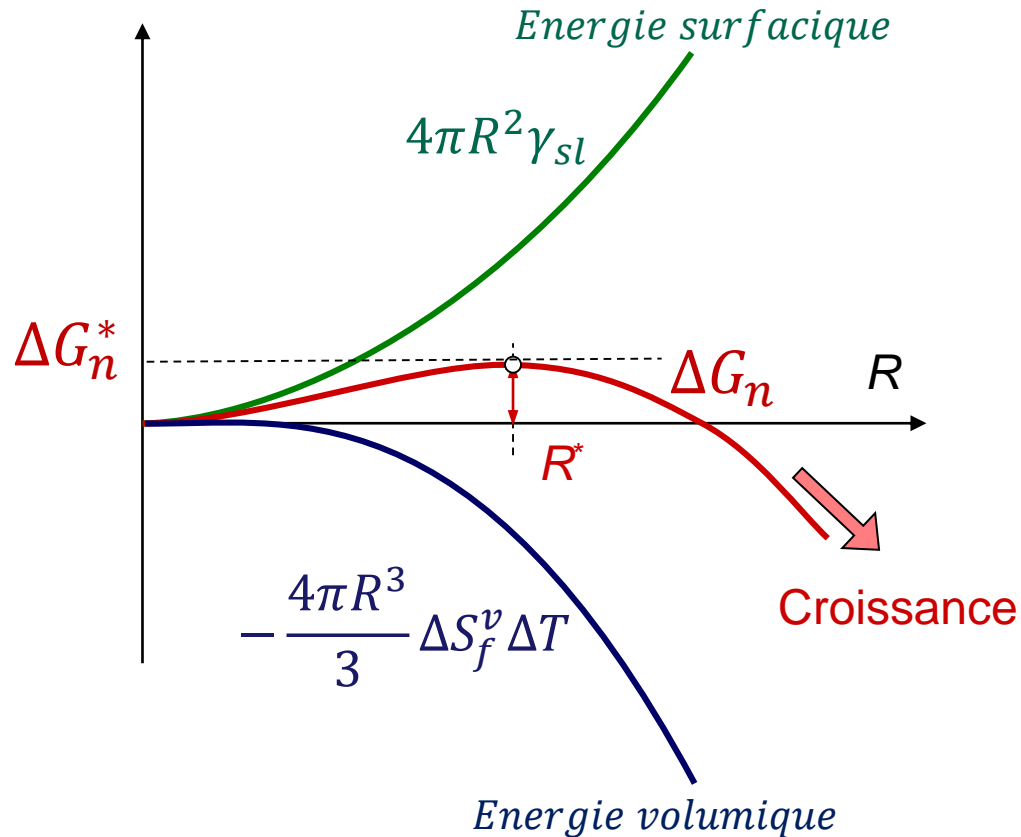
$$\Delta G_n = -\frac{4\pi R^3}{3} \Delta S_f^v \Delta T + 4\pi R^2 \gamma_{sl}$$



2. Germination homogène: théorie classique

ΔT fixé

Le cluster va croître si $\frac{d\Delta G_n}{dR} \leq 0$



R^* : rayon critique

$$\frac{d\Delta G_n}{dR} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$R^* = \frac{2\gamma_{sl}}{\Delta S_f^v \Delta T} = \frac{2\Gamma_{sl}}{\Delta T}$$

ΔG_n^* : barrière en énergie

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3}{(\Delta S_f^v)^2 \Delta T^2}$$

$$\Delta G_n^* = -\frac{V_{sph.}}{2} \Delta G_{l \rightarrow s}^v$$

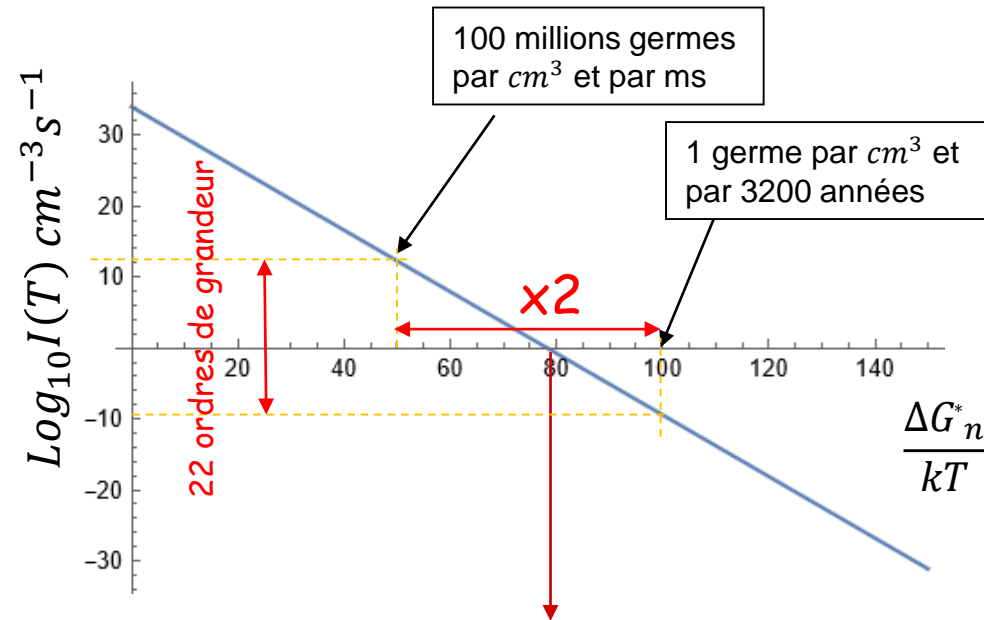
2. Germination homogène: théorie classique

Appelons $I(T)$ le taux de germination volumique. Il dépend de l'agitation thermique kT et de la surfusion ΔT par:

$$I(T) = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_n^*}{kT}\right)$$

avec ΔG_n^* fonction de $\Delta T = T_f - T$.

I_0 est proportionnel à C_0 (nb d'atomes par unité de volume) $\sim 10^{29}$ atomes m^{-3} et à la fréquence des vibration des atomes $\sim 10^{11} s^{-1}$
 $\rightarrow I_0 \approx 10^{40} m^{-3} s^{-1} = 10^{34} cm^{-3} s^{-1}$



Variation de $I(T)$ fonction de $\frac{\Delta G_n^*}{kT}$ autour de la valeur arbitraire $I(T) = 1 \text{ nucleus cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ qui correspond à $\frac{\Delta G_n^*}{kT} = 34 \ln 10 \approx 78$

On peut aussi définir le temps typique de germination t_n comme le temps qu'il faut attendre pour voir apparaître 1 germe dans 1 cm^3 par

$$t_n = \frac{1 \text{ nucleus cm}^{-3}}{I(T)}$$

2. Germination homogène: théorie classique

La fonction explicite de $I(T)$ en ΔT est

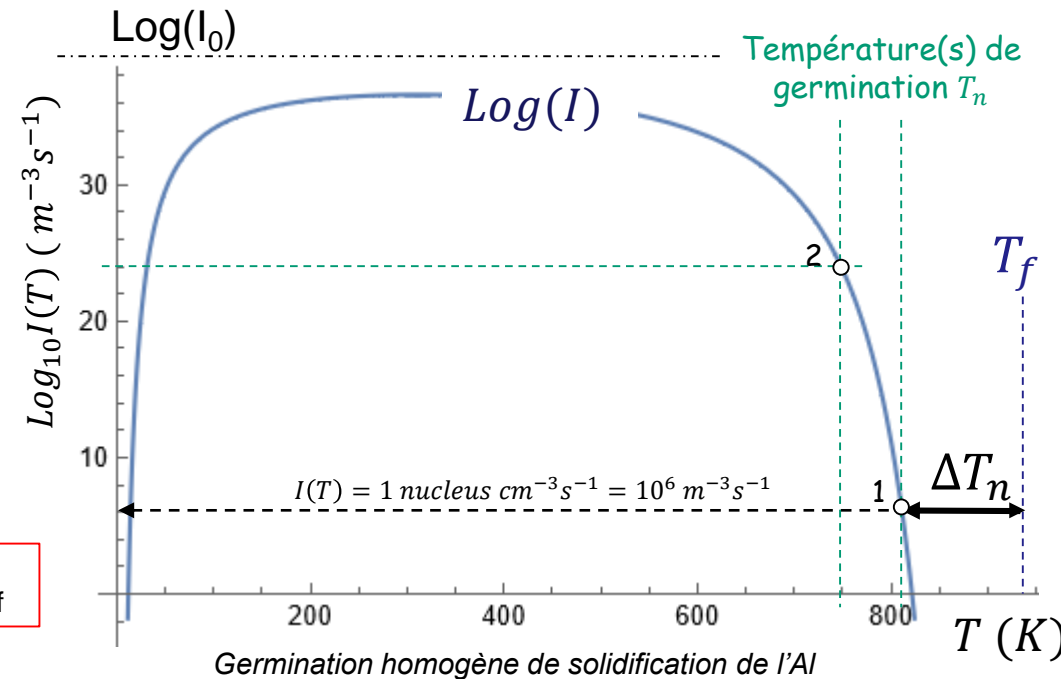
$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{16\pi \gamma_{sl}^3 / (\Delta S_v^f)^2}{3kT \Delta T^2}\right)$$

avec $\Delta T = T_f - T$

- Augmentation brutale de $I(T)$ pour une température T_n sous T_f pour laquelle

$$I(T_n) \approx 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

- Pour beaucoup de métaux $\Delta T_n \approx 0,1 - 0,2 T_f$



➡ Deux critères possibles: soit **(1)** $I(T_n) \approx 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, soit **(2)** $\Delta T_n \approx 0,2 T_f$

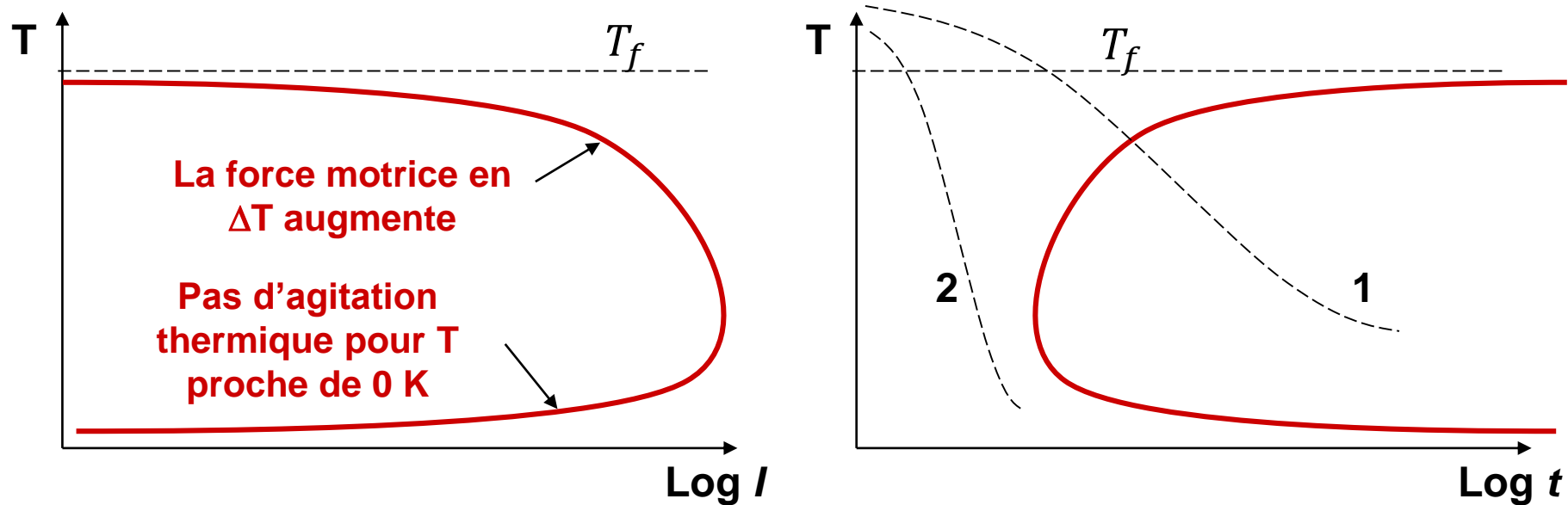
Critère (1) avec aluminium (à faire en exercice):

$T_f = 933 \text{ K}$, $\gamma_{sl} = 0,093 \text{ J.m}^{-2}$, $\Delta S_v^f = 1,02 \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($\rightarrow \Gamma_{sl} = 0,9 \cdot 10^{-7} \text{ K.m}$),
 $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$. La valeur $I(T_n) = 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ est obtenue pour $T_n = 811 \text{ K}$,
 soit $\Delta T_n \approx 0,13 T_f$. Et on montre que $R^* \approx 1,5 \text{ nm}$.

Critère (2): on prend comme critère $\Delta T_n = 0,2 T_f$ pour déterminer T_n , alors $T_n = 746 \text{ K}$, $\Delta G_n^* / k_B T_f \approx 30$ (et non plus 78), $I(T_n) = 10^{24} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 10^6 \mu\text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Et on montre que $R^* \approx 0,9 \text{ nm}$

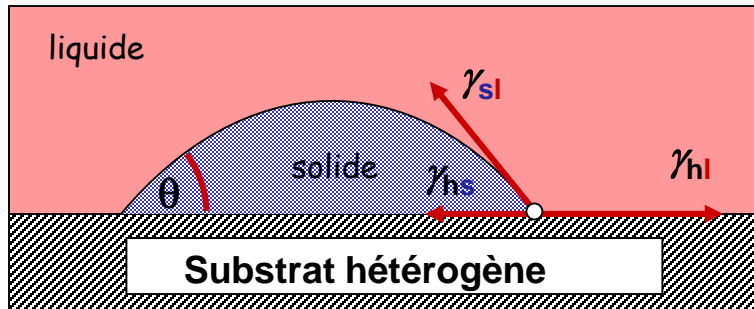
2. Germination homogène: théorie classique

En traçant le taux de germination (échelle log) en abscisse et la température en ordonnée :



- Pour la branche du haut, $I(T)$ augmente car ΔT augmente.
- Quand T baisse trop, le terme en kT devient prédominant; le taux de germination baisse alors par manque d'agitation thermique.
- Changer $I(T)$ en temps de germination ($t \sim I(T)^{-1}$) renverse la courbe en "D" en courbe en "C" typique des **diagrammes TTT** (*Time Transformation Temperature*).
- Pour de faibles vitesses de refroidissement (courbe 1), la cristallisation a lieu. Pour de très fortes vitesses (courbe 2), la germination ne peut avoir lieu et le système reste figé dans un état vitreux.

3. Germination hétérogène: théorie



Equation de Young-Laplace

$$\gamma_{sl} \cos(\theta) + \gamma_{hs} = \gamma_{hl}$$

Pour démo, voir exo

Le rayon critique R^* est inchangé : $R^* = \frac{2\Gamma_{sl}}{\Delta T}$

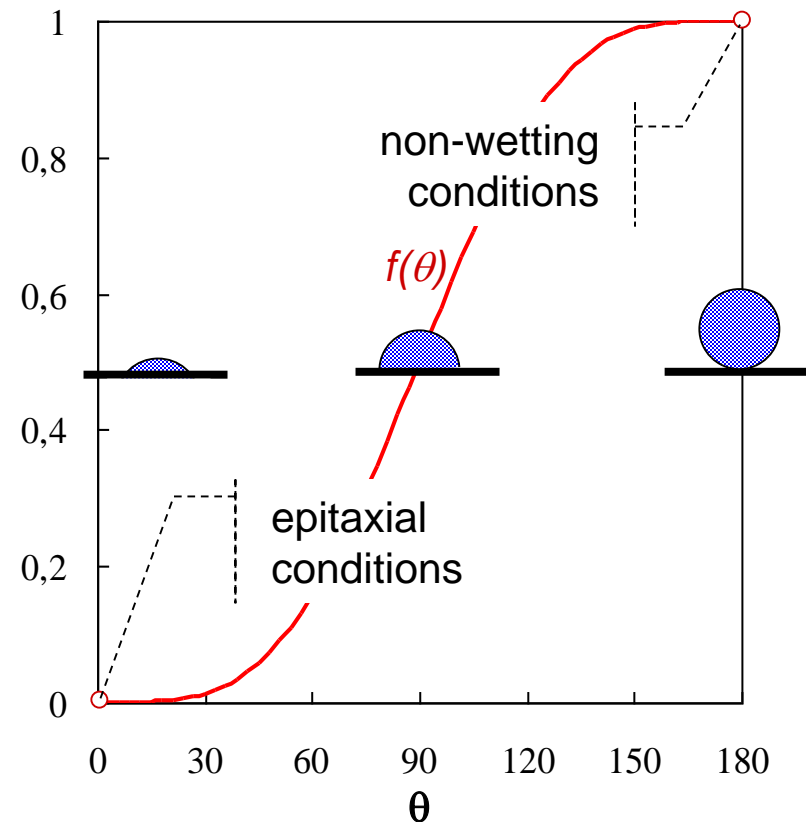
Le volume du cluster de taille critique est multiplié par un facteur < 1 qui vaut :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$

Et la barrière en énergie à franchir est :

$$\Delta G_{n,hét}^* = f(\theta) \Delta G_{n,hom}^* = f(\theta) \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3}{(\Delta S_v^f)^2 \Delta T^2}$$

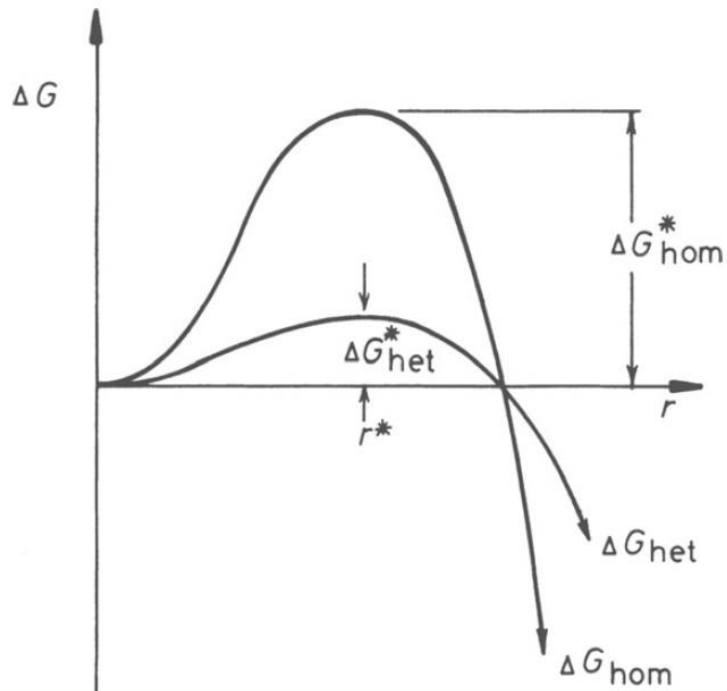
$$\Delta G_{n,hét}^* = -\frac{V_{cap}}{2} \Delta G_{l \rightarrow s}^v$$



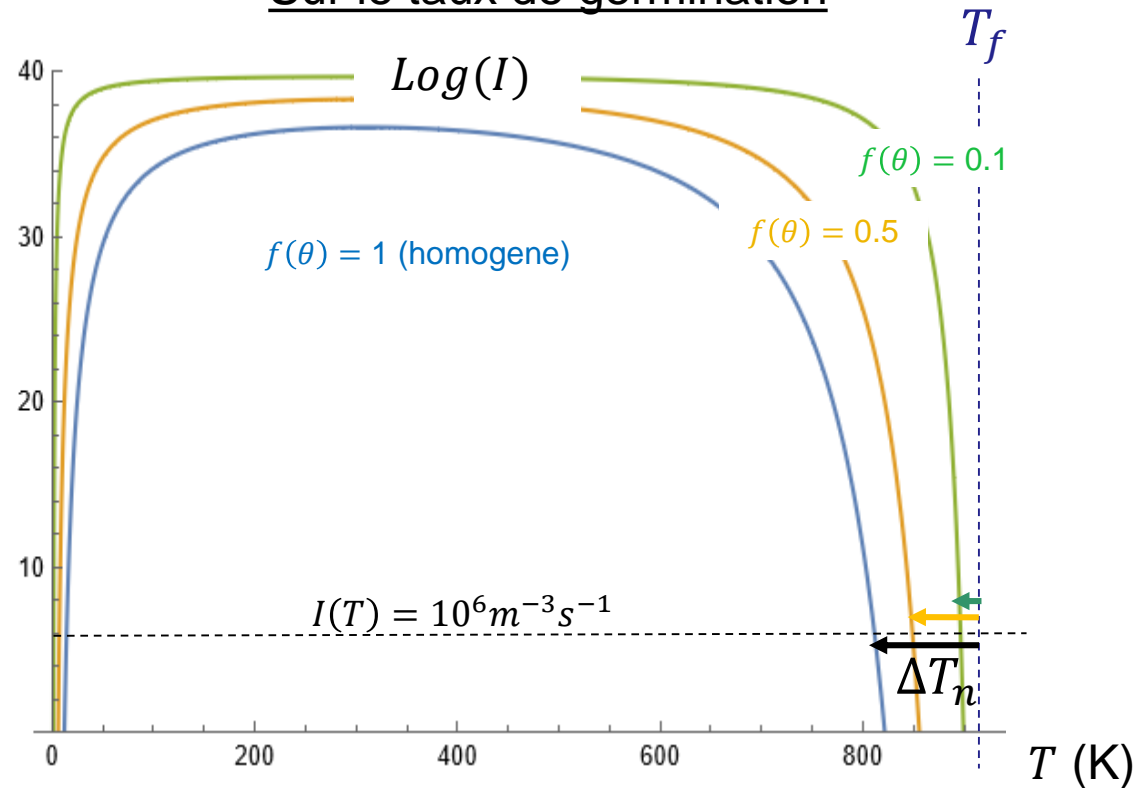
3. Germination hétérogène: théorie

Germination homogène vs hétérogène

Sur la barrière en énergie

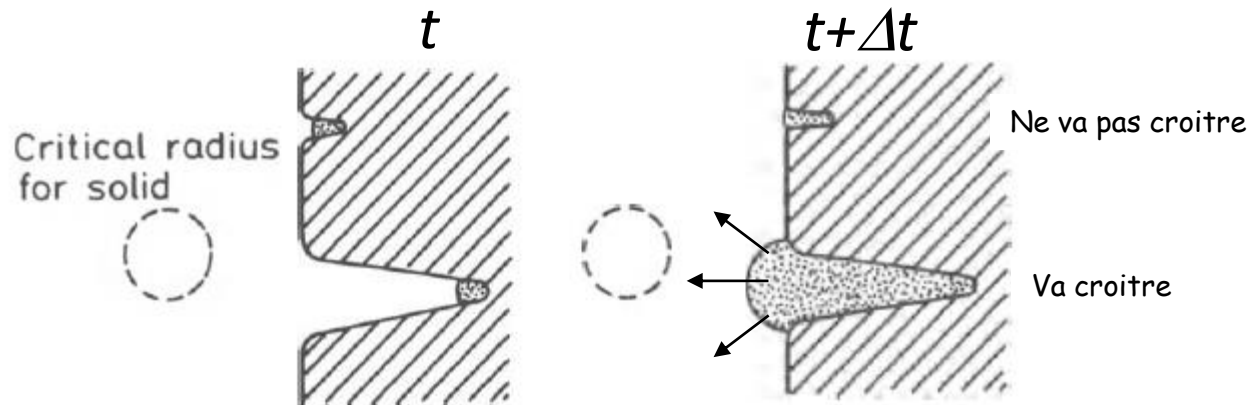


Sur le taux de germination



3. Germination hétérogène: théorie

La germination de la solidification peut avoir lieu sur des nano-fissures même quand l'angle de goutte θ est relativement élevé. Noter que la fissure doit néanmoins être assez profonde pour que le solide puisse dépasser la taille critique R^* .



Germination hétérogène sur des petites fissures d'une moule de fusion

Tiré du livre de Porter & Easterling

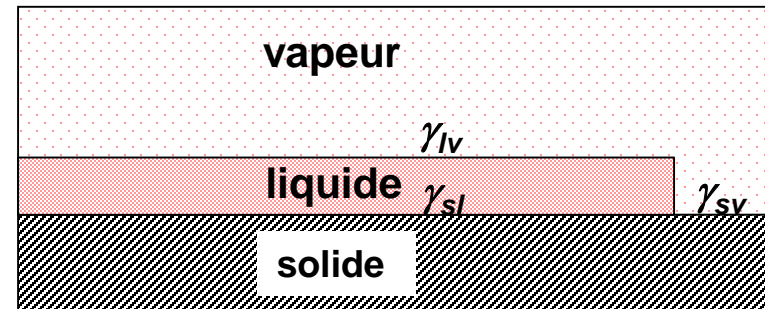
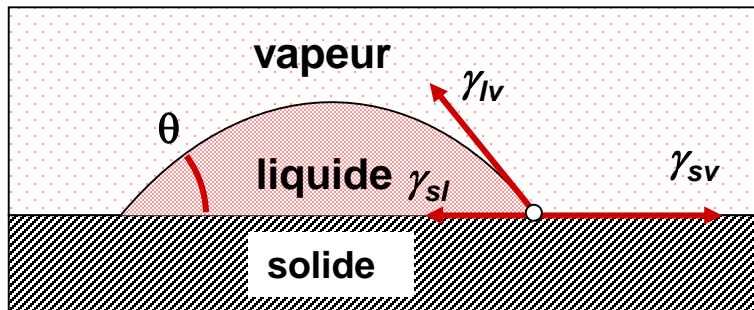
2. Germination hétérogène: théorie

Même si la solidification requière nécessairement une surfusion, **la fusion elle a lieu immanquablement à la même température (température de fusion)**, même à des vitesses de chauffage très élevées.

L'explication est à trouver dans les énergies de surface solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur. Elles sont en effet toujours telles que

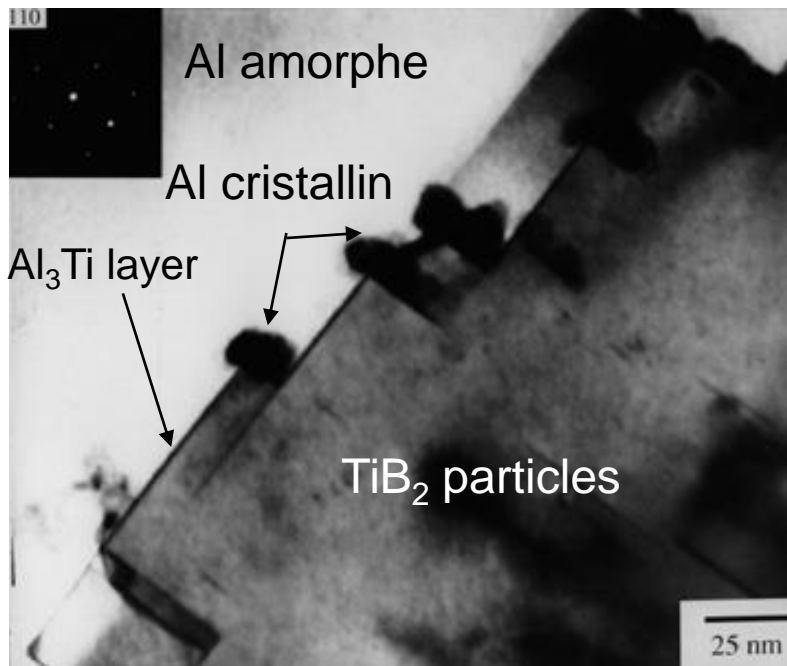
$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} < \gamma_{sv}$$

\Rightarrow l'angle de goutte $\theta = 0$



3. Raffiner les grains par inoculation

Les TiB_2 sont des raffineurs de grains pour l'aluminium (slide 2). Ils agissent comme agents de germination hétérogène. Comment ?



L. A. Greer, University of Cambridge

Etude:

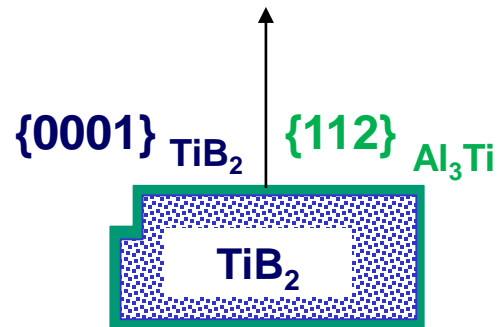
1- Solidification très rapide ($10^5 - 10^6 \text{ K s}^{-1}$) d'un aluminium liquide contenant des particules de TiB_2 pour obtenir un verre métallique.

2- Observation en TEM avec chauffage in-situ des interfaces particules TiB_2 /Al.

Résultats :

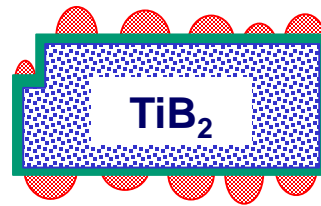
- Une fine couche de Al_3Ti se forme entre TiB_2 et l'aluminium.
- L'aluminium cristallise sur le plan basal du TiB_2 .

3. Raffiner les grains par inoculation



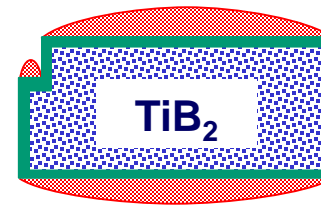
Particule TiB_2 avec
couche formée Al_3Ti

①



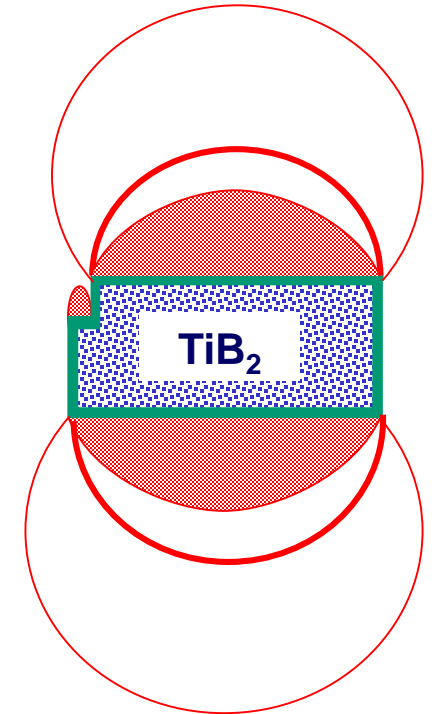
Croissance des
grains de Al en
épitaxie sur Al_3Ti

②



Formation d'un
grain de Al
entourant le TiB_2

③

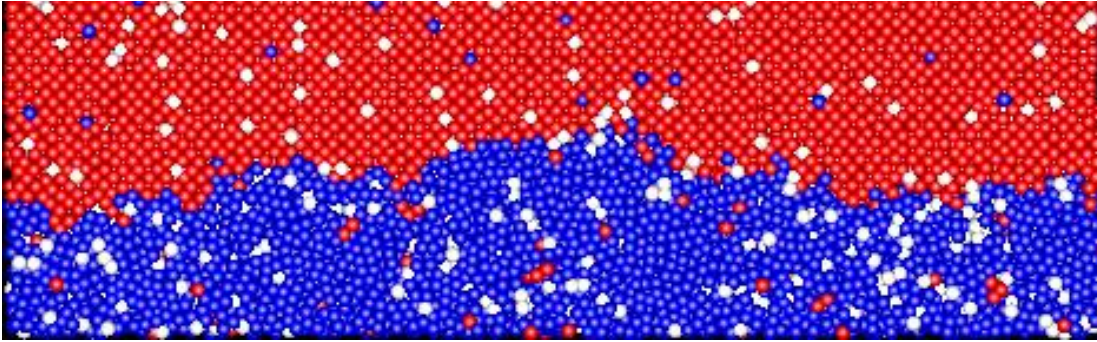


Croissance du grain de Al

④

4. Interfaces liquide/solide pour les métaux

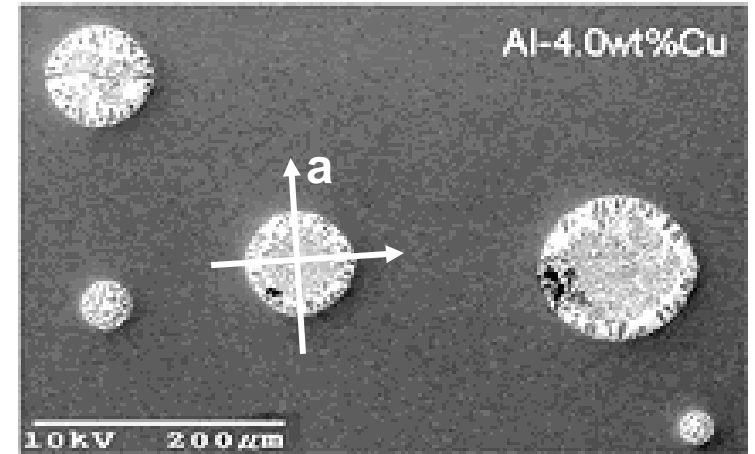
Dans les **métaux**, l'organisation du liquide est assez proche de celle du solide (faible entropie et enthalpie de fusion, voir par ex. slide 10 lecture II): l'interface liquide /solide apparait **lisse** macroscopiquement et **diffuse** à l'échelle atomique.



Snapshot of Molecular-Dynamics simulation of a solid-liquid interface fluctuations in Ni-Cu at 1750 K. M. Asta, Northwestern Univ., Chicago

$$T_f \Delta S_f^m = \Delta H_f^m = L_m < 2RT_f$$

$$R = 8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



Quenched liquid droplets in equilibrium with the solid phase. S. Liu, R. Napolitano, and R. Trivedi

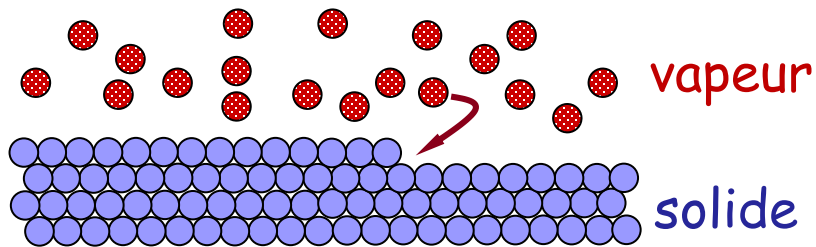
Exemple:

$$\begin{aligned} \text{Fe: } L_m &= 14 \text{ kJ mole}^{-1} \\ &< 2RT = 30 \text{ kJ mole}^{-1} \end{aligned}$$

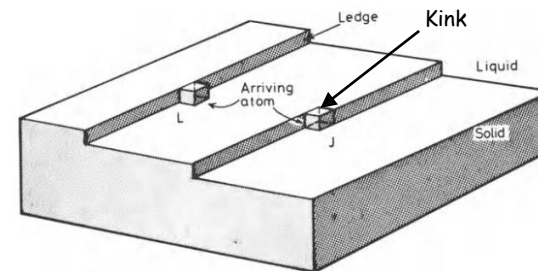
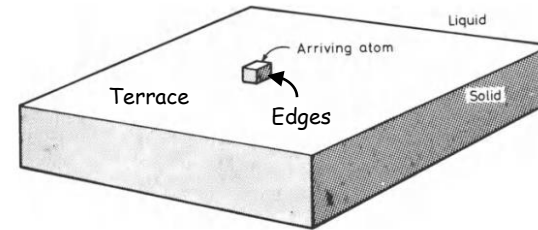
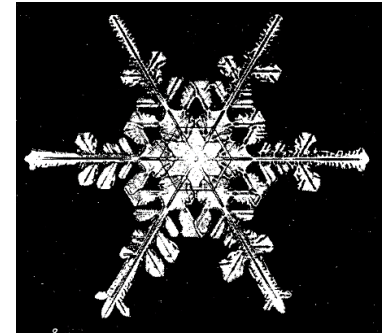
4. Interfaces liquide/solide pour les non-métaux

Pour les systèmes **très petits** (qq nm), ou **plus complexes** (ex. céramiques, polymères), ou lorsque la **crystallisation depuis la phase vapeur**, la solidification implique un grand changement de structure et donc une grande entropie et enthalpie de fusion. L'interface apparaît macroscopiquement **plate** et chimiquement **nette**.

$$T_f \Delta S_f^m = \Delta H_f^m = L_m > 2R T_f$$



Les atomes de la phase vapeur s'accrochent à ceux du solide pour créer le maximum de liaisons, donc préférentiellement aux coins (*kinks*), aux arrêtes (*ledges*) et sur les côtes des îlots (*edges*) → croissance plan par plan.



Exemple:

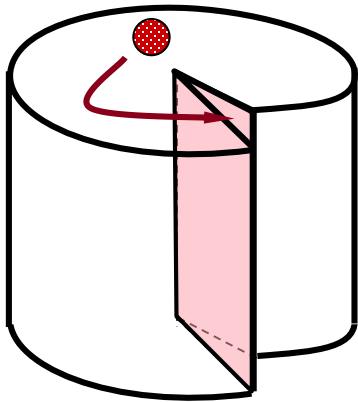
$$\text{Si: } L_m = 50 \text{ kJ mole}^{-1} \\ > 2RT = 28 \text{ kJ mole}^{-1}$$

4. Interfaces liquide/solide

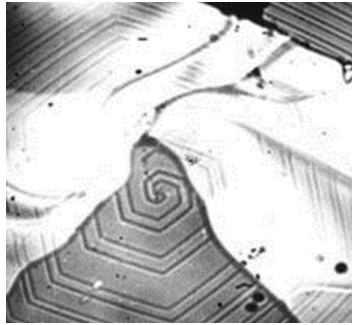
Pour les systèmes avec *interfaces diffuses*, les atomes trouvent aisément des sites d'accroche: la cinétique d'accroche peut être négligée en solidification des métaux.

Pour des systèmes avec des *interfaces plates*, la cinétique d'accroche devient un facteur limitant; la croissance a donc lieu sur les défauts (dislocations vis, macles):

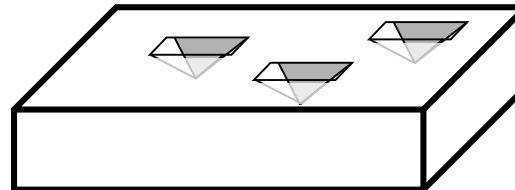
Liquide/vapeur



Croissance assistée par dislocation vis

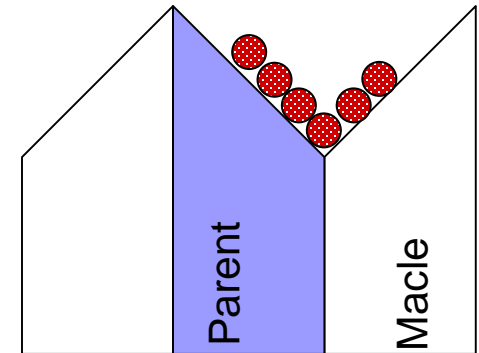


Croissance en spirale sur une face (001) d'un cristal de SnS_2



Piqures de corrosion formées volontairement sur un wafer de silicium pour compter les dislocations vis

Liquide/vapeur

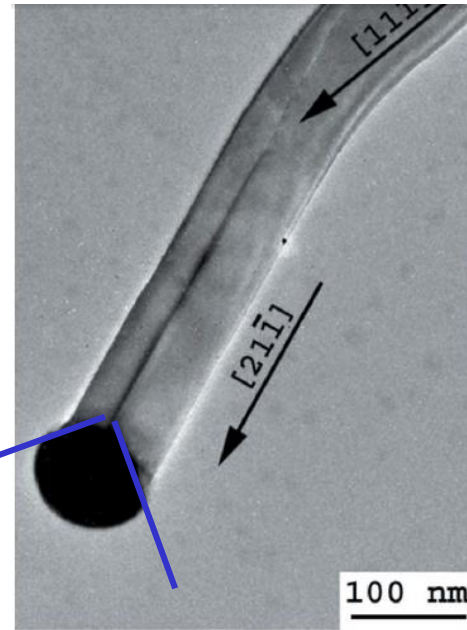
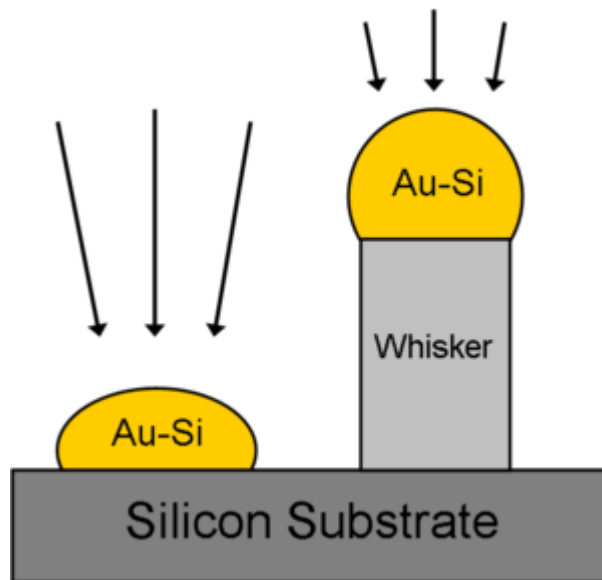
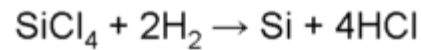


Croissance assistée par morphologie maclée (angle ré-entrant)

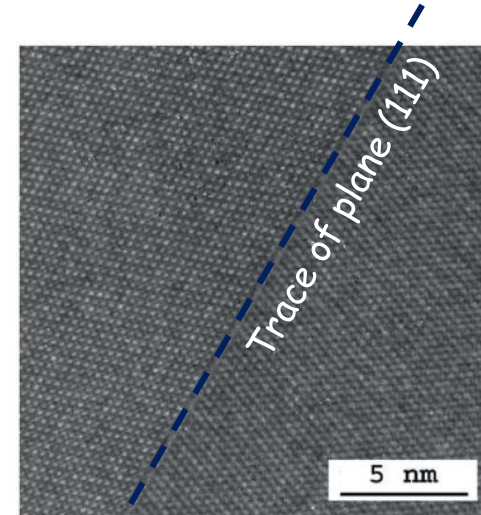
4. Interfaces vapeur/liquide/solide

Exemple de croissance aidée par maclage sur des nanofils de Si

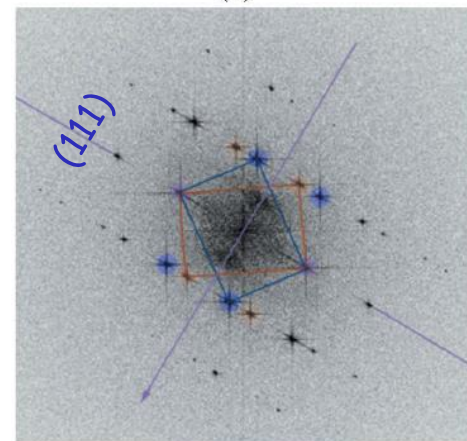
Silicon nanowires grown by vapor-liquid-solid method (VLS) method



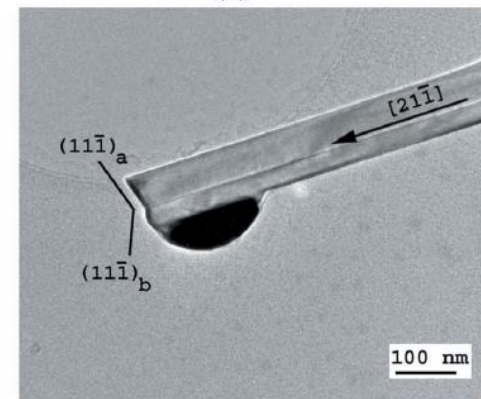
(a)



(b)



(c) [011] Zone Axis



(d)

4. Interfaces et plans cristallins

A volume constant la forme « choisie » par le cristal est celle qui minimise l'énergie de surface.

Si on trace γ_{hkl} pour les normales aux plans hkl d'un cristal on obtient un diagramme de **Wulff**.

La forme d'équilibre s'obtient en prenant l'enveloppe du diagramme de Wulff. En présence de creux marqués (*cusps*), la construction est assez directe.

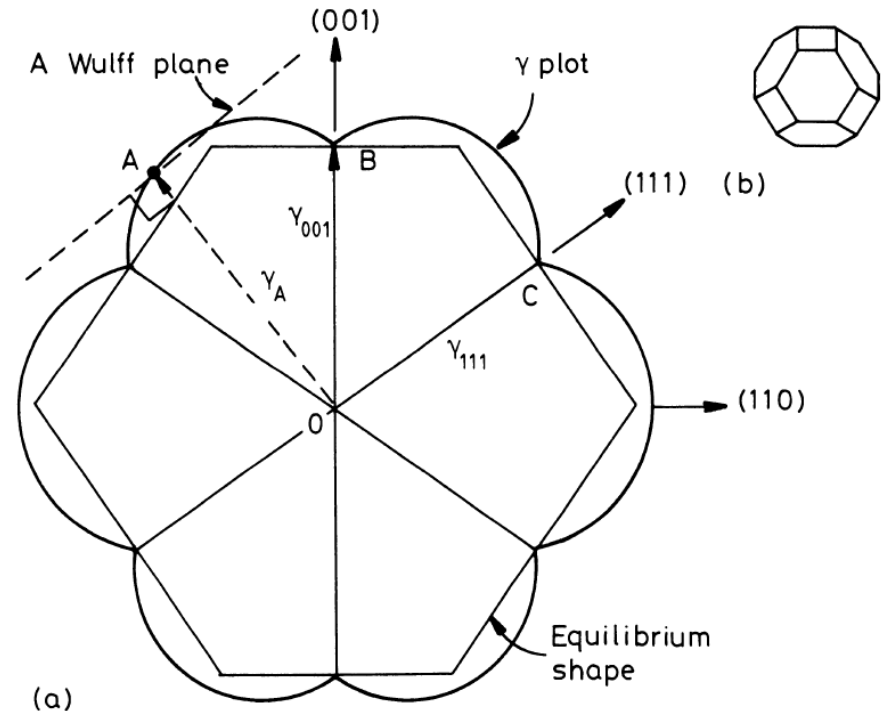
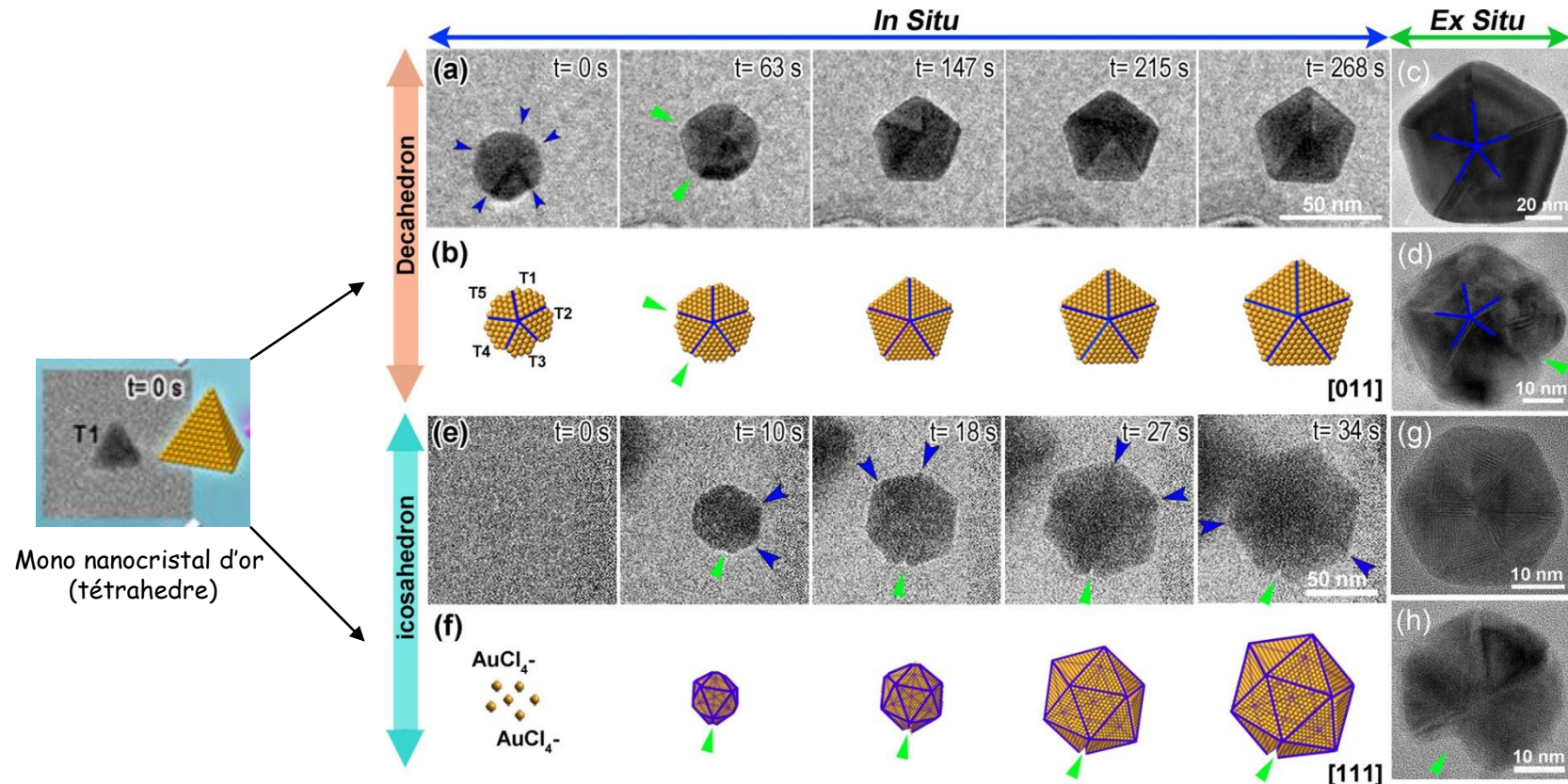


Fig. 3.5 (a) A possible $(1\bar{1}0)$ section through the γ -plot of an fcc crystal. The length OA represents the free energy of a surface plane whose normal lies in the direction OA. Thus $OB = \gamma_{(001)}$, $OC = \gamma_{(111)}$, etc. Wulff planes are those such as that which lies normal to the vector OA. In this case the Wulff planes at the cusps (B, C, etc.) give the inner envelope of all Wulff planes and thus the equilibrium shape. (b) The equilibrium shape in three dimensions showing $\{100\}$ (square faces) and $\{111\}$ (hexagonal faces).

4. Interfaces et plans cristallins

Note: Il est parfois plus avantageux pour des métaux fcc à faible énergie de faute d'empilement de macler sur les plans $\{111\}$ pour adopter une forme plus proche de la sphère par assemblage de tétraèdres en relation de macles les unes-les-autres:

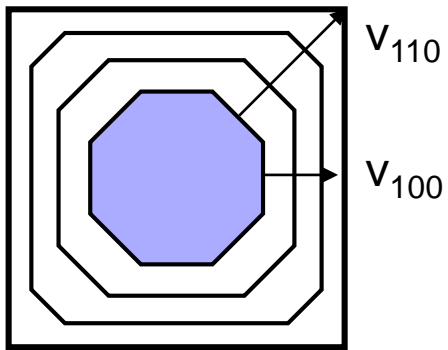


X. Ma et al. *ACS Nano* 2020, 14, 8, 9594-9604

<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b10173>

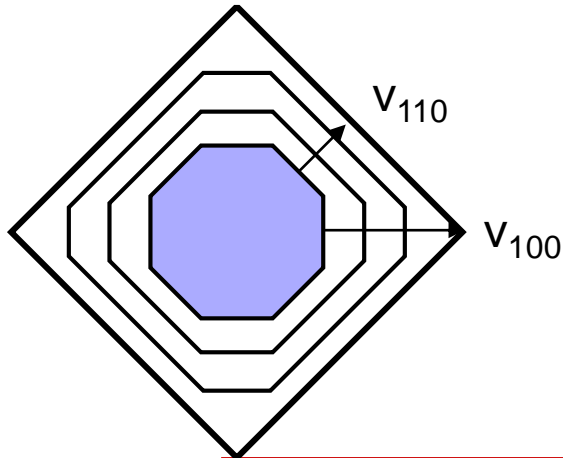
4. Interfaces liquide/solide

Les faces d'un cristal facetté sont celles formées par les plans dont la **vitesse de croissance normale au plan est la plus faible**.



$$V_{110} > V_{100}$$

Forme finale sur plans (100)

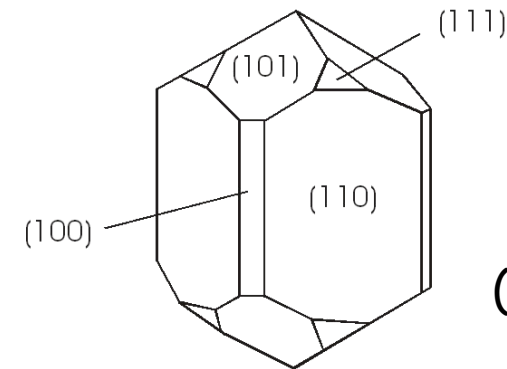


$$V_{100} > V_{110}$$

Forme finale sur plans (110)



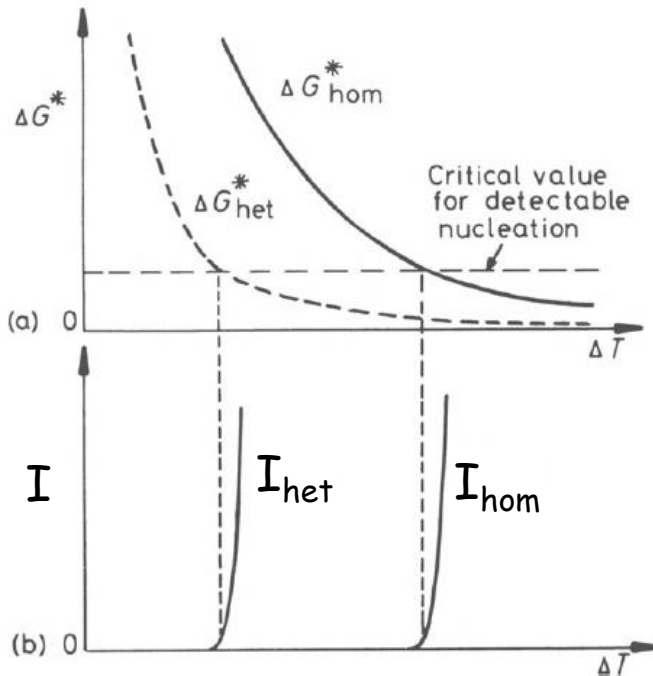
Pyrite FeS_2
(cubique)



Rutile TiO_2
(quadratique)

Résumé

- La germination homogène requière une surfusion de $\Delta T_n \approx 0,1-0,2 T_f$ pour franchir la barrière énergétique ΔG^* . A la température de germination $T_n = T_f - \Delta T_n$, l'énergie requise à la création de surface est compensée par l'énergie de volume, le cluster d'atomes (germe) a une taille critique R^* et va croître.
- Les impuretés et agents de germination qui permettent d'abaisser l'angle de contact $\theta < \pi$, réduisent la barrière en énergie ΔG^* et donc la surfusion ΔT_n , et augmente $I(T)$ et accélèrent donc la solidification.



$$R^* = \frac{2\Gamma}{\Delta T_n}$$

$$\Delta G_{n,hom}^* = \frac{16\pi \gamma^3}{3(\Delta S_v \Delta T)^2}$$

$$\Delta G_{n,het}^* = f(\theta) \Delta G_{hom}^*$$

$$I(T) = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_n^*}{kT}\right)$$

La forme des cristaux formés dépend de la chaleur latente de fusion

$\Delta H_f^m < 2RT_f$ interface diffuse

$\Delta H_f^m > 2RT_f$ interface plate