

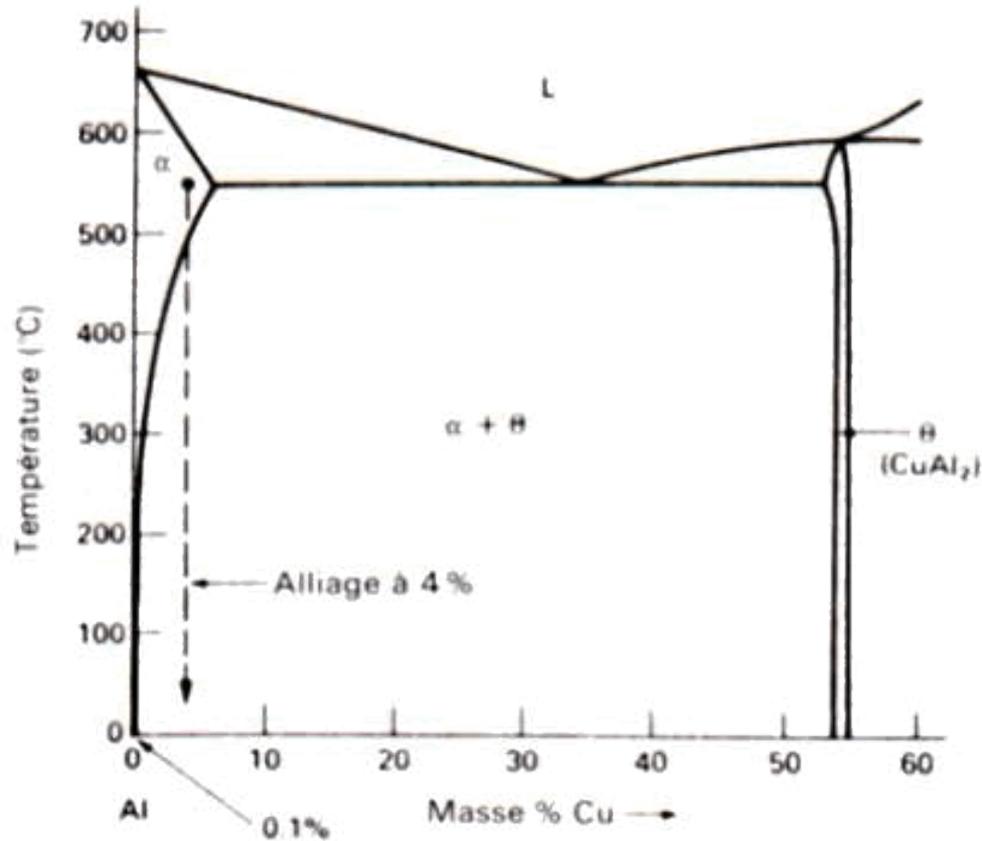
Nanomatériaux

Anaël Lemaître

Plan du cours

- Top-down: éléments de thermodynamique
 - Cristallisation
 - Équilibre thermodynamique d'un alliage
 - Décomposition spinodale
- Bottom-up:
 - Interactions élémentaires et cohésion des solides
 - Méthodes numériques
- Mécanismes élémentaires de la déformation
 - Élasticité
 - Plasticité/fluage

Diagramme des phases



Solutions solides

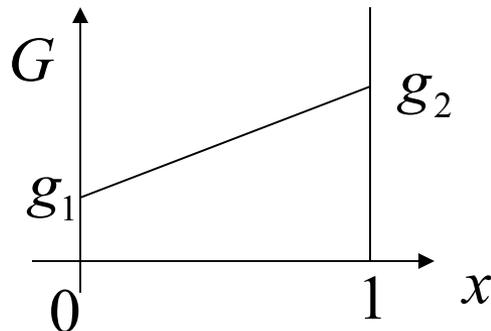
On mélange deux types d'atomes.

On parle de « **mélange mécanique** », quand on se contente d'ajouter les énergies libres des deux constituants:

$$G_{\text{méca}} = xg_1 + (1-x)g_2$$

Fraction atomique 1

Fraction atomique 2



En réalité, il y a des contributions thermodynamiques à l'énergie libre:

$$G = G_{\text{méca}} + \Delta H_{\text{mélange}} - T\Delta S_{\text{mélange}}$$

Liée à l'interaction entre atomes 1 et 2

Liée à l'augmentation du nombre de configurations

Alliages idéaux

C'est la situation où on peut supposer que: $\Delta H_{\text{mélange}} = 0$

Ex: alliages de substitution avec des éléments de taille semblable ou des alliages avec des atomes interstitiels de petite taille.
Par exemple: H, B, C, N

Pour calculer l'entropie du mélange, on considère que l'on a:

1. N_1 atomes de la phase 1
2. N_2 atomes de la phase 2.

Le nombre de configurations cristallines sur un réseau régulier est:

$$\binom{N_1 + N_2}{N_1} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

On utilise Stirling pour trouver: $\Delta S_{\text{mélange}} = -k_B (x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Exercice

Exercice: On veut construire le diagramme des phases d'un alliage idéal.

L'énergie libre est donnée par: $G = x_1\mu_1^0 + x_2\mu_2^0 - T\Delta S_{\text{mélange}}$

Avec, $\Delta S_{\text{mélange}} = -k_B (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$

On dénotera $H_{m,1}, H_{m,2}, T_{m,1} < T_{m,2}$ les enthalpies et températures de fusion des phases 1 et 2

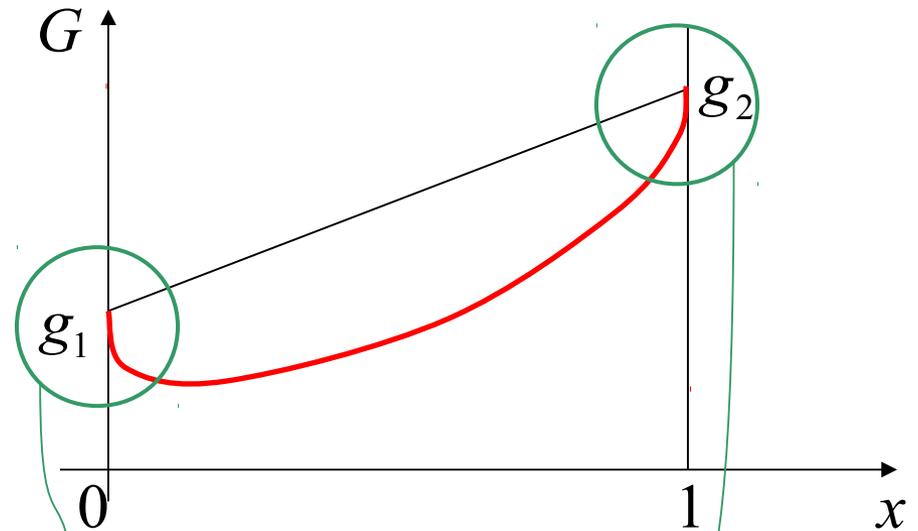
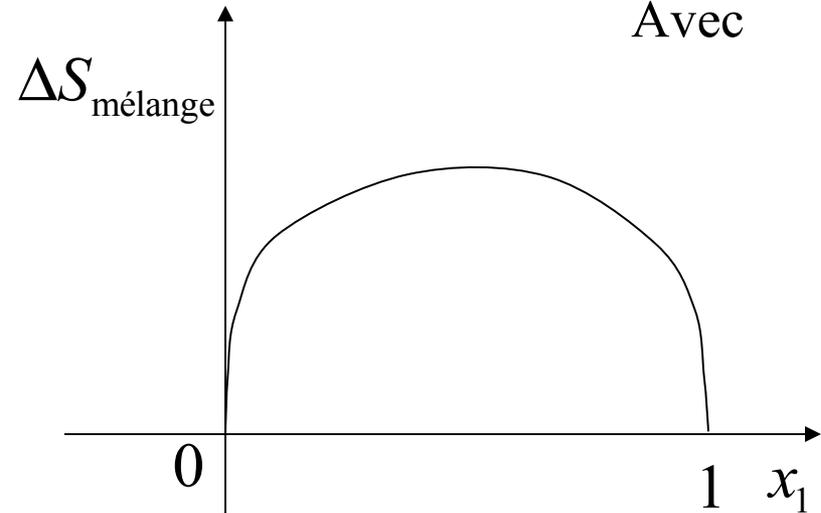
Question: Représenter l'énergie libre des phases liquide et solide pour chacun des cas suivants:

$$T > T_{m,2} \quad T < T_{m,1} \quad T_{m,1} < T < T_{m,2}$$

Alliages idéaux

Pour un alliage idéal, on a donc: $G = G_{\text{méca}} - T\Delta S_{\text{mélange}}$

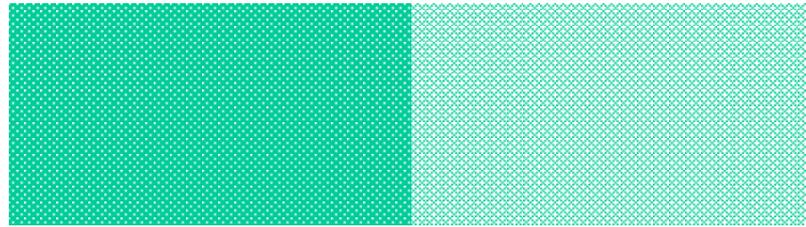
Avec $\Delta S_{\text{mélange}} = -k_B (x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$



Noter les pentes verticales

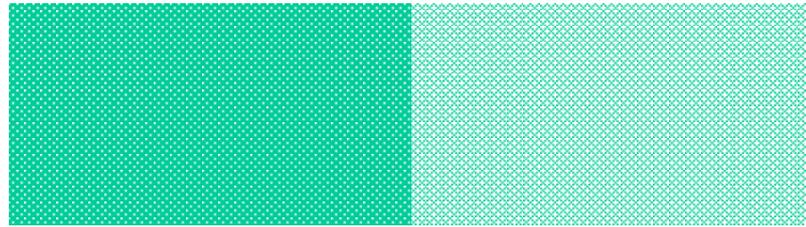
Rappel de thermodynamique

Sous quelle conditions, deux phases de concentrations différentes peuvent-elles coexister?



Rappel de thermodynamique

Sous quelle conditions de température deux systèmes en contact thermique sont-ils à l'équilibre thermodynamique?



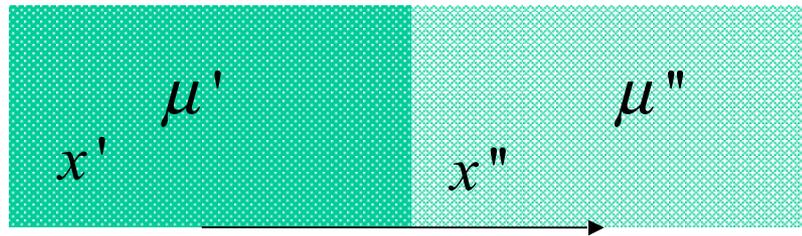
T'

T''

$$T' = T''$$

Rappel de thermodynamique

Sous quelle conditions, deux phases de concentrations différentes peuvent-elles coexister?



N atomes passent d'une phase à l'autre

Condition d'équilibre: $dG = (\mu'' - \mu')dN = 0$

Soit: $\mu'' = \mu'$

Par ailleurs: $\mu(x) \mu \frac{\partial G}{\partial x}$

C'est une forme de Gibbs-Duhem

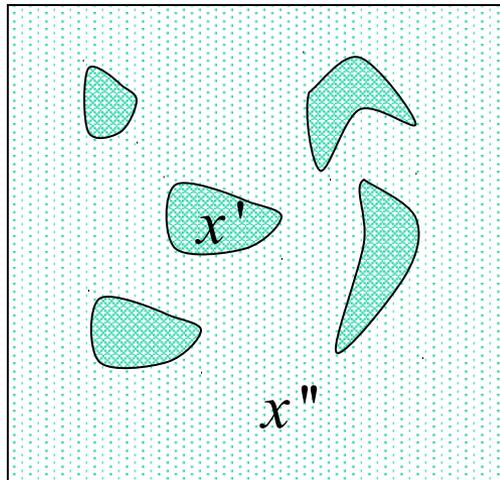
Condition d'équilibre:

$$\frac{\partial G}{\partial x}(x') = \frac{\partial G}{\partial x}(x'')$$

Phases en équilibre

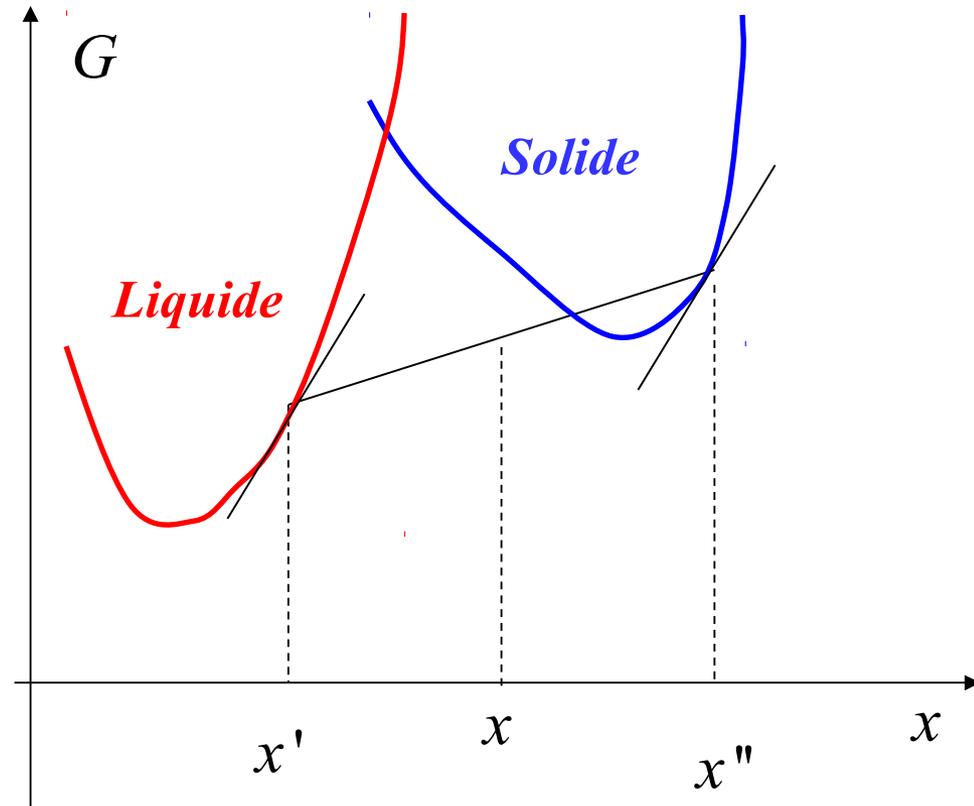
On part d'un mélange idéal, à la concentration x , fixé par la préparation

Imaginons que le mélange se sépare en G domaines de concentrations différentes:



$$x = fx' + (1-f)x''$$

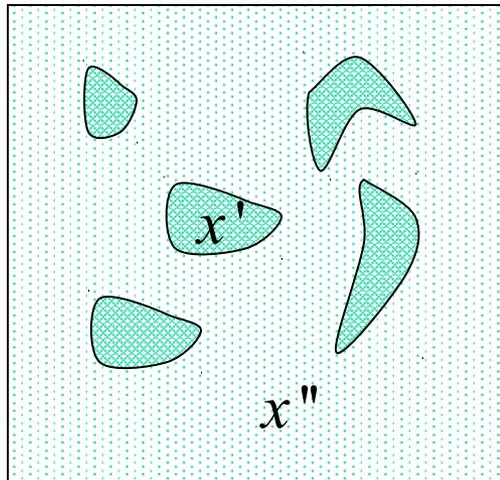
$$G = fG(x') + (1-f)G(x'')$$



Phases en équilibre

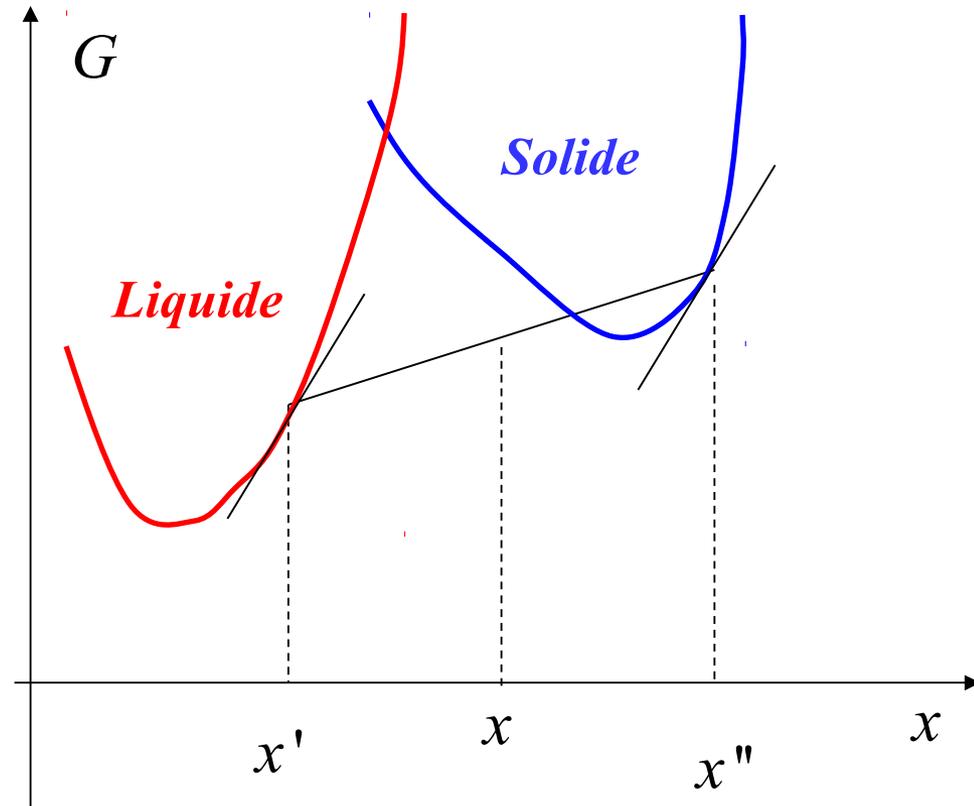
On part d'un mélange idéal, à la concentration x , fixé par la préparation

Imaginons que le mélange se sépare en G domaines de concentrations différentes:



$$x = fx' + (1-f)x''$$

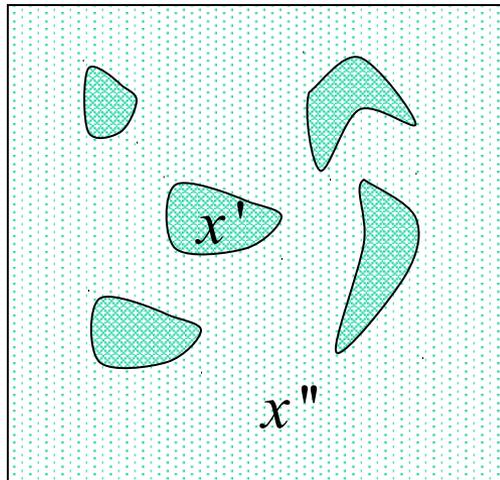
$$G = fG(x') + (1-f)G(x'')$$



Phases en équilibre

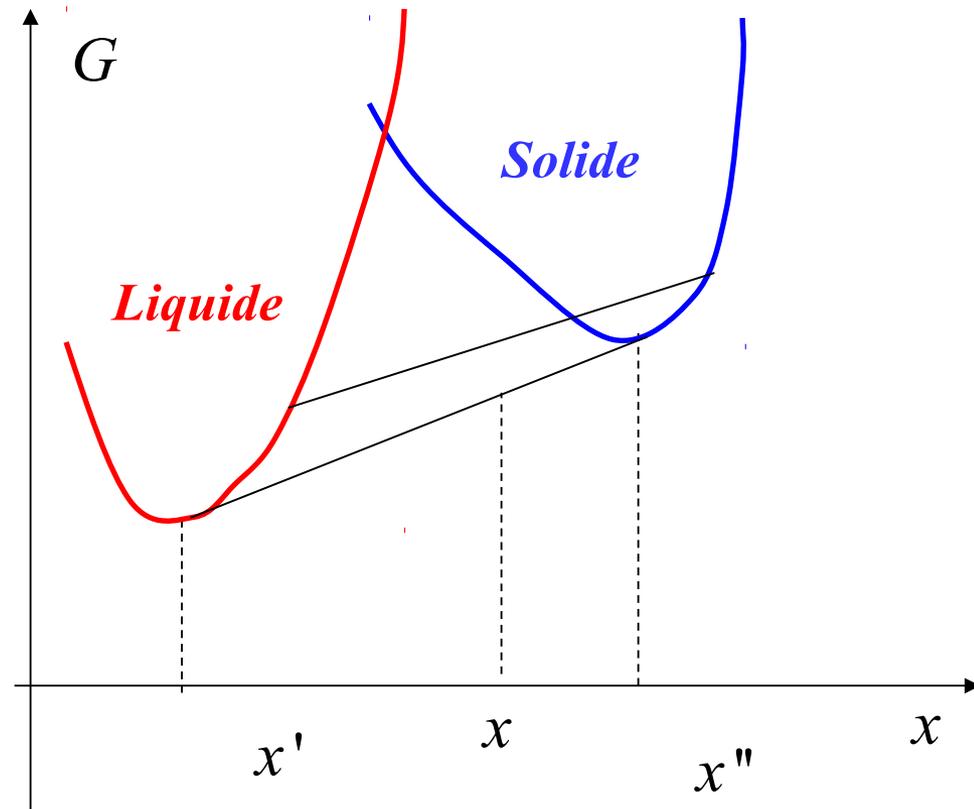
On part d'un mélange idéal, à la concentration x , fixé par la préparation

Imaginons que le mélange se sépare en G domaines de concentrations différentes:

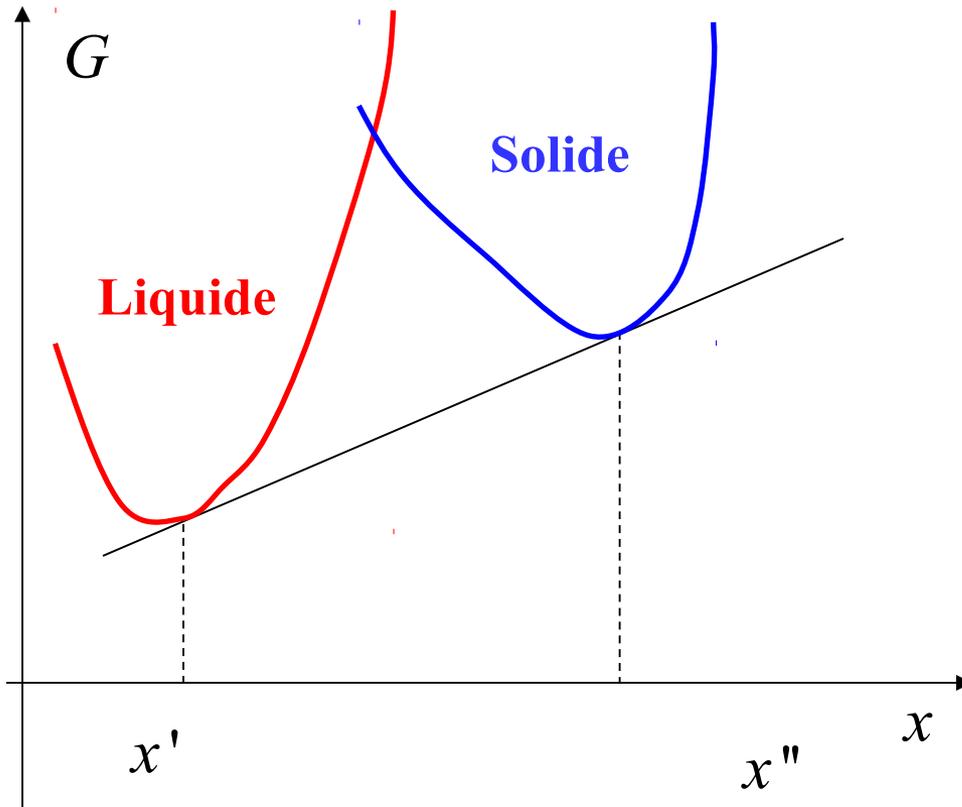


$$x = fx' + (1-f)x''$$

$$G = fG(x') + (1-f)G(x'')$$



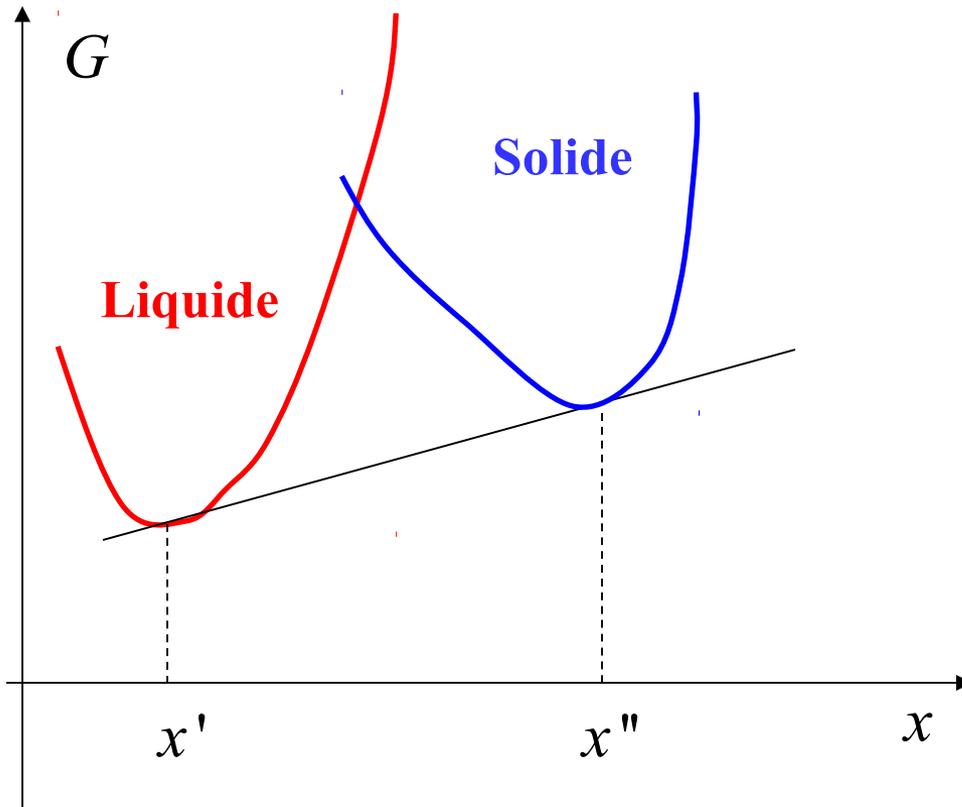
Phases à l'équilibre



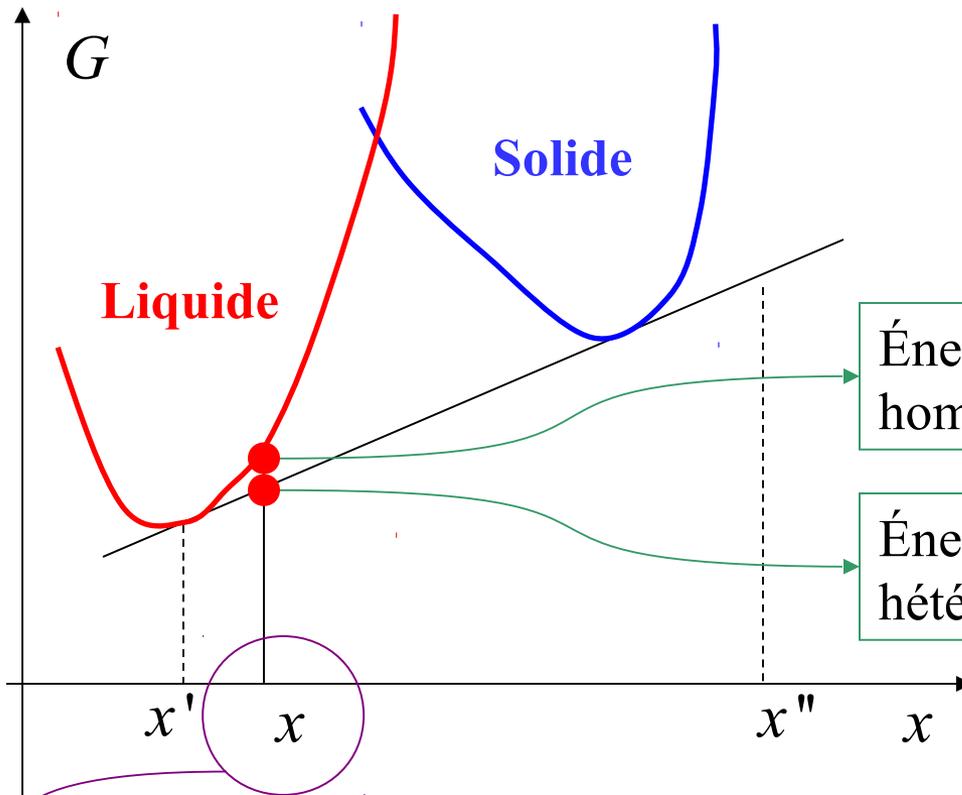
Des phases de nature différentes peuvent coexister parce qu'elles sont à l'équilibre thermodynamique

Phases à l'équilibre

On peut enfin faire varier T



Phases à l'équilibre



Des phases de nature différentes peuvent coexister parce qu'elles sont à l'équilibre thermodynamique

Énergie libre du mélange homogène = liquide métastable

Énergie libre du mélange hétérogène = liquide-solide

Un mélange de concentration $x' < x < x''$ peut se séparer en domaines de concentrations x' et x''

Diagramme des phases

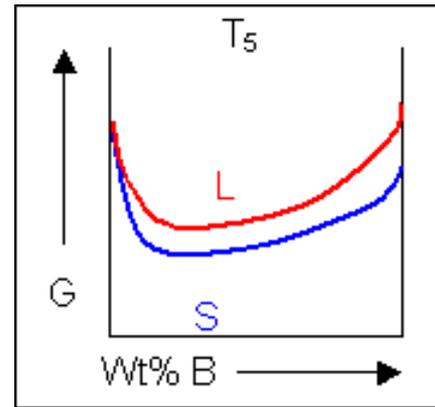
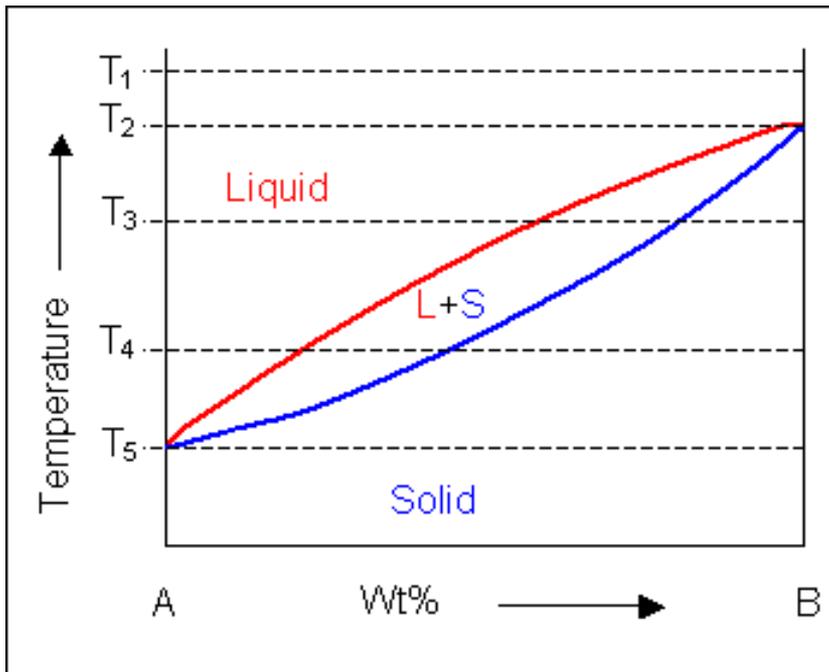


Diagramme des phases = locus des phases en équilibre en fonction de T

Exercice

Exercice: On veut construire le diagramme des phases d'un alliage idéal.

L'énergie libre est donnée par: $G = x_1\mu_1^0 + x_2\mu_2^0 - T\Delta S_{\text{mélange}}$

Avec, $\Delta S_{\text{mélange}} = -k_B (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$

On dénotera $H_{m,1}, H_{m,2}, T_{m,1} < T_{m,2}$ les enthalpies et températures de fusion des phases 1 et 2

Question: Représenter l'énergie libre pour chacun des cas suivants:

$$T > T_{m,2} \quad T < T_{m,1} \quad T_{m,1} < T < T_{m,2}$$

Calculer le potentiel chimique des espèces 1 et 2 dans les phases solide et liquide.

Écrire la différence de potentiel chimique d'une espèce entre une phase solide et une phase liquide à des concentrations différentes.

Trouver un système d'équations pour les concentrations pour les concentrations des mélanges à l'équilibre thermodynamique. Les résoudre.

Fusion d'une nanoparticule

Exercice: A une température donnée, l'énergie libre d'une particule sphéroïde, contenant N atomes vérifie: $W(T) = \frac{4}{3} \pi R^3 G_\infty(T) + 4\pi R^2 \gamma$

Note: dans la plupart des matériaux inorganiques, γ est indépendant de la température. On négligera les variations de volume liés à la transition. Ce matériau présente une température de fusion T_m , au voisinage de laquelle la différence d'énergie libre entre les phases liquide et solide varie comme:

$$\Delta G_{f\infty} = G_{c\infty} - G_{l\infty} = -B(T_{m\infty} - T)$$

On note γ_l et γ_c les tensions superficielles du liquide et du cristal.

Question: écrire la température de fusion de la nanoparticule sous la forme:

$$T_m = T_{m\infty} \left(1 - \frac{2\alpha}{R} \right)$$

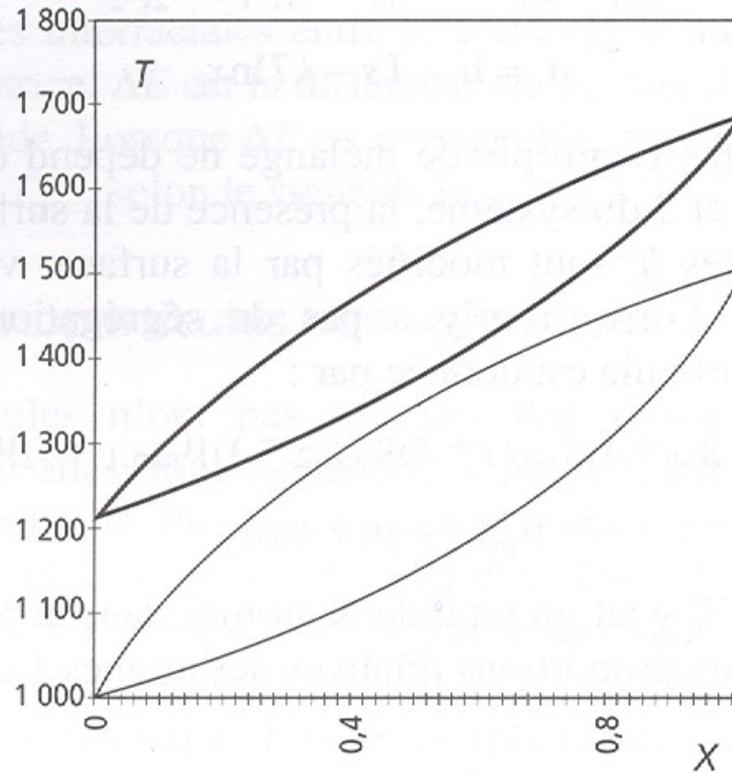
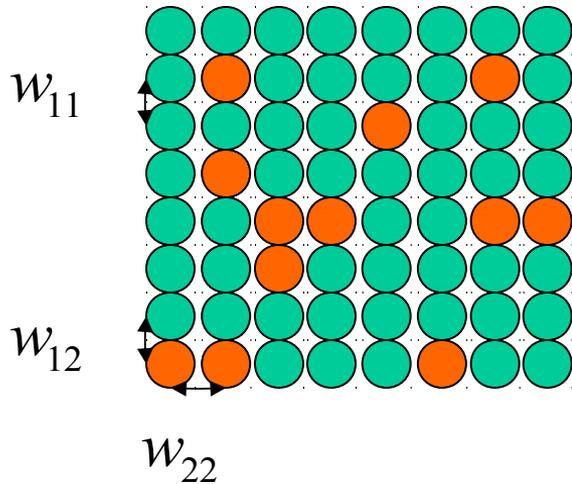


Figure 2.5 Diagramme de phase.

Diagramme de phase du système $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ du système massif (trait gras) et de la nanoparticule contenant 10^6 atomes (trait fin), d'après : M. Wautelet *et al.*, *Nanotechnology*, vol. 11 (2000), 6.

Alliages non-idéaux



2 espèces d'atomes, en proportions x et $1-x$

Mais différents potentiels d'interaction:

$$w_{11} \neq w_{22} \neq w_{12} = w_{21}$$

La fraction de paires 1-1 = x^2

La fraction de paires 2-2 = $(1-x)^2$

La fraction de paires 1-2 = $2x(1-x)$

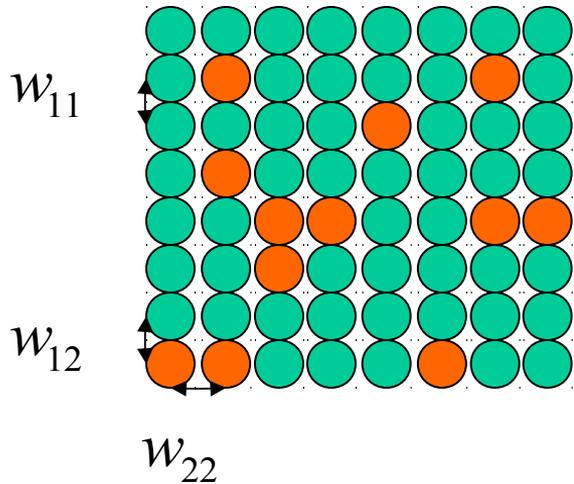
L'énergie d'interaction est donc:

$$NH_{\text{int}} = \frac{Nz}{2} (x^2 w_{11} + (1-x)^2 w_{22} + 2x(1-x) w_{12})$$

On a introduit le nombre de coordination, z

Le nombre de paires est: $Nz/2$

Alliages non-idéaux



2 espèces d'atomes, en proportions x et $1-x$

Mais différents potentiels d'interaction:

$$w_{11} \neq w_{22} \neq w_{12} = w_{21}$$

La fraction de paires 1-1 = x^2

La fraction de paires 2-2 = $(1-x)^2$

La fraction de paires 1-2 = $2x(1-x)$

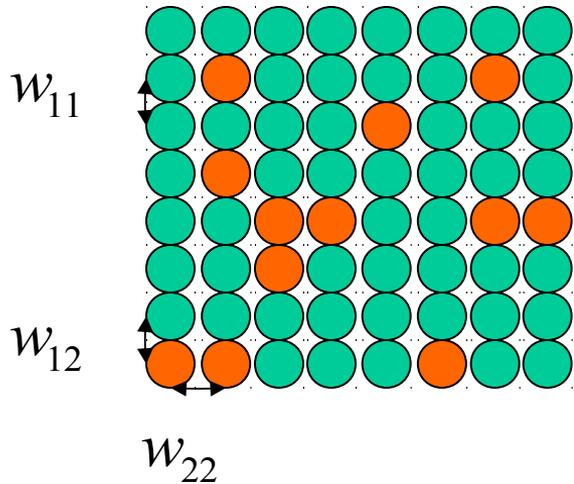
L'énergie d'interaction est donc:

$$NH_{\text{int}} = \frac{Nz}{2} (x^2 w_{11} + (1-x)^2 w_{22} + 2x(1-x)w_{12})$$

L'enthalpie de mélange est:

$$\Delta H_{\text{mélange}} = H_{\text{int}} - xH_1 - (1-x)H_2 = \frac{z}{2} x(1-x) (2w_{12} - w_{11} - w_{22})$$

Alliages non-idéaux



2 espèces d'atomes, en proportions x et $1-x$

Mais différents potentiels d'interaction:

$$w_{11} \neq w_{22} \neq w_{12} = w_{21}$$

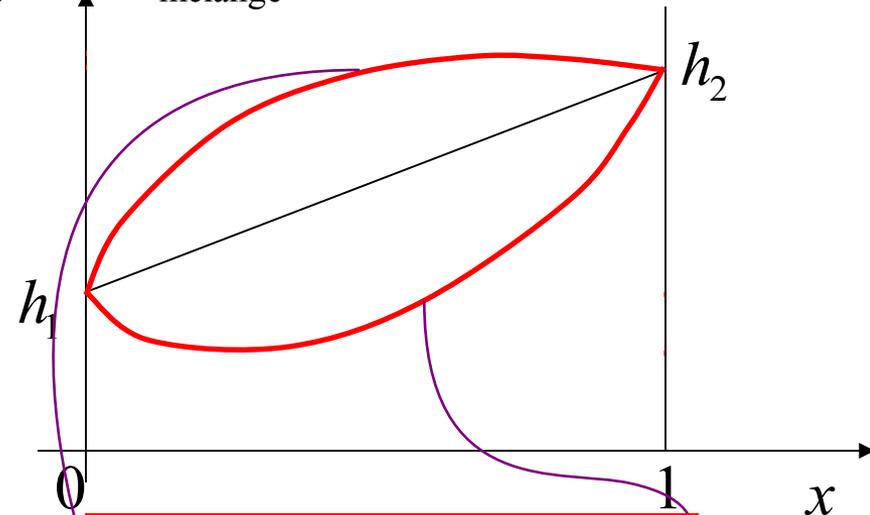
$$H_{\text{méca}} + \Delta H_{\text{mélange}}$$

On écrit:

$$\Delta H_{\text{mélange}} = \Omega x(1-x)$$

Avec:

$$\Omega = \frac{z}{2} (2w_{12} - w_{11} - w_{22})$$



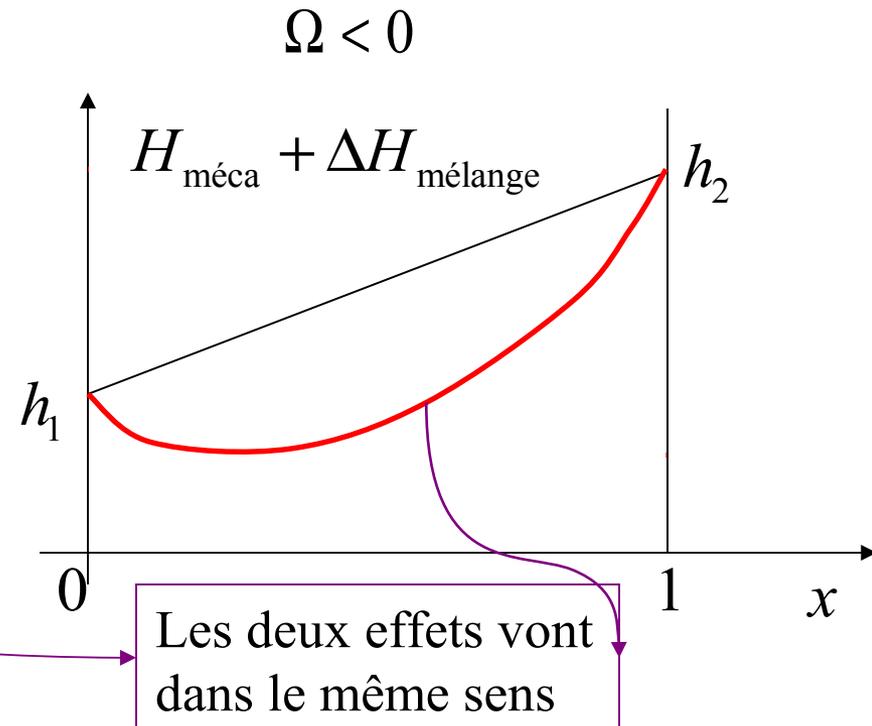
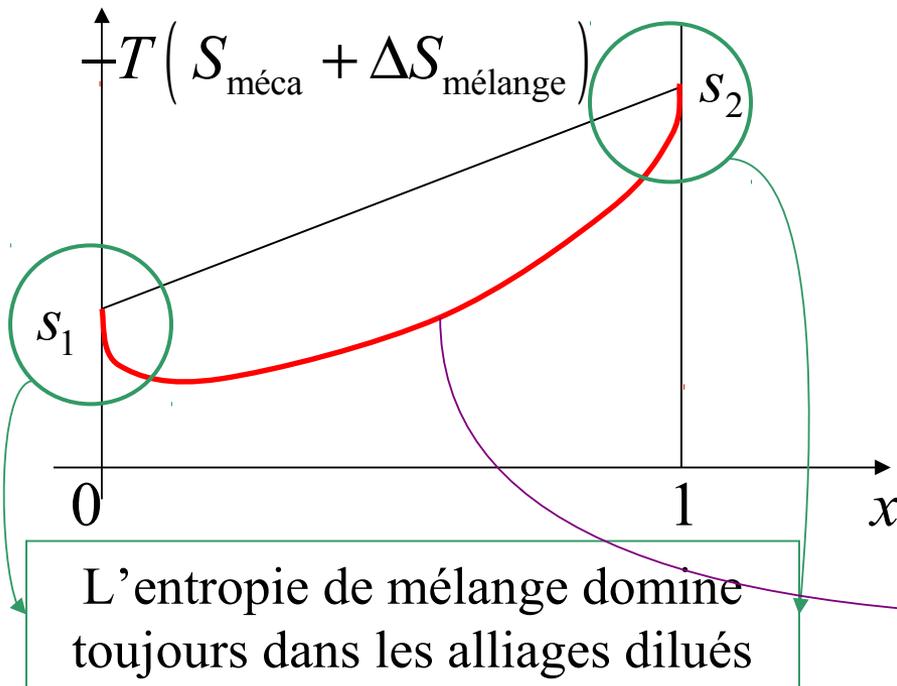
Dépend du signe de Ω

Alliages non-idéaux

Au bilan: $G = G_{\text{méca}} + \Delta H_{\text{mélange}} - T\Delta S_{\text{mélange}}$

Avec $\Delta S_{\text{mélange}} = -k_B (x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$

$$\Delta H_{\text{mélange}} = \Omega x(1-x)$$

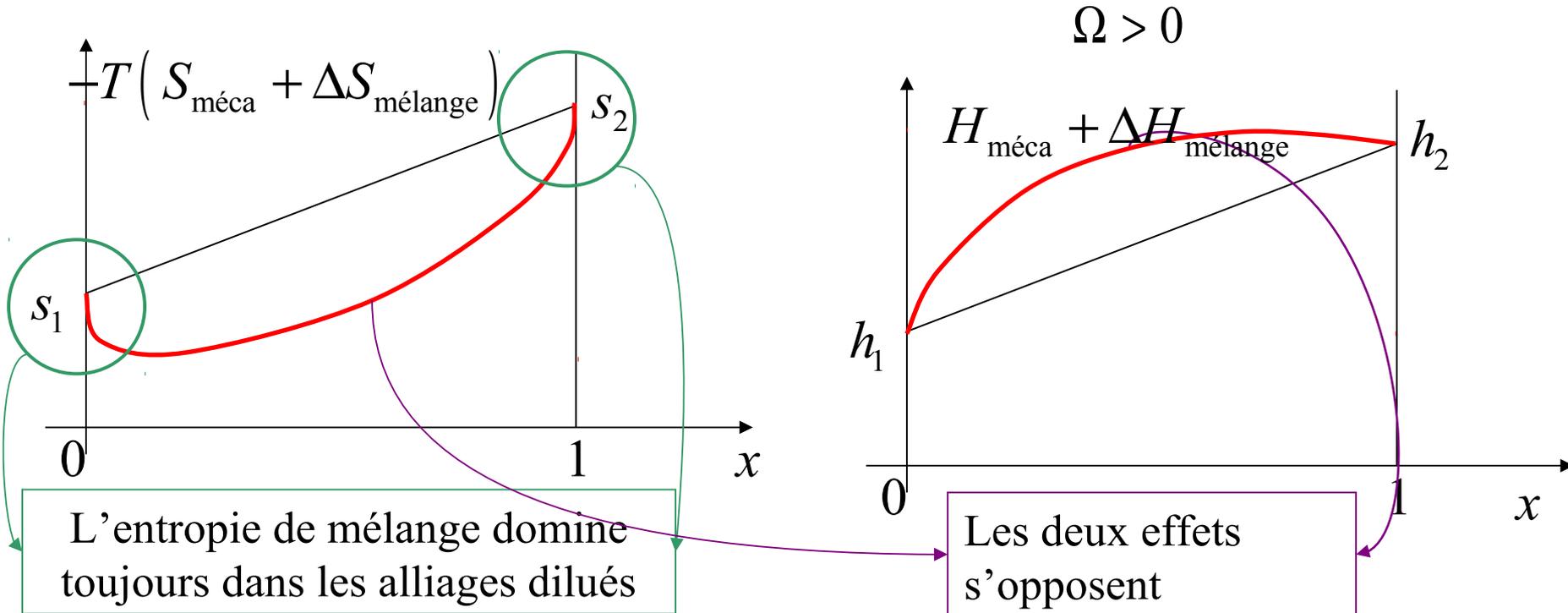


Alliages non-idéaux

Au bilan: $G = G_{\text{méca}} + \Delta H_{\text{mélange}} - T\Delta S_{\text{mélange}}$

Avec $\Delta S_{\text{mélange}} = -k_B (x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$

$\Delta H_{\text{mélange}} = \Omega x(1-x)$

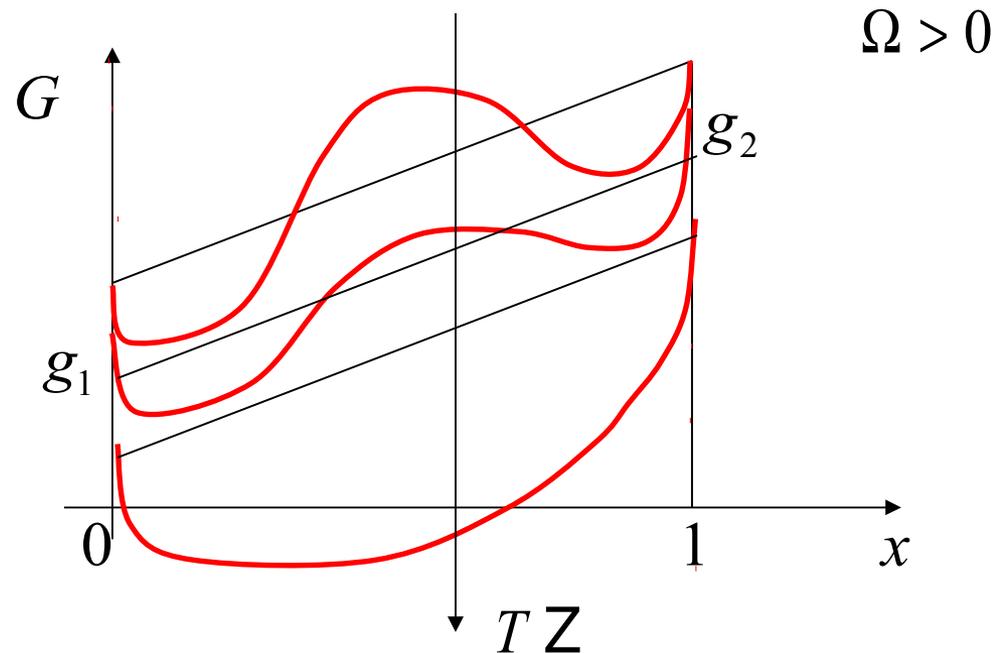


Alliages non-idéaux

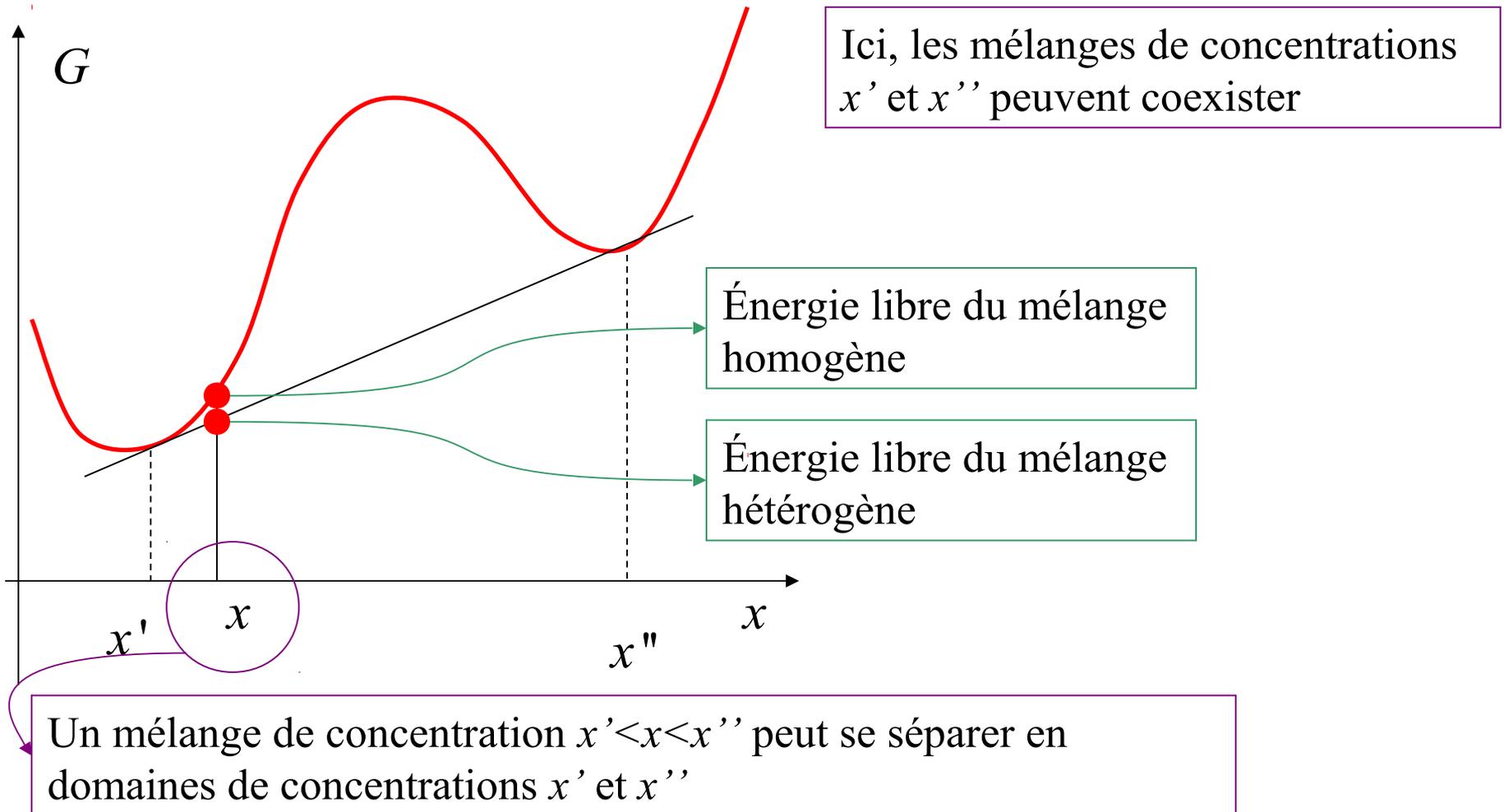
Au bilan: $G = G_{\text{méca}} + \Delta H_{\text{mélange}} - T\Delta S_{\text{mélange}}$

Avec $\Delta S_{\text{mélange}} = -k_B (x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$

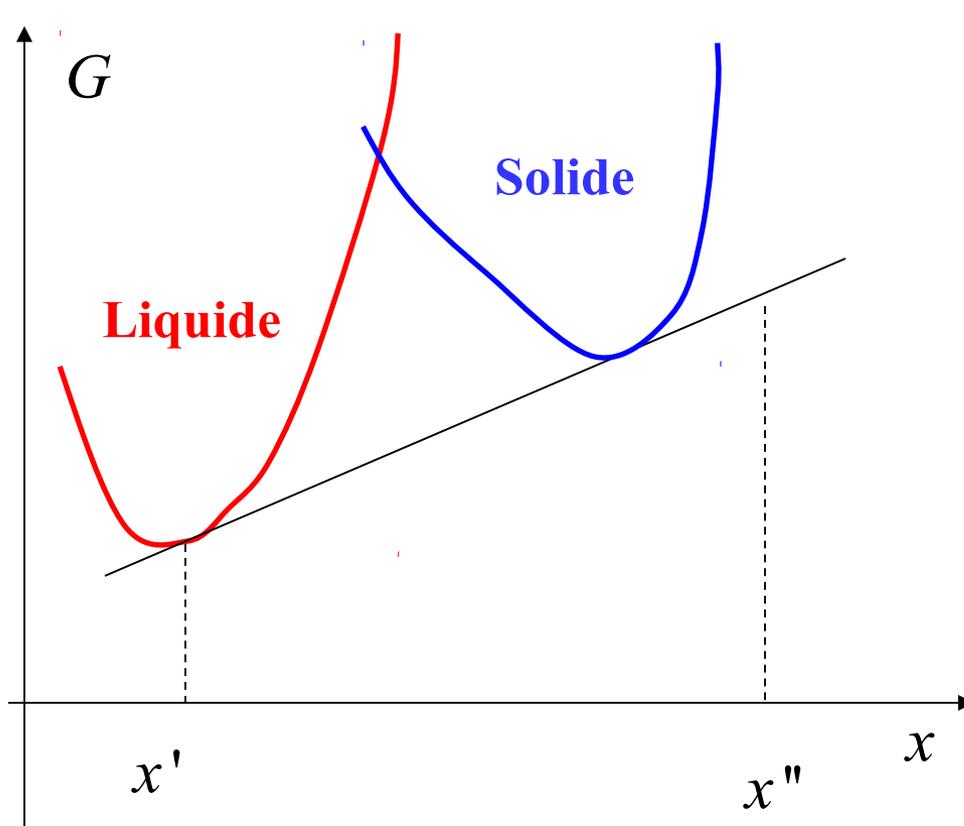
$$\Delta H_{\text{mélange}} = \Omega x(1-x)$$



Phases à l'équilibre

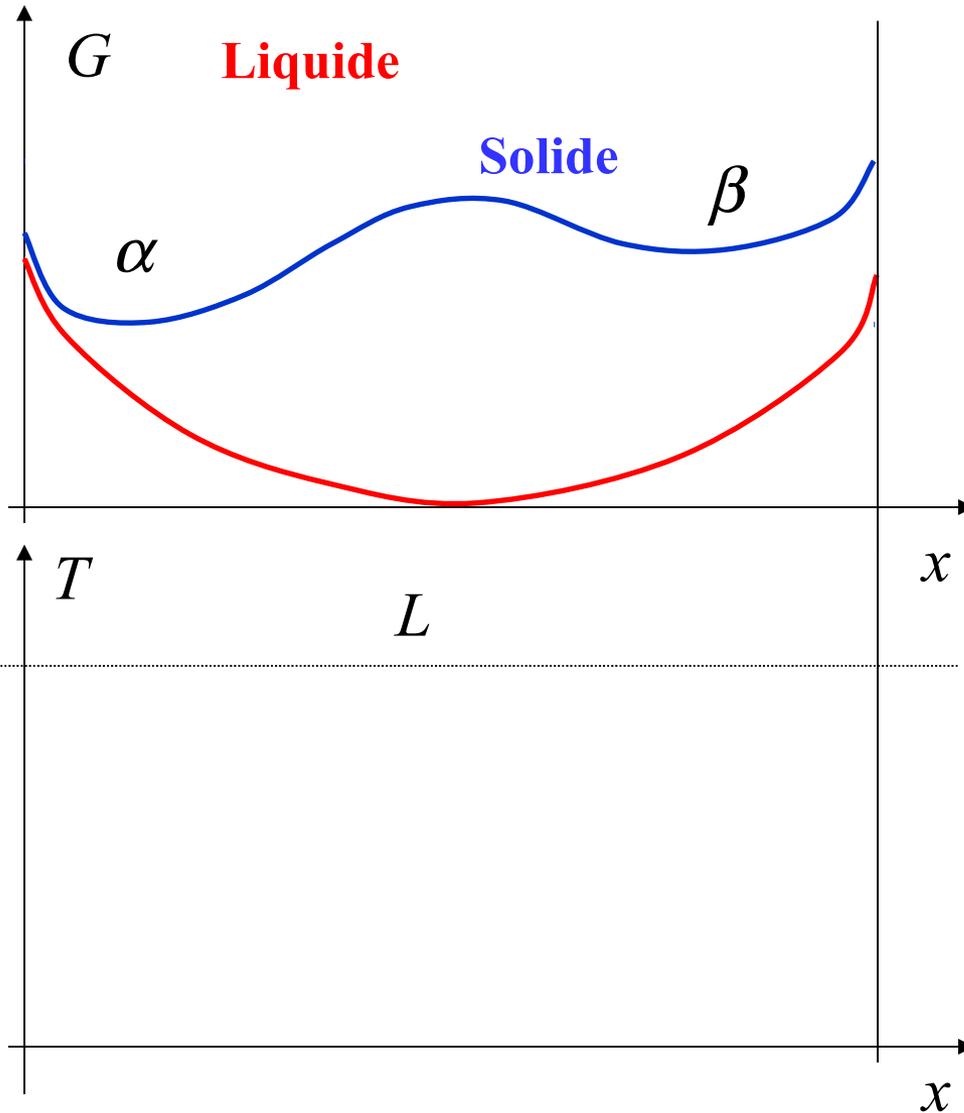


Eutectique



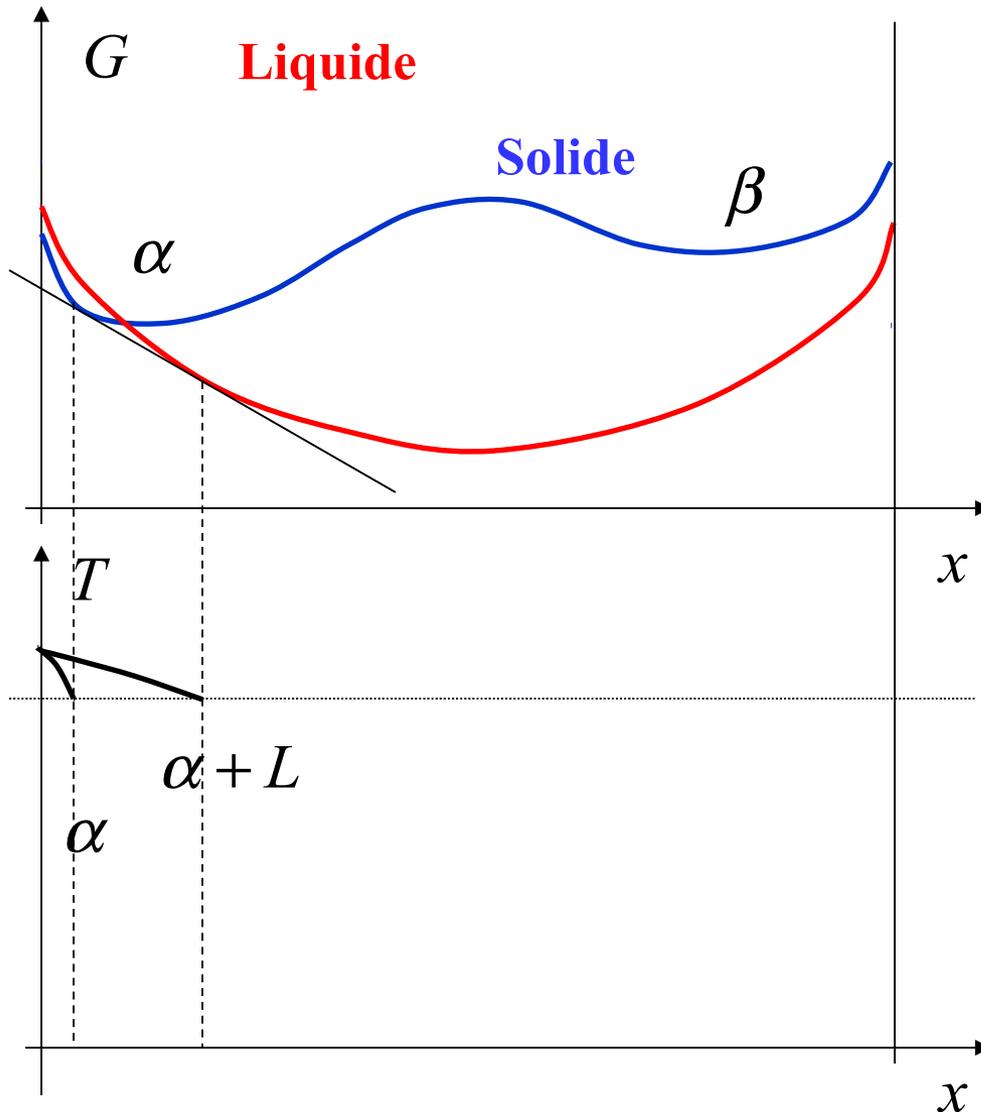
On a vu cette situation

Eutectique



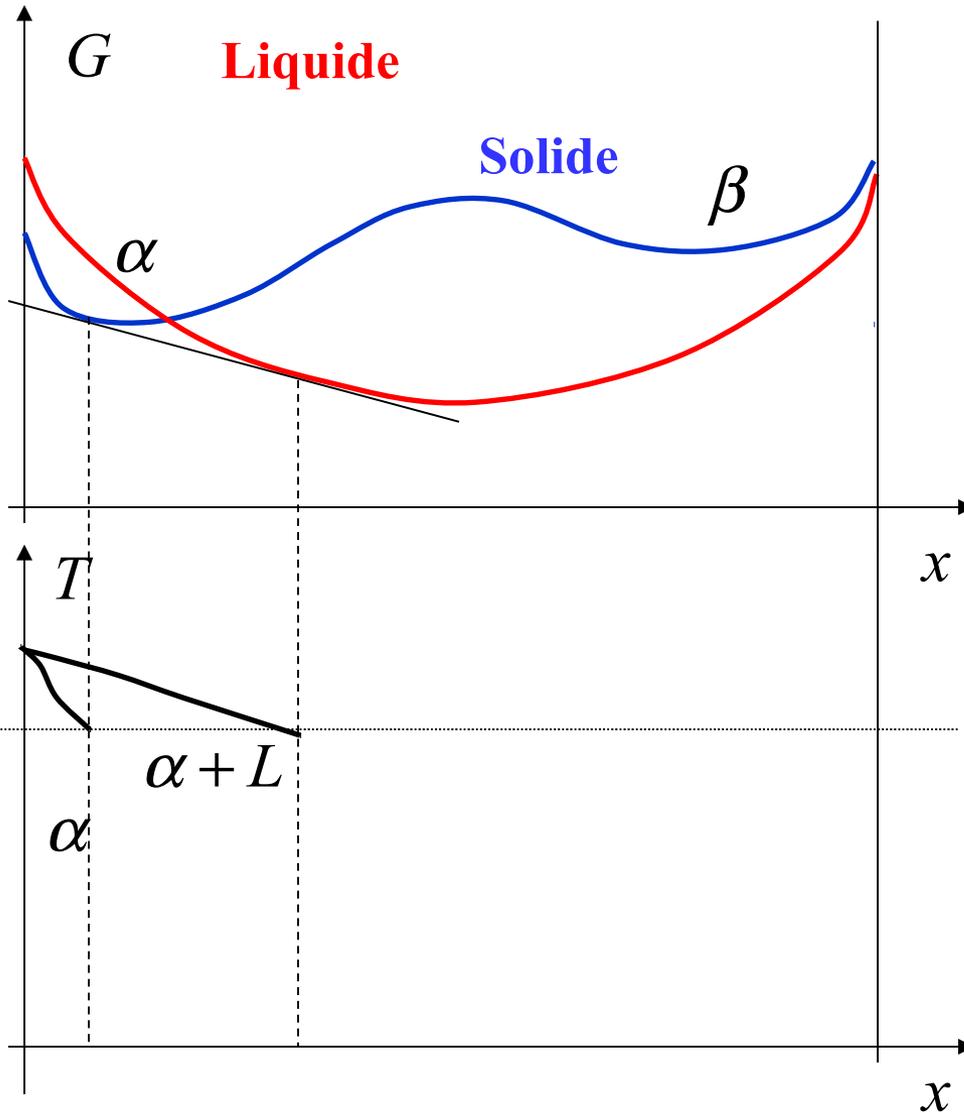
Des situations plus complexes peuvent apparaître

Eutectique



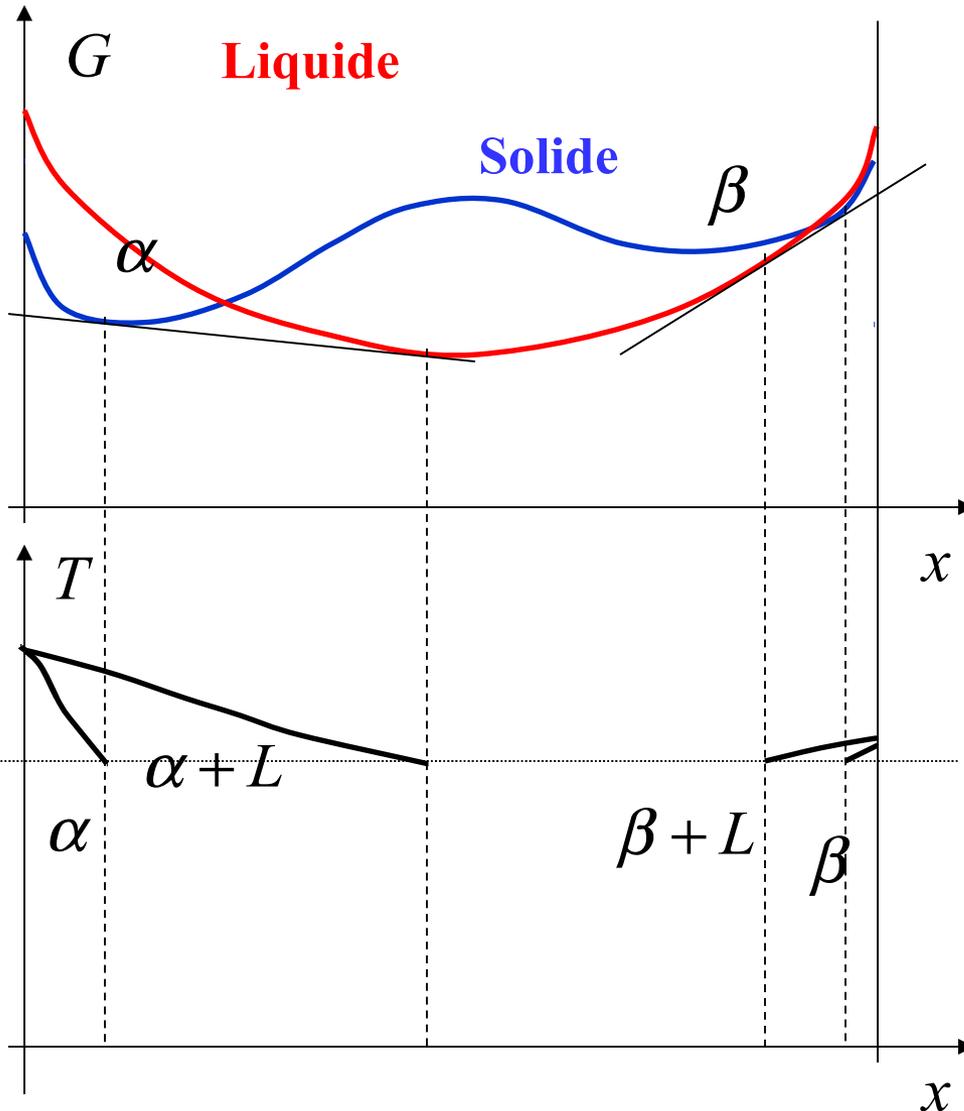
Une zone de coexistence entre le liquide et le solide α apparaît

Eutectique



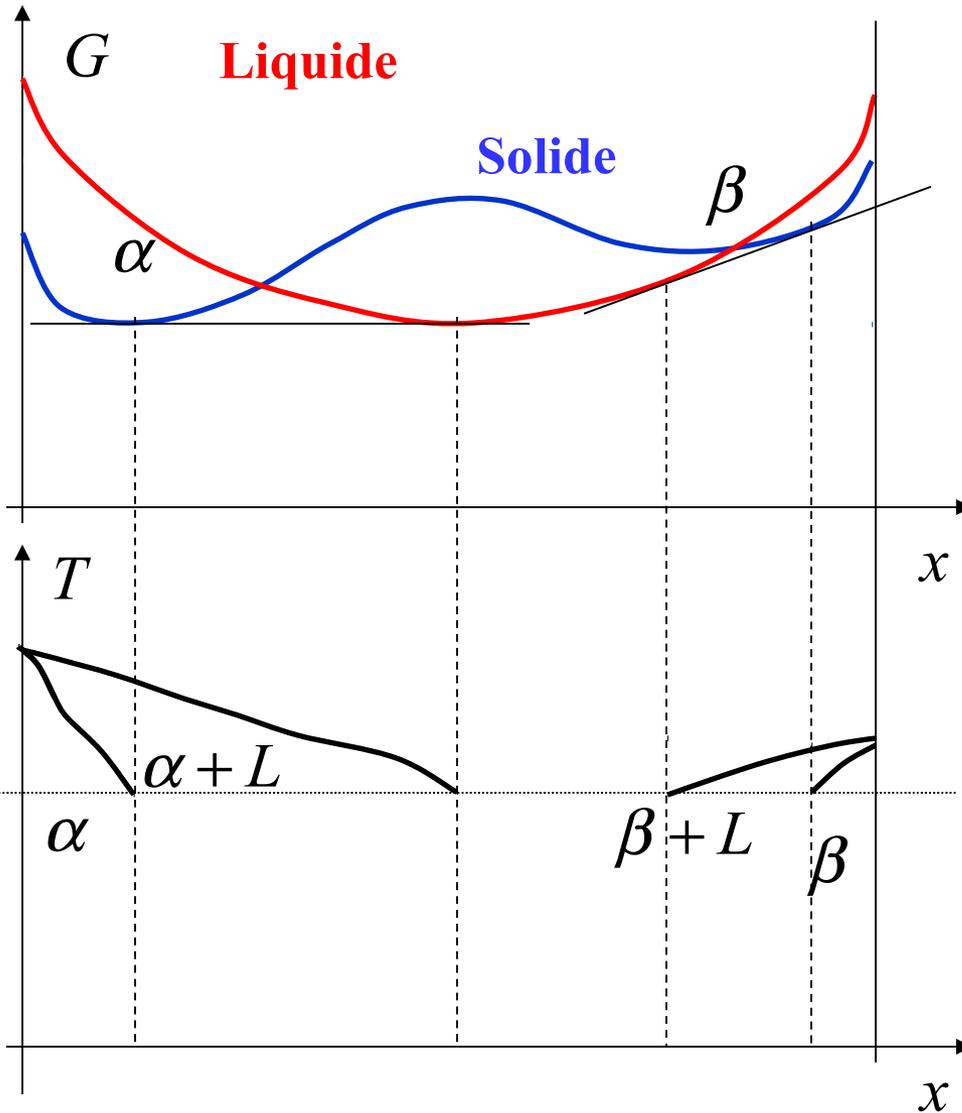
Puis cette zone s'étend

Eutectique



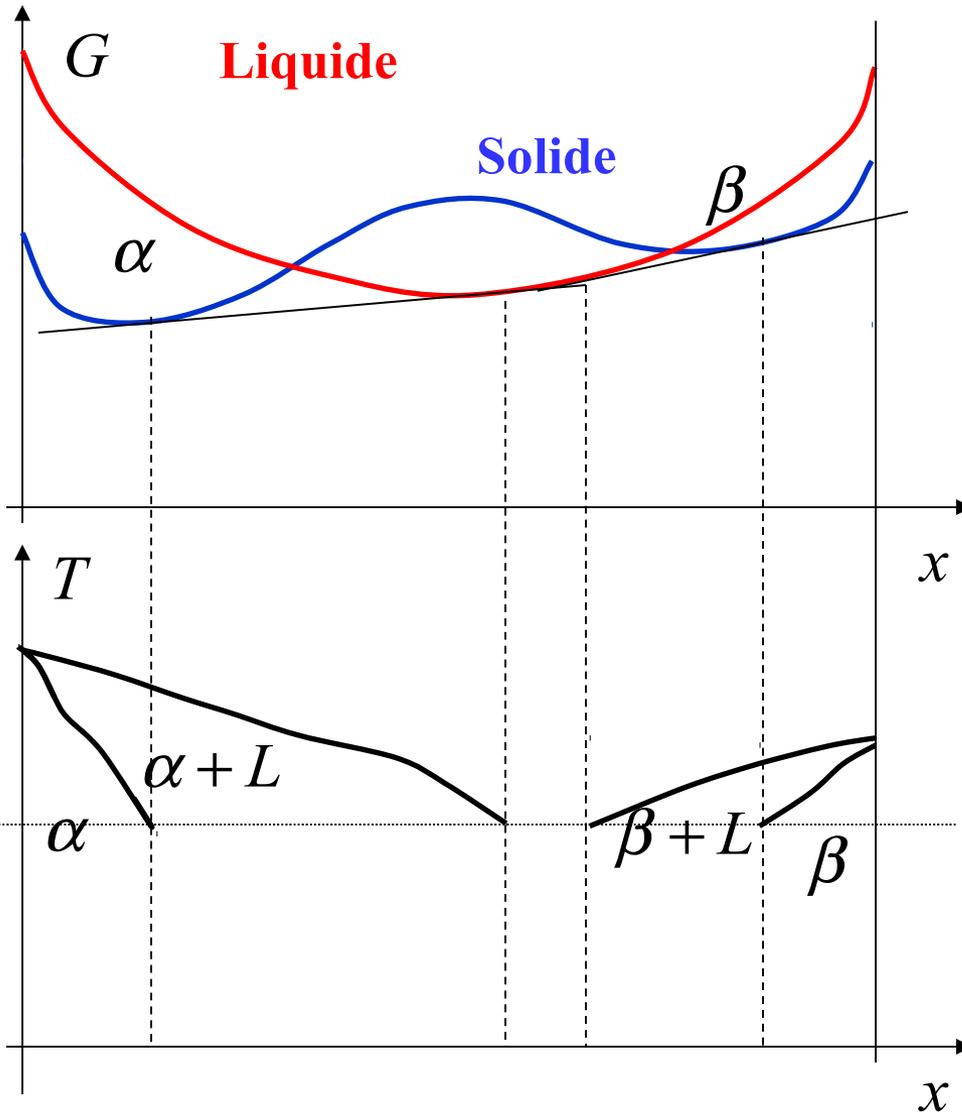
A une autre température, une coexistence entre le liquide et le solide β devient possible

Eutectique



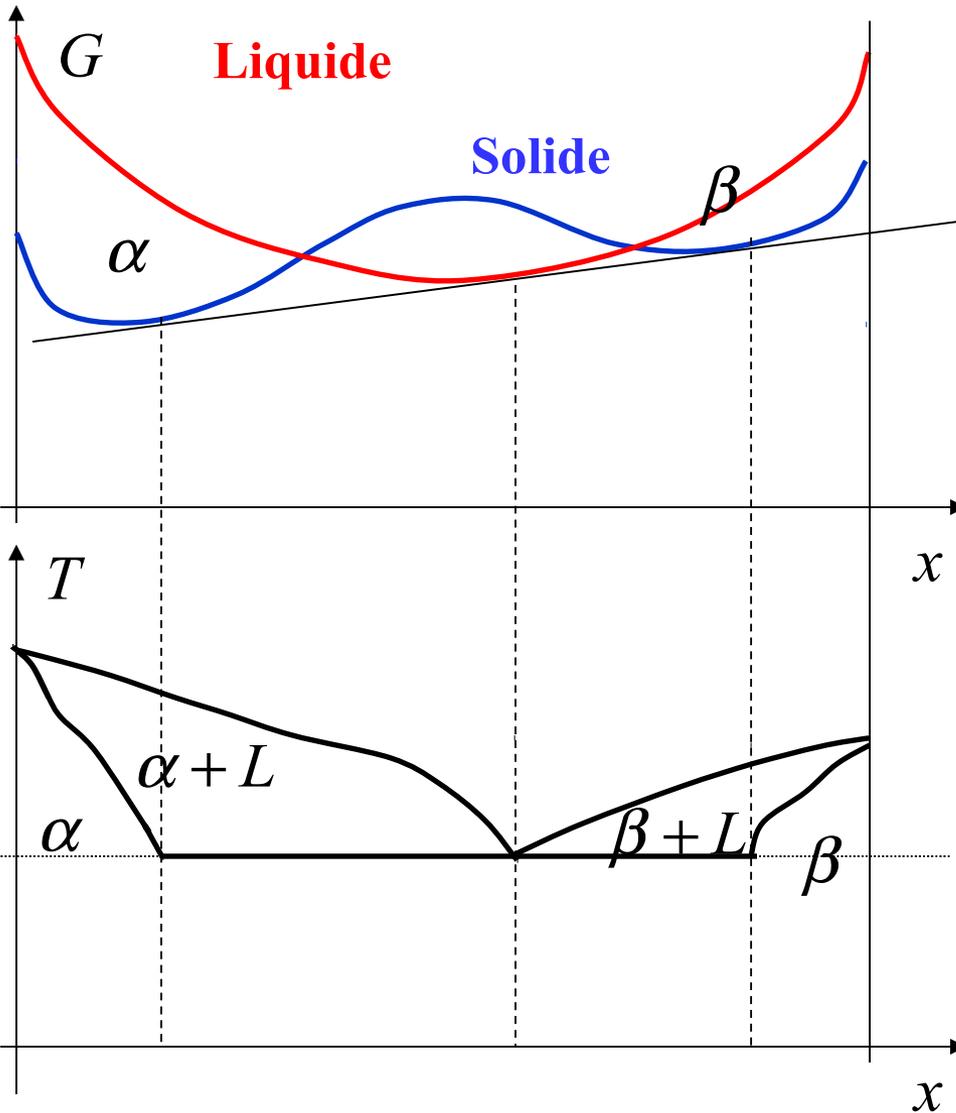
Puis les zones de coexistence
s'étendent

Eutectique



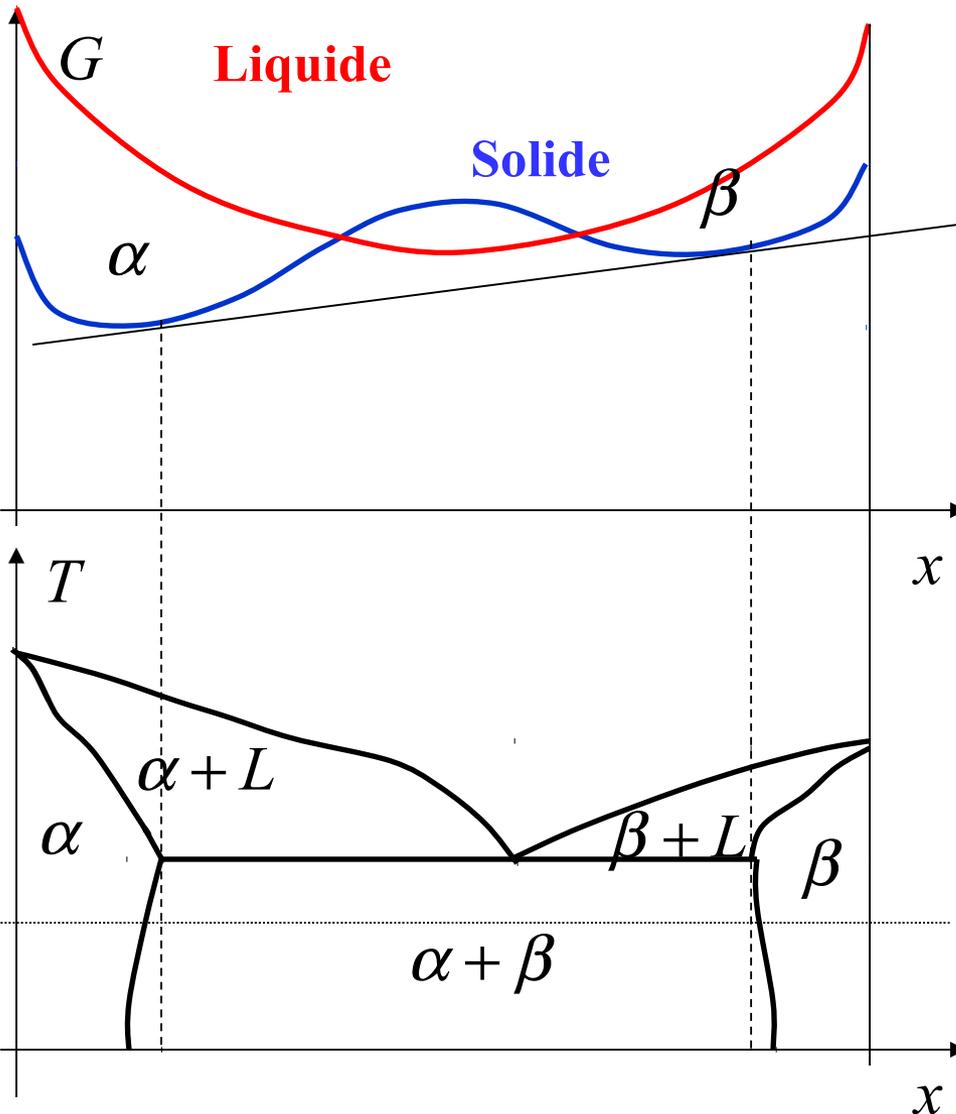
Puis les zones de coexistence s'étendent

Eutectique



Quand les tangentes se confondent,
on est au point eutectique

Eutectique



A température plus basse, seuls les solides sont stables

Diagramme des phases

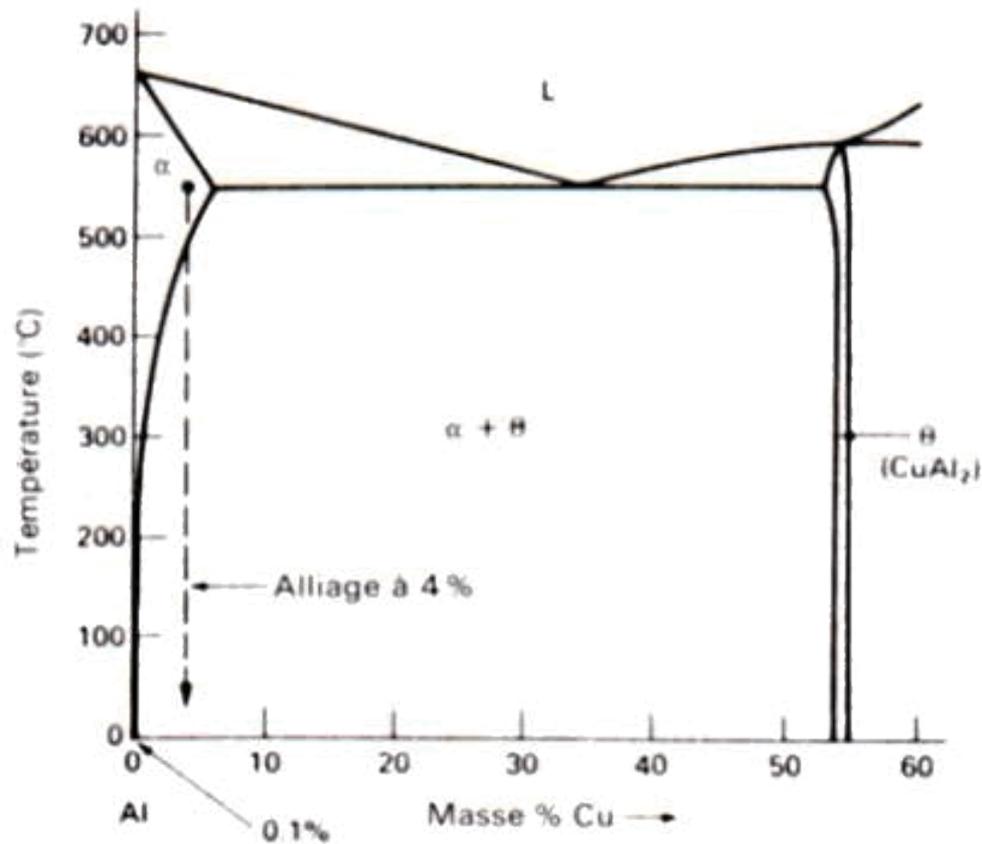
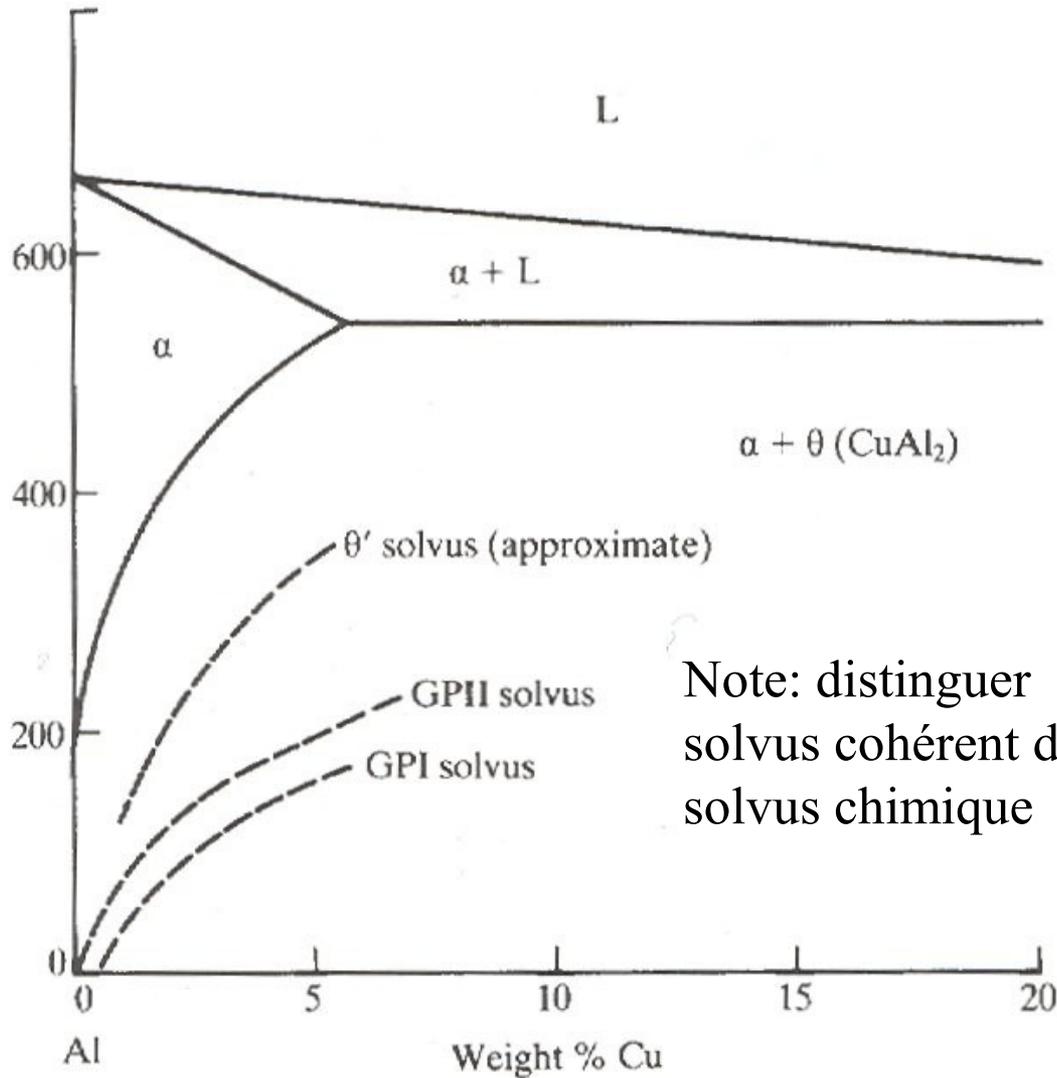
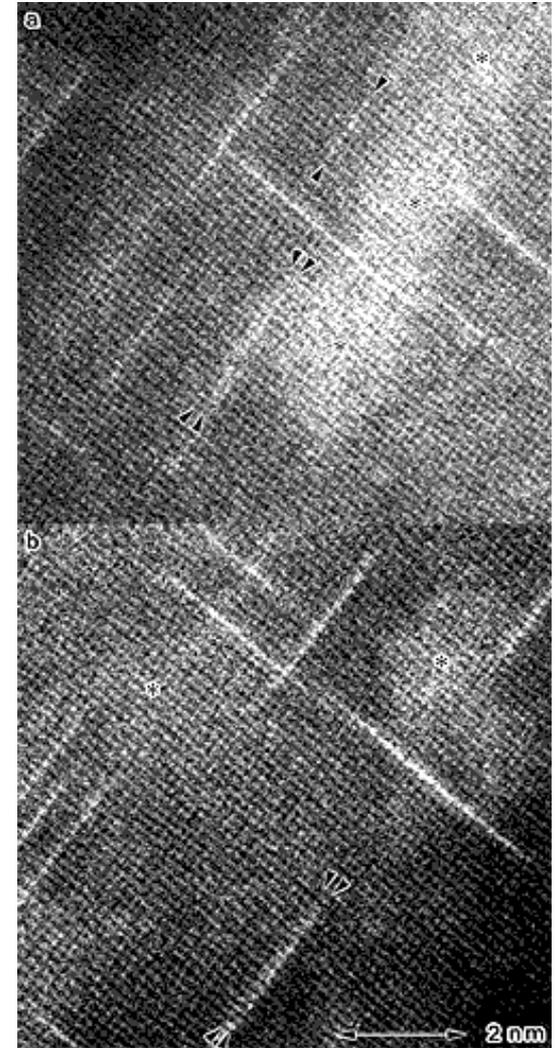


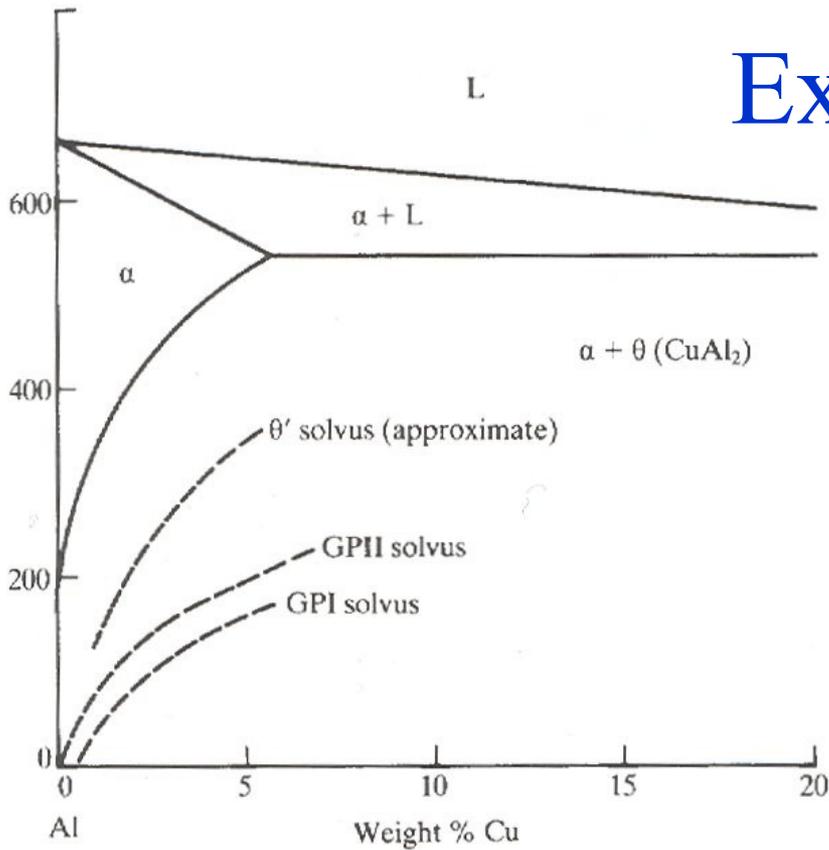
Diagramme des phases



Note: distinguer solvus cohérent de solvus chimique

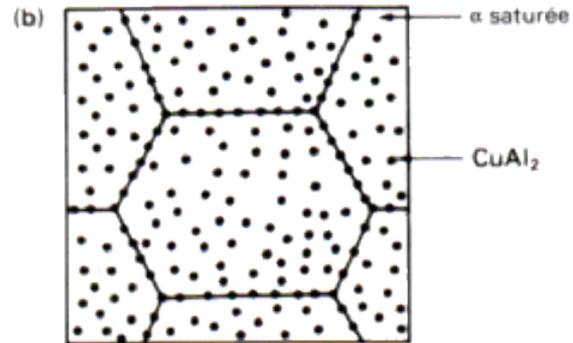
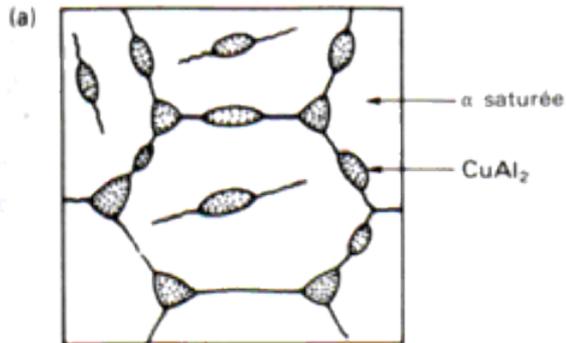
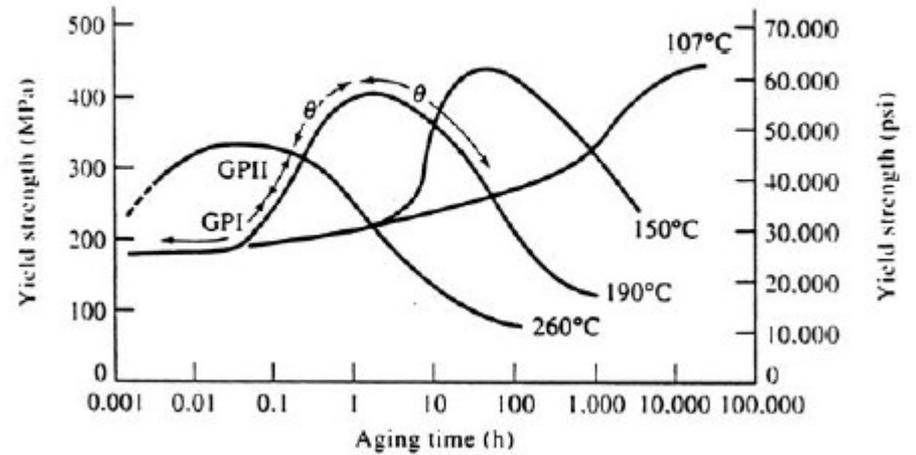
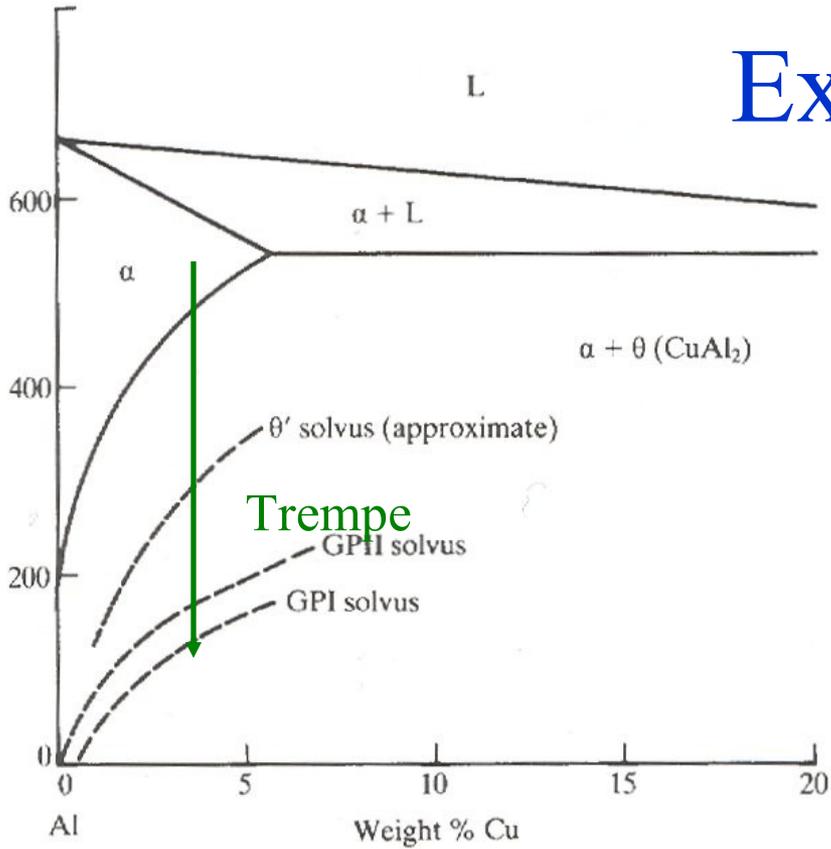


Exercice

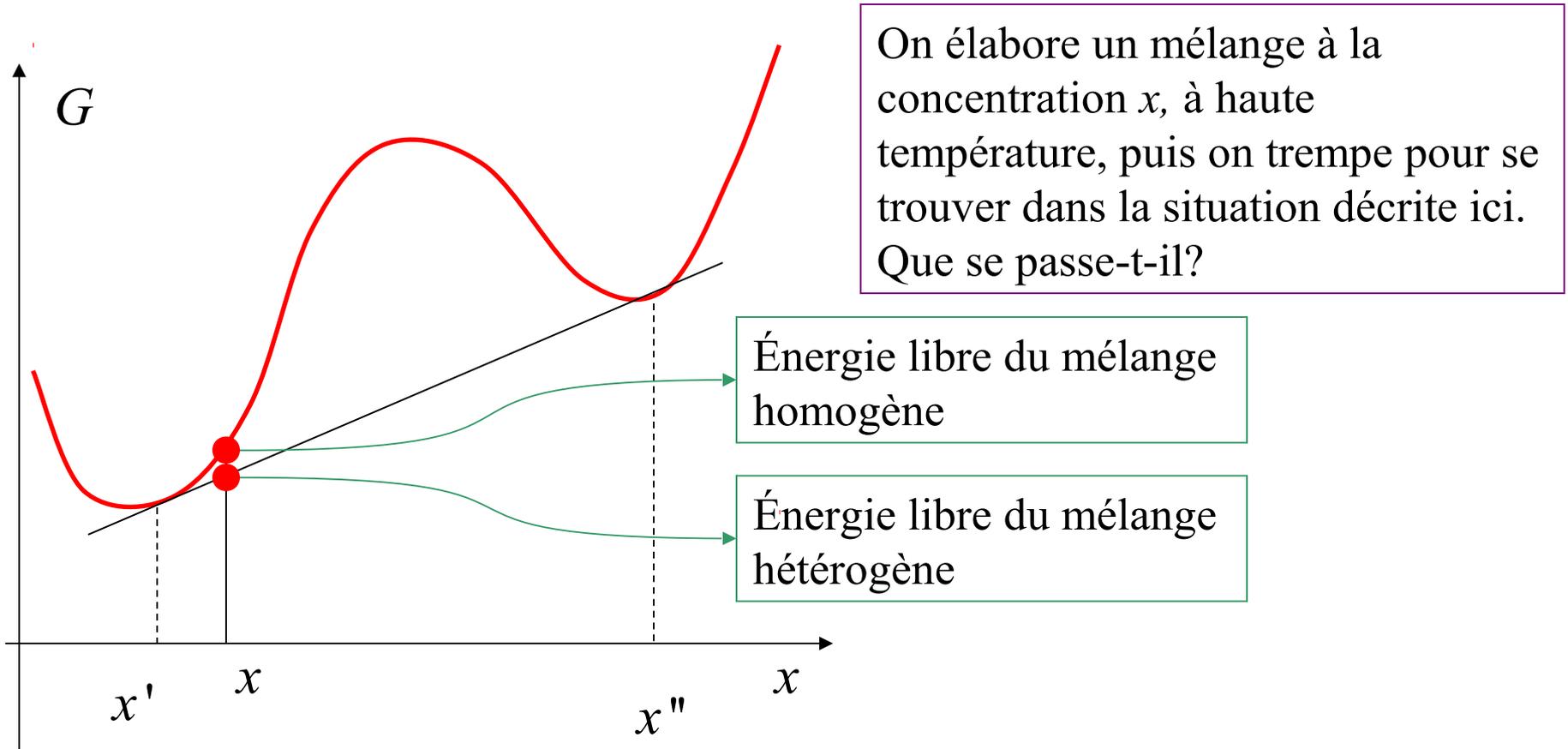


Comment prépareriez-vous un alliage Al-Cu pour permettre la formation de zones de Guinier-Preston?

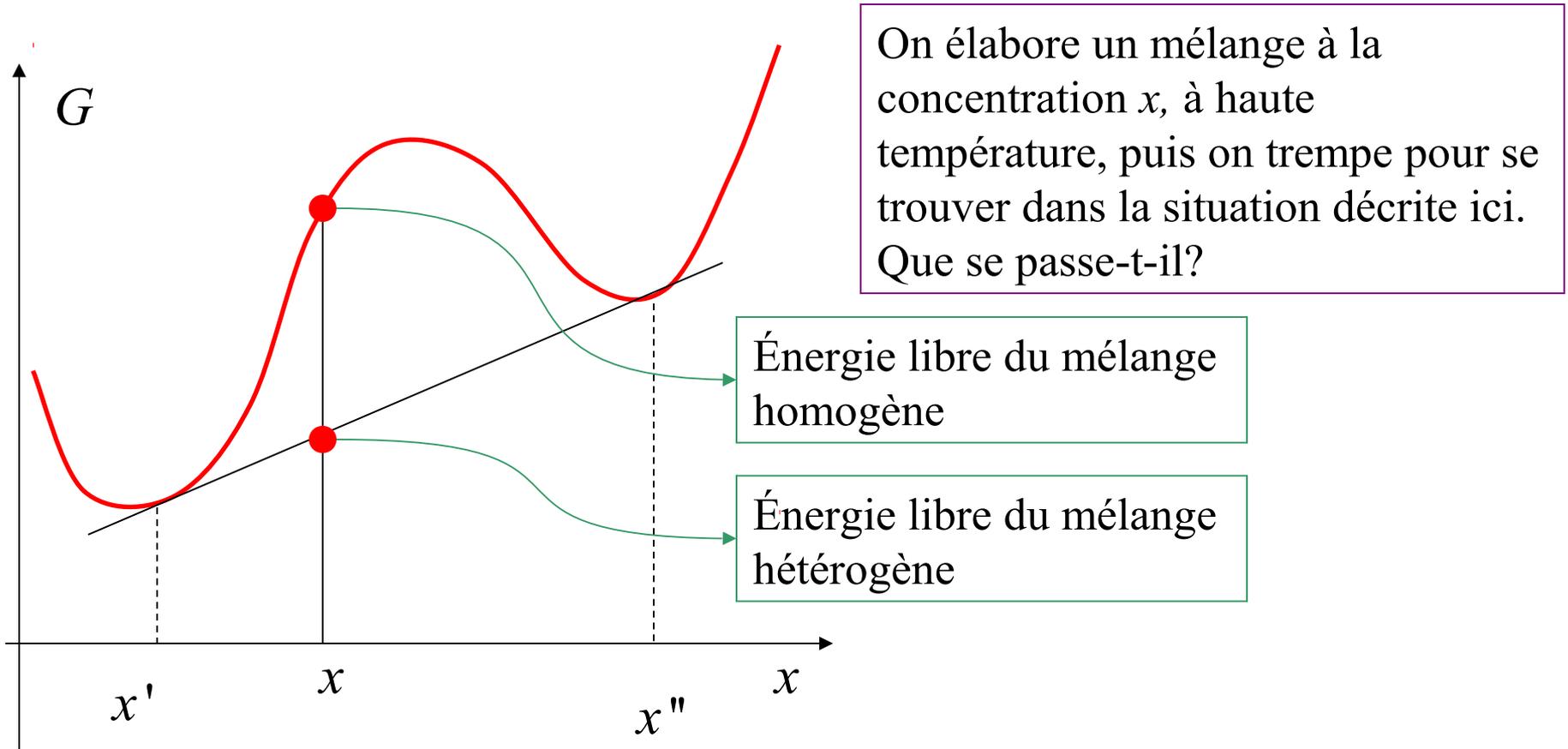
Exercice



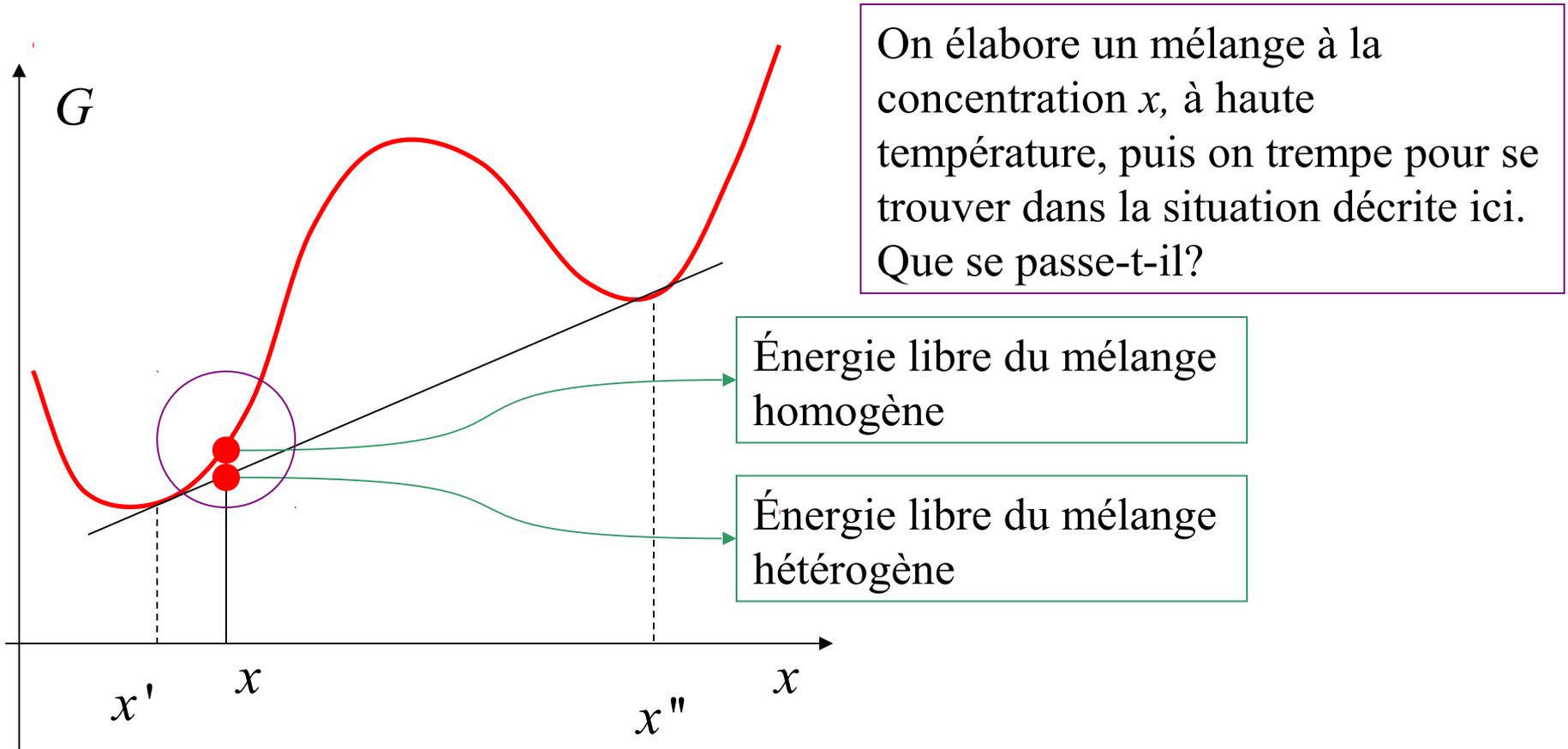
Exercice



Exercice

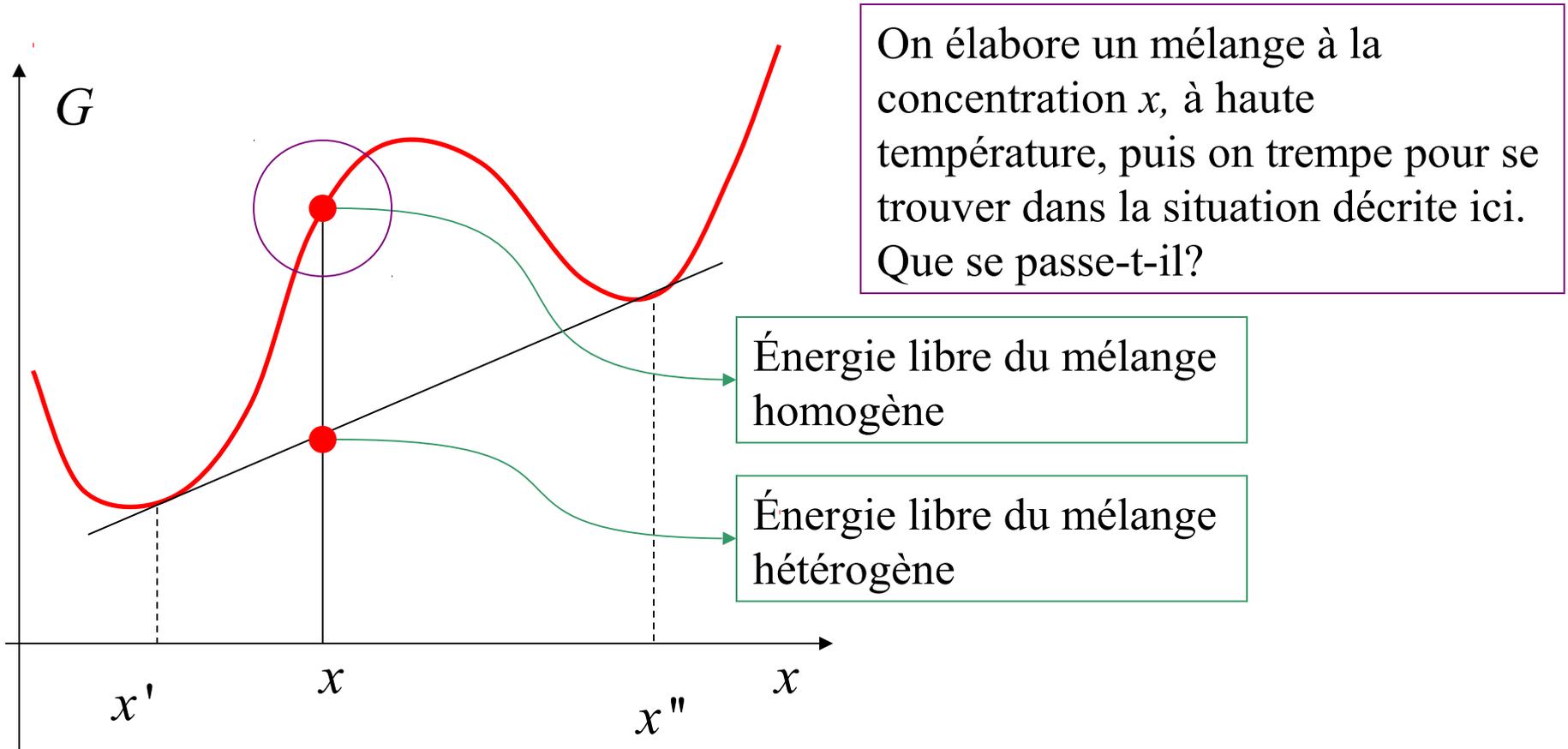


Exercice



Le mélange est localement stable: il peut relaxer vers le système hétérogène, mais cette relaxation est un processus activé.

Exercice



On élabore un mélange à la concentration x , à haute température, puis on trempe pour se trouver dans la situation décrite ici. Que se passe-t-il?

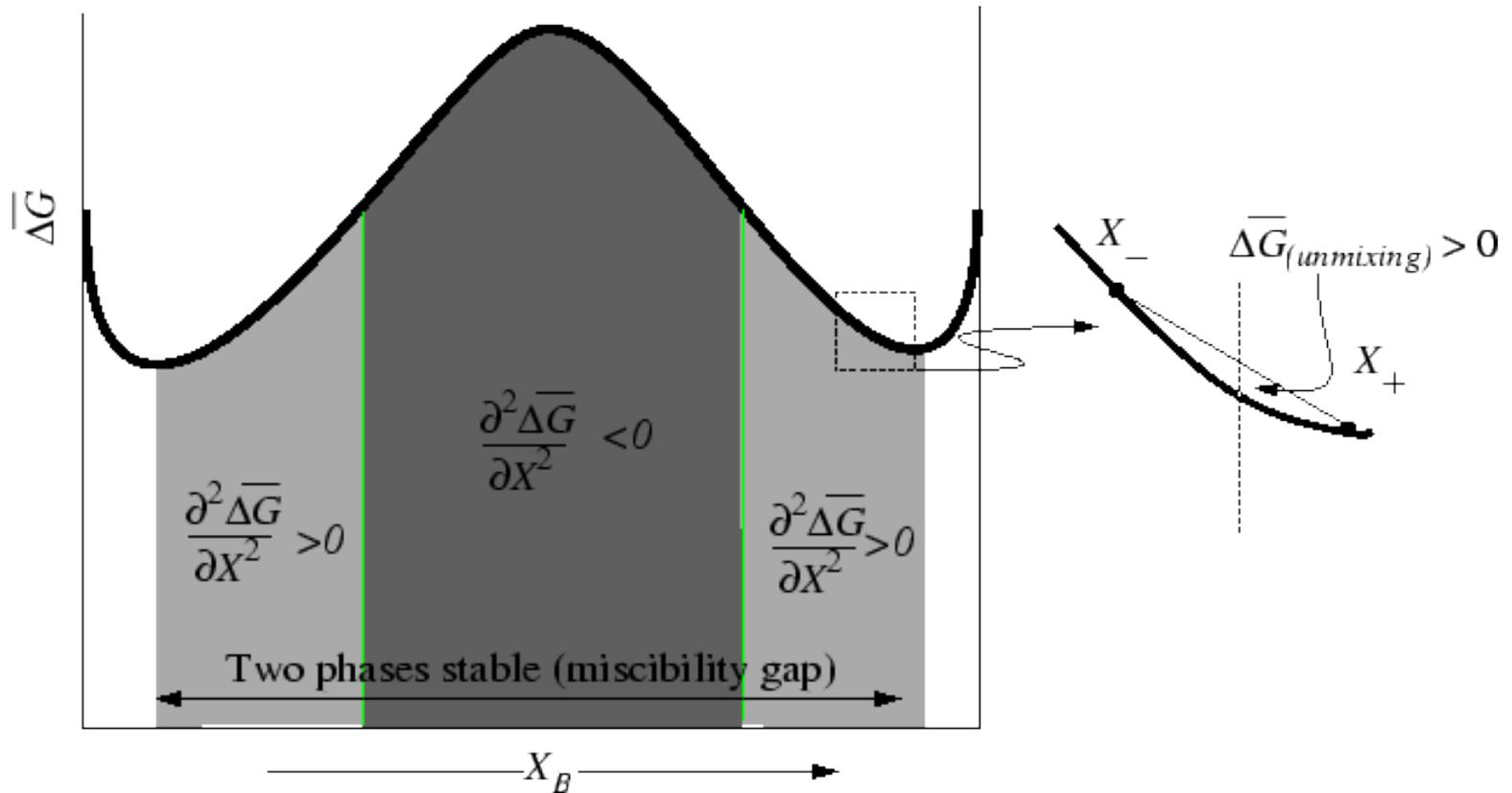
Énergie libre du mélange homogène

Énergie libre du mélange hétérogène

Le mélange est localement instable: il relaxe spontanément vers le système hétérogène.

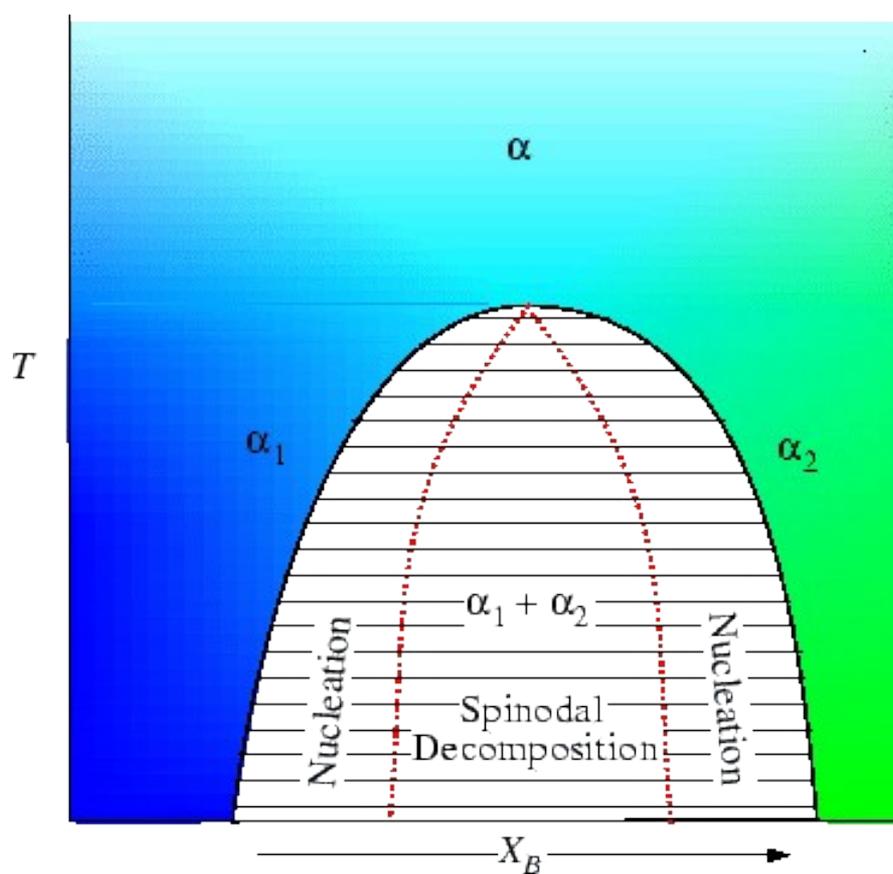
Décomposition spinodale

Un mélange hors-équilibre peut être localement stable ou instable.



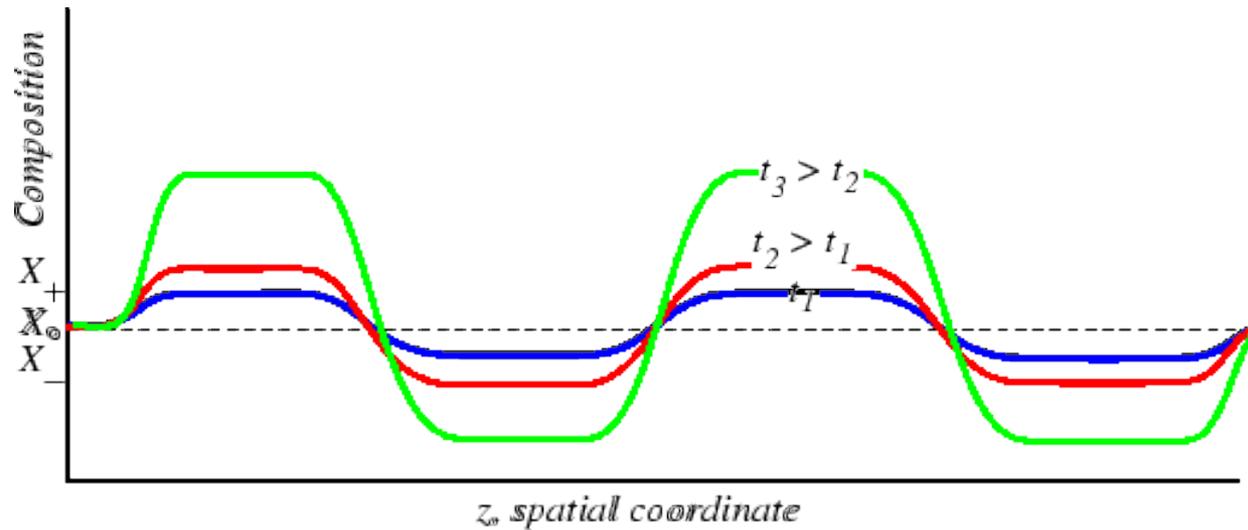
Décomposition spinodale

Cela dépend de la concentration du mélange et de la température

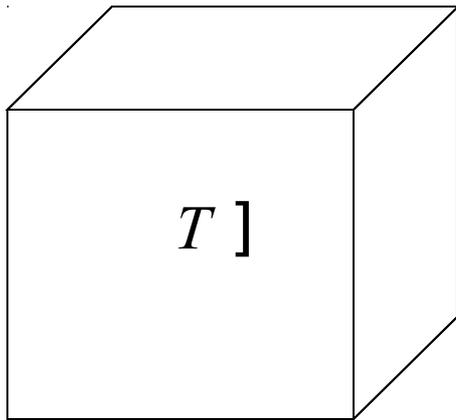


Décomposition spinodale

En régime spinodal, de petites fluctuations de densité sont amplifiées:



Cinétique de la cristallisation



Il y a deux cas importants à distinguer:

1. Nucléation hétérogène: la cristallisation se produit à partir de défauts préexistants
 1. au sein du fluide
 2. aux parois
2. Nucléation homogène: avec beaucoup de soin, on évite la présence de défauts; la cristallisation se produit à partir de défauts qui se nucléent spontanément par activation thermique

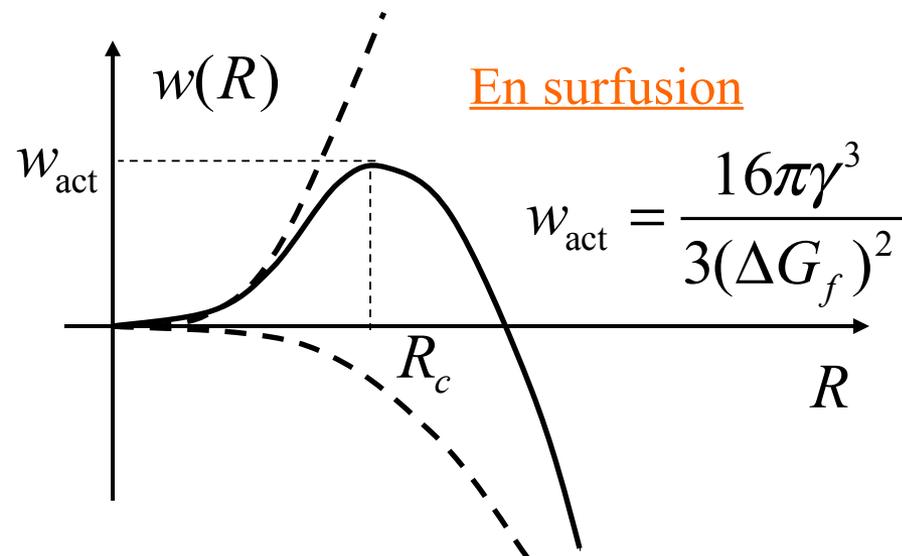
Plusieurs mécanismes limitent ainsi la cinétique de la transition:

1. Pour la nucléation homogène, un facteur limitant est la nucléation d'**embryons** cristallins
2. L'avancée des fronts de cristallisation à partir de défauts est limitée par une cinétique de la transformation liquide/cristal
3. Dans les alliages, il faut souvent aussi tenir compte d'effets diffusifs liés à la stochiométrie des différentes phases d'alliages

La nucléation homogène

On trempe un liquide (ex: SiO₂) en prenant beaucoup de soin pour éviter la présence de défauts à partir desquels les cristaux pourraient croître.

Quelle est l'énergie libre d'un embryon de rayon R ?



$$w(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_f(T) + 4\pi R^2 \gamma$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\gamma > 0}$
 Dépend de T

Taille de l'embryon critique:

$$R_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_f}$$

Taux de nucléation d'un embryon cristallin:

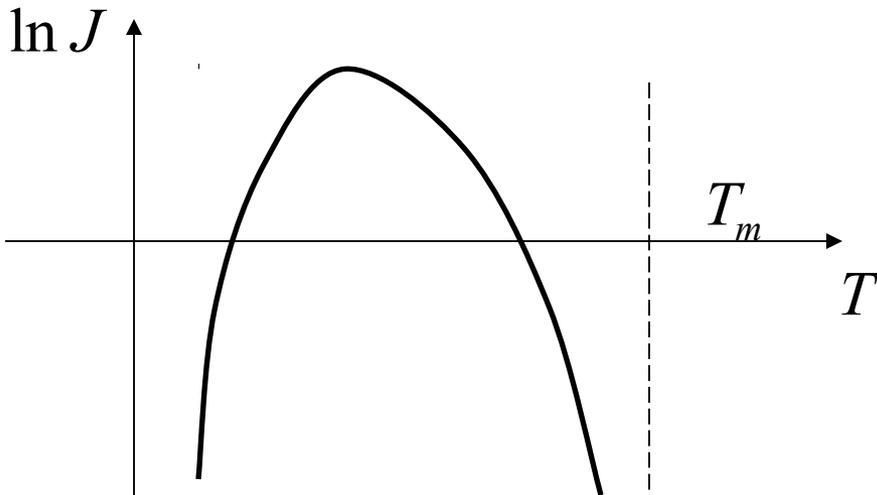
$$J = \omega_L \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_f)^2 kT} \frac{1}{\ddot{\gamma}}\right)$$

La nucléation homogène

On trempe un liquide (ex: SiO₂) en prenant beaucoup de soin pour éviter la présence de défauts à partir desquels les cristaux pourraient croître.

Quelle est l'énergie libre d'un embryon de rayon R ?

$$w(R) = \underbrace{\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_f(T)}_{\text{Dépend de } T} + \underbrace{4\pi R^2 \gamma}_{\gamma > 0}$$

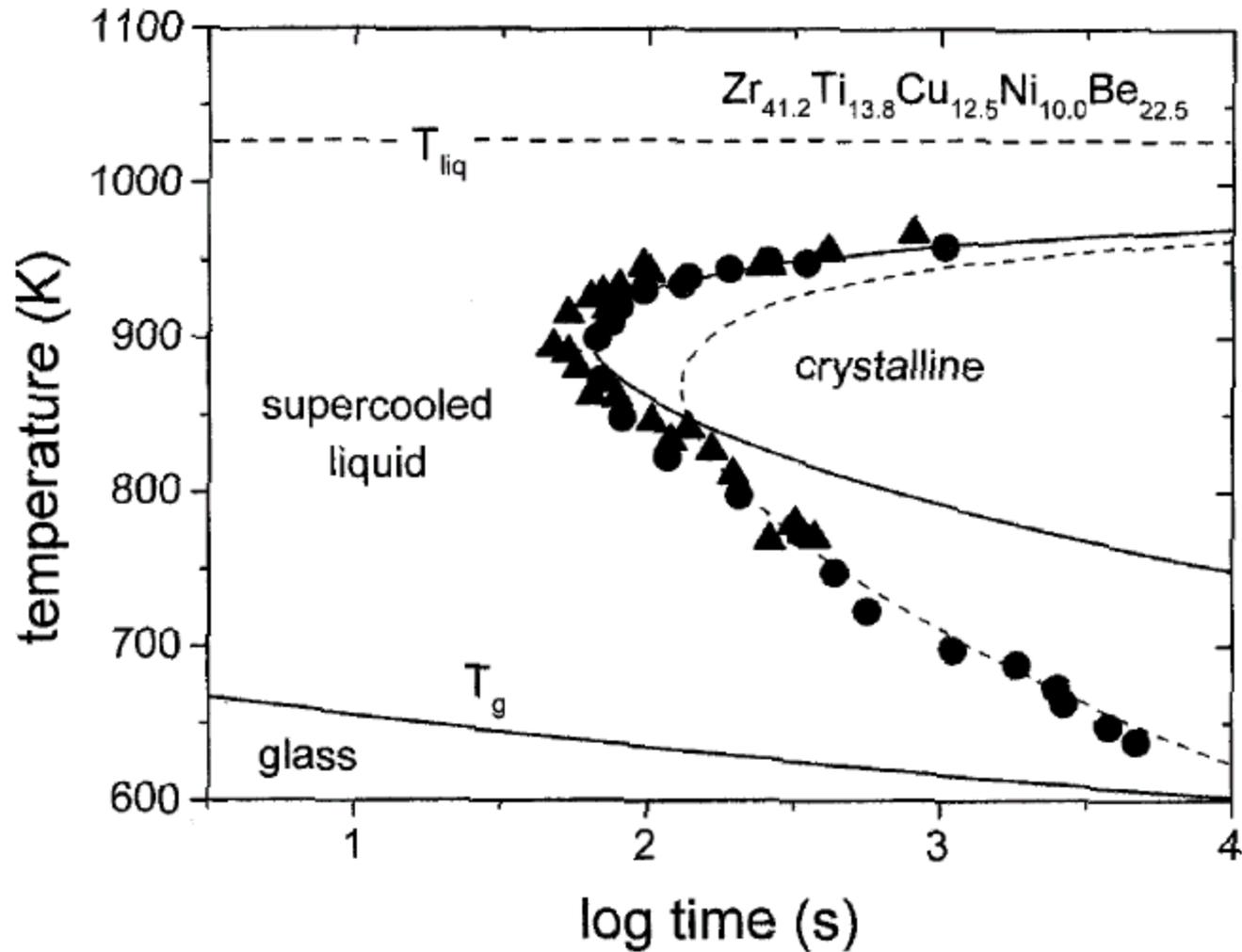


Dépend de T

Taux de nucléation d'un embryon cristallin:

$$J = \omega_L \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_f)^2 kT} \frac{1}{\ddot{}}\right)$$

Diagramme TTT



Diffusion biaisée

On fait le bilan des événements d'adsorption et de désorption:

Adsorption:

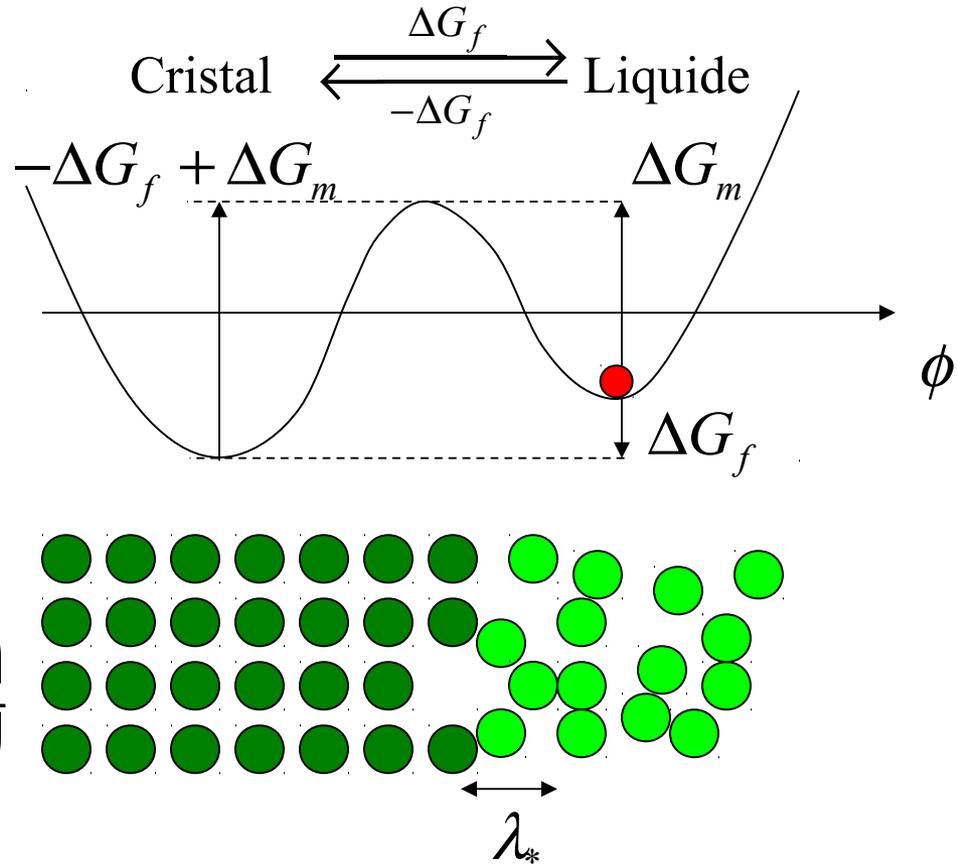
$$u_{\text{ads}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

Désorption:

$$u_{\text{des}} = \lambda_* \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta G_f - \Delta G_m}{kT}\right)$$

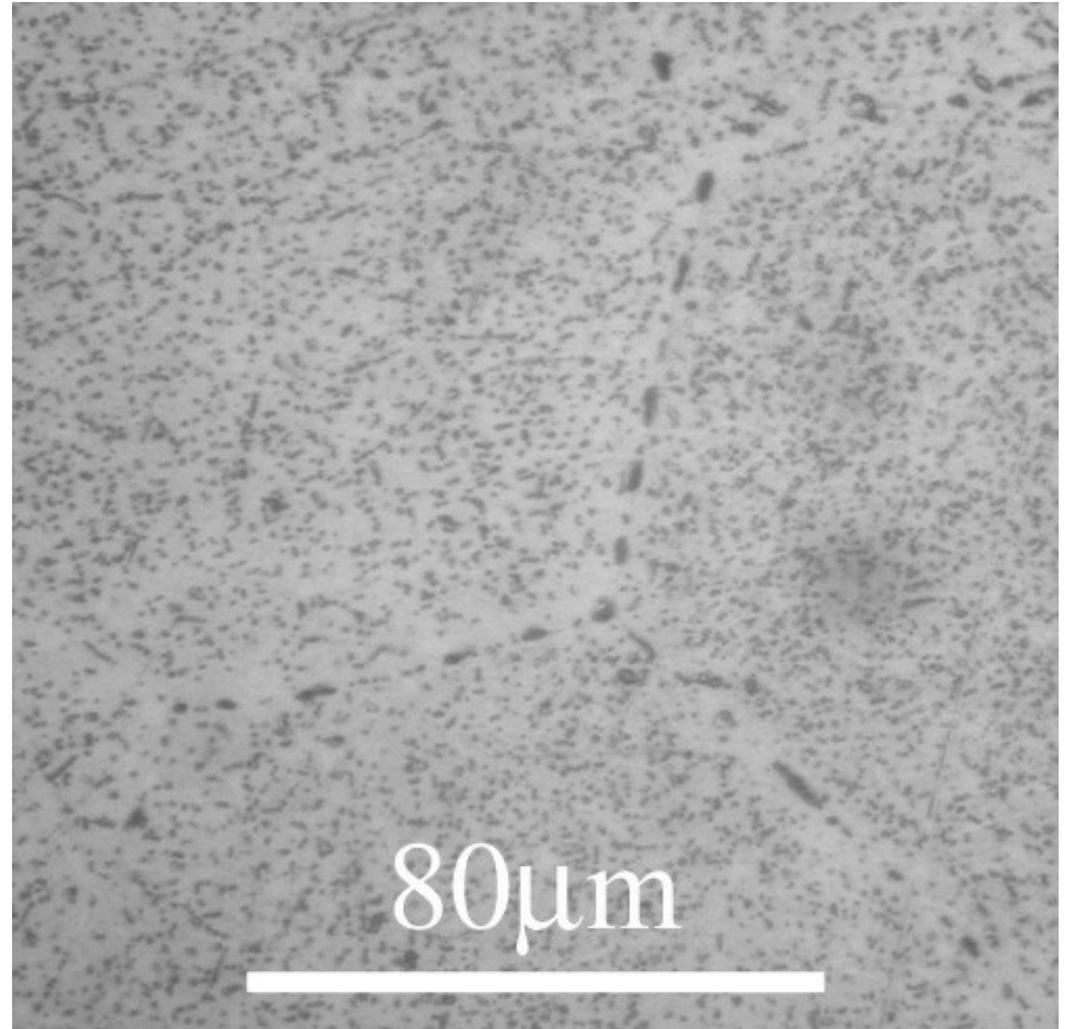
Au bilan

$$u \approx -\lambda_* \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \frac{\Delta G_f}{kT}$$



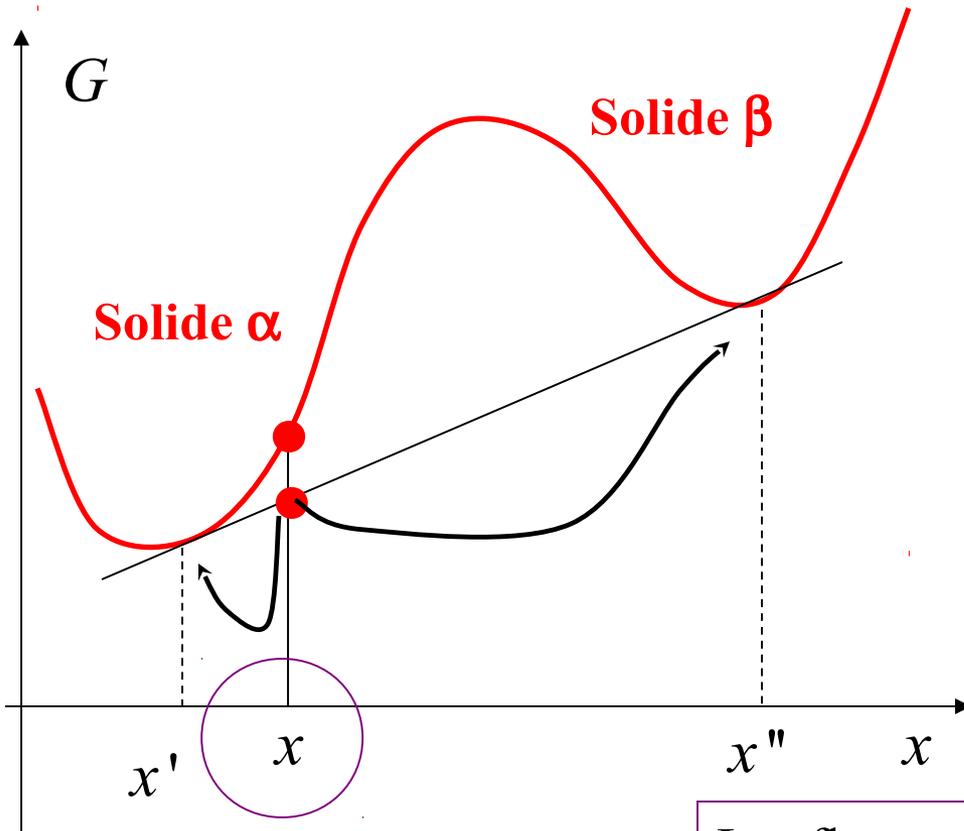
Croissance de précipités

Ex: Le duraluminium est un alliage d'Al contenant $\sim 4\%$ de Cu. Des impuretés se forment et changent les propriétés mécaniques du matériau. Ici, le cuivre forme des précipités de CuAl_2 dans la matrice d'Al.

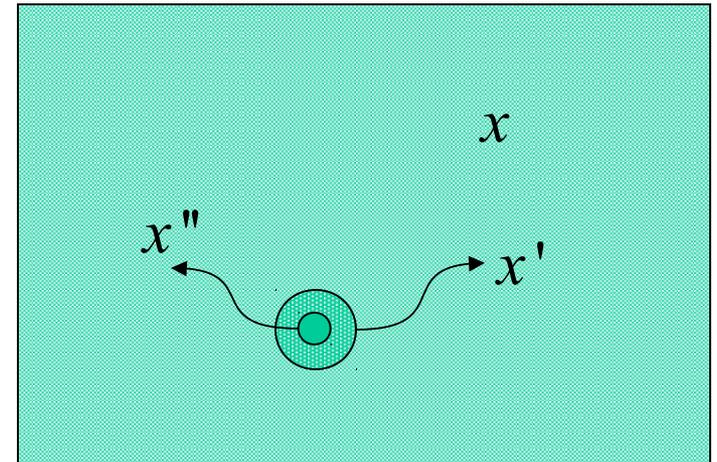


On considère la situation où deux phases peuvent coexister à l'équilibre thermodynamique

Précision



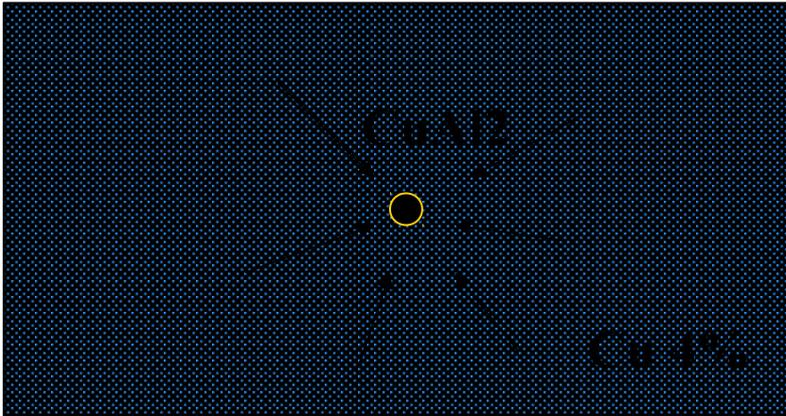
La diffusion d'atomes est produite par le gradient $x \rightarrow x'$



On prépare un mélange qui doit se séparer

Les fluctuations thermiques permettent une séparation de phases à petite échelle (équilibre local) seulement limité par la nucléation

Croissance limitée par la diffusion



Diffusion de Cu est imposée par la stochiométrie

Loin d'un précipité, la concentration en Cu diffuse: il s'établit un courant

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} c$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$$

$$\Rightarrow c(r) = c_\infty + \frac{R}{r} (c_a - c_\infty)$$

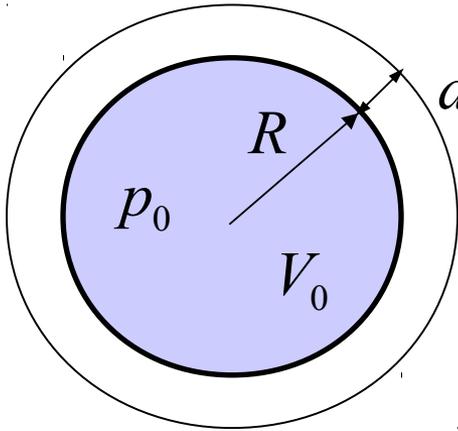
avec $c(R) = c_a$

et $\lim_{r \rightarrow \infty} c(r) = c_\infty$

Le flux entrant est donc: $4\pi R^2 D \frac{c_a - c_\infty}{R} \quad \frac{d}{dt} \frac{4\pi}{3} R^3 = v 4\pi R D (c_a - c_\infty)$

Finalement; $R(t) \propto \sqrt{2vD(c_a - c_\infty)t}$

Loi de Laplace



Travaux virtuels: $\delta W = -p_0 dV_0 - p_e dV_e + \gamma dA$

Avec:
$$\begin{cases} dV_0 = 4\pi R^2 dR = -dV_e \\ dA = 8\pi R dR \end{cases}$$

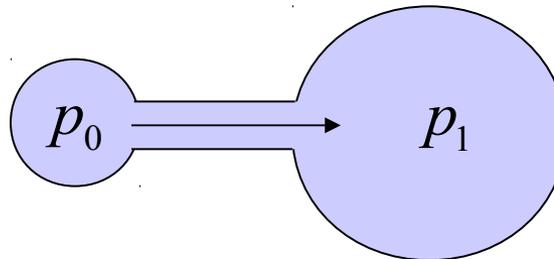
Condition d'équilibre: $\delta W = 0$

$$\Rightarrow \Delta p = p_0 - p_e = \frac{2\gamma}{R}$$

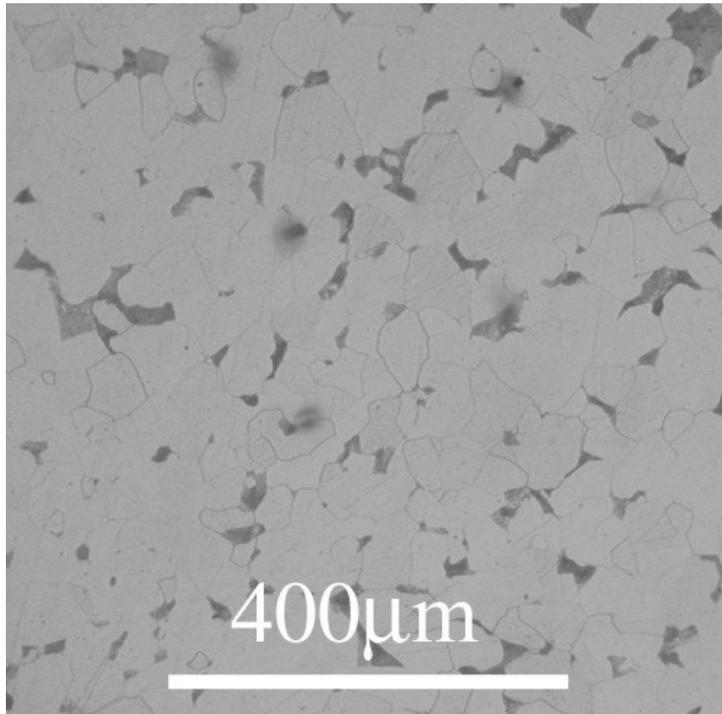
Question: pour quel rayon typique, la surpression de Laplace devient de l'ordre de 1atm?

Conséquence importante:

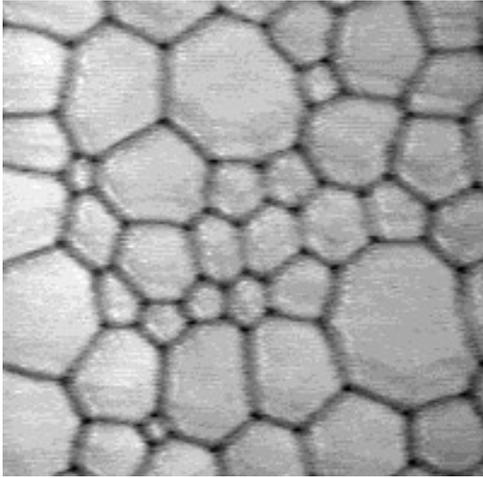
Dans quel sens va le fluide s'il peut se déplacer entre deux gouttes?



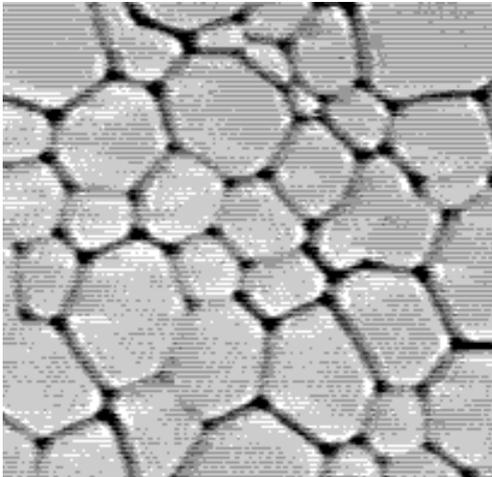
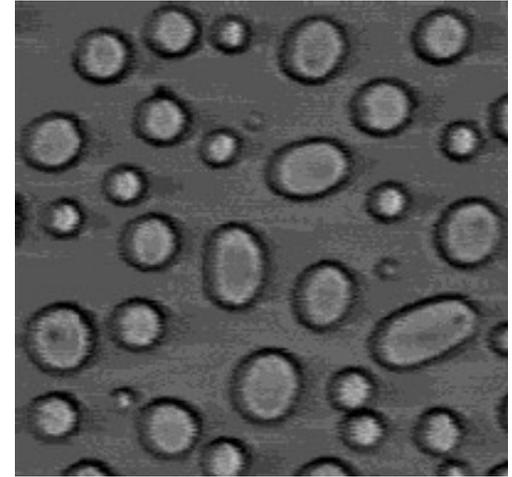
Mûrissement d'Ostwald



Mûrissement d'Ostwald



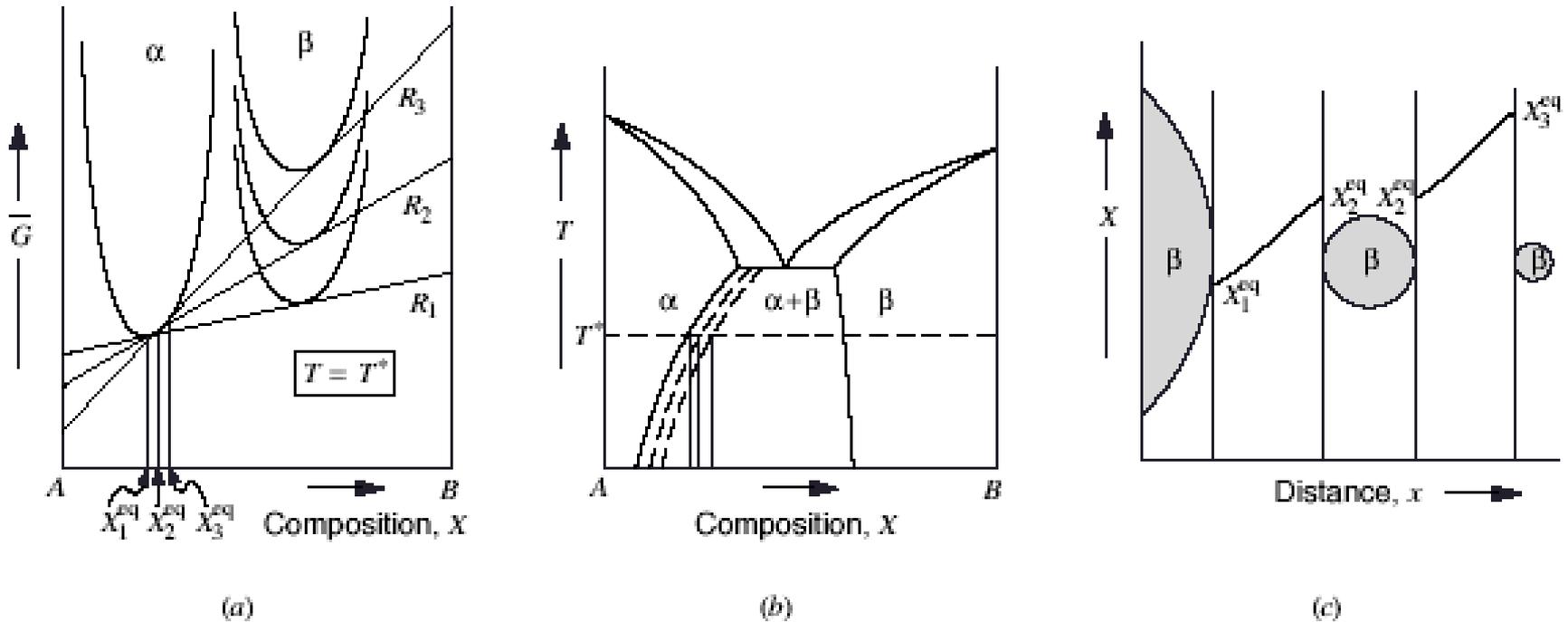
Film de savon



Film polycristallin

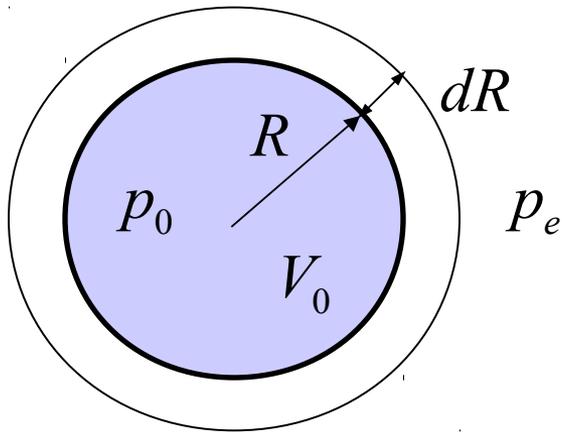
Cristallites

L'effet Gibbs-Thompson



Dans un alliage s'établit des gradients de concentration entre domaines de taille différentes: ces gradients contrôlent la cinétique du mûrissement.

Relation de Gibbs-Thompson



Historiquement, Thompson s'est inspiré du calcul de Laplace. Mais on pense ici à une pression partielle des atomes dans un alliage. On peut faire exactement la même dérivation pour obtenir,

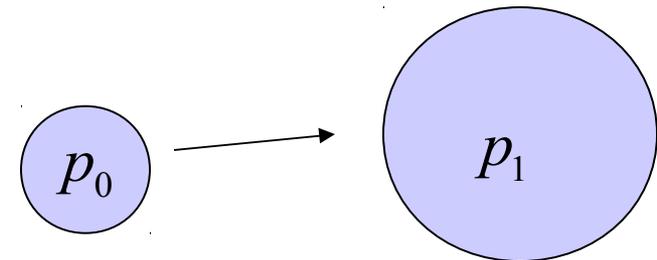
$$\Delta p = p_0 - p_e = \frac{2\gamma}{R}$$

ou
$$\Delta\mu = \mu_0 - \mu_e = \frac{2\gamma V}{R}$$

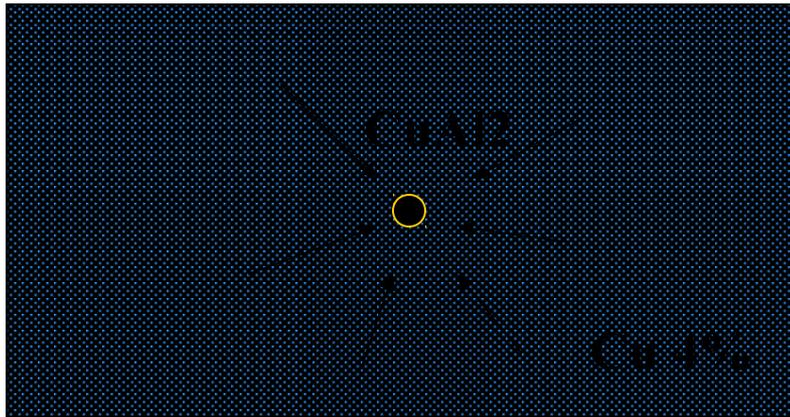
On utilise ensuite cette relation pour calculer la variation de concentration d'atomes autour de l'interface:

$$X_e = X_0 \exp\left(-\frac{(\mu_e - \mu_0)}{kT}\right)$$

$$X_e = X_0 \exp\left(-\frac{R_c}{R}\right) \quad R_c = \frac{2\gamma V}{kT} \quad \text{Rayon critique}$$



La théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner



On considère la croissance d'un précipité que l'on suppose isolé des autres! (on fait de l'homogénéisation).

On suppose que le mouvement des atomes est gouverné par l'équation de la diffusion

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} c$$

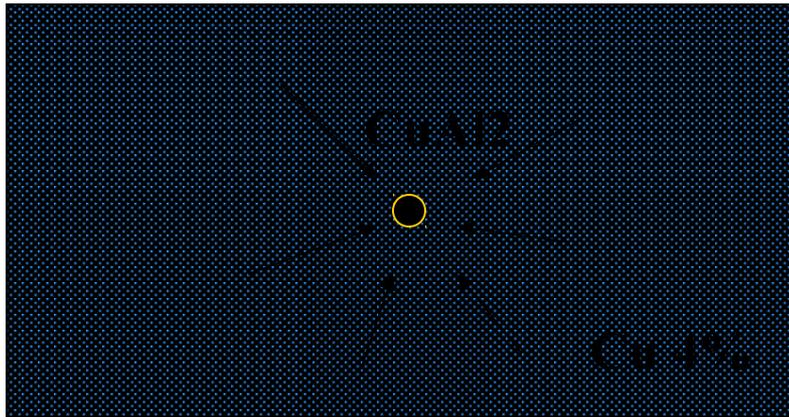
$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad \text{avec} \quad c(R) = A - B/R$$

$$\text{et} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} c(r) = c_\infty$$

$$\Rightarrow c(r) = c_\infty + \frac{R}{r} (c_a - c_\infty) \quad \text{Le flux entrant est donc: } 4\pi R^2 D \frac{c_a(R) - c_\infty}{R}$$

Mais il faut tenir compte de l'appauvrissement en atomes à l'infini

La théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner



On considère la croissance d'un précipité que l'on suppose isolé des autres! (on fait de l'homogénéisation).

On suppose que le mouvement des atomes est gouverné par l'équation de la diffusion $\vec{j} = -D \vec{\nabla} c$

Le flux entrant est: $4\pi R^2 D \frac{c_a(R) - c_\infty(t)}{R}$

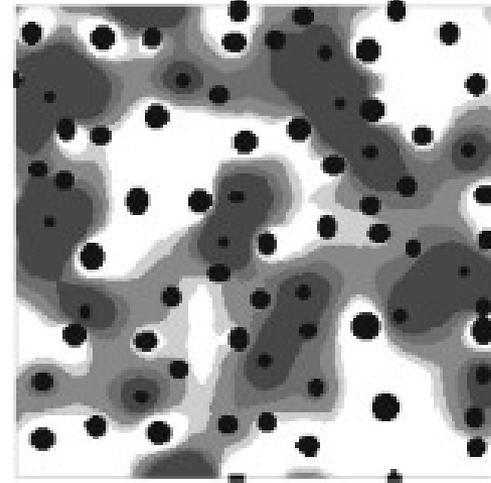
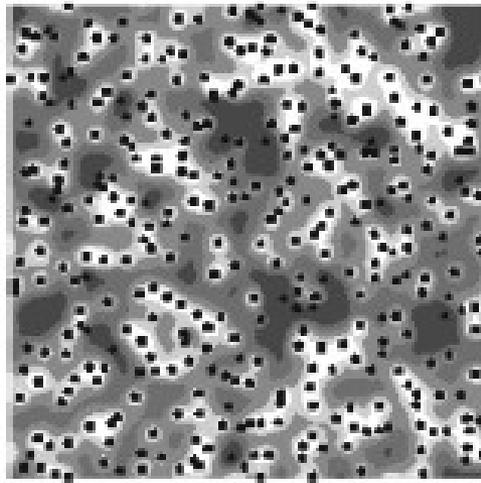
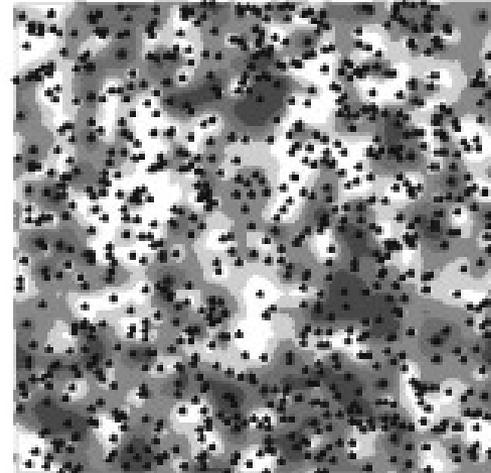
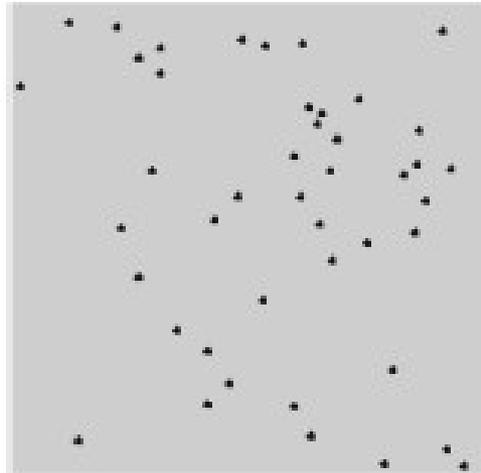
On écrit une équation pour la distribution des précipités:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial (\dot{R} f)}{\partial R} = 0$$

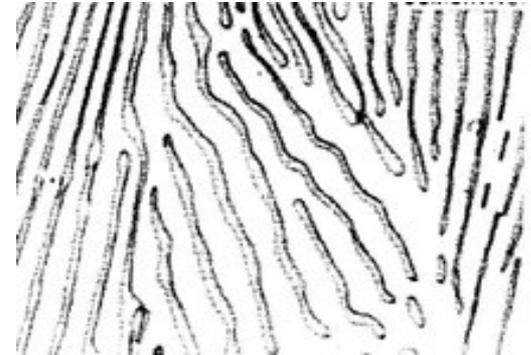
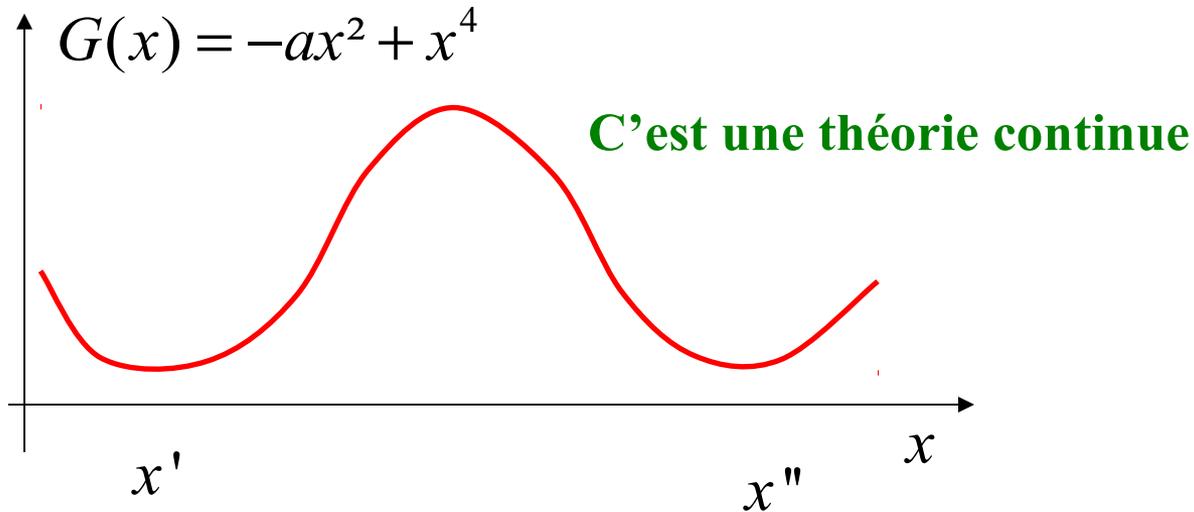
Problème de Lifshitz-Slyozov

$$\Rightarrow \langle R \rangle^3(t) - \langle R \rangle^3(0) \mu t$$

Les phases de la croissance



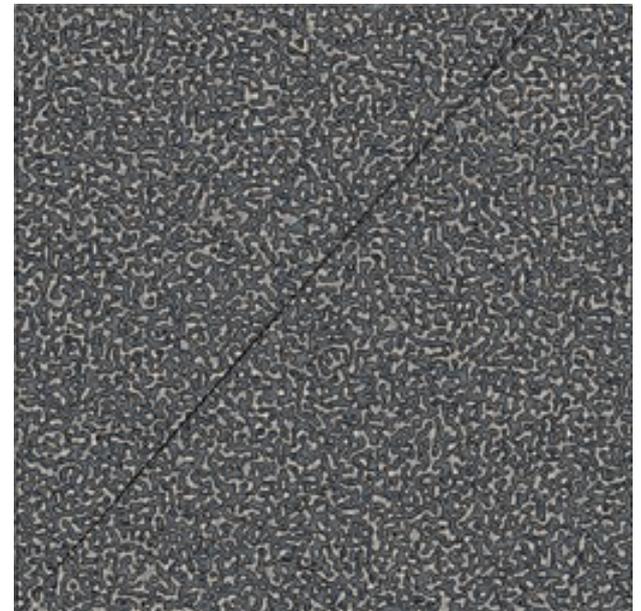
Modèle de Cahn-Hilliard



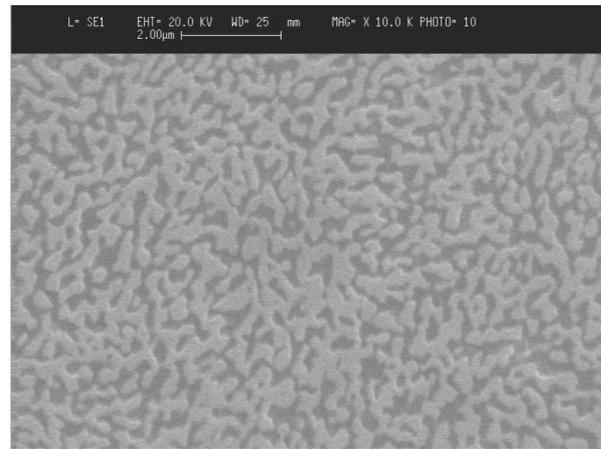
On suppose que toutes les phases peuvent être modélisée par une seule fonctionnelle:

$$F(x) = \int \left(G(x) + \left(\varepsilon \nabla x \right)^2 \right) \delta x$$

$$\frac{\partial x(r)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\kappa \nabla \mu(x) \right) = \kappa \Delta \left(G'(x) - \varepsilon^2 \Delta x \right)$$

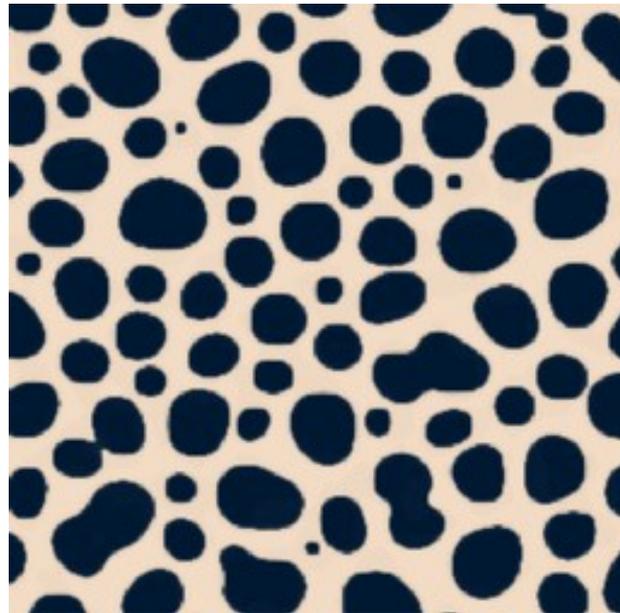


Modèle de Cahn-Hilliard



Spinodal decomposition of undercool NiSiB alloy

Modèle de Cahn-Hilliard



Exercice

Question: La surface de l'eau est-elle rugueuse?

Exercice: Supposons que la surface d'un liquide soit très légèrement déformée par une perturbation de sa hauteur de longueur d'onde λ :

$$h(x) = h_0 + \delta h \cos(qx) \quad q = 2\pi / \lambda$$

Question: Quelle est la surface excédentaire? Quelle est l'énergie associée?

Dans un fluide au repos, toutes ces perturbations peuvent être induites par les fluctuations thermiques.

Question: À température ambiante, quelle est l'amplitude de ces excitations?