

# **Thermodynamique et croissance des interfaces: modélisation par la méthode du champ de phase**

**Mathis Plapp**

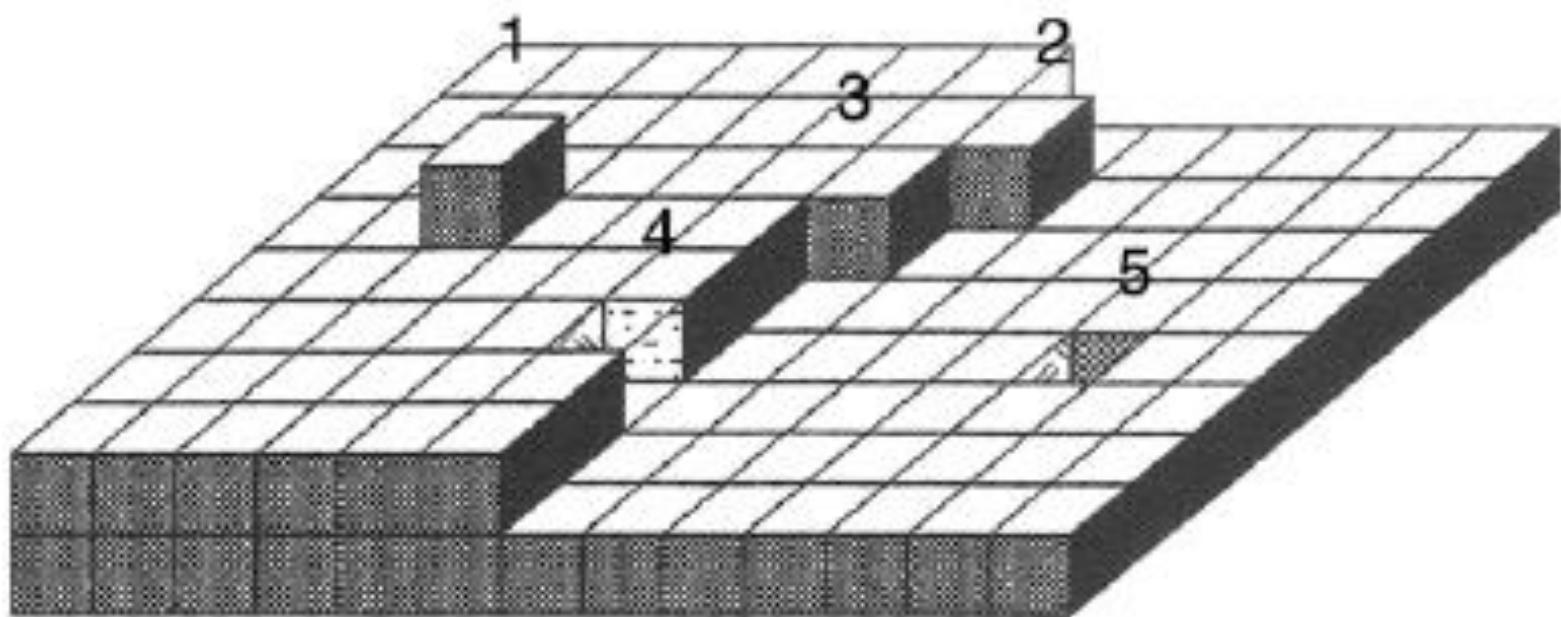
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée  
CNRS/Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

# Plan de l'exposé

- Rappels sur la structure microscopique des interfaces solide-vide et solide-liquide
- Thermodynamique et cinétique des interfaces rugueuses
- Modélisation de la croissance dendritique par la méthode du champ de phase
- Modélisation de la croissance de surfaces vicinales par champ de phase

# **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 « adatomes » et lacunes isolées

# Modèle des « liaisons cassées » (broken bond model)

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

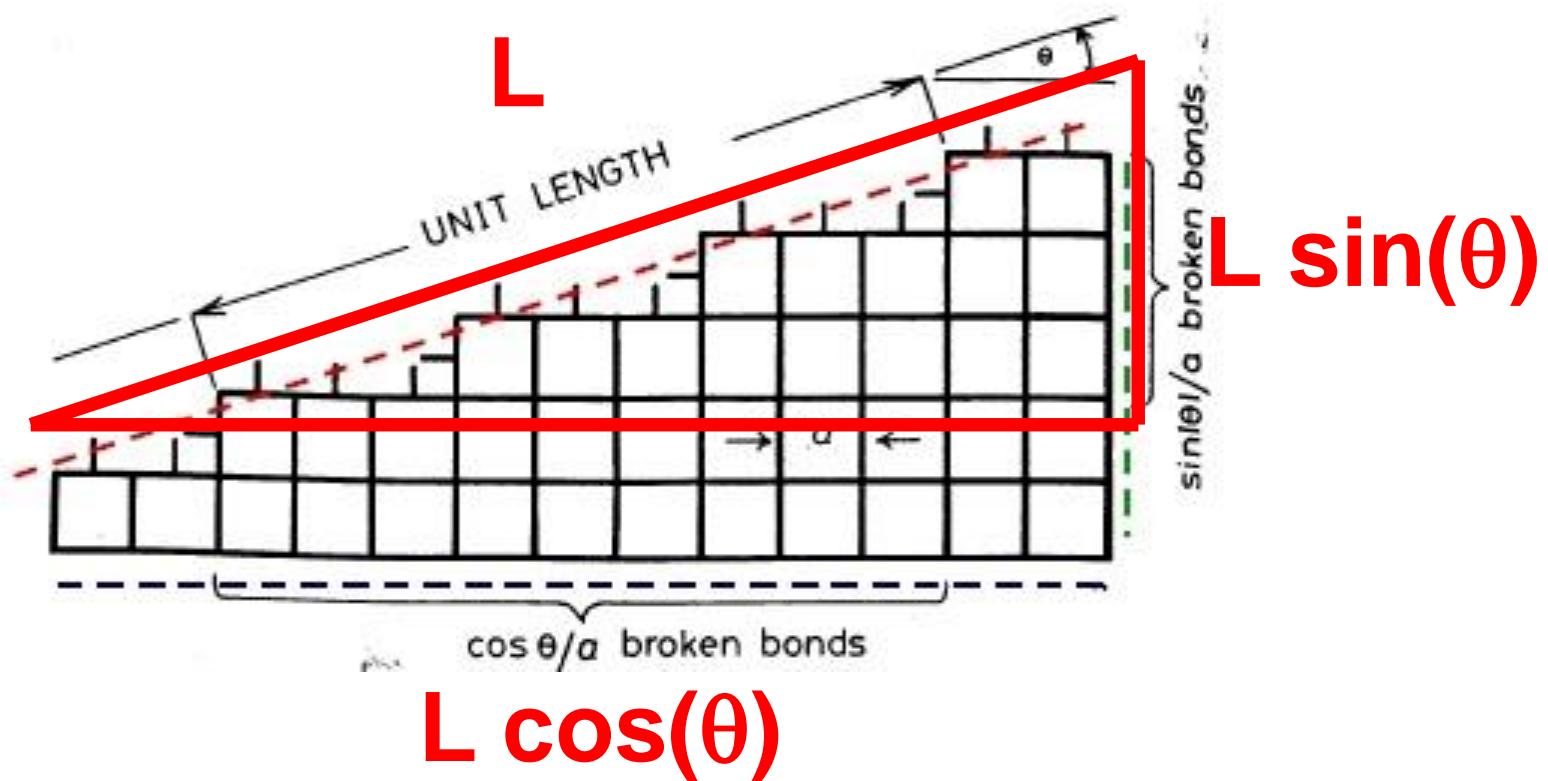
L'énergie de cohésion (énergie interne à température nulle) d'un cristal de N atomes est

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

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:

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

Energie de surface:

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

Ordre de grandeur (en trois dimensions):

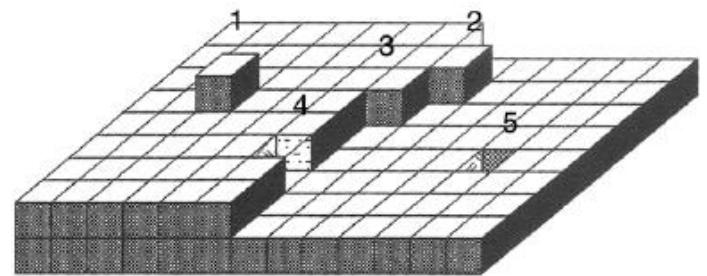
$$\gamma \approx \frac{\epsilon}{a^2} \approx \frac{1 \text{ eV}}{(0.3 \text{ nm})^2} \approx 1 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

**Transition  
rugueuse**

# La transition rugueuse

Probabilité de créer une paire adatome-lacune:

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



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

Pour  $k_B T \gg z\epsilon$  : 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

$$\mathbf{F}_{\text{sol}}^{\text{m}} = \mathbf{F}_{\text{liq}}^{\text{m}}$$

$$\mathbf{U}_{\text{sol}}^{\text{m}} - T_f \mathbf{S}_{\text{sol}}^{\text{m}} = \mathbf{U}_{\text{liq}}^{\text{m}} - T_f \mathbf{S}_{\text{liq}}^{\text{m}}$$

$$\mathbf{U}_{\text{liq}}^{\text{m}} - \mathbf{U}_{\text{sol}}^{\text{m}} = T_f (\mathbf{S}_{\text{liq}}^{\text{m}} - \mathbf{S}_{\text{sol}}^{\text{m}}) = L$$

$$-N_{\text{avo}} \frac{z}{2} \varepsilon \Leftrightarrow L \quad \frac{z\varepsilon}{k_B T} \Leftrightarrow \frac{L}{RT_f} = \frac{\Delta S_f}{R}$$

# Critère de Jackson

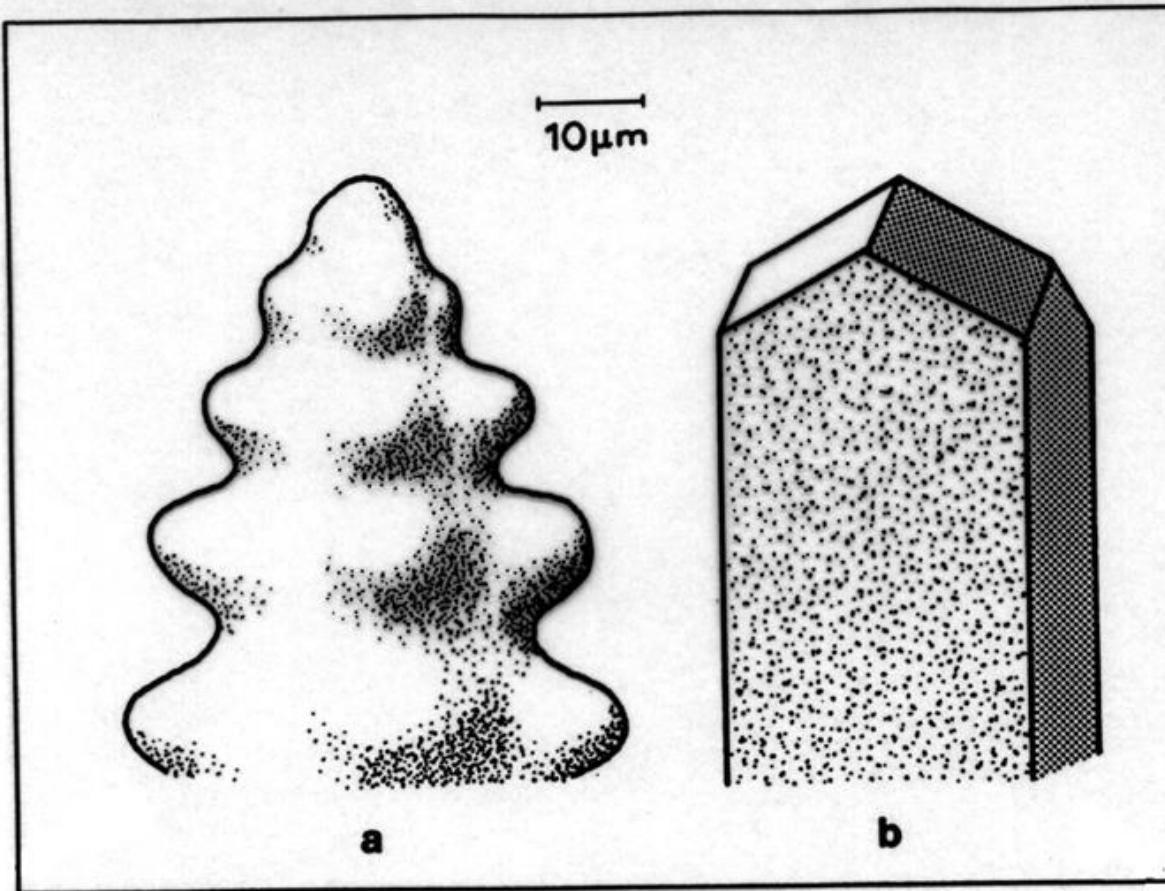
K. Jackson 1957: calcul sur un modèle simplifié d'interface (une seule couche interfaciale). Critère:

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

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

En assez bon accord avec les expériences

# Conséquence sur la croissance

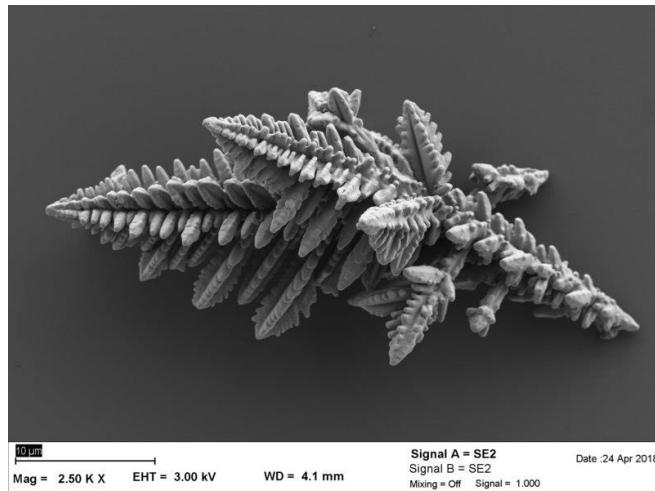


Interfaces rugueuses

Interfaces lisses

Image de Kurz & Fisher, Fundamentals of solidification

# Morphologies de croissance



Dendrite de cuivre (rugueux)



Cristal de quartz (facetté)



Flocon de neige (intermédiaire)



Bismuth (mal compris)

# **Thermodynamique et cinétique 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,  $\rho = \frac{N_{\text{avo}}}{V_m}$

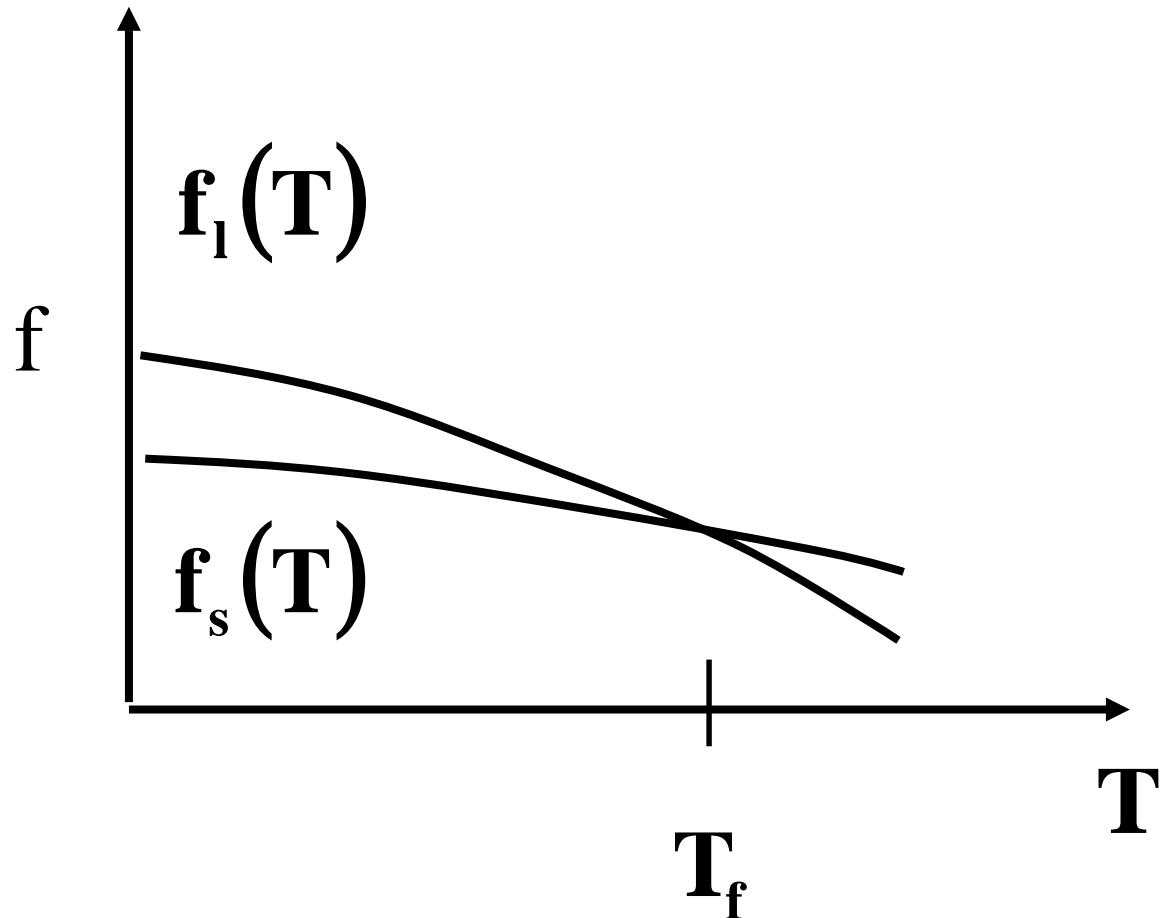
Température et potentiel chimique sont les mêmes dans le solide et le liquide. Pour la pression,

$$P_{\text{sol}} = P_{\text{liq}} \quad f_{\text{sol}} - \mu\rho = f_{\text{liq}} - \mu\rho \quad \Rightarrow \quad f_{\text{sol}} = f_{\text{liq}}$$

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

$$0 = f_{\text{liq}} - f_{\text{sol}} = e_{\text{liq}} - e_{\text{sol}} - T(s_{\text{liq}} - s_{\text{sol}})$$

# Diagramme d'énergie libre



# Force motrice

A l'équilibre: égalité des potentiels thermodynamique

Hors équilibre: différence de potentiels thermodynamiques

Substance pure:

$$f(T) \approx f(T_f) + \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{T_f} (T - T_f) = f(T_f) - s(T_f)(T - T_f)$$

$$f_{sol} - f_{liq} = (s_{liq} - s_{sol})(T - T_f) = \frac{L}{T_f}(T - T_f)$$

# Loi cinétique

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/thermodynamique des processus irréversibles: il y a une loi linéaire

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

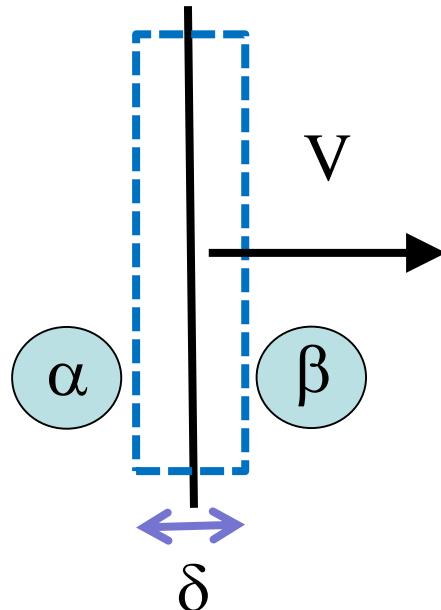
La constante cinétique d'interface ne peut pas être mesurée. Diverses théories sont disponibles.

# Équations de bilan à l'interface

Les quantités extensives varient à l'interface. Le mouvement de l'interfaces 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:



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

# Equations de bilan à l'interface

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

En conséquence:

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

Transformation lente (proche de l'équilibre): on peut supposer que  $c_\alpha$  et  $c_\beta$  sont données par les valeurs d'équilibre.

Remarque: ceci suppose une hiérarchie d'échelles

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

# Exemple: cristallisation à partir d'une solution

Pour la croissance d'un cristal à partir d'une solution:

$$c_\alpha \sim \frac{N_{\text{avo}}}{V_m} \quad c_\beta \sim 0 \quad D_\alpha = 0$$

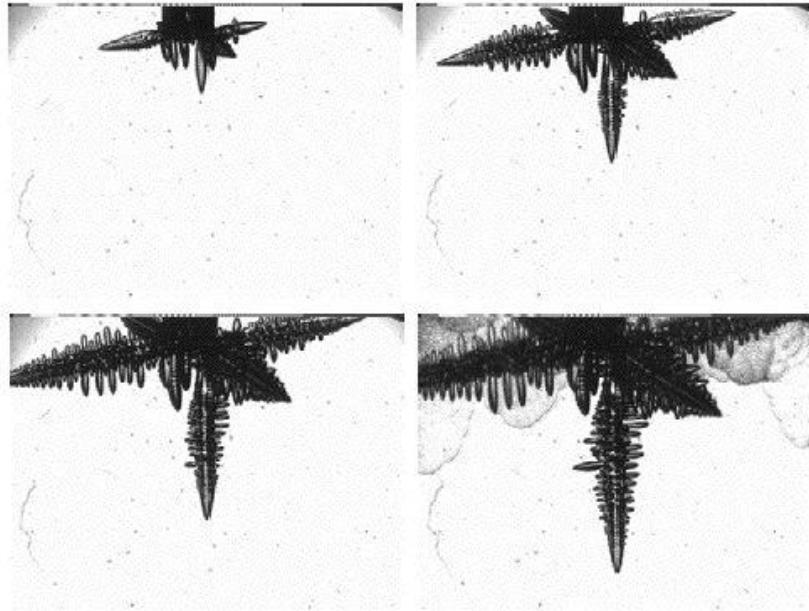
Bilan de masse: 
$$\frac{N_{\text{avo}}}{V_m} V = D_\beta \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{\text{liq}}$$

Loi cinétique: 
$$V = K_c (\mu - \mu_{\text{eq}}) \sim K_c k_B T \frac{c - c_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}}}$$

Forme alternative: 
$$D_\beta \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{\text{liq}} = k_c (c - c_{\text{eq}})$$

# **Modèle de champ de phase pour la croissance dendritique**

# Dendritic growth of a pure substance



Pivalic acid dendrite  
IDGE experiment (space)  
M. Glicksman et al.

## Benchmark experiments:

### **Slow growth (Glicksman, Bilgram):**

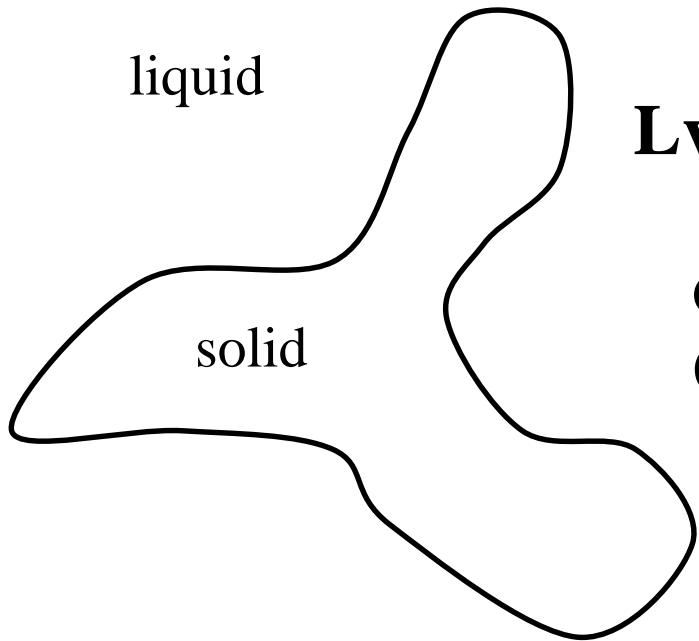
Undercoolings  $\sim 1$  K  
Growth speeds  $\sim 1 \mu\text{m/s}$   
Tip radius  $\sim 10 \mu\text{m}$

### **Fast growth (Herlach, Flemings):**

Undercoolings  $\sim 100$  K  
Growth speeds  $> 10 \text{ m/s} (!)$   
Tip radius  $< 0.1 \mu\text{m}$

# Physics of solidification (pure substance)

On the interface: Stefan condition  
(energy conservation)



$$Lv_n = J_Q = \hat{n} \cdot (c_s D_s \nabla T|_s - c_L D_L \nabla T|_L)$$

On the interface: Gibbs-Thomson condition  
(interface response)

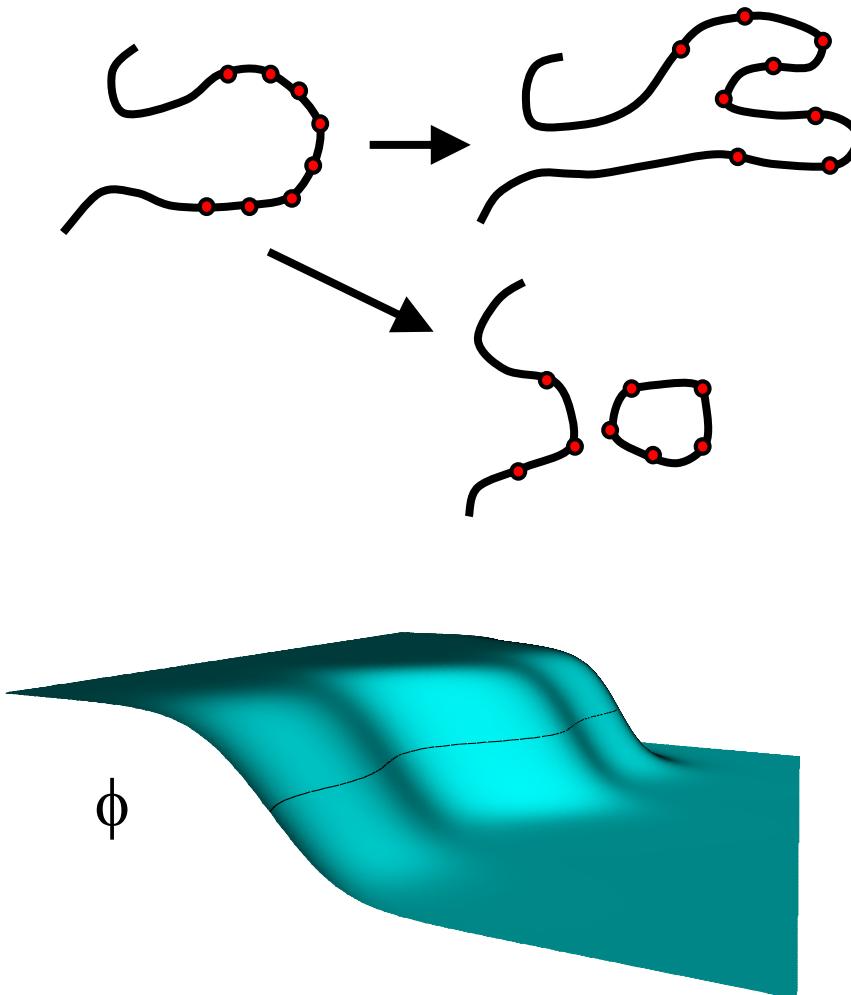
$$T_{int} = T_m - \frac{\gamma T_m}{L} \kappa - \frac{v_n}{\mu_k}$$

In the bulk: transport  
Here: assume diffusion only

$$\partial_t T = D_{S,L} \nabla^2 T$$

Dendrites: form for anisotropic interfaces:  $\gamma(\hat{n}) \ \mu_k(\hat{n})$

# Phase-field models : basic idea

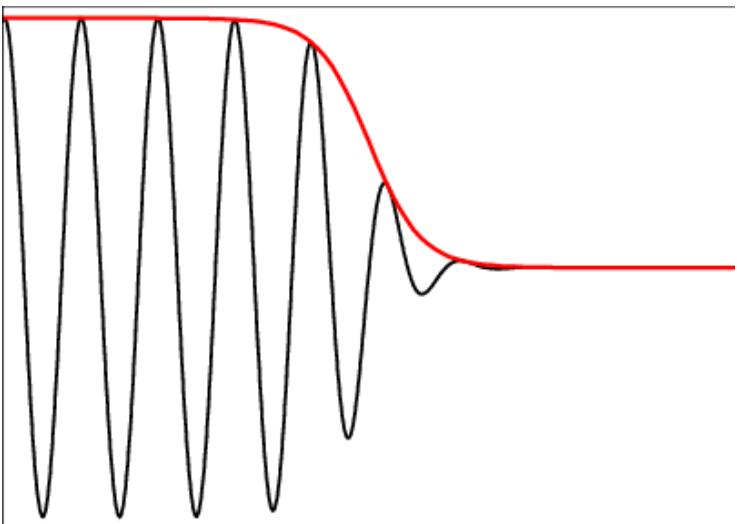
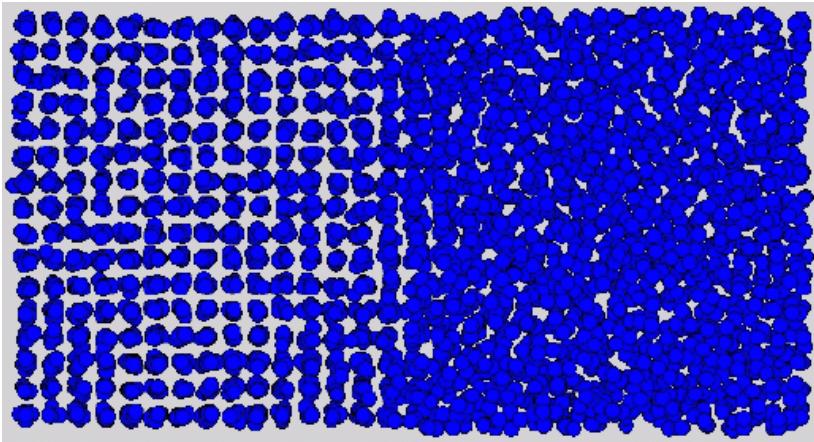


Explicit  
tracking of interfaces  
+  
Boundary conditions



Implicit  
description of interfaces  
+  
Evolution equation

# Order parameter for the solid-liquid transition



A phase-field function  $\phi$  can be defined in several ways:

- Bond-angle order parameter (MD)
- Envelope of density oscillations

The latter can be calculated quite rigorously from DFT if the interface width is large compared to the lattice constant

$\phi$ : order parameter or indicator function

# Diffuse interfaces: Interfacial free energy

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

For example :  $V_{dw}(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2$

General scaling relations :

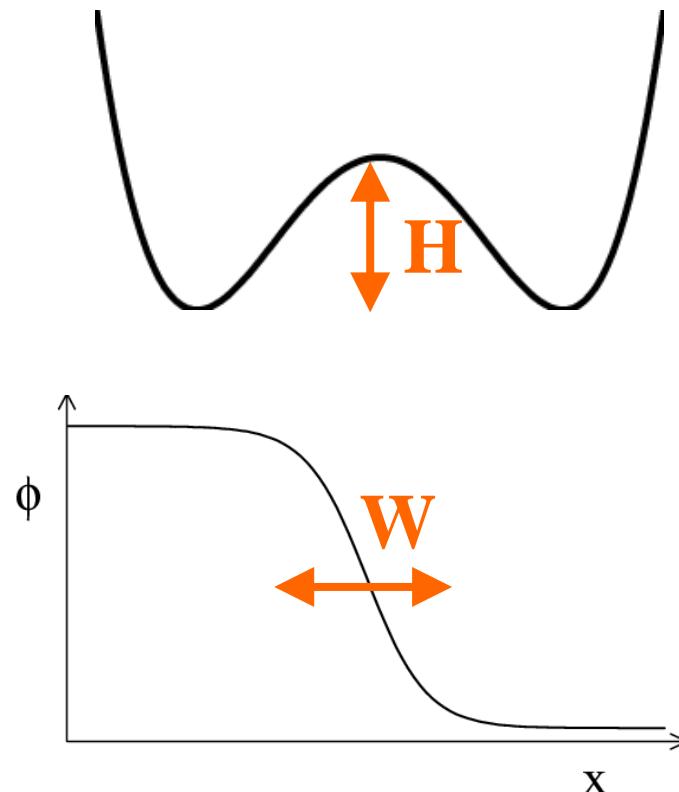
$H$  : energy/volume

$K$  : energy/length

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

$$\gamma \sim \sqrt{KH}$$

$$\gamma = I\sqrt{KH} = IHW$$



# Coupling to temperature

Free energy density :  $f(T, \phi) = f(T_m, \phi) + \frac{\partial f(T, \phi)}{\partial T} \Big|_{T_m} (T - T_m)$

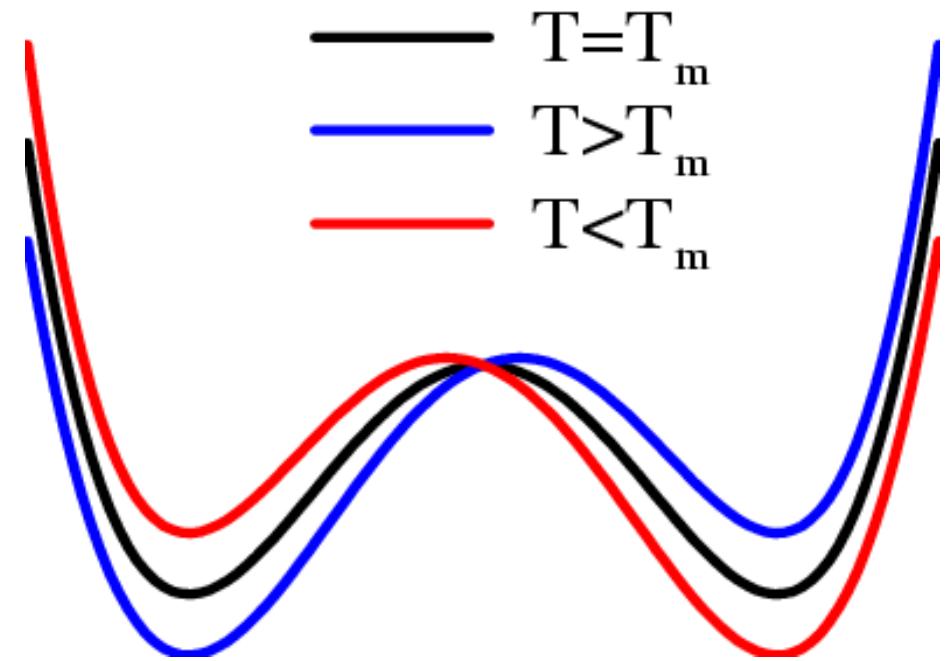
$$\frac{\partial f(T, \phi)}{\partial T} \Big|_{T_m} = -s(T_m, \phi)$$

$$s(\phi) = s_S g(\phi) + s_L [1 - g(\phi)]$$

$g$  : tilting function

$$g'(0) = 0 \quad g'(1) = 0$$

$$g(0) = 0 \quad g(1) = 1$$



# Evolution equations

$$\partial_t \phi = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta \phi}$$

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$\left. \begin{aligned} dE = TdS &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial \phi} d\phi \right) \\ \partial_t E &= \nabla(\kappa \nabla T) \end{aligned} \right\}$$

CD

$$\Rightarrow \partial_t T = \nabla(D \nabla T) + \frac{L}{C} g'(\phi) \partial_t \phi$$

# Phase-field model: parameters

$$\frac{1}{\Gamma} \partial_t \phi = K \nabla^2 \phi - H f'_{dw}(\phi) - \frac{L}{C} (T - T_m) g'(\phi)$$

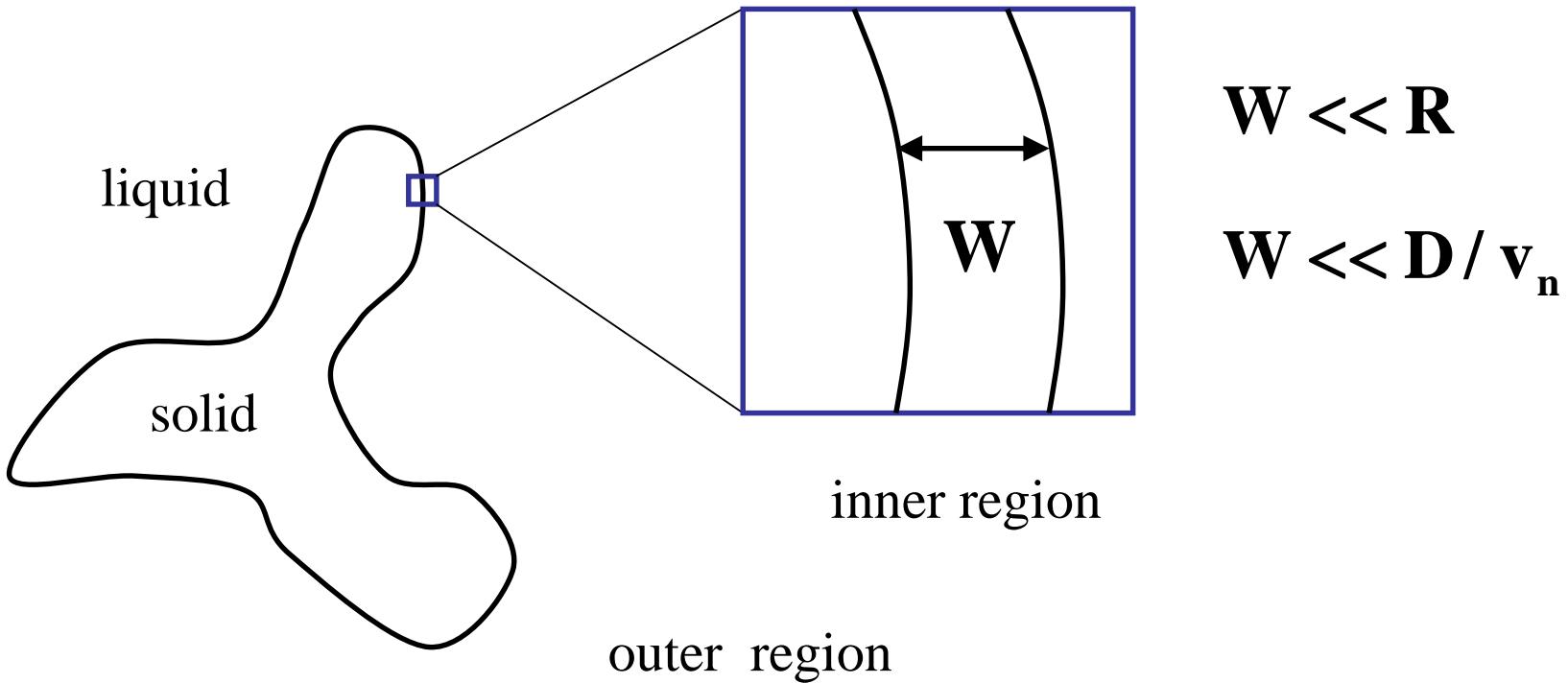
$$\partial_t T = \nabla(D \nabla T) + \frac{L}{C} \partial_t g(\phi)$$

Phase-field parameters:  $K, H, \Gamma$

Physical parameters:  $\gamma, \mu_k$

Can be related by **matched asymptotic expansions**

# Principle of matched asymptotic expansions



- inner region (scale  $W$ ): calculation with **constant  $\kappa$**  and  $v_n$
- outer region (macroscale): simple solution because  $\phi$  **constant**
- **matching** of the two solutions close to the interface

# Example in 3D: A dendrite

---

Anisotropy:

$$W \rightarrow W(\hat{n})$$

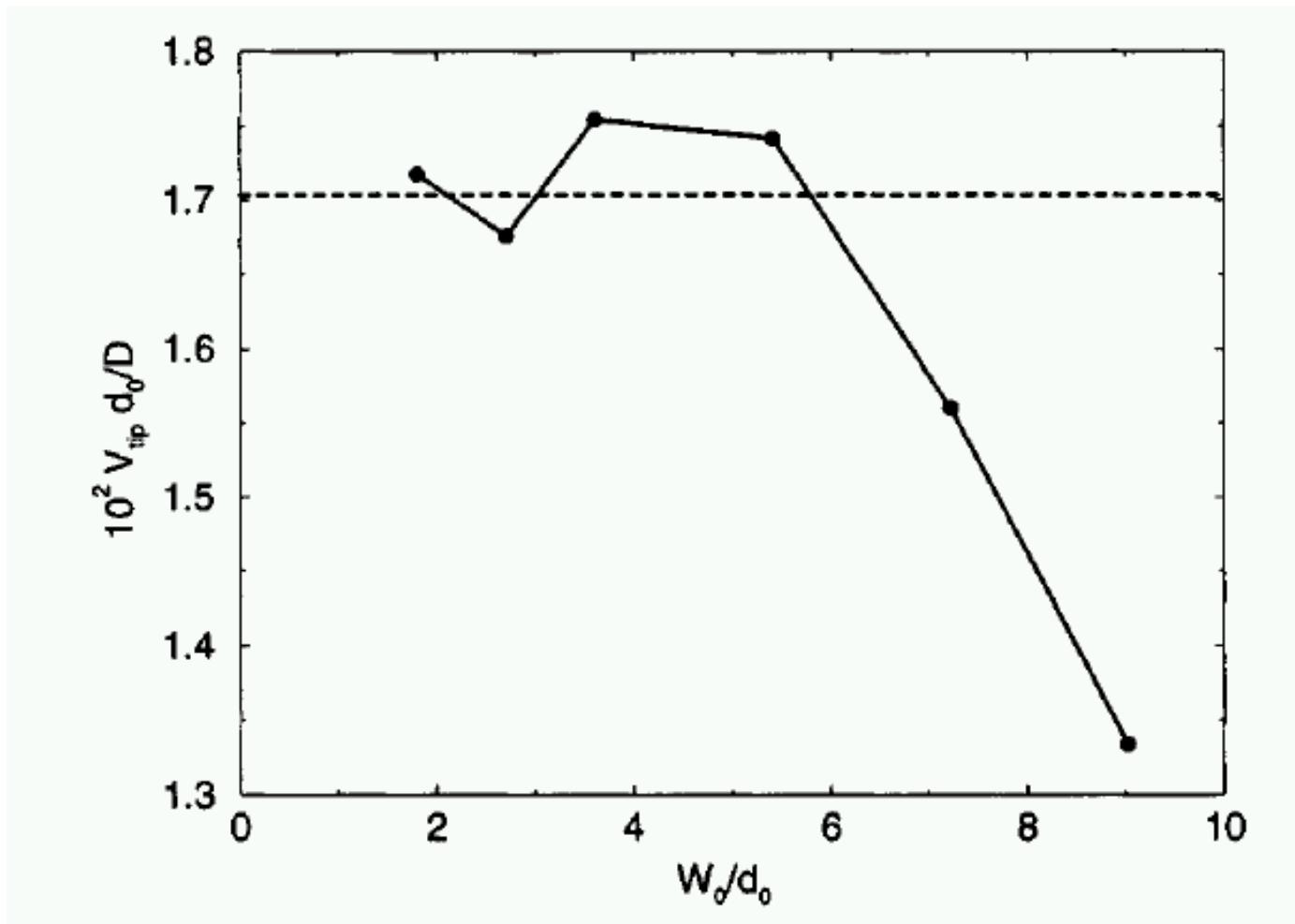


$$\tau \rightarrow \tau(\hat{n})$$

$$\hat{n} = -\frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}$$

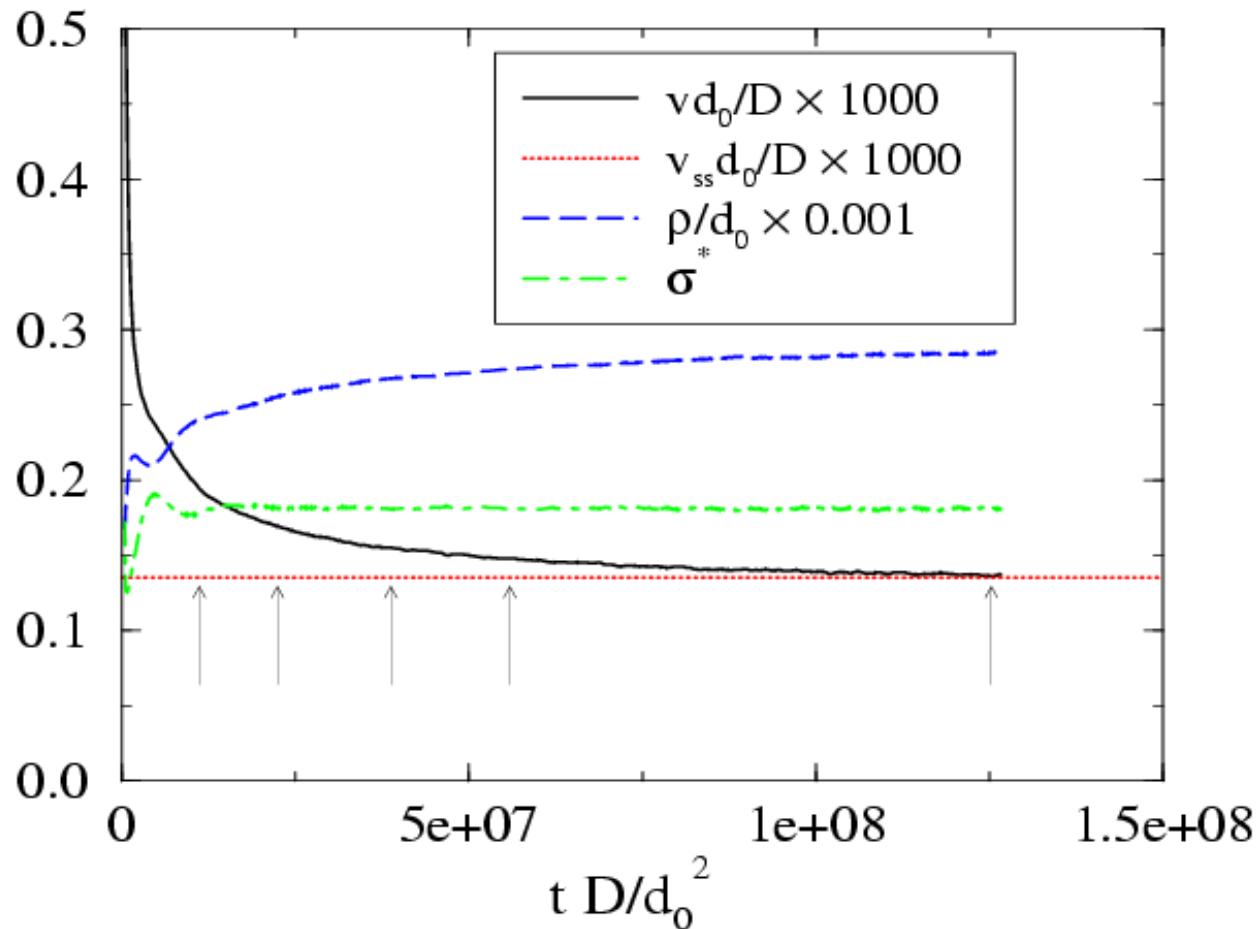
# Convergence test

From: A. Karma, W.-J. Rappel, Phys. Rev. E **57**, 4323 (1998)



# Comparison with theory

Growth at low undercooling ( $\Delta=0.1$ )

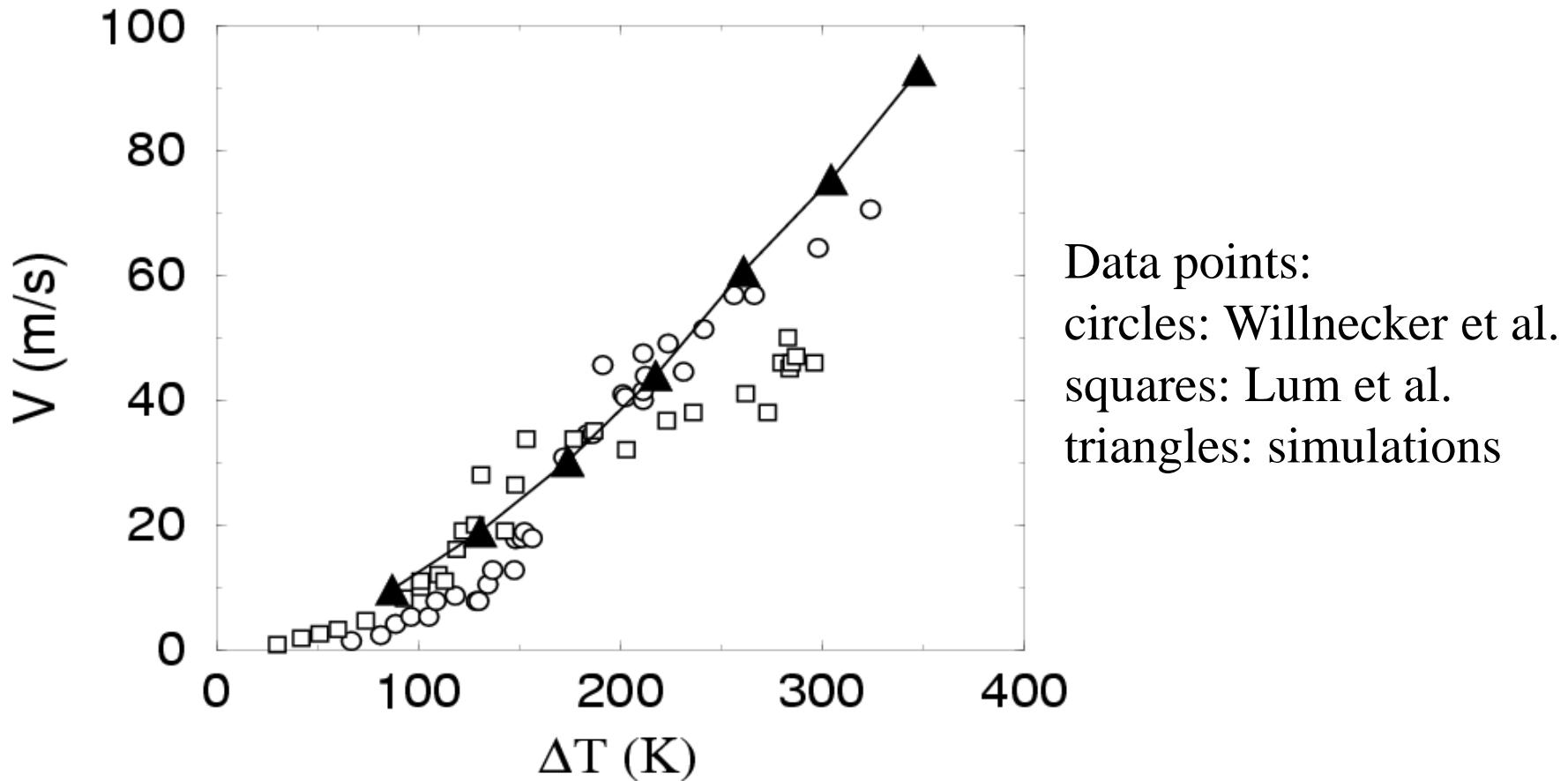


$$\sigma^* = \frac{2d_0D}{\rho^2 v}$$

Selection  
constant  
(depends on  
anisotropy)

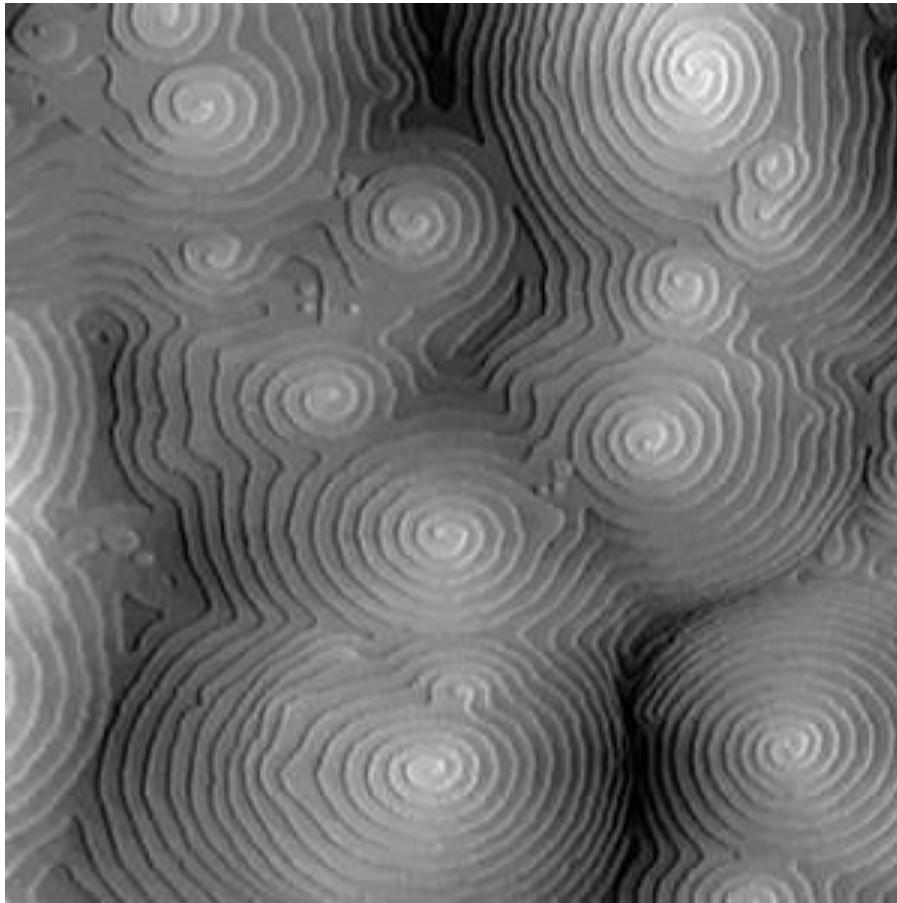
# Rapid solidification of Nickel

- Kinetic parameters are important for rapid solidification
- Very difficult to measure
- Solution: use molecular dynamics (collaboration with M. Asta, J. Hoyt)



**Modèle de champ  
de phase pour la  
croissance  
épitaxiale (step-  
flow growth)**

# Step dynamics on vicinal surfaces

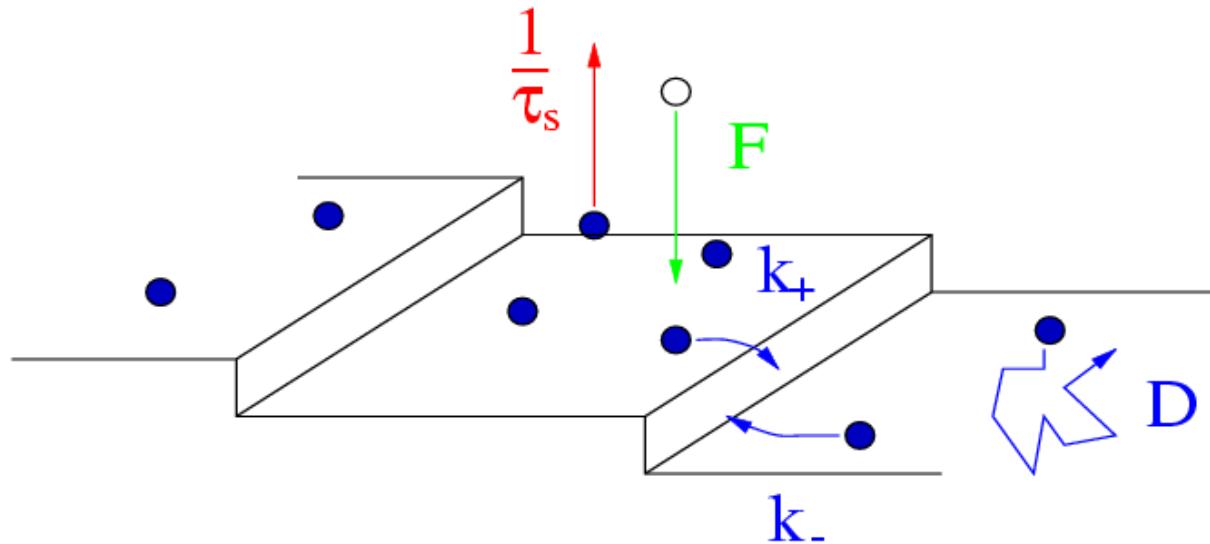


## Importance:

- Thin film growth: surface instabilities (mound formation)
- Growth spirals
- Surface relaxation
- Electromigration

Molecular beam epitaxy of PbTe(111)  
Wiesauer and Springholz, Linz (Austria)

# BCF model (Burton, Cabrera, Frank, 1951)



Problem quite analogous to solidification:

$$\mathbf{u} = \Omega(c - c_{eq}) \quad d_0 = c_{eq} \Omega^2 \gamma / (k_B T)$$

$$\partial_t \mathbf{u} = \mathbf{D} \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F} - \mathbf{u} / \tau_s \quad \mathbf{v}_n = \mathbf{D} \hat{\mathbf{n}} \cdot (\nabla \mathbf{u}|_S - \nabla \mathbf{u}|_L)$$
$$\mathbf{u}_{int} = -d_0 \boldsymbol{\kappa} - \beta \mathbf{v}_n$$

# « Order parameter » model for BCF

A. Karma, M. Plapp, Phys. Rev. Lett. 81, 4444 (1998)

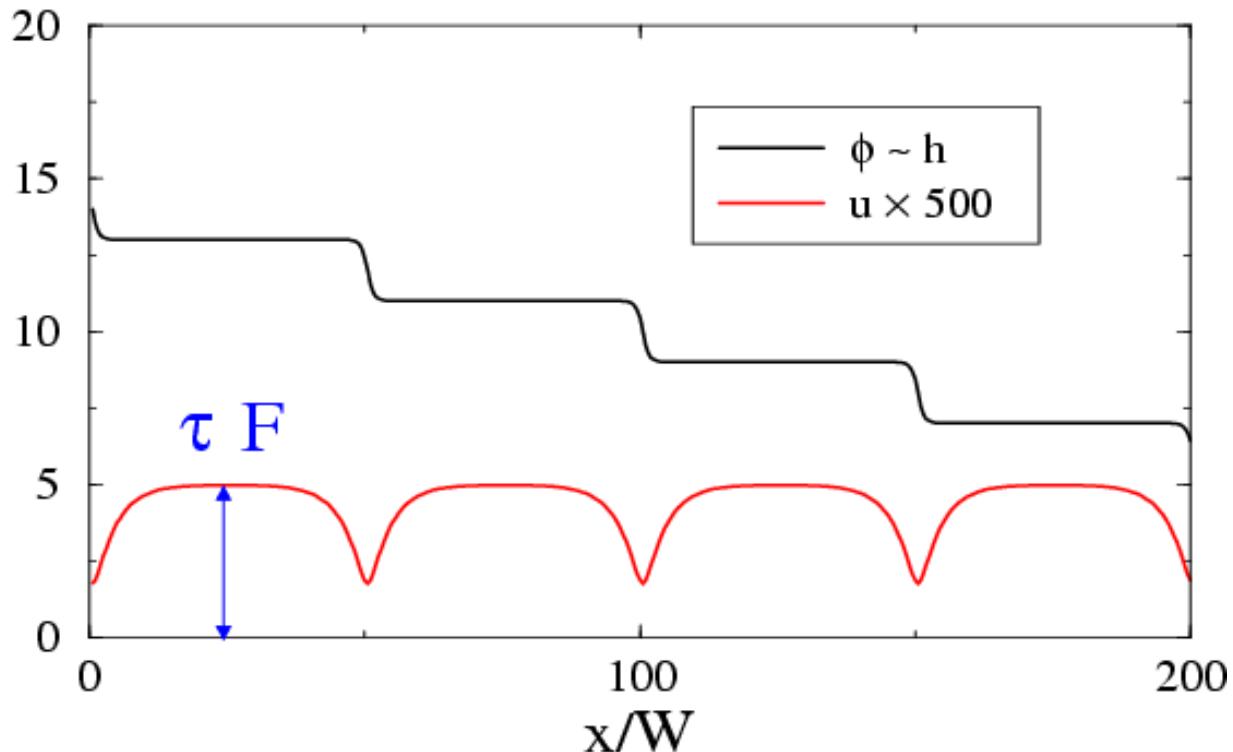
- Describe surface by a height function  $\phi$  with diffuse steps

$$\begin{aligned}\tau_\phi \partial_t \phi = -\frac{\delta F}{\delta \phi} &= W^2 \nabla^2 \phi + \sin(\pi(\phi - \phi_s)) \\ &\quad + \lambda u [1 + \cos(\pi(\phi - \phi_s))]\end{aligned}$$

$$\partial_t u = D \nabla^2 u - \frac{u}{\tau_s} + F - \frac{1}{2} \partial_t \phi$$

# Phase-field formulation of BCF model

Phase field = surface height and replace double well by cosine potential

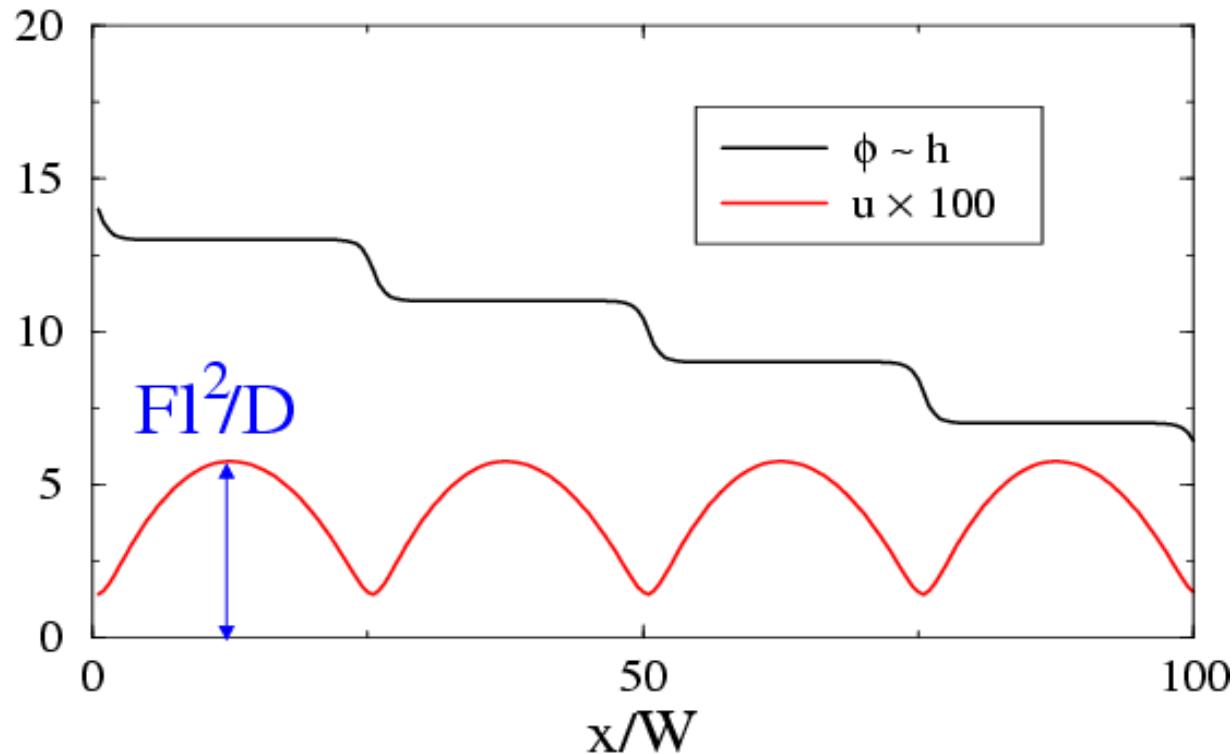


Two length scales: terrace width  $l$  and desorption length

$$x_s = \sqrt{D\tau_s}$$

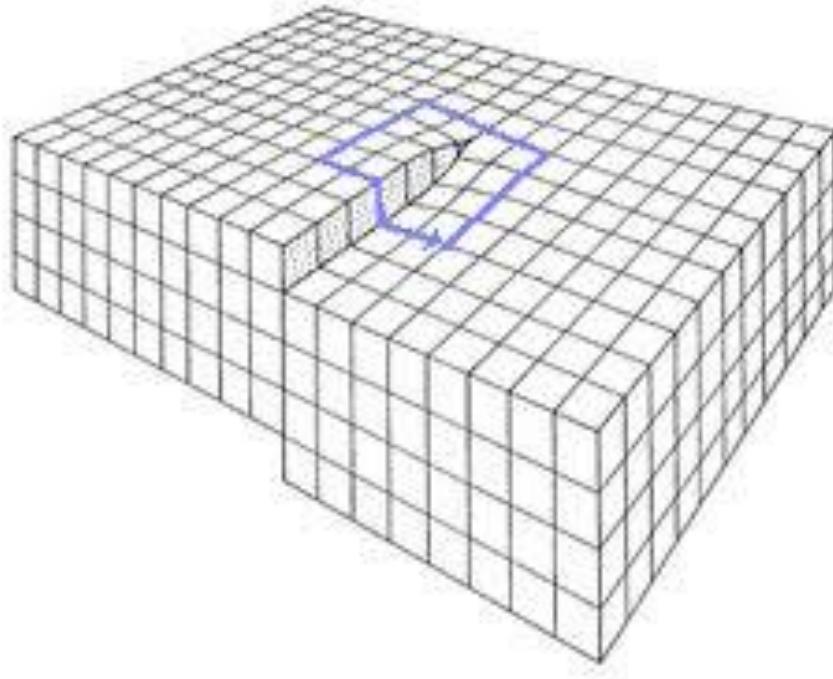
$x_s \ll l$  : local dynamics

# Weak desorption



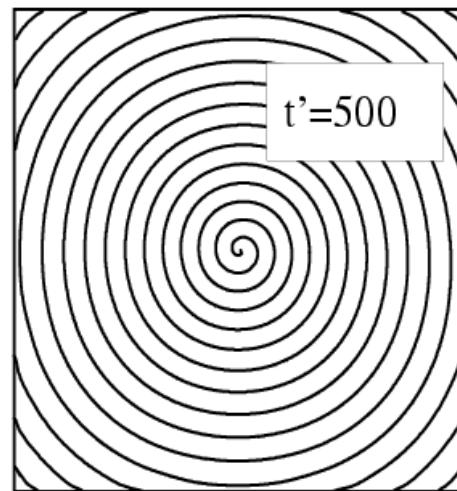
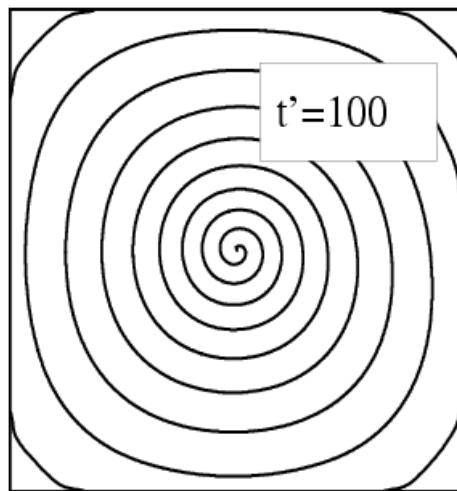
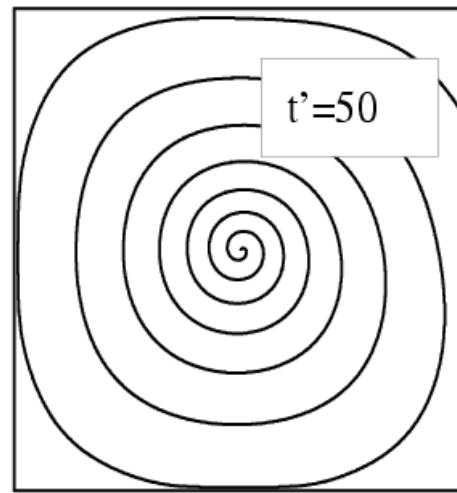
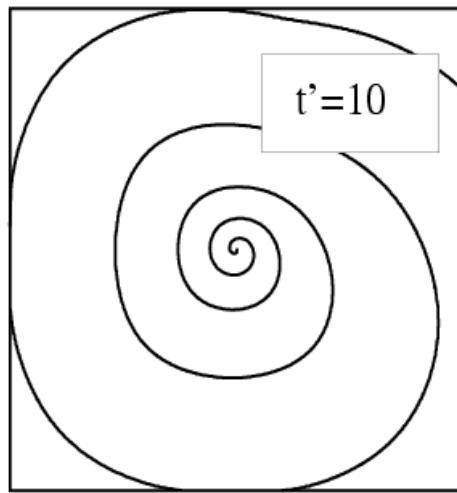
$x_s \gg l$  : nonlocal coupling between steps  
(steps bounded by larger terraces move faster)

# Screw dislocations

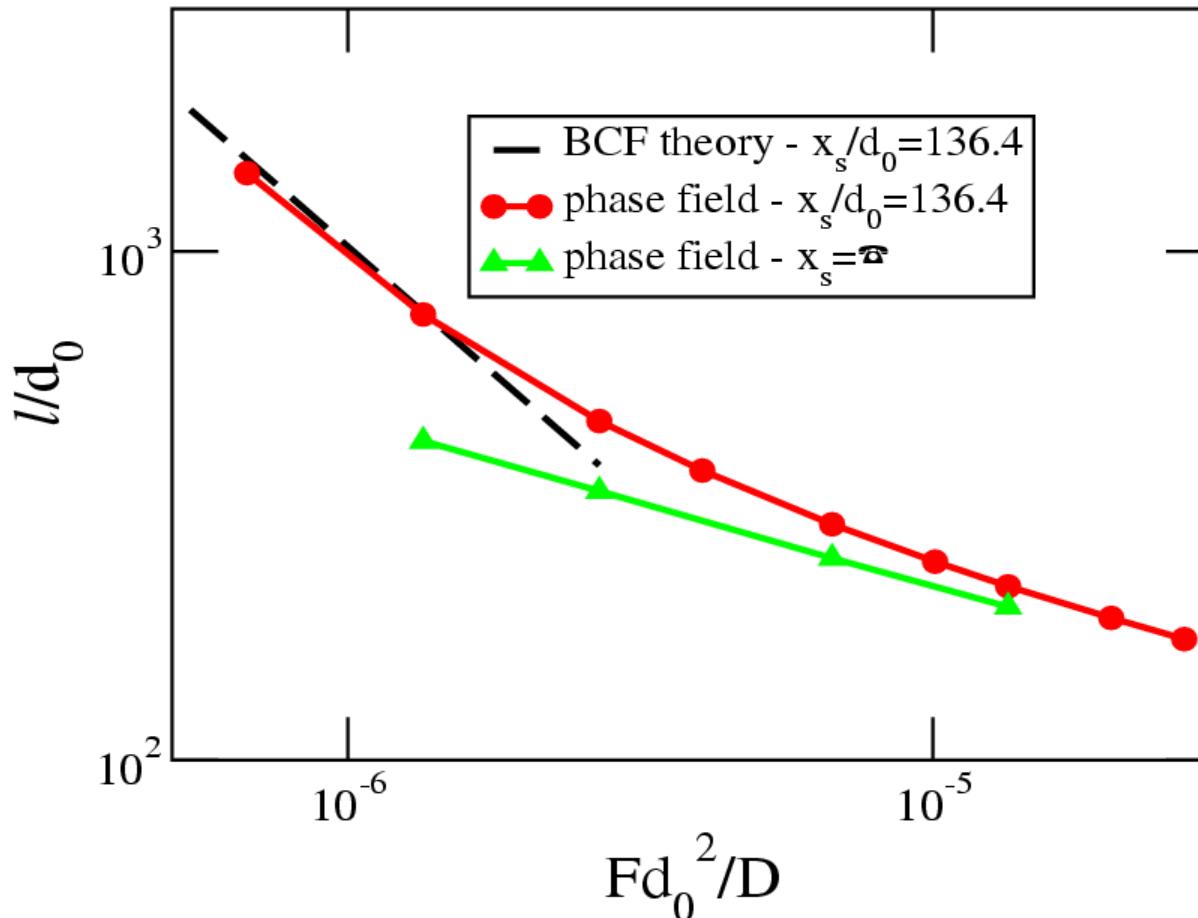


- Dislocations are topological singularities of the solid structure
- Screw dislocations « pin » a step to a point

# Simulating spirals



# Terrace width versus deposition flux



Two scaling regimes:

- Strong desorption (BCF regime):  $l \sim F^{-1}$
- Weak desorption:  $l \sim F^{-1/3}$  (observed in experiments)

# The simulation program

```
C-----  
C  
C program to simulate spiral dislocation growth  
C  
C using explicit algorithm for the diffusion field  
C  
C-----  
C  
      implicit real*8(a-h,o-z)  
      parameter(nx=202,ny=202)  
      dimension phi(nx,ny),phi0(nx,ny),u(nx,ny),dudt(nx,ny)  
      dimension dphidt(nx,ny)  
      pi=4.0d0*datan(1.0d0)  
      niter=400001  
      dx=0.5  
      dt=0.005  
C  
      w2: gradient energy  
      du: diffusion coefficient  
C  
      w2=1.d0  
      du=10.d0  
      tau=1000.d0  
      taudamp=-1.d0/tau  
      flux=0.1  
      fluxdt=flux*dt  
      lambda=du*1.959088  
      e2=1.d0/dx**2  
  
C-----  
C  
C      setup screw dislocation geometry  
C  
C      first quadrant  
      nxo=nx/2+1  
      ny0=ny/2+1  
      cent=dfloat(nx/2)+0.5  
      do j=ny0,ny  
        do i=nxo,nx  
          x=dfloat(i)-cent  
          y=dfloat(j)-cent  
          phi0(i,j)=datan(y/x)/pi  
        end do  
      end do  
C  
      other quadrants  
      do j=ny0,ny  
        do i=nxo,nx  
          phi0(nxo-1-(j-ny0),ny0+(i-nxo))=phi0(i,j)+0.5  
          phi0(nxo-1-(i-nxo),ny0-1-(j-ny0))=phi0(i,j)+1.d0  
          phi0(nxo+(j-ny0),ny0-1-(i-nxo))=phi0(i,j)+1.5  
        end do  
      end do  
C  
C      initialize output origin  
C  
      nxo=nx/2+1  
      ny0=ny/2+1  
      phicent=3.d0  
C  
C      CREATE INITIAL CONDITION  
C  
      do j=1,ny  
        do i=1,nx  
          phi(i,j)=phi0(i,j)-1.d0  
        end do  
      end do  
      do j=1,ny  
        do i=1,nx  
          u(i,j)=0.0  
        end do  
      end do  
end do
```

# The simulation program II

# Conclusion

- La méthode du champ de phase est basée sur la théorie de continuum des interfaces
- Outil quantitatif pour la dynamique des interfaces rugueuses
- Codes de simulation simples et robustes
- Modélisation des interfaces facettées: work in progress