

Université Paris Sud  
Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches

# Modèles de champ de phase pour l'évolution de structures complexes

par

**Mathis Plapp**

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

Soutenue le Mardi 29 mars 2011 devant la commission :

<b>Yves Bréchet</b>	INP Grenoble, Rapporteur
<b>Jean-Marc Debierre</b>	Université d'Aix-Marseille, Rapporteur
<b>Dominique Gobin</b>	CNRS/Université Paris Sud
<b>Klaus Kassner</b>	Universität Magdeburg, Rapporteur
<b>Marc Rabaud</b>	Université Paris Sud
<b>Michel Rappaz</b>	EPFL Lausanne, Président

# Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit de longues années de travail au laboratoire PMC de l'École Polytechnique. Je tiens à remercier tout le personnel de PMC – chercheurs, ITA et personnel non-permanent – ainsi que les directeurs successifs pour leur soutien et pour l'excellente atmosphère de travail qu'ils ont su créer au sein de cette unité de recherche.

Je remercie tous mes collaborateurs, sans lesquels je n'aurais pas pu mener à bien ces travaux. Mention spéciale pour Hervé Henry, qui a encadré de nombreux doctorants, stagiaires et postdocs avec moi au fil des années. Je remercie également Jean-François Gouyet, mon directeur de thèse, et Alain Karma, mon encadrant de postdoc à Boston, qui m'ont initié au métier de chercheur et m'ont ainsi lancé dans cette carrière.

Je tiens également à remercier les collègues qui ont accepté de faire partie de mon jury, et particulièrement les rapporteurs.

Finalement, merci à mes amis qui m'ont soutenu pendant les moments de déprime, et qui m'ont aidé à préparer le pot !

## Résumé

Les surfaces en mouvement sont un élément essentiel de notre environnement naturel et technologique. Leur description mathématique est pourtant loin d'être triviale, surtout quand il s'agit de surfaces libres telles que les interfaces entre deux fluides ou entre deux phases thermodynamiques distinctes. La difficulté essentielle vient du fait que de telles surfaces développent souvent des formes extrêmement complexes et façonnées par la dynamique, comme par exemple lors de l'éclatement d'une goutte, ou lors de la formation de microstructures dans les matériaux. La méthode du champ de phase, basée sur des équations phénoménologiques du type Ginzburg-Landau, permet de simuler numériquement la dynamique de telles interfaces de manière compacte et élégante. Un domaine de choix pour l'application de cette méthode (et un domaine où beaucoup de ses avancées ont été développées) est la solidification. En effet, lors de la croissance cristalline se forment souvent des structures d'une grande complexité géométrique, comme les dendrites ("flocons de neige"). Pendant la dernière décennie, des améliorations substantielles du modèle et des algorithmes numériques ont permis de simuler de façon quantitative des dendrites et autres microstructures en deux et trois dimensions. Ceci a rendu possible une comparaison directe avec des expériences ainsi que des tests précis de théories analytiques antérieures. Dans ce mémoire seront présentés quelques avancées méthodologiques ainsi que quelques résultats marquants sur les microstructures de solidification que j'ai pu obtenir au cours de mes recherches. Quelques applications de la méthode du champ de phase à d'autres phénomènes physiques seront également discutées.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
1.1	Genèse des formes et solidification . . . . .	2
1.2	La méthode du champ de phase . . . . .	3
1.3	Méthodologie et connexion d'échelles . . . . .	3
1.4	Autres problèmes à frontière libre . . . . .	4
1.5	État d'esprit . . . . .	5
1.6	Plan . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Développements méthodologiques</b>	<b>7</b>
2.1	Modèles de champ de phase quantitatifs pour des alliages . . . . .	7
2.2	Algorithme hybride champ de phase-Monte Carlo . . . . .	14
2.3	Prémouillage de joints de grain avec la méthode des "cristaux de champ de phase" . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Morphologies de solidification</b>	<b>21</b>
3.1	Généralités . . . . .	21
3.2	Dendrites . . . . .	22
3.3	Cellules . . . . .	24
3.4	Eutectiques . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Application à d'autres problèmes</b>	<b>40</b>
4.1	Dynamique de marches en croissance épitaxiale . . . . .	40
4.2	Nanotexturation de couches minces par érosion ionique . . . . .	44
4.3	Précipitation discontinue . . . . .	47
4.4	Digitation visqueuse dans les fluides non-newtoniens . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Projets</b>	<b>52</b>
5.1	Généralités . . . . .	52
5.2	Fissuration à chaud . . . . .	54
5.3	Croissance du poumon . . . . .	55
5.4	Aspects techniques . . . . .	56

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Genèse des formes et solidification

La formation spontanée de structures complexes par auto-organisation lors des processus de croissance est un phénomène fascinant et important. D'une part, la compréhension du monde qui nous entoure reste forcément incomplète sans une explication pour l'émergence de la complexité qui y est omniprésente. D'autre part, le phénomène d'auto-organisation offre des perspectives pour le développement de nouvelles méthodes de fabrication, plus efficaces ou économiques que les méthodes traditionnelles.

Parmi les nombreux phénomènes de croissance et auto-organisation, la solidification occupe une place de choix. En effet, lors de la solidification de substances pures ou d'alliages se forment des structures d'une grande complexité géométrique, telles que les dendrites (structures ramifiées similaires aux flocons de neige), ou des structures composites en lamelles, bandes ou fibres dans le cas de la solidification multiphasée. Ceci pose un problème fondamental : comprendre les mécanismes qui mènent à l'émergence spontanée de ces formes, et prédire le type de structures ainsi que leurs tailles caractéristiques pour un alliage et des conditions de solidification données. Un avantage de la solidification est que les équations de base sont bien connues ; la complexité réside en leur résolution. De ce fait, la solidification d'alliages simples est souvent considérée comme un système modèle pour l'étude fondamentale de phénomènes non-linéaires, au même titre que, par exemple, la convection de Rayleigh-Bénard. Les concepts généraux utilisés sont ceux de la physique non-linéaire : théorie des bifurcations, analyses de stabilité, compétition entre attracteurs morphologiques, sélection d'états stationnaires hors d'équilibre. Mais mis à part leur intérêt fondamental, ces études ont aussi des applications importantes en métallurgie. En effet, les propriétés méca-

niques (élasticité, résistance à la rupture) des matériaux dépendent considérablement de leur microstructure. Une bonne compréhension du processus de solidification peut ainsi contribuer à une optimisation du développement de nouveaux matériaux.

## 1.2 La méthode du champ de phase

L’outil principal pour mener à bien mes recherches est une méthode mathématique et numérique appelée “méthode du champ de phase”. Elle résout un problème technique épineux, à savoir le suivi des interfaces. En effet, les problèmes de croissance peuvent en général être formulés sous la forme d’un problème à frontière libre : les interfaces sont assimilées à des surfaces mathématiques sans épaisseur, dont le mouvement est couplé à des équations de transport dans le volume. La méthode de champ de phase reformule ces problèmes en introduisant un champ continu supplémentaire (le champ de phase) qui décrit implicitement les interfaces, et qu’on peut voir comme une fonction indicatrice (qui vaut 1 à l’intérieur d’un domaine et zéro à l’extérieur) lissée. La propagation des surfaces et les conditions aux bords pour les équations de transport à la surface en mouvement sont traduits en une équation de mouvement pour le champ de phase qui est couplé aux champs externes. Souvent – mais pas toujours – cette équation peut être déduite d’une fonctionnelle d’énergie libre du type Ginzburg-Landau. C’est la formulation de ces équations couplées qui est l’étape la plus difficile dans le développement de nouveaux modèles de champ de phase ; une fois ce pas accompli, cette méthode est robuste et facile à implémenter, y compris en trois dimensions. Depuis quelques années, elle a atteint un stade de maturité qui permet de modéliser quantitativement un certain nombre de problèmes jusqu’alors réputés insolubles. De ce fait, le nombre de groupes travaillant sur cette méthode dans le monde est en continuelle augmentation, et elle est en train de devenir une méthode standard pour la simulation de l’évolution de structures à l’échelle mésoscopique, comme l’atteste le grand nombre d’articles de revue récents sur le sujet [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

## 1.3 Méthodologie et connexion d’échelles

Comme de nombreux problèmes en science des matériaux, la solidification est un problème *multi-échelles*. En effet, les microstructures de solidification sont engendrées par un jeu subtil entre les phénomènes de transport et la réponse de l’interface solide-liquide. La croissance du solide est limitée par

l'évacuation de la chaleur latente de cristallisation et/ou par l'apport de substances chimiques, ce qui engendre immédiatement des instabilités du type *Laplacien*, appelées ainsi parce que dans un très grand nombre de cas l'équation de transport sous-jacente est l'équation de Laplace. De ce fait, les formes simples de croissance sont généralement instables, et en l'absence d'effet stabilisateur on observerait des structures infiniment ramifiées comme dans le modèle de l'agrégation limitée par la diffusion (en anglais, diffusion-limited aggregation, DLA) [8]. Les effets qui saturent l'instabilité Laplacienne en solidification sont d'origine interfaciale : l'effet capillaire engendré par la tension de surface de l'interface solide-liquide ainsi qu'une dissipation d'interface liée au temps fini nécessaire pour construire la structure cristalline à partir du liquide désordonné. En outre, ces effets sont *anisotropes* (leur importance dépend de l'orientation de l'interface par rapport à la structure cristalline), et il se trouve que cette anisotropie est un paramètre absolument crucial : c'est elle qui sélectionne, par exemple, les directions de croissance des bras d'une dendrite.

La solidification implique donc toute une hiérarchie d'échelles : l'échelle atomique (pour la structure du cristal), l'épaisseur des interfaces (quelques distances interatomiques), la taille des microstructures (le plus souvent entre 1 et 100 microns), et l'échelle typique des champs de transport (qui peut atteindre le millimètre, voire plus). Il est évident qu'il est impossible de traiter toutes ces échelles par une seule méthode numérique. Il faut alors développer des stratégies de *passage d'échelle* : les informations obtenues à une échelle doivent être correctement propagées vers les échelles supérieures. Ce processus doit être aussi précis que possible pour que l'information récoltée à l'échelle macroscopique soit fiable. C'est l'enjeu général d'une discipline qui se développe rapidement, la science des matériaux numérique (*computational materials science* en anglais) : le but est de mettre en place toute une stratégie qui permettra un jour de développer des matériaux entièrement *in silico* de manière fiable. Une partie considérable de ma recherche a été dédiée au développement de modèles et algorithmes efficaces pour des problèmes multi-échelles. Quelques-uns de ces travaux seront présentés dans le chapitre 2, et quelques-unes des applications de ces méthodes à la solidification seront discutées dans le chapitre 3.

## 1.4 Autres problèmes à frontière libre

Beaucoup de connaissances sur les méthodes de champ de phase ont été développées et accumulées dans les études de la solidification. Cependant, le champ d'application de cette méthode est beaucoup plus large. En fait,

comme déjà mentionné ci-dessus, c'est une méthode générale pour traiter des *problèmes à frontière libre*. Par ce nom, les mathématiciens désignent tout problème dans lequel le mouvement d'une interface est déterminé par la solution d'une équation aux dérivées partielles (en termes de physicien, une équation de transport), avec des conditions aux bords données à la frontière en mouvement. La géométrie de la frontière n'est pas connue à l'avance, mais doit être déterminée comme une partie de la solution globale. De ce fait, le nombre de tels problèmes qu'on peut résoudre analytiquement est très limité. Même une résolution numérique est problématique. Le problème le plus difficile est le suivi des interfaces. En effet, toute représentation explicite des interfaces (par des éléments de frontière, des points de marquage etc.) est fastidieuse à gérer pour des frontières de géométrie complexe, surtout en trois dimensions. Le champ de phase décrit la géométrie des interfaces de manière implicite (elles sont données par une certaine surface de niveau du champ de phase), et l'équation de mouvement pour le champ de phase se résout facilement avec des techniques numériques standard sur une grille régulière.

Il n'est donc pas étonnant de voir que l'application de cette méthode à de nouvelles phénomènes physiques progresse rapidement. Depuis longtemps, elle est utilisée pour des simulations en hydrodynamique [9] et pour les transitions de phase à l'état solide [2]. Plus récemment, des applications à la propagation de la fracture, à la description de membranes biologiques, à la dynamique des marches cristallines sur des surfaces vicinales, et à l'électrodéposition se sont développées – et cette liste est sûrement incomplète. J'ai moi-même participé au développement de nouveaux modèles de champ de phase, et quelques-uns de ces travaux seront brièvement exposés dans le chapitre 4.

## 1.5 État d'esprit

Il me semble utile à ce point de faire deux remarques d'ordre général concernant mon travail qui faciliteront la lecture de la suite de ce mémoire. Premièrement, les résultats que j'ai pu obtenir se situent sur deux plans. D'une part, il y a des progrès méthodologiques sur la formulation de modèles de champ de phase ou des algorithmes de simulation plus efficaces. D'autre part, il y a des résultats sur des problèmes physiques, souvent bien connus mais jusqu'alors intraitables, que nous avons pu obtenir grâce à ces améliorations. Ces deux volets ne sont de toute évidence pas indépendants : le travail investi dans l'amélioration des modèles est toujours motivé par un problème physique concret à traiter ; en revanche, le modèle développé peut souvent avoir un champ d'application plus large que le problème initial.



La deuxième remarque concerne le rapport entre simulations, théorie, et expériences. Si l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul numérique permet de simuler des modèles de plus en plus détaillés et "réalistes", sans une analyse théorique des résultats l'avancée des connaissances sera limitée. Dans ce sens, il faut toujours confronter les résultats des simulations aux théories disponibles, voire en développer des nouvelles, et les comparer aux expériences. Dans la plupart des projets exposés, j'ai eu des contacts, voire des collaborations étroites avec des expérimentateurs, ce qui a donné lieu à de nombreuses publications "conjointes" expérience-théorie. Ces échanges sont en fait indispensables dans le traitement des "systèmes complexes".

## 1.6 Plan

Dans la suite de ce mémoire, j'exposerai brièvement un certain nombre des travaux effectués avec de nombreux collaborateurs et collègues. Le but n'est pas de présenter à nouveau des détails que le lecteur intéressé pourra trouver dans les articles déjà publiés (et, bien sûr, cités dans le texte), mais plutôt d'indiquer les grandes lignes qui lient les divers articles et de faire apparaître les résultats les plus marquants ou les motivations les plus pertinentes pour un travail. Je ne vise pas non plus une revue exhaustive de mes travaux, et certains articles que je trouve pourtant très intéressants ne seront pas du tout mentionnés. L'exposé sera divisé en plusieurs chapitres. Dans le chapitre 2, je présenterai quelques aspects méthodologiques de mes travaux, notamment concernant la modélisation multi-échelles. Le chapitre 3 résume quelques résultats sur les morphologies de solidification qui ont été obtenus à l'aide des méthodes décrites dans la chapitre 2. Le chapitre 4 décrit l'application de la méthode du champ de phase à plusieurs nouveaux phénomènes physiques, et le chapitre 5 présente quelques-uns de mes projets scientifiques pour les années à venir.

# Chapitre 2

## Développements méthodologiques

### 2.1 Modèles de champ de phase quantitatifs pour des alliages

Le point central de ces travaux est le développement de modèles de champ de phase pour lesquels l'épaisseur des interfaces est un paramètre qui peut être librement choisi. Dans le modèle classique à interface abrupte, les effets liés à l'épaisseur finie des interfaces sont résumés dans quelques coefficients macroscopiques : la tension de surface et un coefficient cinétique. Les interfaces "physiques" sont remplacées par des surfaces mathématiques sans épaisseur, et la réponse de l'interface est spécifiée par des conditions aux bords pour les champs de transport. Ceci élimine l'échelle des interfaces, mais le problème à frontière libre résultant est très difficile à résoudre numériquement à cause de la nécessité de suivre explicitement les interfaces.

On peut contourner ce problème par une représentation implicite des interfaces : on introduit un champ supplémentaire, le *champ de phase*  $\phi$  (appelé ainsi parce qu'il indique pour chaque point de l'espace quelle phase thermodynamique est présente), et on identifie les interfaces "mathématiques" avec une certaine surface de niveau de ce champ. En solidification, le champ de phase peut être naturellement interprété comme un paramètre d'ordre structurel (le solide, contrairement au liquide, a une structure périodique ordonnée), et son évolution temporelle peut être déduite d'une fonctionnelle d'énergie libre,

$$\mathcal{F} = \int_V \left[ \frac{1}{2} K (\nabla \phi)^2 + H f_{\text{dw}}(\phi) + X g(\phi, T, c, \dots) \right] dV \quad (2.1)$$

par une équation de relaxation,

$$\partial_t \phi = -M_\phi \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}. \quad (2.2)$$

Dans l'énergie libre, le premier terme est un terme de gradient, le deuxième est un "potentiel", avec  $f_{\text{dw}}$  une fonction sans dimensions qui a la forme d'un double puits (*double well* en anglais, par exemple,  $f_{\text{dw}} = \phi^2(1 - \phi)^2$  qui a des minima pour  $\phi = 0, 1$ ), et le troisième (où  $g$  est à nouveau une fonction sans dimensions) décrit le couplage entre le paramètre d'ordre et les variables thermodynamiques locales (température  $T$ , concentration  $c$  d'un mélange, ou autres);  $K$ ,  $H$ , et  $X$  sont des constantes.

En principe, ces constantes peuvent toutes être déduites des potentiels interatomiques par des théories approximatives de type champ moyen, ou calculées par des méthodes numériques microscopiques (fonctionnelle de la densité classique ou quantique, dynamique moléculaire). Mais ceci n'est pas forcément très utile pour l'utilisation du modèle de champ de phase comme outil de simulation. Pour s'en convaincre, considérons une interface liquide-solide à l'équilibre. Dans ce cas, le troisième terme dans la fonctionnelle d'énergie libre (la force thermodynamique) est nul, et le profil d'interface résulte de l'équilibre entre les deux premiers termes : loin des interfaces, le champ de phase prend une des deux valeurs correspondant aux minima du potentiel à double puits; il varie rapidement de façon continue dans une région d'épaisseur caractéristique  $W$ . Par analyse dimensionnelle, on trouve que  $W \sim \sqrt{K/H}$ , tandis que la tension de surface se comporte comme  $\gamma \sim \sqrt{KH}$ . Si on utilise les coefficients  $K$  et  $H$  obtenus de théories microscopiques, on trouve naturellement la bonne physique : l'épaisseur des interfaces diffuses est celle des interfaces "réelles", à savoir quelques Angstroms. Ceci rend le traitement numérique de problèmes impliquant des échelles spatiales de l'ordre du micron (taille des microstructures) impossible, puisque la discrétisation spatiale nécessaire des algorithmes d'intégration est fixée par l'épaisseur des interfaces.

Un moyen pour rendre des simulations faisables est donc d'utiliser des interfaces diffuses dont l'épaisseur est beaucoup plus grande que celle des interfaces physiques. Cependant, pour reproduire quantitativement la "bonne" physique il faut que les interfaces gardent les mêmes propriétés macroscopiques. Pour la tension de surface, ceci ne pose pas de problème : il est suffisant de se servir de l'analyse dimensionnelle donnée ci-dessus et de faire varier simultanément les coefficients  $K$  et  $H$  de sorte que le produit  $KH$  reste constant. Mais pour la cinétique d'interface, le problème est considérablement plus compliqué et nécessite une analyse analytique détaillée du modèle par la technique des développements asymptotiques raccordés (*matched asymptotic analysis* en anglais). En 1996, Karma et Rappel ont fait ce calcul pour le modèle symétrique de la solidification (un modèle où tous les coefficients de transport sont les mêmes dans les deux phases) et ont déterminé com-

ment il faut choisir la mobilité  $M_\phi$  dans l'équation du champ de phase en fonction de  $K$  et  $H$  pour reproduire une cinétique voulue [10]. En utilisant cette méthode, on peut faire des simulations avec une épaisseur d'interface largement supérieure à celle des interfaces "physiques" ; la seule contrainte est que celle-ci doit rester sensiblement inférieure à l'échelle des microstructures (rayon de courbure à la pointe d'une dendrite, par exemple) pour que le calcul asymptotique reste valable. Ils ont montré qu'on peut de cette façon accélérer les simulations de plusieurs ordres de grandeur, tout en gardant des résultats quantitativement corrects [11].

Nous avons travaillé pendant de nombreuses années sur la généralisation de cette méthode pour des alliages. Le modèle symétrique est une bonne approximation pour la solidification de substance pures, mais pour des alliages où le mécanisme limitant la croissance est la diffusion d'espèces chimiques, le modèle unilatéral (pas de diffusion dans le solide) est mieux adapté. Il se trouve que le développement d'un modèle de champ de phase quantitatif pour ce cas est une tâche difficile. En effet, à cause de l'asymétrie des coefficients de diffusion entre les deux phases, plusieurs nouveaux effets physiques apparaissent : le piégeage de soluté (*solute trapping*) qui génère une discontinuité de potentiel chimique à travers une interface en mouvement, et une diffusivité effective de surface. Ces effets sont de vrais effets physiques, et ils sont tous proportionnels à l'épaisseur de l'interface. En conséquence, une augmentation drastique de l'épaisseur d'interface exagère leur importance et fausse le résultat des simulations. Nous avons trouvé qu'il est impossible d'éliminer simultanément tous ces effets en exploitant uniquement les libertés du formalisme habituel du champ de phase. La seule solution trouvée à ce jour est de rajouter à l'équation de diffusion pour le soluté un terme supplémentaire, le *courant anti-trapping*, qui corrige l'effet du piégeage de soluté et restaure la continuité du potentiel chimique. Ce terme ne peut pas être obtenu à partir d'une formulation variationnelle, mais il est très efficace : nous avons montré par des simulations détaillées qu'on peut obtenir la même précision et le même gain de performance que pour le modèle symétrique [12].

Comme illustration, la Fig. 2.1 montre des résultats obtenus sur une cellule de solidification dans un alliage binaire en solidification directionnelle. Deux données importantes pour la caractérisation d'une telle cellule sont la température à la pointe (ou, de manière équivalente, la surfusion  $\Omega$  par rapport à la température d'une interface plane à l'équilibre) et le rayon  $\rho$  de la pointe. Les calculs ont été faits pour l'alliage transparent utilisé dans les expériences de Georgelin et Pocheau [13, 14, 15], et pour un espacement entre cellules de  $\Lambda = 22.5 \mu\text{m}$ . On voit que les résultats dépendent peu de l'épaisseur de l'interface jusqu'à un rapport  $W/d_0$  de l'ordre de 50. Puisque la longueur capillaire pour ce système est  $d_0 = 13 \text{ nm}$ , ceci correspond à une

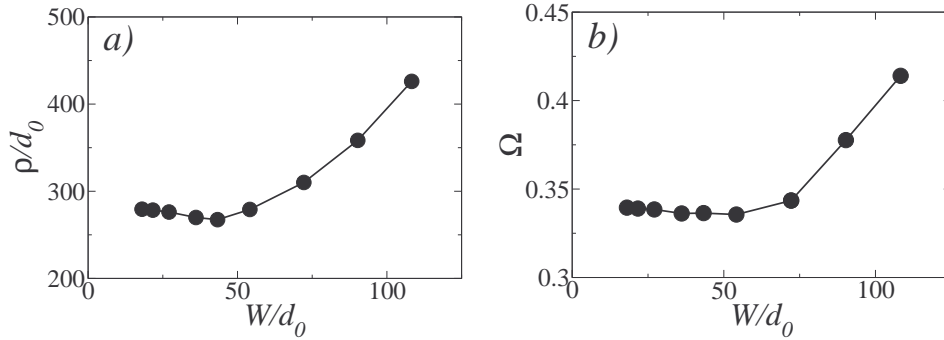


FIGURE 2.1 – Rayon  $\rho$  de la pointe d’une cellule de solidification, divisé par la longueur capillaire  $d_0$  (une constante qui dépend seulement du matériau utilisé), et surfusion adimensionnelle  $\Omega$  à la pointe en fonction de l’épaisseur d’interface  $W$  (solidification directionnelle d’un alliage binaire transparent, vitesse de tirage  $V_p = 32 \mu\text{m/s}$ , gradient de température  $G = 140 \text{ K/cm}$ ; voir [12] pour plus de détails).

épaisseur d’interface de  $W = 0.65 \mu\text{m}$ , plus de deux ordres de grandeur supérieure à l’épaisseur “naturelle” des interfaces solide-liquide (de l’ordre du nanomètre). Pour apprécier le gain en temps de calcul, notons que le pas de discrétisation  $\Delta x$  est proportionnel à l’épaisseur d’interface puisqu’il faut bien résoudre les fronts dans le champ de phase, et que dans des algorithmes explicites simples le pas de temps  $\Delta t$  maximal qui peut être utilisé tout en évitant des instabilités numériques est proportionnel à  $\Delta x^2$ . Pour simuler un système de taille  $L$ , il faut un nombre  $L/\Delta x$  de points de grille, et pour simuler un temps fixé  $t$ , il faut un nombre  $t/\Delta t$  de pas de temps. En conséquence, le nombre total d’opérations numériques est proportionnel à  $W^{-(d+2)}$ , où  $d$  est la dimension de l’espace. On voit donc qu’une augmentation de l’épaisseur d’interface par un facteur 100 apporte un gain de  $10^8$  en deux dimensions, et de  $10^{10}$  en trois dimensions, sans complexité supplémentaire de l’algorithme de simulation !

Avec Roger Folch, nous avons ensuite généralisé ces résultats et développé un modèle quantitatif pour la solidification d’alliages eutectiques et péritectiques [16, 17]. La nouveauté est que ces alliages peuvent former deux phases solides distinctes, de telle sorte qu’au total trois phases entrent en jeu, avec la possibilité de former des points triples. Cette situation nécessite l’introduction d’au moins deux champs de phases, et les fonctions  $f$  et  $g$  présentes dans la fonctionnelle d’énergie libre doivent dépendre de tous les champs. Par exemple, au lieu d’un double puits il faut un “paysage d’énergie” qui présente trois minima (correspondant aux trois phases distinctes).

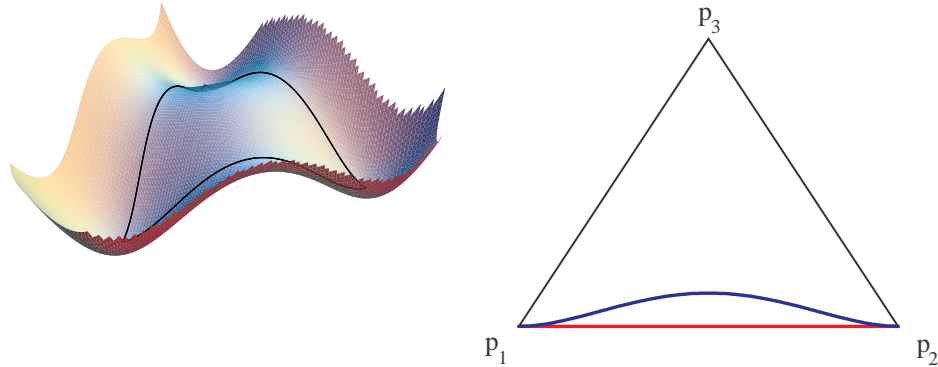


FIGURE 2.2 – À gauche : potentiel à trois puits utilisé dans notre modèle, visualisé comme une surface au-dessus du triangle de Gibbs (dont les frontières sont dessinées en noir). À droite, triangle de Gibbs avec une visualisation des “trajectoires” qui correspondent aux interfaces possibles dans ce type de modèles : une trajectoire qui suit le bord du triangle (notre modèle) et une trajectoire générique.

En faisant un choix astucieux pour ces fonctions, nous avons réussi à construire un modèle qui, pour chacune des interfaces solide-liquide, se réduit exactement au modèle quantitatif unilatéral. Pour comprendre l’idée essentielle, il est utile de donner un peu plus de précisions sur le modèle. Il est basé sur l’idée des modèles multi-champ de phase introduite par Steinbach *et al.* [18, 19], qui assigne un champ de phase  $p_i$  à chaque phase présente dans le système (dans notre cas, le liquide et les deux phases solides). Ces champs de phase sont interprétés comme des fractions volumiques locales, de sorte qu’on ait  $p_1 + p_2 + p_3 = 1$  à chaque instant et pour tous les points de l’espace. Ceci implique que seuls deux de ces trois champs sont indépendants. Il est habituel de représenter des variables avec une telle contrainte dans le triangle de Gibbs, un triangle équilatéral dans lequel les sommets correspondent aux phases pures (par exemple,  $p_1 = 1$ ,  $p_2 = p_3 = 0$ ). Pour un point donné à l’intérieur du triangle, les valeurs des trois champs sont données par la distance du point des trois faces. Le potentiel à trois puits utilisé dans notre modèle est montré comme une surface au-dessus du triangle de Gibbs dans la Fig. 2.2. Le point clé est que, tandis que pour un potentiel en double puits, la forme détaillée du puits importe peu, dans un paysage à trois puits il y a deux types d’interfaces qualitativement différentes, comme illustré également dans la Fig. 2.2. Dans cette figure, une interface est représentée par une trajectoire dans le triangle de Gibbs, qui est obtenue en traçant le point représentatif local dans le triangle de Gibbs pour tous les points de l’interface. Toutes les

interfaces possibles entre les phases 1 et 2 doivent donc relier les sommets du triangle de Gibbs correspondant à ces deux phases. Cependant, il y a deux cas très différents. Si la trajectoire suit exactement le bord du triangle de Gibbs, on a  $p_3 = 0$  pour tout point de l'interface. En prenant en compte la contrainte  $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ , on voit qu'en réalité il n'y a qu'un champ indépendant. Au contraire, si la trajectoire dévie de ce chemin droit, la troisième phase est présente au centre de l'interface (c'est, en quelque sorte, une "adsorption" de la troisième phase) et l'interface est caractérisée par deux variables (deux champs) indépendants. Le deuxième cas est beaucoup plus probable pour un choix arbitraire du potentiel à trois puits ; dans le modèle original de Steinbach *et al.* [18], les interfaces sont de ce type. Notre idée était qu'en faisant un choix spécifique pour le paysage d'énergie libre, on peut engendrer des interfaces "à une variable". De plus, hors d'équilibre, ce paysage d'énergie doit être déformé en fonction des forces thermodynamiques pour engendrer le mouvement des interfaces, mais de telle façon que cette propriété des interfaces soit maintenue. Nous avons montré qu'il y a une analogie parfaite entre les interfaces (en dehors des points triples) de notre modèle et celles du modèle de champ de phase simple, de sorte que toute l'analyse asymptotique peut être transférée sans modifications. Notons qu'un calcul asymptotique serait parfaitement possible même avec deux champs indépendants, mais il serait beaucoup plus compliqué, parce qu'en général même le profil d'équilibre de l'interface ne peut plus être obtenu analytiquement. Aucun calcul de ce type n'a été mené à bien à ce jour, de sorte que notre modèle reste le seul pour lequel une analyse asymptotique rigoureuse est disponible.

En conséquence, en contraste avec les nombreux modèles de champ de phase pour la solidification eutectique proposés dans le passé [21, 22, 23], le nôtre peut reproduire quantitativement les résultats pour des états stationnaires bidimensionnels obtenus par une méthode d'intégrale de frontière [20] (réputée exacte pour des états de croissance stationnaires à basse vitesse), comme montré dans la Fig. 2.3. En outre, nous avons analysé en détail le mouvement des trijonctions. Nous avons trouvé que leur comportement dévie des hypothèses faites habituellement dans les modèles à interface abrupte, et que ces déviations persistent même dans la limite des interfaces minces. C'est peut-être la première fois qu'un modèle de champ de phase a révélé un nouvel effet physique qui n'est pas contenu dans un modèle macroscopique. Cependant, une compréhension détaillée de ce comportement reste à établir.

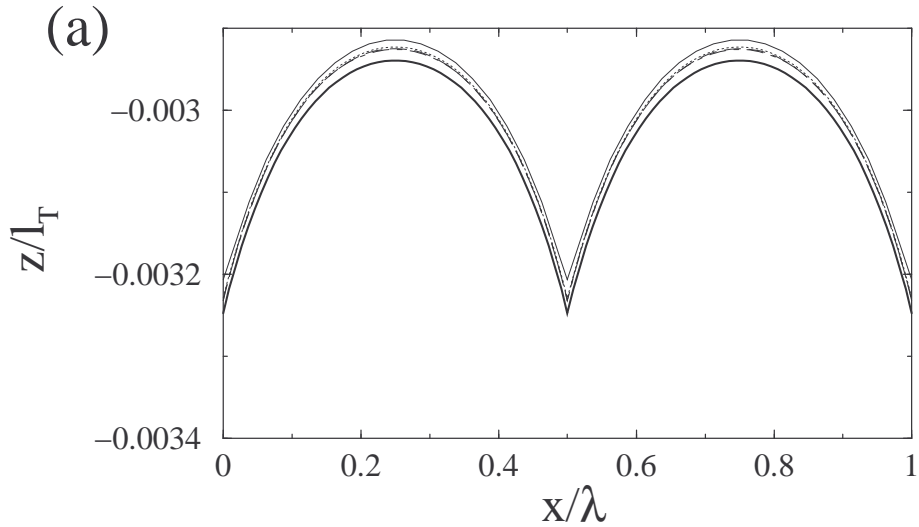


FIGURE 2.3 – Test de convergence numérique pour le modèle de champ de phase eutectique : simulation d’une paire de lamelles des deux phases solides qui croît en solidification directionnelle dans un gradient de température. La coordonnée  $z$  (normalisée par la longueur thermique  $l_T$ ) est directement liée à la température ; la coordonnée  $x$  est normalisée par l’espacement lamellaire  $\lambda$ . On montre quatre simulations d’un alliage modèle qui a un diagramme de phase complètement symétrique, pour une composition du liquide égale à la composition eutectique, de sorte que les deux lamelles soient exactement symétriques. Elles sont effectuées pour les mêmes paramètres physiques (donnés en [17]) mais avec quatre valeurs différentes pour l’épaisseur d’interface  $W$ . Trait plein mince :  $\lambda/W = 32$ , points :  $\lambda/W = 64$ , tirets :  $\lambda/W = 96$ , points-tirets :  $\lambda/W = 128$  ; Trait plein épais : simulation avec le code d’intégrale de frontière de la Réf. [20].



## 2.2 Algorithme hybride champ de phase-Monte Carlo

Les développements du modèle de champ de phase décrits ci-dessus ont permis de s'affranchir des contraintes numériques imposées par la présence d'une petite échelle (l'épaisseur des interfaces). Il reste que, pour simuler la croissance d'une dendrite, il faut traiter à la fois l'échelle de la dendrite et celle des champs de transport. La voie "classique" est l'utilisation d'algorithmes à maillage adaptatif, assez lourds au plan technique [24]. Nous avons développé une méthode alternative pour le cas où le transport est purement diffusif. Elle utilise le champ de phase classique pour simuler la croissance du cristal, mais résout l'équation de diffusion par un échantillonnage stochastique du propagateur diffusif à l'aide d'un ensemble de marcheurs aléatoires [25, 26]. Ces marcheurs font des sauts de longueur variable et proportionnelle à la distance entre le marcheur et la surface du cristal. Les deux représentations sont connectées par une "surface d'échange" tel que le flux total de chaleur (ou de masse dans le cas de la solidification isotherme d'un alliage) est exactement conservé. Un exemple illustratif pour une simulation de croissance dendritique en deux dimensions est donné dans la Fig. 2.4.

La distance entre cette surface d'échange et l'interface solide-liquide est un paramètre libre dans l'algorithme qui permet de "lisser" les fluctuations de température (ou concentration) engendrées par l'algorithme de Monte Carlo. Assez remarquablement, même pour une distance modérée entre les deux surfaces, le bruit numérique peut être atténué à une valeur inférieure à celles atteintes par des algorithmes d'éléments finis à maillage adaptatifs. Des tests détaillés ont montrés que cette méthode est très précise, tout en ayant des performances comparables à des algorithmes à maillage adaptatif. L'avantage principal est qu'elle est beaucoup plus facile à implémenter, en particulier en trois dimensions. En effet, le code source complet pour simuler la croissance d'une dendrite en trois dimensions comporte de l'ordre de 1000 lignes en FORTRAN (et a été mis en place en trois mois, en partant de zéro), à comparer à  $\sim 100000$  lignes et des années de développement pour un package d'éléments finis avec maillage adaptatif.

Cet algorithme novateur et le code que j'ai développé ont permis de dégager des résultats nouveaux majeurs sur la croissance dendritique (voir section 3.2 ci-dessous) et ont servi comme outil de travail à plusieurs postdocs successifs dans le groupe d'Alain Karma (Youghyih Lee, Jean Bragard, Tomorr Haxhimali).

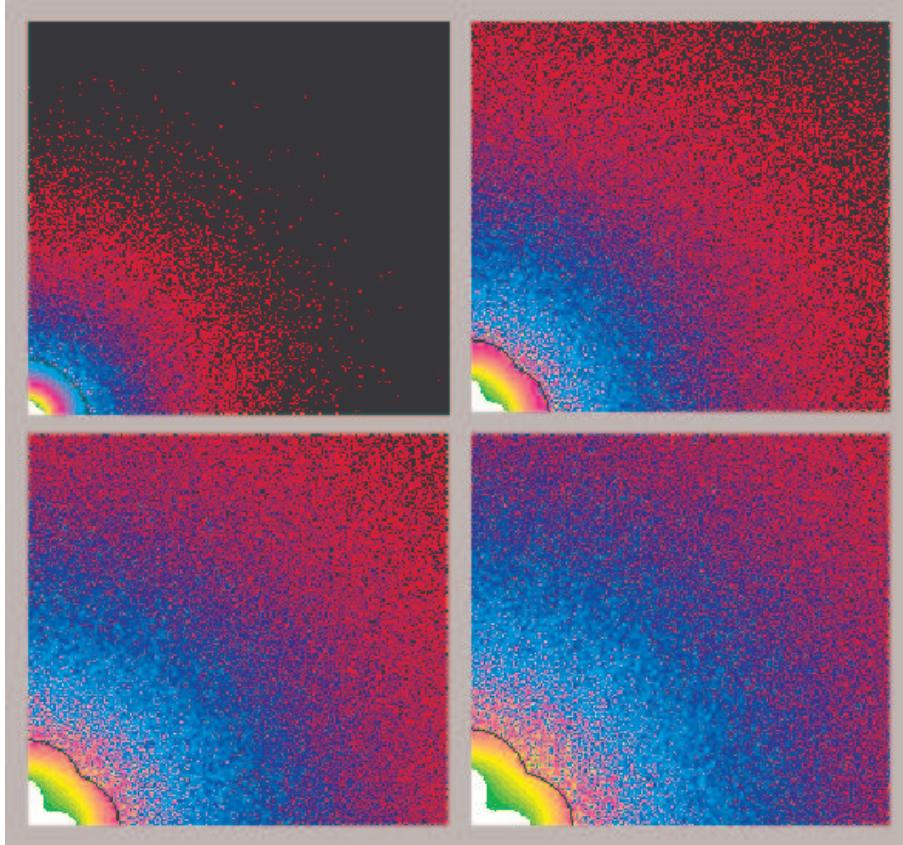


FIGURE 2.4 – Quatres images successives de la solidification libre d’une dendrite en deux dimensions, simulé avec notre algorithme hybride champ de phase-Monte Carlo. Pour des raisons de symétrie, seulement le premier quadrant est simulé ; le cristal, représenté en blanc, croit à partir de l’origine dans un liquide de température uniforme et inférieure au point de fusion. Le champ de température est représenté en couleurs. A l’intérieur du contour noir, on utilise le modèle de champ de phase classique, à l’extérieur l’équation de diffusion est résolue en suivant un “nuage” de marcheurs aléatoires. La température locale est donnée par la densité de marcheurs. On voit que le champ de diffusion est beaucoup plus grand que le cristal. Sur les derniers images, il dépasse la boîte de visualisation, mais la “vraie” taille du système est infinie.

## 2.3 Prémouillage de joints de grain avec la méthode des “cristaux de champ de phase”

La méthode des “cristaux de champ de phase” (*phase-field crystal* en anglais), introduite il y a quelques années par Ken Elder *et al.* [27, 28, 29], est une “variante” de la méthode du champ de phase qui permet de traiter des phénomènes à l’échelle microscopique. Elle est aussi basée sur une fonctionnelle d’énergie libre qui maintenant prend la forme

$$\mathcal{F} = \int_V \frac{K}{2} \psi (1 - q_0^2 \nabla^2)^2 \psi - \frac{\epsilon}{2} \psi^2 + \frac{g}{4} \psi^4, \quad (2.3)$$

où  $K$ ,  $\epsilon$  et  $g$  sont des constantes. La différence fondamentale par rapport à la méthode du champ de phase habituelle est le terme de gradient : tandis les états fondamentaux du modèle de champ de phase sont homogènes (le champ de phase prend une des deux valeurs correspondant aux minima du potentiel à double puits), cette nouvelle fonctionnelle est minimisée par des états périodiques de longueur d’onde  $2\pi/q_0$ . En fait, cette fonctionnelle peut être vue comme une version simplifiée d’une fonctionnelle de densité classique, où  $\psi$  joue le rôle d’une densité [29] ; dans un état périodique, les maxima de  $\psi$  correspondent alors à la position d’équilibre d’atomes dans une structure cristalline, d’où le nom “cristaux de champ de phase”. Ce modèle peut décrire naturellement la coexistence solide-liquide, mais aussi les polycristaux avec des joints de grains, des dislocations, et des effets élastiques (puisqu’un écart de la périodicité “naturelle” coûte de l’énergie) [27, 28].

Nous avons utilisé ce modèle pour étudier en détail le prémouillage de joints de grain, c’est-à-dire l’existence d’une fine couche de liquide aux joints de grain pour des températures inférieures au point de fusion [30]. Depuis longtemps, ce phénomène, difficile à observer expérimentalement à cause des échelles nanométriques en jeu (cependant, des expériences avec des cristaux colloïdaux ont clairement mis en évidence ce phénomène [31]), a été observé dans des simulations de dynamique moléculaire [32], et caractérisé par des théories macroscopiques [33], mais un “pont” entre les deux descriptions n’avait jamais été établi. Macroscopiquement, on peut décrire ce phénomène par un potentiel d’interaction (*disjoining potential* en anglais) entre deux grains cristallins : si deux interfaces solide-liquide sont séparées par une couche de liquide d’épaisseur macroscopique, elles ne se “voient” pas. Mais si elles se rapprochent à une distance comparable aux interactions interatomiques, il y a une interaction effective entre les interfaces qui peut être répulsive ou attractive. Dans le premier cas, l’existence d’un film de liquide est possible même en-dessous du point de fusion, puisque l’interaction répulsive entre les interfaces empêche la transformation du liquide en solide.

Plus précisément, l'excès total (par unité de surface) d'énergie libre dû à la présence d'une couche mince de liquide d'épaisseur  $w$  entre deux grains de solide est écrit comme

$$F_{\text{exc}} = 2\gamma_{\text{sl}} + w\Delta f(T) + V(w), \quad (2.4)$$

où  $\Delta f$  est la différence entre les densités d'énergie libre du solide et du liquide à la température  $T$ ,  $\gamma_{\text{sl}}$  l'énergie libre interfaciale d'une interface solide-liquide, et le potentiel  $V(w)$  est donné par

$$V(w) = (\gamma_{\text{gb}} - 2\gamma_{\text{sl}}) \exp(-w/\delta), \quad (2.5)$$

où  $\gamma_{\text{gb}}$  est l'énergie libre du joint de grain "sec" (sans film liquide), et  $\delta$  est une longueur caractéristique de l'ordre de la distance interatomique. Cette expression est valable en l'absence d'interactions à longue portée (électrostatiques ou van der Waals, par exemple). On voit que si  $\Delta\gamma = \gamma_{\text{gb}} - 2\gamma_{\text{sl}} > 0$ , un joint de grain a un coût énergétique plus grand que deux interfaces solide-liquide, ce qui engendre une force répulsive entre les deux interfaces qui maintient un film de liquide même en-dessous de la température de fusion. Au contraire, si  $\Delta\gamma < 0$ , un joint de grain "sec" est favorisé, et il y a une attraction entre les deux interfaces : le joint de grain sera donc "sec" en-dessous du point de fusion.

Nous avons effectué des simulations détaillées des états d'équilibre de joints de grain autour du point de fusion pour des cristaux hexagonaux en deux dimensions. Des exemples pour un joint de grain répulsif sont montrés sur la Fig. 2.5. Comme détaillé dans [30], l'épaisseur du film peut être extraite par une construction de Gibbs. Le résultat de cette opération est montré sur la Fig. 2.6 pour des joints de grain de diverses désorientations. Pour les grandes désorientations, le joint de grain est clairement répulsif, et l'épaisseur du film montre une divergence logarithmique quand le point de fusion est approché, en accord avec les équations (2.4) et (2.5). Pour des désorientations plus basses, un phénomène intéressant est observé : pour de basses températures, on trouve un film de liquide, ce qui indique une interaction répulsive. Cependant, l'épaisseur du film ne diverge pas à l'approche du point de fusion (par ailleurs, les sauts observés sur certaines courbes dans la Fig. 2.6 correspondent à des transitions structurales du joint de grain) ; on peut même obtenir des états du joint de grain stables au-dessus du point de fusion, ce qui selon la théorie macroscopique serait seulement possible pour une interaction attractive. En d'autres mots, on a un disjoining potential qui est répulsif à courte distance, mais devient attractif à longue distance, ce qui est clairement impossible pour des potentiels donnés par l'expression simple de l'équation (2.5).

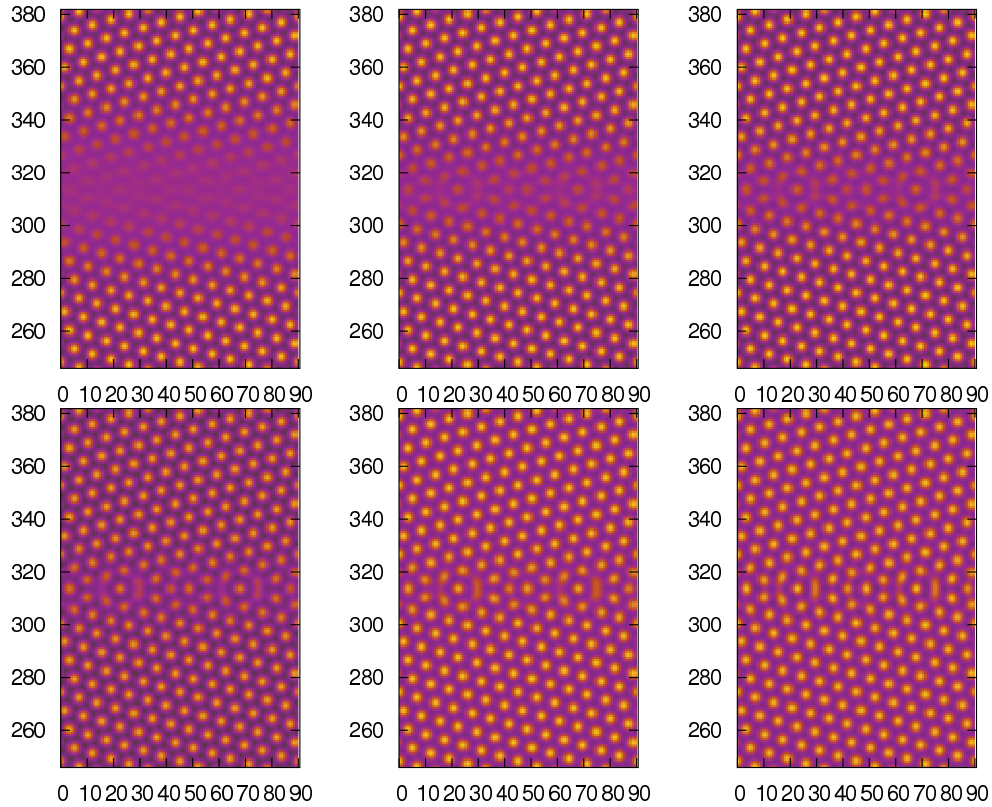


FIGURE 2.5 – Etats d'équilibre d'un joint de grain de mésorientation  $\theta = 32.2^\circ$  pour différentes températures. La température monte depuis l'image en bas à droite jusqu'à l'image en haut à gauche, mais reste inférieure à la température de fusion. La densité locale est représenté sur une échelle de couleurs. On voit qu'à l'approche du point de fusion, le joint de grain devient de plus en plus désordonné. Les coordonnées sont en unités de  $2\pi/q_0$ , où  $q_0$  est défini dans l'équation 2.3. Seule la partie de la boîte de simulation contenant le joint de grain est montrée.

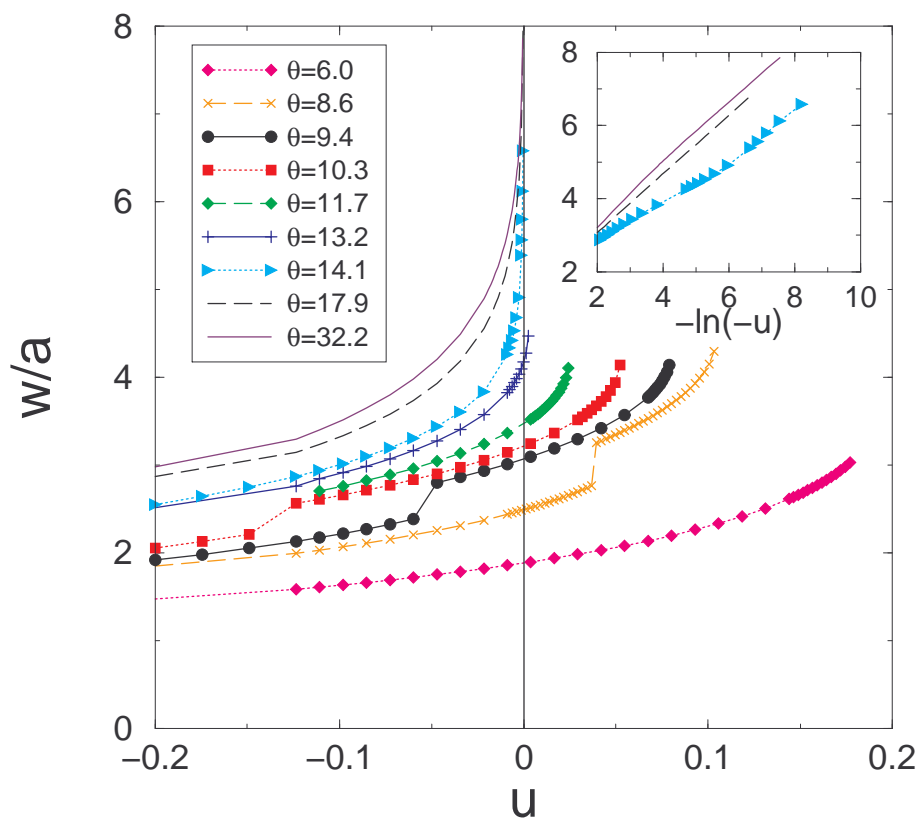


FIGURE 2.6 – Epaisseur  $w$  du film de “liquide” (normalisé par la distance interatomique  $a$  du “cristal” hexagonal) pour des joints de grain de différentes désorientations, en fonction de la variable  $u$ , qui est l’équivalent d’une température adimensionnée, avec  $u = 0$  au point de fusion.

Puisque le modèle des cristaux de champ de phase est directement formulé en termes d'une fonctionnelle d'énergie, il est relativement aisé d'extraire le potentiel d'interaction et d'expliquer cet effet. La clé pour l'explication est que l'énergie d'un joint de grain "sec", supposée être constante dans l'équation (2.5), dépend en réalité de la température, de sorte que  $\Delta\gamma$  change de signe entre basses et hautes températures. Nous n'avons pas trouvé une expression analytique simple pour le disjoining potential, mais il est possible de l'extraire numériquement de nos simulations, ce qui est une première. Le potentiel d'interaction ainsi obtenu peut être incorporé dans le futur dans des modèles travaillant sur une plus grande échelle (comme le champ de phase "standard") pour étudier le comportement de polycristaux complets.

# Chapitre 3

## Morphologies de solidification

### 3.1 Généralités

L'étude des microstructures de solidification est un sujet classique en métallurgie. En effet, il est connu depuis longtemps que quasiment tous les alliages d'usage courant sont loin d'être homogènes à l'échelle microscopique : les micrographies montrent une grande variété de formes différentes, souvent d'une grande complexité géométrique. La forme qui est de loin la plus courante (dans les aciers et les alliages d'aluminium par exemple) est la dendrite ; viennent ensuite des cellules de solidification qui ont une forme de doigt, et des composites eutectiques et péritectiques, qui consistent en domaines de deux phases solides enchevêtrés.

La question centrale, qui est intéressante à la fois pour des métallurgistes et pour des physiciens, est de prévoir la morphologie qui se forme et ses échelle(s) caractéristique(s) pour un alliage et des conditions de solidification données. Puisque les propriétés finales du matériau (élasticité, résistance à la rupture) peuvent considérablement dépendre de la microstructure, une telle connaissance aide les métallurgistes dans le développement et l'optimisation de nouveaux alliages.

Depuis une trentaine d'années, la solidification a été utilisée par les physiciens comme un système modèle pour l'étude générale de processus d'auto-organisation et formation de structures complexes hors équilibre. Une des raisons de cet intérêt est que les expériences sont relativement faciles à réaliser, et que le choix d'alliage permet d'accéder à une variété de phénomènes de façon contrôlée. L'avantage pour le théoricien est qu'il y a une grande quantité de données expérimentales pour tester théories et modèles numériques. En particulier, des expériences sur des "systèmes modèles" (substance pures ou alliages binaires, beaucoup plus simples que les "vrais" alliages métallur-



giques, qui ont habituellement un grand nombre de composants) ont été très précieuses pour cerner les questions essentielles. Nos travaux sur les morphologies de solidification se concentrent sur la simulation et la compréhension théorique de telles situations.

On peut distinguer deux situations de croissance qui posent des questions légèrement différentes : la croissance libre ou la croissance directionnelle. La première a surtout été étudiée pour les dendrites dans une substance pure, parce que cette situation correspond à l'expérience la plus simple conceptuellement (pas nécessairement en pratique !) : un germe cristallin croît dans son liquide qui a été au préalable surfondu à une température contrôlée. On observe que les bras de la dendrite croissent, après un transitoire initial, à une vitesse constante qui est une fonction reproductible de la surfusion. Le but des simulations et de la théorie est de reproduire cette relation.

La croissance directionnelle est plus proche de la réalité métallurgique : un échantillon d'alliage est tiré avec une vitesse constante d'une zone chaude vers une zone froide, de sorte que la cristallisation est forcée avec un taux constant. Dans cette situation, on observe généralement un arrangement à peu près périodique de structures (dendrites, cellules, ou composites) avec un espacement relativement bien défini ; cependant, cet espacement n'est pas unique mais dépend de la condition initiale et de l'histoire de l'expérience. C'est une situation fréquente en physique hors d'équilibre : il existe une (ou plusieurs) famille(s) continue(s) de solutions, et il n'existe pas de mécanisme "fort" qui sélectionne un espacement précis. Dans ce cas, le concept théorique pertinent est celui du *ballon de stabilité* [34] : généralement, ces solutions sont stables seulement pour une certaine plage d'espacements ; les instabilités qui marquent les limites de cette plage correspondent à des brisures de symétrie du motif de base. Pour comprendre quelles sont les tailles observables dans une expérience donnée, le premier pas est alors d'identifier les instabilités pertinentes et de déterminer les limites de stabilité en fonction des paramètres de contrôle.

Ces remarques introductives permettront de situer les travaux que je décrirai maintenant, classés par type de microstructures.

## 3.2 Dendrites

Comme mentionné ci-dessus, l'expérience de croissance dendritique a suscité un grand nombre de travaux expérimentaux, théoriques, et numériques. Le cadre théorique couramment accepté et développé depuis le milieu des années 1980 est la *théorie de la solvabilité*. Elle prédit qu'une dendrite qui croît à vitesse constante n'existe que si les propriétés interfaciales (tension de sur-

face et/ou cinétique) sont anisotropes, et elle prédit sa vitesse de croissance en fonction de l'anisotropie et de la surfusion [35]. Il est très difficile (voir impossible pour la cinétique) de déterminer ces paramètres expérimentalement ; des simulations, où ces paramètres peuvent être contrôlés de manière précise, peuvent alors être d'une grande valeur. Avant nos travaux, la théorie de la solvabilité avait été testée en deux dimensions par une méthode numérique d'intégrale de frontière (qui permet uniquement de simuler des états stationnaires), et en trois dimensions par la méthode du champ de phase, mais uniquement pour de grandes surfusions, loin des paramètres qui peuvent être atteints dans les expériences [11].

L'algorithme de marcheurs aléatoires présenté dans le chapitre 2.2 nous a permis de faire les premières simulations quantitatives de la solidification dendritique en trois dimensions dans un régime directement comparable aux expériences de référence [36, 37]. Nous avons confirmé la validité de la théorie de la solvabilité dans le régime de basse surfusion. Nous avons également trouvé qu'un germe de forme arbitraire converge vers l'état stationnaire prédit par la solvabilité, et nous avons caractérisé quantitativement le transitoire. Finalement, nous avons confirmé qualitativement une prédiction curieuse de la théorie de solvabilité, valable pour une croissance lente, sous des conditions où les effets cinétiques à l'interface sont négligeables : tandis que la vitesse de croissance dépend drastiquement de l'anisotropie de la tension de surface, la *forme* tridimensionnelle des dendrites est universelle [38]. Effectivement, la forme des dendrites observées dans nos simulations est indépendante de l'anisotropie. Cette forme peut être caractérisée par un seul paramètre, lequel décrit l'écart de la forme par rapport à un paraboloïde de révolution. La valeur de ce paramètre trouvée dans nos simulations est différente de celle prédite par la théorie, mais en parfait accord avec les données expérimentales [36].

Ensuite, nous avons étendu nos simulations à un régime de croissance rapide [37]. Dans ces conditions, les paramètres essentiels sont le module et l'anisotropie de la cinétique d'interface, paramètres qui sont impossibles à déterminer expérimentalement. Pour nous procurer des estimations de ces paramètres cinétiques, nous avons collaboré avec des spécialistes de la simulation par dynamique moléculaire qui ont calculé ces quantités pour le nickel [39]. En utilisant leurs résultats comme paramètres d'entrée de notre modèle de champ de phase, nous avons obtenu un bon accord quantitatif entre les vitesses mesurées et simulées, et ceci sans paramètres ajustables, comme montré dans la figure 3.1.

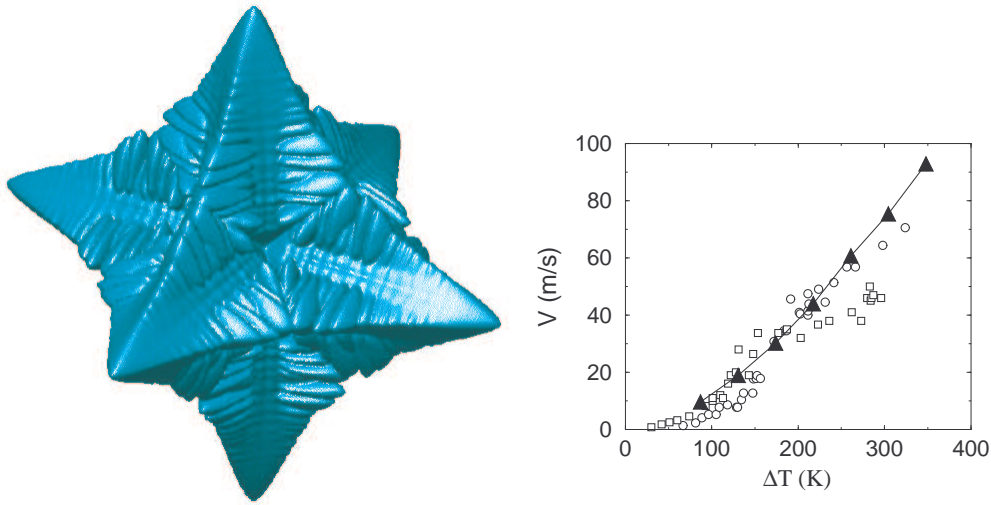


FIGURE 3.1 – A gauche : dendrite de Nickel simulée avec la méthode du champ de phase. A droite : comparaison des vitesses de croissance obtenues par simulations (symboles pleins) et expériences (symboles ouverts).

### 3.3 Cellules

Durant la solidification dirigée d'un alliage binaire dilué, l'interface solide-liquide, qui est plane à faible vitesse de tirage, devient instable au-dessus d'une vitesse critique (instabilité de Mullins-Sekerka [40]). Le développement non linéaire de cette instabilité donne naissance à des cellules, ou à des dendrites pour des vitesses de tirage encore plus élevées. La taille typique des cellules est de l'ordre de la centaine de microns, et elles forment le plus souvent un arrangement hexagonal désordonné. La formation de tels motifs hexagonaux est observée dans de nombreux systèmes hors de l'équilibre, comme la convection de Bénard-Marangoni, les systèmes de réaction-diffusion ou les ondes de surface de Faraday. Cette universalité est la conséquence du fait qu'un motif hexagonal simple peut se construire par la superposition de trois trains d'onde sinusoïdales, et qu'une telle interaction entre trois ondes peut être engendrée par une simple non linéarité cubique.

L'apport principal de la méthode du champ de phase est de rendre des simulations en trois dimensions accessibles. Je détaillerai par la suite deux questions sur lesquelles nous avons apporté de nouvelles informations grâce à cet outil.

En collaboration avec Esteban Meca, nous avons étudié les morphologies cellulaires proches du seuil critique de transition entre interface plane et cellules [41]. Des expériences ont révélé que, dans ce régime, mis à part les

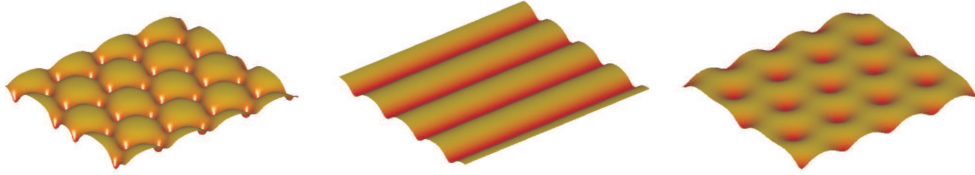


FIGURE 3.2 – Simulations de morphologies cellulaires proche du seuil de bifurcation : cellules normales, cellules allongées, et cellules inversées.

cellules hexagonales habituelles, d'autres morphologies sont possibles [42] : des cellules inversées (où ce sont les "trous" entre les cellules qui forment un réseau hexagonal, au lieu des sommets des cellules habituellement) ainsi que des cellules allongées en formes de bandes (voir figure 3.2). Plusieurs développements analytiques (utilisant des développements faiblement non-linéaires) sur ces morphologies ont été publiés [43, 44], mais n'ont jamais été comparés à des simulations quantitatives. Nous avons effectivement trouvé toutes les morphologies prévues, mais nous avons également trouvé que les simulations ne confirment pas certaines prédictions théoriques. En particulier, la bifurcation cellulaire en deux dimensions est toujours supercritique dans nos simulations, alors que la théorie prédit des bifurcations supercritiques et sous-critiques pour différents alliages [44]. La raison de ces différences reste, pour l'instant, inconnue, mais étant donné la précision de nos simulations, nous pensons que le problème devrait plutôt se situer du côté des calculs analytiques. En particulier, nous soupçonnons qu'il y a un mode homogène (la translation du front dans le profil de température) qui n'est pas correctement traité dans les théories.

Un élément distinctif pour les cellules de solidification est la présence de l'anisotropie cristalline, qui joue un rôle si crucial en solidification libre. Pendant la thèse de Marcus Dejmek, nous avons montré qu'elle influence aussi le régime cellulaire [45], comme l'illustrent les simulations montrées dans la figure 3.3 : nous sommes partis d'une interface plane instable, à laquelle nous avons appliqué une petite perturbation aléatoire ; les images montrent l'évolution ultérieure du front. Pour une anisotropie forte, le front passe par une étape transitoire durant laquelle des cellules sont créées et éliminées, mais finit toujours par aboutir à un état stationnaire. Celui-ci n'est jamais parfaitement hexagonal, ce qui s'explique facilement par la section carrée de notre boîte de simulation : puisqu'il n'est pas possible de "ranger" un réseau hexagonal de cellules dans une boîte carrée, le réseau est légèrement déformé. Quelquefois il présente aussi des défauts (des cellules qui ont cinq ou sept voi-

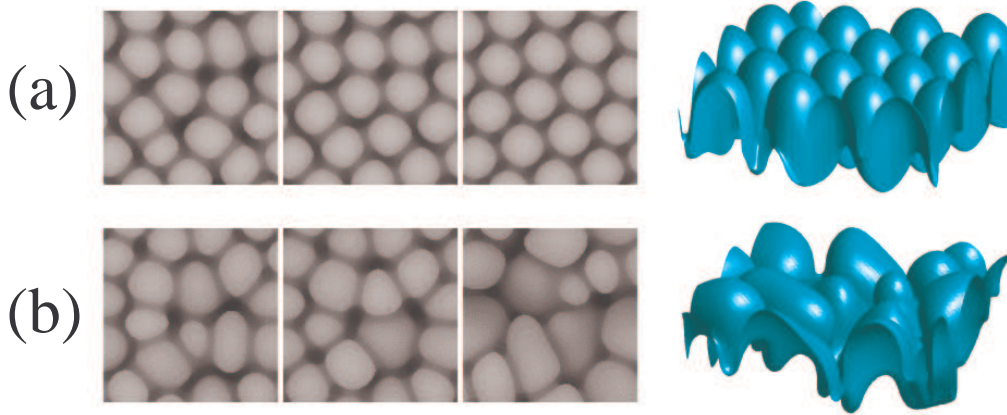


FIGURE 3.3 – Evolution de motifs cellulaires pour la même vitesse de tirage, mais différentes anisotropies cristallines : (a)  $\epsilon_4 = 0.03$  et (b)  $\epsilon_4 = 0.02$ , où  $\epsilon_4$  est l’amplitude de l’anisotropie cubique (d’ordre 4) de la tension de surface solide-liquid. A gauche : vues de dessus en échelle de gris à trois instants différents, à droite : vue complète du front final en trois dimensions.

sins au lieu de six). Par contre, le comportement est radicalement différent si on garde les mêmes paramètres de contrôle, mais on baisse l’anisotropie. Dans ces conditions, les cellules ne se stabilisent pas, mais sont créées et détruites continuellement par des événements de branchement et élimination. Tandis qu’il semble bien y avoir une échelle caractéristique (taille des cellules), le front reste dans un état de chaos spatio-temporel. Pour des vitesses de tirage proches du seuil d’instabilité, cet effet disparaît : on trouve des cellules hexagonales stables pour toute anisotropie.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons analysé par des simulations des instabilités secondaires des états cellulaires. Pour ce faire, nous sommes parti d’un état stationnaire cellulaire et nous avons changé les paramètres de contrôle jusqu’à l’apparition d’une instabilité. Nous avons trouvé que le type de mode qui apparaît dépend de la distortion du réseau et de l’espacement entre les cellules. Le mode le plus fréquent trouvé pour de grands espacements correspond à l’émergence de trois sous-réseaux qui ont la même symétrie hexagonale que le réseau initial, mais un pas de réseau plus large d’un facteur  $\sqrt{3}$ , et qui oscillent avec une différence de phase de  $2\pi/3$ . C’est un des modes génériques prédits pour les motifs hexagonaux [46] et a déjà été observé dans des simulations d’un modèle pour la solidification directionnelle à grande vitesse [47]. Pour des petits espacements, nous trouvons un mode d’élimination dans lequel un des trois sous-réseaux disparaît. Nous avons calculé le ballon de stabilité complet pour ces modes dans le plan espacement-

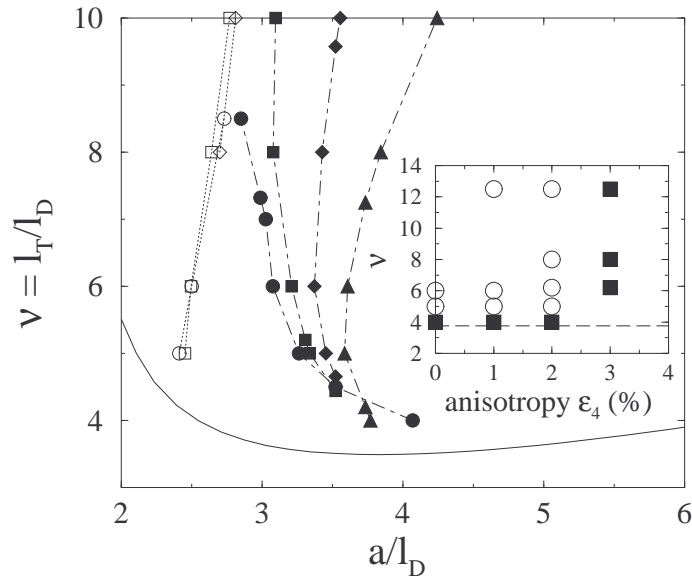


FIGURE 3.4 – Ballon de stabilité dans le plan espacement-paramètre de contrôle pour des cellules hexagonales à différentes anisotropies :  $\epsilon_4 = 0$  (cercles),  $\epsilon_4 = 0.01$  (carrés),  $\epsilon_4 = 0.02$  (losanges) et  $\epsilon_4 = 0.03$  (triangles). Les cellules sont stables entre les limites d'élimination (pointillés et symboles ouverts) et d'oscillation (points-tirets et symboles pleins). Le trait plein est la limite de l'instabilité primaire (instabilité de Mullins-Sekerka). Insert : comportement de fronts dans de grands systèmes, démarrés avec une interface plane instable. Carrés pleins : cellules stables, cercles ouverts : chaos spatio-temporel, ligne en tiret : seuil de l'instabilité primaire.

vitesse de tirage, avec un excellent accord avec nos simulations de la figure 3.3. En effet, tandis que les espacements critiques pour le mode d'élimination sont toujours les mêmes, ceux pour le mode oscillatoire dépendent fortement de l'anisotropie (voir figure 3.4). Si une bande suffisamment large d'espacements stables est disponible (proche du seuil ou à forte anisotropie), le système étendu trouve un état stationnaire. Par contre, loin du seuil pour de faibles anisotropies, la bande d'états stables est étroite, et visiblement le bassin d'attraction des états stationnaires étendus est trop petit pour que ces états soient atteints dans une durée de simulation raisonnable. Sans anisotropie, il n'y a même pas du tout d'états stationnaires stables au-delà d'une certaine vitesse de tirage.

Si, sur ce sujet, nous n'avons pas pu faire des comparaisons directes avec des expériences en trois dimensions, nos résultats sont en excellent accord avec des expériences bidimensionnelles (en échantillon mince). En effet, si

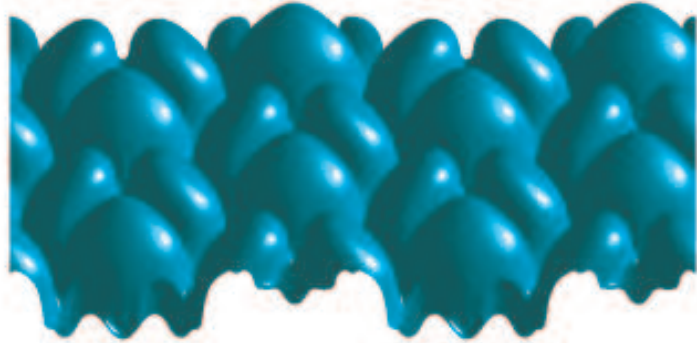


FIGURE 3.5 – Cellules triplets.

l'anisotropie est une propriété du matériau utilisé dans les expériences et n'est ainsi pas un paramètre variable, dans des expériences en lame mince il y a un paramètre supplémentaire, qui est l'orientation du cristal par rapport à l'échantillon. En effet, dans des expériences typiques sur des substances transparents (souvent utilisées comme analogues pour des métaux), la solidification s'effectue entre deux lames de microscope, avec un espacement entre les plaques de verre de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ . Pour des cellules d'une taille latérale de l'ordre de la centaine de microns, le problème peut alors être vu comme quasi-bidimensionnel, et la physique pertinente est celle dans le plan de l'échantillon. Or, l'anisotropie dans ce plan n'est qu'une coupe de la fonction complète d'anisotropie tridimensionnelle. Pour une anisotropie cubique, si un des axes cristallographiques tombe dans le plan de l'échantillon, l'anisotropie dans ce plan est alors la même que celle en trois dimensions ; par contre, si le plan de l'échantillon est perpendiculaire à un axe ternaire (direction  $\langle 111 \rangle$ ) du cristal, l'interface est presque isotrope dans ce plan. Ainsi, l'anisotropie effective de l'interface peut être contrôlée par le choix de l'orientation du cristal. Et, effectivement, il a été observé que des fronts cellulaires stables existent uniquement en présence d'une anisotropie suffisamment forte [48].

Finalement, nous avons aussi trouvé de nouveaux états stationnaires, dont un exemple est montré dans la figure 3.5 : des triplets, qui consistent en trois cellules à symétrie brisée qui croissent ensemble. C'est un résultat intéressant parce que cette structure généralise les cellules doubles à symétrie brisée ("doublons") trouvées dans de nombreuses expériences et simulations numériques [49]. Dans nos simulations, les triplets sont stables mais ne peuvent être atteints qu'en suivant un protocole précis, en perturbant un front cellulaire pré-existant. En effet, de telles structures ont pour l'instant été observées

seulement comme états transitoires pendant des expériences de solidification dirigée d'un alliage transparent [50].

### 3.4 Eutectiques

Dans les alliages eutectiques, deux phases solides peuvent croître à partir du même liquide quand la composition de l'échantillon est proche du point eutectique (le point de coexistence des trois phases). Puisque la composition du liquide au point eutectique est située entre celles des deux phases solides, il existe un mode de *croissance couplée*, dans lequel l'un des solides absorbe les composants rejetés par l'autre pendant la solidification. Les deux phases forment alors une structure composite qui consiste en lamelles ou fibres des deux phases orientés le long de la direction de croissance, et le front de croissance est plan à une échelle macroscopique (une échelle beaucoup plus grande que la taille des lamelles ou fibres).

La compréhension fondamentale de ce mode de croissance a été établie par Jackson et Hunt [51] qui ont résolu le problème de la redistribution diffusive des composantes de l'alliage sous l'hypothèse que le front de solidification est parfaitement plan. La différence de la température du front composite et de la température eutectique (la surfusion du front) est donnée par

$$\Delta T = T_E - T_{av} = K_1 \lambda V + \frac{K_2}{\lambda}, \quad (3.1)$$

où  $T_{av}$  est la température moyenne du front (obtenue en prenant la moyenne spatiale sur une structure lamellaire ou fibreuse),  $T_E$  est la température eutectique,  $V$  est la vitesse de croissance,  $\lambda$  est l'espacement entre lamelles ou fibres, et  $K_1$  et  $K_2$  sont deux constantes qui dépendent de quantités caractéristiques de l'alliage (tension de surface, pentes des liquidus et solidus dans le diagramme de phase, concentrations d'équilibre des solides et du liquide) ainsi que de la morphologie des phases (lamelles ou fibres). Les deux contributions dans l'équation (3.1) résultent, respectivement, de la redistribution de composants chimiques par diffusion à travers le liquide, et de l'effet capillaire [51]. Il est élémentaire de déduire de l'équation (3.1) que la surfusion est minimale pour un espacement caractéristique donné par

$$\lambda_{JH} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1 V}}. \quad (3.2)$$

Cette échelle de longueur joue un rôle essentiel pour les motifs eutectiques. On constate que, dans des échantillons massifs, les espacements trouvés dans les expériences de solidification directionnelles, dans lesquelles la vitesse de



croissance est imposée, sont proches de  $\lambda_{\text{JH}}$  [52]. A l’heure actuelle, les mécanismes précis pour l’émergence de cette périodicité ne sont toujours pas bien compris. Sur le plan théorique, on peut montrer qu’il existe des lois d’échelle, valables pour la croissance eutectique lente (c’est-à-dire à faible gradient de température et à nombre de Péclet faible,  $\text{Pe} = \lambda V/D \ll 1$  avec  $D$  le coefficient de diffusion chimique dans le liquide) : la dynamique d’un état de croissance couplé ne dépend en fait que de l’espacement réduit  $\Lambda = \lambda/\lambda_{\text{JH}}$  [53].

Pour les expérimentateurs, ce fait offre la possibilité de déterminer le ballon de stabilité du système. En effet, dans une expérience de solidification, l’espacement n’est pas une variable qui peut être directement contrôlée. Par contre, une fois qu’un espacement est établi, on peut modifier la vitesse de croissance, ce qui modifie  $\lambda_{\text{JH}}$  et ainsi l’espacement réduit  $\Lambda$ . En jouant sur l’historique de croissance, il est ainsi possible d’examiner le comportement des systèmes eutectiques pour une plage étendue d’espacements et de déterminer les espacements réduits critiques pour le déclenchement d’une instabilité.

C’est de cette façon que le ballon de stabilité des eutectiques lamellaires a été entièrement caractérisé en échantillons minces dans les années 90 [54]. Ces expériences ont été comparées à des calculs numériques effectués en deux dimensions par la méthode de l’intégrale de frontière [55, 56, 20], et un bon accord entre expériences et théorie a été trouvé. Plus récemment, un nouveau montage expérimental a permis d’examiner *in situ* la dynamique de fronts eutectiques en trois dimensions et d’en étudier la stabilité [57, 58, 59].

L’apport de la méthode de champ de phase a été de rendre des calculs numériques possibles dans des situations qui restent difficilement accessibles (voire impossibles à traiter) par la méthode d’intégrale de frontière : des eutectiques impurs (contenant des impuretés ternaires), et des fronts en trois dimensions. Les résultats de ces calculs seront exposés dans la suite.

A Boston, nous avons étudié l’effet d’une impureté ternaire sur la stabilité d’un eutectique binaire lamellaire en échantillon mince. En présence d’impuretés en quantité suffisante, le front composite devient instable, et le développement de cette instabilité donne naissance à de larges cellules, aussi appelées “colonies eutectiques”, dont la taille caractéristique est largement supérieure à l’espacement lamellaire ; la microstructure elle-même présente donc des échelles multiples. Nous avons analysé théoriquement cette instabilité en étendant une analyse de stabilité détaillée d’un front eutectique binaire [60] au cas ternaire [61]. Nous avons montré que le front composite peut être traité comme une interface avec un “degré de liberté interne”, à savoir l’espacement lamellaire local. Essentiellement, les gradients de concentration de l’impureté ternaire déclenchent une instabilité parfaitement analogue à l’instabilité de Mullins-Sekerka pour les alliages dilués, avec une échelle caractéristique

beaucoup plus grande que l’espacement lamellaire. Cependant, le développement de cette instabilité est couplé à la dynamique locale des lamelles. En effet, l’évolution temporelle de l’espacement local dépend de la forme du front (il augmente dans les parties convexes du front, et diminue dans les parties concaves), et un changement de l’espacement change la surfusion locale du front eutectique. Ceci induit une variété riche de comportements possibles. Nous avons trouvé des structures oscillatoires et propagatives qui ressemblent à celles observées dans les expériences [62].

Nous avons aussi développé un modèle de champ de phase pour simuler pour la première fois directement la croissance de colonies [63]. Ceci nous a permis de confirmer nos prédictions théoriques pour l’instabilité linéaire, ainsi que de simuler des colonies pleinement développées, voir Fig. 3.6. Il est à noter que ces simulations nécessitent une grande puissance de calcul, à cause de la présence simultanée de plusieurs échelles spatiales assez différentes dans la structure. Nous avons utilisé pour ces simulations un algorithme parallélisé et une machine de haute puissance (un Cray T3E) pour l’époque (2000). A cause de cette spécificité, des calculs de colonies en trois dimensions représentent un challenge formidable même à nos jours, et n’ont pas été entrepris jusqu’ici (à ma connaissance).

Une analyse détaillée de nos données de simulation nous a permis de mettre en évidence un effet jusqu’alors inconnu : une “migration latérale” des points triples où les trois phases (deux solides et un liquide) se rencontrent. En effet, dans notre analyse de stabilité, nous (comme tous les chercheurs avant nous [51, 64, 60]) avons supposé que les lamelles croissent toujours dans la direction normale au front solide-liquide macroscopique. Cette hypothèse, parfois appelée “hypothèse de Cahn” dans la littérature, semble raisonnable au vu des micrographies de colonies, mais n’a aucun fondement rigoureux. Une analyse de nos données de simulation révèle qu’il y a en fait une violation de cette hypothèse, trop faible pour être mesurée sur une image individuelle, mais clairement visible quand on analyse l’évolution temporelle de tout un ensemble de lamelles et compare les résultats aux prédictions obtenues en utilisant l’hypothèse de Cahn. Les résultats peuvent être expliqués par un mouvement latéral lent des points triples en réponse à un gradient local de l’espacement, ce qui est parfaitement permis sur le plan phénoménologique.

Cet effet, qui est présent même sans les impuretés ternaires, nous a permis de comprendre une observation expérimentale faite quasiment en même temps que nos simulations, concernant l’instabilité d’élimination de lamelles à faibles espacements. En effet, toutes les analyses de stabilité des fronts eutectiques [51, 64, 60] prédisaient qu’une instabilité de grande longueur d’onde (type Eckhaus) devrait se produire à  $\Lambda = 1$  ( $\lambda = \lambda_{JH}$ ). Or, les expériences ont montré sans ambiguïté que des espacements nettement plus petits que  $\lambda_{JH}$

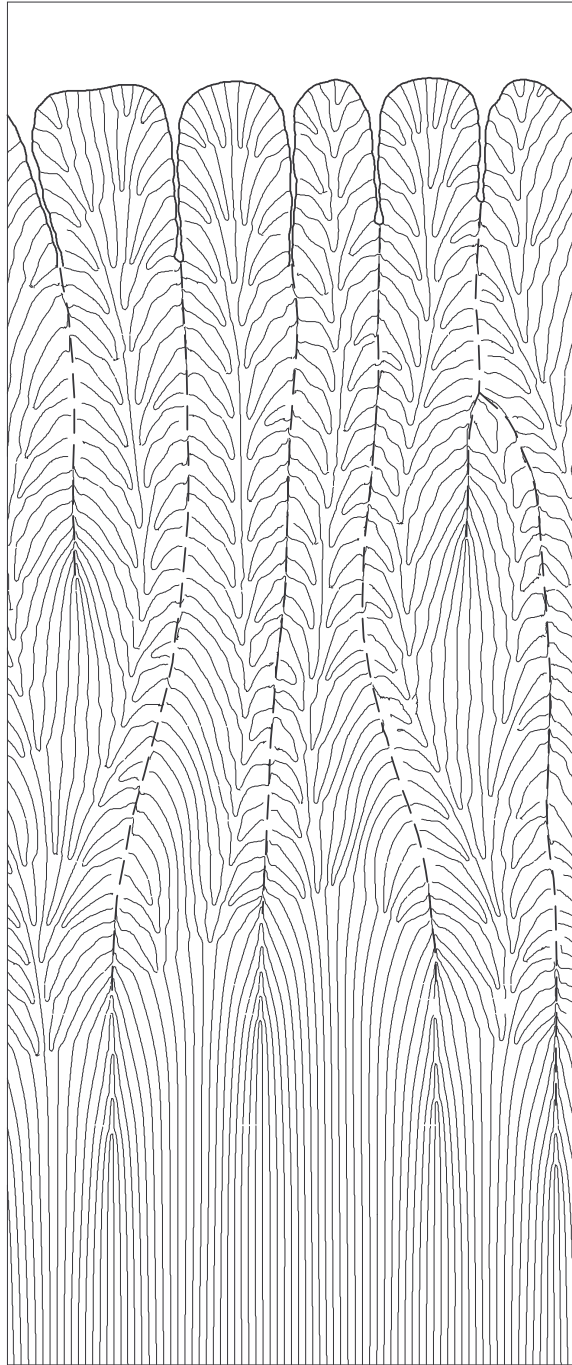


FIGURE 3.6 – Colonie eutectique pleinement développée obtenue avec un modèle de champ de phase spécifiquement développé [63]. Le code a été parallélisé sur une machine Cray T3E et exécuté sur 64 processeurs.

peuvent être parfaitement stables [65, 66]. En intégrant l'effet de migration latérale dans les calculs de stabilité, ce décalage de la limite de stabilité s'explique aisément. En utilisant un coefficient phénoménologique obtenu par les simulations, on obtient même un très bon accord quantitatif avec les données expérimentales, malgré le fait que les simulations n'ont pas été faites pour le même matériau que celui utilisé dans les expériences. Il s'agit ici d'un exemple particulièrement frappant où la simulation numérique a pu faire un apport significatif à la compréhension de nouvelles données expérimentales.

Avec le nouveau modèle de champ de phase efficace pour la solidification eutectique développé en collaboration avec Roger Folch (voir chapitre 2.1), une étude systématique des fronts eutectiques en trois dimensions est devenue possible pour la première fois, et en collaboration avec Andrea Parisi nous avons effectué un grand nombre de simulations en trois dimensions, en utilisant un algorithme multi-grille efficace qui permet d'obtenir des calculs quantitatifs (pour les alliages et paramètres de contrôle utilisés dans les expériences).

Nous avons commencé par une étude détaillée de la stabilité morphologique des structures lamellaires parfaitement périodiques, pour deux alliages, un alliage eutectique générique, et l'alliage transparent utilisé dans les expériences à l'INSP. Il s'agit, en quelque sorte, d'une extension à trois dimensions des travaux antérieurs sur les échantillons minces [20, 54]. Les paramètres pertinents sont la composition de l'alliage (qui contrôle directement les fractions volumiques des deux phases solides dans les motifs composites) ainsi que l'espacement initial entre lamelles. Comme en deux dimensions, une certaine plage d'espacements est stable, et la limite inférieure du ballon de stabilité est marquée par une instabilité d'élimination de lamelles de grande longueur d'onde. C'est la même instabilité qu'en deux dimensions. Par contre, pour de grands espacements, la situation est très différente en deux et trois dimensions.

En deux dimensions, le diagramme de stabilité est relativement complexe, dans le sens que plusieurs instabilités distinctes se produisent pour différentes compositions de l'alliage. Proche du point eutectique, une instabilité oscillatoire apparaît, dans laquelle l'épaisseur de toutes les lamelles d'une phase ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) oscille, et ceci en phase (toutes les lamelles sont synchrones). Par contre, pour des concentrations éloignées du point eutectique, les positions des lamelles de la phase minoritaire se mettent à osciller tandis que leurs épaisseurs restent sensiblement constantes. De plus, deux lamelles voisines oscillent toujours en opposition de phase, de sorte que la longueur de répétition du motif double par rapport à l'état stationnaire. Ces instabilités sont appelées 1- $\lambda$ -O et 2- $\lambda$ -O [20, 54]. De plus, on peut aussi observer une instabilité de brisure de parité si on effectue un saut de vitesse vers le haut

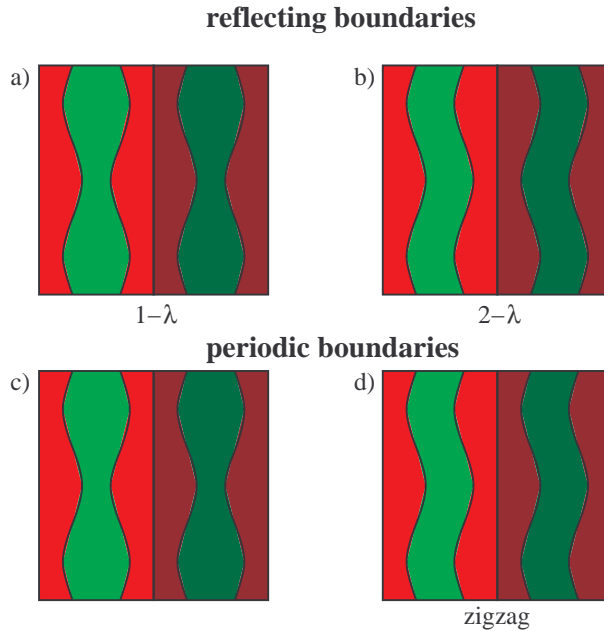


FIGURE 3.7 – Modes possibles d’instabilité pour des lamelles en trois dimension, et leur sélection par les conditions aux bords des simulations. Les lamelles sont vues de dessus (la direction de croissance sort du plan de la feuille). Le système simulé est montré en couleurs claires, une copie obtenue en appliquant les conditions aux bords est montré en couleurs mates. Un système infini peut être obtenu en itérant la procédure.

de suffisamment grande amplitude : toutes les lamelles se mettent à dériver latéralement et forment un angle bien défini avec la direction de tirage qui dépend de l’espacement réduit [56].

En trois dimensions, une nouvelle instabilité apparaît. Elle est de type zigzag : les lamelles développent des ondulations le long de la direction du plan des lamelles, mais restent “en phase”, c’est-à-dire localement parallèles. Cette instabilité a été observée dans les expériences de l’INSP en 2004 [57], et jusqu’ici c’est la seule instabilité observée à grands espacements lamellaires. Il se pose alors la question du lien entre les modes d’instabilité en deux et trois dimensions.

Pour répondre à cette question, on peut exploiter les symétries du problème. Les instabilités d’un front périodique peuvent être étudiées en utilisant le théorème de Floquet-Bloch, de manière parfaitement analogue au calcul des fonctions d’onde pour un solide régulier en mécanique quantique. Les modes d’instabilité peuvent alors être classés selon leurs éléments de symétrie [67]. Mis à part son invariance dans le temps (dans le repère attaché au

front) et sa symétrie de translation discrète, le motif eutectique lamellaire stationnaire possède deux plans de symétrie miroir, un au centre de chaque lamelle. Le mode  $1-\lambda$ -O brise l'invariance dans le temps, mais laisse intact les deux plans miroirs ; le mode  $2-\lambda$ -O détruit une de ces symétries mais conserve l'autre (il y a donc deux modes  $2-\lambda$ -O distincts), et le mode de brisure de parité détruit les deux. On peut donc analyser le comportement du système en trois dimensions sous brisure ou conservation de ces éléments de symétrie. Pour ce faire, on utilise la possibilité de changer les conditions aux bords dans les simulations. En effet, simuler une seule paire de lamelles est équivalent à en simuler un arrangement périodique infini, qui peut être obtenu par une application successive des conditions aux bords. Imposer une condition aux bords de miroir (réflexion) au centre d'une sorte de lamelle est équivalent à simuler un ensemble de lamelles dans lequel cette symétrie miroir est conservée (voir Fig. 3.7). Par contre, avec des conditions aux bords périodiques, la brisure de cette symétrie est autorisée. On voit dans la Fig. 3.7 qu'on peut retrouver les différents modes de brisure de symétrie en trois dimensions. En effet, la vue de dessus du système en trois dimensions est la même que la vue de côté du système bidimensionnel. En conséquence, nous avons nommé les modes " $1-\lambda$ ", " $2-\lambda$ " et zigzag par analogie avec le cas bidimensionnel. On voit que chaque type de conditions aux bords n'autorise que deux modes distincts, qui peuvent être séparés facilement en analysant l'évolution de l'épaisseur et de la position de la lamelle.

Le diagramme de stabilité pour l'alliage utilisé dans les expériences de l'INSP est montré sur la Fig. 3.8. On trouve que la plage d'espacements stables est beaucoup plus étroite qu'en deux dimensions. Comme en deux dimensions, elle est la plus grande pour la composition eutectique, mais l'espacement stable le plus grand est de l'ordre de  $\Lambda \approx 1.2$  en trois dimensions, contre  $\Lambda \approx 2$  en deux dimensions. La première instabilité qui devient active est toujours l'instabilité zigzag (qui détruit les deux symétries miroir). Les autres instabilités deviennent actives à plus grand espacement, mais avec un taux de croissance réel – elles ne sont donc pas oscillatoires comme en deux dimensions. Cependant, les taux de croissance deviennent complexes (oscillatoires) dans la limite des faibles nombres d'ondes longitudinales (le long du plan des lamelles) [68]. Dans un système mince, où les modes à grand nombre d'onde longitudinal sont bloqués par le confinement, on retrouve donc bien le comportement bidimensionnel. Ces résultats montrent qu'en trois dimensions, la seule instabilité observable devrait être l'instabilité zigzag, en accord avec les observations expérimentales disponibles jusqu'ici.

Pour des fibres, nous nous attendions à observer des instabilités oscillatoires, soit individuelles (par exemple, l'oscillation des diamètres des fibres avec le temps), comme en deux dimensions, soit collectives (comme pour les

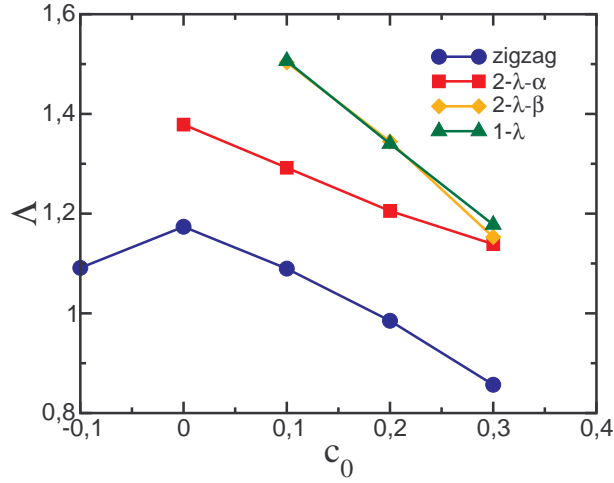


FIGURE 3.8 – Diagramme de stabilité pour l’alliage transparent  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  utilisé dans les expériences de l’INSP [57], en fonction de la composition réduite  $c_0 = (C_0 - C_E)/(C_\beta - C_\alpha)$  avec  $C_0$ ,  $C_E$ ,  $C_\alpha$  et  $C_\beta$  la composition nominale de l’échantillon ainsi que les compositions d’équilibre du liquide et des deux solides à la température eutectique. Les divers modes sont stables en-dessous des lignes, et instables au-dessus. Le mode zigzag est toujours le premier à devenir instable.

cellules hexagonales dans la partie 3.3). Mais, à la place, une autre instabilité apparaît : la section des fibres ne reste pas circulaire, mais s’allonge, et devient même partiellement concave (forme de “cacahuète”). Ces formes allongées peuvent ensuite se connecter entre elles pour former des lamelles. De telles morphologies ont en effet été observées dans des expériences sur l’eutectique Al-Cu par l’équipe de Rohit Trivedi [69].

Cette instabilité de forme correspond en fait à une bifurcation. En effet, dans un arrangement lamellaire à deux dimensions, il y a un seul paramètre géométrique, l’espacement lamellaire. Ceci reste inchangé pour une morphologie lamellaire en trois dimensions, à cause de l’invariance de translation exacte dans la direction le long des lamelles. Par contre, un réseau de fibres en trois dimensions a un degré de liberté supplémentaire. En effet, c’est seulement si les centres des fibres se trouvent sur un réseau triangulaire parfait que les distances entre toutes les fibres sont égales. Dès que le réseau est déformé, deux longueurs (ou une longueur et un angle) sont nécessaires pour le décrire. Un choix possible est montré sur la Fig. 3.9 : nous choisissons un système de coordonnées dans lequel des rangées de fibres sont alignées avec la direction horizontale ; nous appelons  $\lambda$  l’espacement entre deux fibres dans une telle rangée, et  $a$  l’espacement entre deux rangées. Pour un réseau

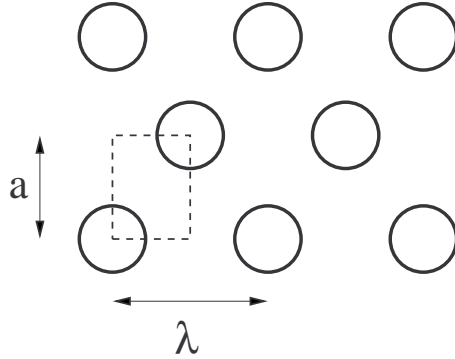


FIGURE 3.9 – Esquisse de la géométrie utilisée pour analyser des états de fibres. Un réseau de fibres (déformé par rapport à un réseau triangulaire parfait) est décrit par les deux longueurs  $\lambda$  et  $a$ . Il peut être simulé en utilisant la cellule délimitée par les traits en tirets, avec des conditions aux bords de réflexion.

triangulaire parfait,  $a/\lambda = \sqrt{3}/2$ ; une valeur de  $a/\lambda = \sqrt{2}/2$  correspondrait par ailleurs à un réseau carré.

Nous avons examiné la stabilité des fibres en fonction de l'espacement réduit  $\Lambda$  en gardant la même boîte de simulation, mais en variant l'épaisseur d'interface  $W$  du modèle par rapport aux échelles physiques. Ainsi, nous obtenons une courbe de Jackson-Hunt à rapport d'aspect  $a/\lambda$  fixe. Pour  $a/\lambda > \sqrt{3}/2$  (un réseau triangulaire étiré dans la direction verticale), les fibres s'allongent dans la direction verticale, vers les seconds voisins. Au contraire, pour  $a/\lambda < \sqrt{3}/2$  (un réseau triangulaire étiré dans la direction horizontale), elles s'allongent dans la direction des premiers voisins. Cependant, dans chacune de ces situations, on peut aussi engendrer l'autre morphologie, mais en partant d'une condition initiale non-circulaire.

En définissant un paramètre morphologique

$$\psi = \frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \quad (3.3)$$

où  $d_1$  et  $d_2$  sont les diamètres de la fibre dans la direction des premiers et seconds voisins, on peut complètement caractériser la bifurcation. Le diagramme de bifurcation pour  $a/\lambda = 13/16$  est montré sur la Fig. 3.10. Ici, la branche des fibres allongées horizontalement est continue; pour  $a/\lambda > \sqrt{3}/2$ , au contraire ce serait la branche des fibres allongées verticalement qui serait continue. En résumé, pour des espacements suffisamment grands, on peut toujours trouver deux familles d'états, allongés vers les premiers et seconds voisins, mais les bassins d'attraction de ces états dépendent de la distorsion du réseau initial de fibres.



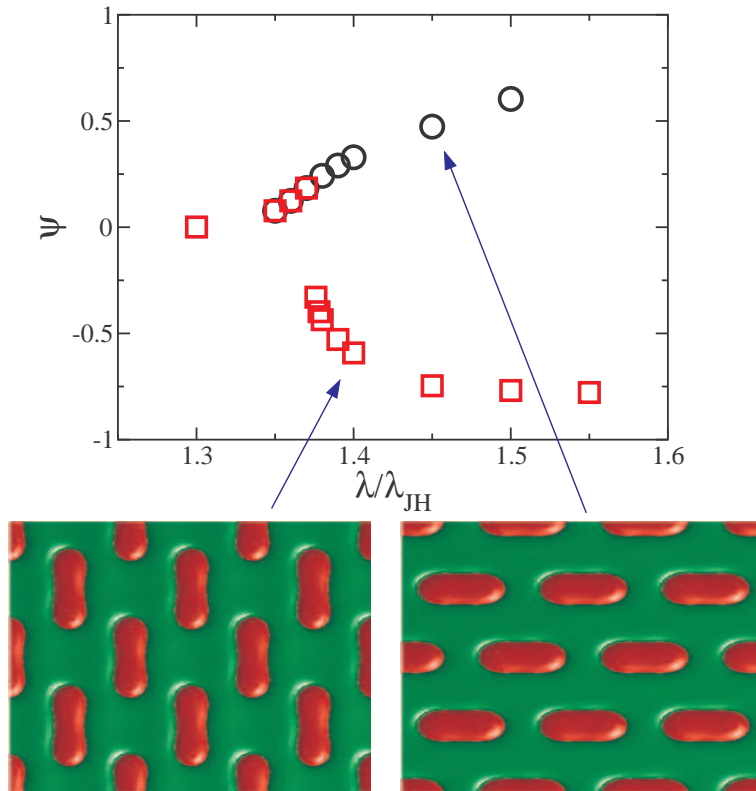


FIGURE 3.10 – Diagramme de bifurcation pour des fibres dans un réseau de rapport d'aspect  $a/\lambda = 13/16$  et pour des fractions volumiques 0.3 et 0.7 des deux phases solides. En haut : paramètre de forme en fonction de  $\lambda$ . En bas : deux états typiques de fibres allongées. L'image a été construite en répétant plusieurs fois la cellule élémentaire.

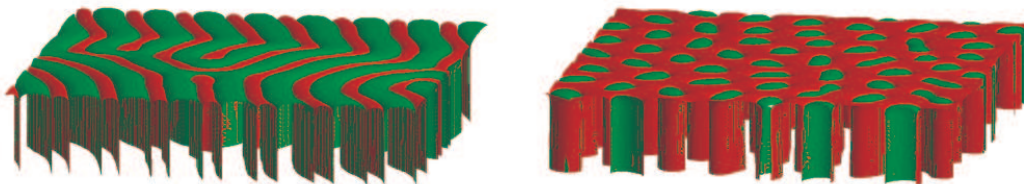


FIGURE 3.11 – Exemples de morphologies eutectiques dans des systèmes étendus : labyrinthe lamellaire et ensemble de fibres, dont certaines allongées.

Finalement, nous avons aussi étudié le comportement de systèmes étendus (comportant un nombre raisonnablement élevé de lamelles et fibres, mais sans forcer une périodicité initiale). Nous avons trouvé qu'en plus des arrangements réguliers de lamelles ou fibres, il existe aussi des états "mixtes" composés à la fois de fibres et de lamelles, ainsi que des états désordonnés ("labyrinthes") qui ont aussi été observés dans les expériences de l'INSP (figure 3.11). Il s'agit d'un système qui présente une multistabilité extrême, c'est-à-dire qu'il existe une multitude d'états stationnaires de géométrie différente, séparés par des "barrières". L'évolution d'un tel système vers un état régulier est alors très lente.

Une question se pose alors immédiatement : si les choses sont ainsi, comment des arrangements réguliers se forment-ils dans les expériences ? Nous avons récemment obtenu une réponse assez surprenante à cette question [70] : dans les expériences à l'INSP, des arrangements réguliers se forment uniquement quand l'expérience est imparfaite. Plus précisément, si le gradient de température est parfaitement aligné avec la direction de tirage, comme supposé dans la théorie, on observe effectivement dans les expériences des états labyrinthiques désordonnés persistants. Par contre, s'il y a un biais latéral dans le champ de température (ce qui est quasiment toujours le cas), des lamelles régulières se propagent d'un côté de l'échantillon à l'autre et envahissent rapidement le système entier. Nous avons incorporé ce biais dans nos simulations, et nous avons immédiatement obtenu le même phénomène : des états lamellaires parfaitement réguliers sont atteints après un transitoire de durée raisonnable. Il paraît ainsi qu'un forçage extérieur peut être extrêmement important pour comprendre le processus de formation de structures. Ce fait, pourtant simple, n'a pas été remarqué auparavant par la communauté de la solidification.

# Chapitre 4

## Application à d'autres problèmes

### 4.1 Dynamique de marches en croissance épitaxiale

Tandis que les interfaces solide-liquide des métaux sont rugueuses au niveau microscopique, et que des atomes transitent fréquemment entre les deux phases dans les deux sens, les interfaces solide-vapeur sont souvent atomiquement lisses et facettées : elles consistent en terrasses orientées dans une direction singulière de la structure cristalline (correspondant à des plans denses), séparées par des marches monoatomiques. Pour des surfaces vicinales, qui ont une faible désorientation globale par rapport à une direction singulière, ces terrasses sont bien définies, leur largeur peut atteindre des centaines de nanomètres, et elles peuvent bien être visualisées (par microscopie à effet tunnel ou à force atomique, par exemple). Durant la croissance d'un tel cristal par épitaxie moléculaire à partir du quasi-vide ou à partir d'une solution, les atomes sont quasi exclusivement incorporés dans le cristal aux marches entre les terrasses. Si l'on veut comprendre la croissance d'une telle surface vicinale, il est donc important d'avoir une information sur la configuration des marches.

Le modèle à frontière libre standard pour la description de la croissance d'une telle surface est le modèle de Burton, Cabrera et Frank (BCF) [71], qui comprend deux étapes : les atomes sont d'abord adsorbés sur la surface (ils deviennent des "adatomes"), puis diffusent le long de la surface avec un coefficient de diffusion  $D_s$ . Puis, ils peuvent désorber et retourner dans le volume avec un taux caractéristique  $1/\tau_s$ , ou atteindre une marche et être incorporé dans le cristal. Nous avons développé une formulation de champ de phase pour ce modèle. En effet, pour des températures suffisamment élevées en croissance épitaxiale, les marches entre les terrasses sont des objets

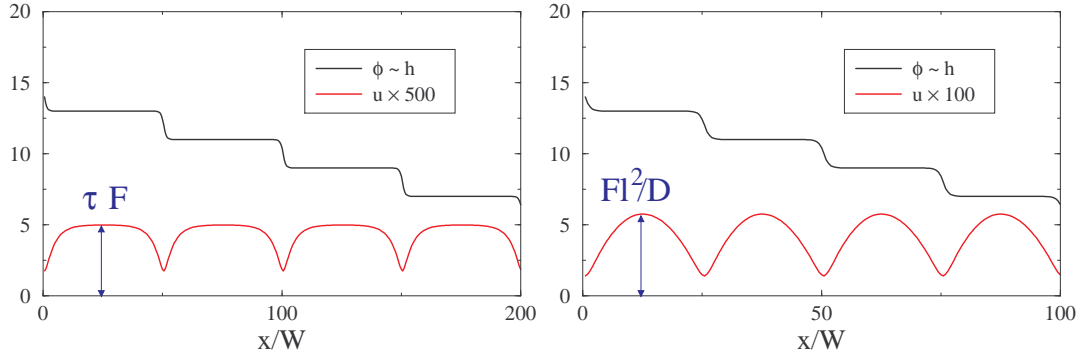


FIGURE 4.1 – Simulation d’ensembles de marches en croissance en une dimension. A gauche : régime local (largeur de terrasse  $l > x_s$ ). A droite : régime nonlocal ( $l < x_s$ ).

bidimensionnels rugueux et ne sont pas facettées. Elles peuvent donc bien être décrites par un front de champ de phase. Contrairement au modèle du champ de phase solide-liquide, où il y a seulement deux phases, ici il y a un ensemble potentiellement infini de terrasses à modéliser. Il est donc clair qu’il faut remplacer le potentiel à double puits (qui génère et stabilise les deux phases) par un potentiel périodique avec une infinité de minima. Le champ de phase est dans ce cas tout simplement proportionnel à la hauteur de la surface, et chaque front entre deux minima successifs représente une marche entre deux terrasses.

Les équations de notre modèle de champ de phase sont

$$\tau \partial_t \phi = W^2 \nabla^2 \phi + \sin(\pi \phi) + \lambda u (1 + \cos(\pi \phi)), \quad (4.1)$$

$$\partial_t u = D_s \nabla^2 u + F - \frac{u}{\tau_s} + \frac{1}{2} \partial_t \phi. \quad (4.2)$$

Ici,  $u = \Omega(c - c_{\text{eq}}^0)$  est une densité d’adatoms adimensionnée, avec  $\Omega$  la surface d’une cellule unitaire du cristal sur la surface singulière,  $c$  la concentration d’adatoms et  $c_{\text{eq}}^0$  sa valeur d’équilibre thermodynamique sur une terrasse voisinant une marche droite. Le champ de phase  $\phi$  a des valeurs d’équilibre pour les entiers impairs,  $\phi = \dots, -3, -1, 1, 3, \dots$ , et le “terme de bascule” dans le membre de droite de l’équation (4.1) préserve cette propriété. La quantité  $F$  dans l’équation (4.2) est le flux d’atomes qui arrivent sur la surface par unité du temps depuis le volume (en croissance par jet moléculaire), et le troisième terme dans le membre de droite de cette équation décrit la désorption d’adatoms.

Le comportement de ces équations est illustré dans la figure 4.1, qui montre la dynamique d’un train de marches dans deux régimes très diffé-

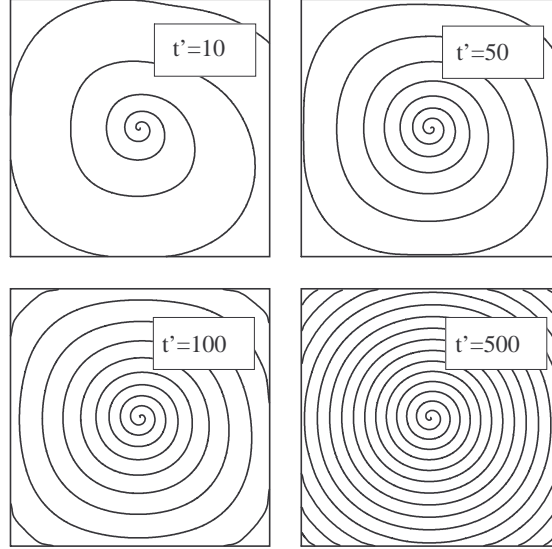


FIGURE 4.2 – Images successives de la croissance d’une butte en spirale autour d’une dislocation vis (au centre) dans le régime non local.

rents. En effet, on peut définir une longueur caractéristique, la longueur de désorption,  $x_s = \sqrt{D_s \tau_s}$  : c’est la longueur typique qu’un adatome peut explorer sur la surface avant de repartir dans le volume. Il est à noter que pour obtenir des simulations bien convergées, il faut bien sûr choisir l’épaisseur des interfaces bien inférieure à cette longueur. Si la taille des terrasses est plus grande que  $x_s$ , on se trouve dans la situation illustrée à gauche : la concentration d’adatoms dans le centre d’une marche est déterminée par l’équilibre entre arrivée et désorption des adatoms, et est égale à  $F\tau_s$ . La plupart des atomes arrivant sur la surface n’atteignent jamais de marche. En conséquence, la dynamique de chaque marche est *locale* puisque les champs de diffusion d’adatoms qui entourent chaque marche ne se recouvrent pas. Par contre, si la taille des terrasses est plus petite que  $x_s$ , on se trouve dans la situation illustrée à droite : chaque adatome atteint une marche, et le flux d’atomes qui arrive à une marche donnée est déterminé par la taille de la terrasse adjacente. La concentration maximale est donnée par  $F l^2 / D_s$  avec  $l$  la taille de la terrasse. Dans ce cas, la dynamique des marches devient *non locale*, parce que la vitesse de chaque marche est déterminée par la position de toutes les autres.

C’est dans cette situation que le modèle de champ de phase apporte toute sa puissance, puisqu’il permet de faire des simulations quantitatives pour des configurations de complexité géométrique arbitraire. Nous l’avons appliqué à

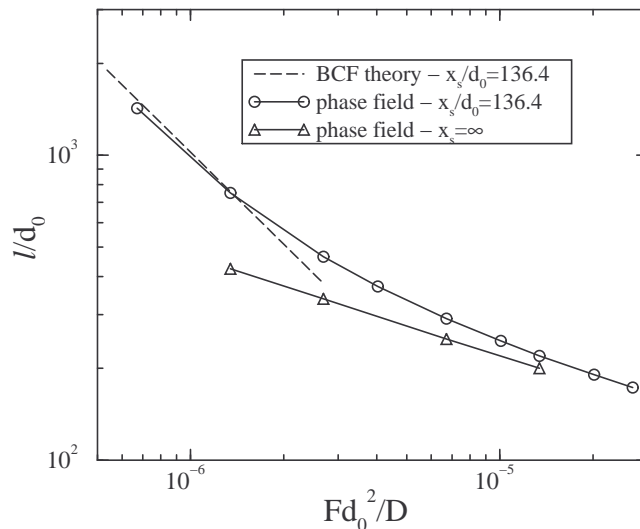


FIGURE 4.3 – Largeur de terrasse  $l$  pour une spirale en état stationnaire en fonction du flux de particules  $F$ . La longueur  $d_0$  (longueur capillaire) est une constante de matériau. On voit le crossover complet du régime local (BCF) au régime non local.

la croissance de marches en spirale autour de dislocations vis [72]. En effet, si on a une seule dislocation vis sur une surface infinie, la marche qui prend son origine dans la dislocation ne peut jamais être éliminée, et s’enroule autour de la dislocation lors de la croissance pour former une butte. Il est suffisant de partir dans notre modèle de la condition initiale adaptée pour obtenir des spirales, comme montré dans le figure 4.2. Puisque la taille des terrasses diminue quand le flux appliqué augmente, on peut balayer les deux régimes de croissance en variant le seul paramètre  $F$ . En fait, le régime local avait déjà été analysé par BCF, et ils ont trouvé que la taille des terrasses varie comme  $l \sim F^{-1}$ . On peut aussi montrer que dans le régime opposé (non local), on trouve  $l \sim F^{-1/3}$ . Notre modèle permet de simuler le crossover complet entre ces deux régimes, comme illustré dans la figure 4.3.

Le modèle proposé est extrêmement simple, et il n’est donc pas étonnant qu’il ne puisse pas rendre compte de toute la richesse des phénomènes observés lors de la croissance épitaxiale. Par exemple, une analyse asymptotique montre qu’il a une faiblesse décisive : les concentrations d’adatoms sur les deux cotés d’une marche sont toujours égales, ce qui n’est pas le cas en réalité à cause de la présence d’une barrière de Ehrlich-Schwoebel pour l’attachement des adatoms venant “du haut” d’une marche, pour presque tous les

matériaux [73, 74]. Pour rendre compte de cet effet important, il faut généraliser le modèle, par exemple en introduisant un champ de concentration d'adatoms séparé sur chaque terrasse [75].

## 4.2 Nanotexturation de couches minces par érosion ionique

C'était le sujet de thèse de Sébastien Le Roy (soutenu en automne 2010) que j'ai co-encadré avec Elin Søndergård, du laboratoire Surface du Verre et Interfaces (SVI) à Aubervilliers, unité mixte CNRS/Saint Gobain. La société Saint Gobain travaille sur les produits innovants pour l'industrie verrière, en particulier sur l'application de revêtements qui permettent une fonctionnalisation des surfaces des verres. Un grand effort de recherche se porte actuellement sur la structuration de la surface, qui consiste à produire des reliefs de morphologie choisie. L'application la plus connue de ce concept est celle de l'hydrophobie exacerbée par la structuration. Mais de nombreuses applications optiques sont en développement, par exemple pour des fonctions de filtrage de la lumière ou de redirection, essentielles pour l'optimisation de l'éclairage ou de la production d'énergie photovoltaïque.

Puisque les produits verriers doivent être transparents pour la lumière visible, il est nécessaire d'obtenir des structures de tailles caractéristiques inférieures à 100 nm. Les techniques de structuration par photolithographie (courantes dans l'industrie des semi-conducteurs) peuvent engendrer de telles structures, mais sont trop coûteuses pour les applications envisagées. Une alternative est la formation de nanostructures par auto-organisation. Or, il a récemment été observé que la gravure ionique permet, pour certains types de matériaux et dans certaines conditions, d'induire une forte structuration de la surface avec des tailles caractéristiques sub-micrométriques.

La structuration par faisceaux d'ions est relativement bien maîtrisée dans le cas de quelques systèmes modèles monocristallins et amorphes massifs. En fait, dans la plupart des cas, la gravure ionique tend à lisser la surface ou à développer des structures aléatoires, et seuls des régimes d'érosion très spécifiques permettent une mise en ordre pendant la gravure. Cette mise en ordre est contrôlée par une instabilité dans des régimes de faible flux et de faible diffusion de surface, l'instabilité de Bradley-Harper [76]. La dépendance de la vitesse de gravure de la courbure locale du front favorise dans ces conditions l'émergence de rides ou de plots. Cependant, leurs rapports d'aspect restent généralement faibles.

Le domaine a été bouleversé, il y a quelques années, par la découverte

d'effets complètement nouveaux dans des alliages. En particulier, sur des surfaces du semiconducteur Ga-Sb (ainsi que sur d'autres semiconducteurs III-V) se forment des "nano-cônes" d'un très grand rapport d'aspect [77]. L'apparition de ces structures ne peut absolument pas être expliquée par le mécanisme de Bradley-Harper, ni par une généralisation de cette approche qui prend en compte l'effet de la composition locale [78]. Un indice pour identifier un mécanisme possible qui pourrait expliquer ce nouvel effet vient d'images TEM qui montrent que les sommets des cônes sont décorés par des nano-gouttes (ou agrégats) de Ga. En outre, on observe que lors d'un recuit du matériau initial, le gallium ségrège à la surface de l'alliage et forme des gouttes liquides. On peut donc supposer que l'érosion préférentielle de Sb engendre une accumulation de Ga à la surface, qui se décompose ensuite en nano-gouttes (ou agrégats) de Ga qui "protègent" le substrat aux endroits où ils se forment et constituent ainsi un "masque de gravure auto-organisé".

Nous avons développé un modèle de type champ de phase pour étudier ce phénomène. En fait, il s'agit plutôt d'un modèle d'interface diffuse, parce que l'interface est directement décrite par une quantité physique (la densité de matière) plutôt que par un champ de phase. Mais bien sûr le principe est le même : la description de l'évolution de la surface est bien plus aisée dans le langage des interfaces diffuses que dans celui des interfaces raides.

L'abrasion ionique est un processus violemment hors d'équilibre, dans lequel une surface est bombardée par des ions d'une énergie typique de quelques centaines d'électron-Volts. L'impact des ions et les collisions en cascade qu'ils engendrent rend rapidement une fine couche du matériau (proche de la surface) complètement amorphe. C'est dans cette couche (d'une épaisseur de quelques nanomètres) que se passe d'une part l'éjection d'atomes du solide, et d'autre part le transport de composants. Une description détaillée des processus microscopiques dans cette couche semble complètement hors de portée. Nous avons plutôt cherché un modèle phénoménologique simplifié, en ne retenant que quelques ingrédients essentiels.

Les champs de base sont les densités locales des deux composants,  $\rho_{\text{Ga}}$  et  $\rho_{\text{Sb}}$ . Nous partons d'une fonctionnelle d'énergie libre de la forme

$$F = \int \left[ \frac{1}{2} W^2 (\nabla \rho_{\text{Ga}})^2 + \frac{1}{2} W^2 (\nabla \rho_{\text{Sb}})^2 + f_{\text{tw}} \right] d\vec{x}, \quad (4.3)$$

où  $f_{\text{tw}}$  est une densité d'énergie libre qui a la forme d'un triple puits, correspondant aux trois phases d'équilibre : le vide ( $\rho_{\text{Ga}} = \rho_{\text{Sb}} = 0$ ), Ga pur ( $\rho_{\text{Ga}} = 1$  et  $\rho_{\text{Sb}} = 0$ ), et GaSb ( $\rho_{\text{Ga}} = \rho_{\text{Sb}} = 0.5$ ). Nous devons aussi décrire la géométrie de la couche amorphisée. Pour cela, nous introduisons une quantité  $\xi$  qui est la fraction de l'énergie initiale des ions encore disponible au point



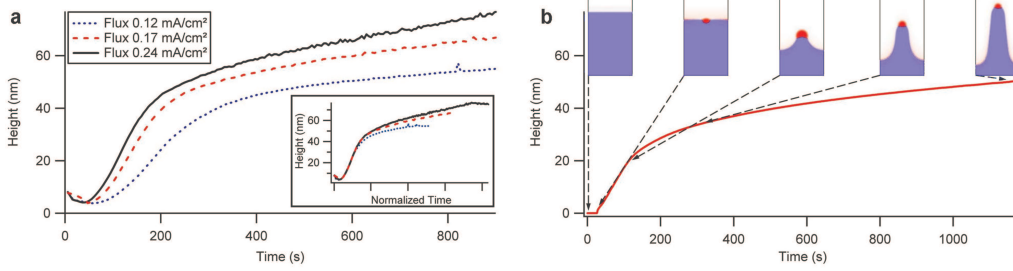


FIGURE 4.4 – Hauteur des nanocônes en fonction du temps, extrait des expériences (à gauche) et des simulations (à droite).

$\vec{x}$ , et que nous calculons par la formule

$$\xi(\vec{x}, t) = \max\left(0, 1 - \frac{1}{L} \int (\rho_{\text{Ga}}(\vec{r}(s), t) + \rho_{\text{Sb}}(\vec{r}(s), t)) ds\right), \quad (4.4)$$

où l'intégrale se fait le long de la trajectoire des ions, et  $L$  est leur longueur de pénétration.

L'évolution des deux densités est donnée par les équations

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot [M_i(\xi, \rho_{\text{Ga}}, \rho_{\text{Sb}}) \vec{\nabla} \mu_i] - R Y_i \xi \rho_i \quad (4.5)$$

avec  $i = \text{Ga}$  ou  $\text{Sb}$ ,

$$\mu_i = \frac{\delta F}{\delta \rho_i} \quad (4.6)$$

le potentiel chimique local,  $R$  le taux d'abrasion d'une surface de  $\text{Sb}$  pur ;  $Y_{\text{Sb}} = 1$  et  $Y_{\text{Ga}} = Y$  donnent l'efficacité d'abrasion pour les deux espèces. Les mobilités sont données par

$$M_i(\xi, \rho_{\text{Ga}}, \rho_{\text{Sb}}) = M_i^0 \xi (\rho_{\text{Ga}} + \rho_{\text{Sb}})^2, \quad (4.7)$$

où  $M_i^0$  sont des constantes, le facteur  $\xi$  rend compte du fait essentiel que la diffusion ne peut avoir lieu que dans la couche amorphisée, et le facteur  $(\rho_{\text{Ga}} + \rho_{\text{Sb}})^2$  supprime l'effet indésirable d'évaporation-condensation à travers le vide.

Malgré leur simplicité, ces équations peuvent rendre compte de l'effet de nanostructuration par masque de gravure auto-organisé. Dans la figure 4.4 nous montrons une comparaison des résultats du modèle avec des données expérimentales [79]. La hauteur des cônes en fonction du temps est déterminée dans les expériences par une méthode d'ellipsométrie spectroscopique

*in situ* qui a été validée par une comparaison détaillée à des mesures de microscope à force atomique [80]. On voit que la forme de la courbe est bien reproduite, et qu’il y a même un accord semi-quantitatif entre les valeurs.

En outre, la figure montre également quelques images des cônes, qui sont étonnamment proches des images expérimentales. L’analyse des simulations nous a permis de mieux comprendre les trois régimes de croissance qui sont bien visibles dans la figure. Un premier régime (très court) correspond à l’enrichissement de la couche de surface en Ga et s’accompagne d’un lissage de la surface dans les expériences. Dans le deuxième régime, la croissance est rapide et quasiment linéaire : les “gouttes” (ou agrégats) de Ga protègent complètement le matériau en-dessous. Ces “couvercles” sont également abrasés, mais ils sont réalimentés par diffusion de Ga le long de la surface. Dans le troisième régime, le relief se creuse, les chemins de diffusion deviennent plus longs, et la réalimentation du masque est seulement partielle. En conséquence, le masque est moins efficace et la croissance ralentit.

L’étude du “matériau modèle” GaSb a donc permis de comprendre le nouveau mécanisme de structuration qui est à l’œuvre. Depuis, l’équipe du SVI a réussi à répliquer ce processus dans d’autres matériaux, et notamment dans un verre enrichi aux ions de cuivre. Il semble donc qu’il y a une route prometteuse vers de futures applications de cette méthode.

### 4.3 Précipitation discontinue

La réaction de précipitation discontinue est une transformation à l’état solide qui se produit dans de nombreux alliages métalliques. Une phase mère fortement sursaturée se décompose en une structure biphasée consistant en précipités d’une nouvelle phase, séparés par la phase originale qui a été appauvrie en soluté. Cette réaction est toujours accompagnée de la migration d’un joint de grain qui constitue un “court-circuit” pour la diffusion de soluté. En conséquence, à l’échelle macroscopique, il y a un saut de concentration (une discontinuité) entre la phase mère et la phase appauvrie au joint de grain, d’où le nom du processus.

La morphologie biphasée qui se développe derrière le joint de grain peut être lamellaire ou fibreuse, ce qui n’est pas sans rappeler les structures formées par la solidification d’alliages eutectiques. La différence fondamentale est que la redistribution des composants chimiques nécessaire pour la construction de la structure biphasée se fait surtout par diffusion le long du joint de grain.

Malgré de nombreuses études expérimentales et théoriques sur ce phénomène, de nombreux mystères demeurent. Par exemple, un article de revue récent [81] recense une bonne dizaine de théories qui prédisent la vitesse de

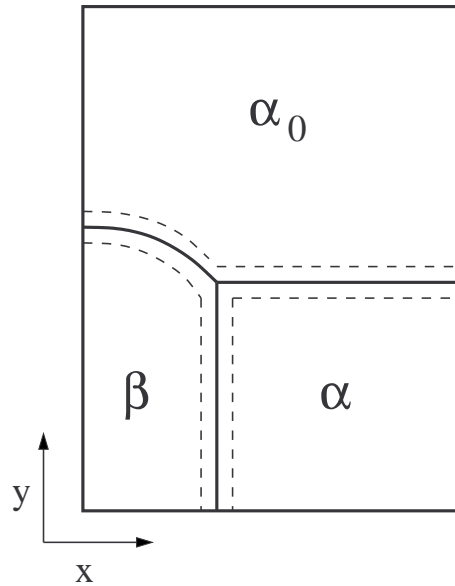


FIGURE 4.5 – Géométrie de simulation pour la précipitation discontinue. La phase mère  $\alpha_0$  se décompose en une phase  $\alpha$  déplétée en soluté, et des précipités d’une nouvelle phase  $\beta$  riche en soluté. La diffusion est rapide dans les joints de grain et interfaces, mais lente en volume.

croissance du front de réaction ainsi que l’espacement des précipités produits, sans se prononcer sur leur validité. La difficulté principale est que ces théories dépendent d’un grand nombre de paramètres et constantes qui sont souvent mal connus et difficiles à mesurer. Face à cette situation, nous avons pensé qu’il pourrait être utile de comparer ces théories à des simulations numériques d’un modèle pour la précipitation discontinue simple et bien contrôlé.

En collaboration avec Lynda Amirouche (Alger), nous avons donc développé un modèle de champ de phase pour la précipitation discontinue, qui est essentiellement une modification du modèle développé précédemment pour la solidification eutectique [17]. Pour le convertir en un modèle pour la précipitation discontinue, il suffit de prendre la même fonction d’énergie libre pour deux des trois phases (qui représentent alors la phase mère et la phase déplétée) et d’introduire la diffusivité de surface dans le modèle en rendant la valeur de la constante de diffusion dépendante des champs de phase [82]. Il est à signaler que ce modèle n’inclut pas d’effets élastiques, qui sont pourtant supposés jouer un rôle important dans la réaction de précipitation discontinue [83] ainsi que dans de nombreuses autres transformations à l’état solide [2].

Avec ce modèle, nous avons mené de nombreuses simulations pour com-

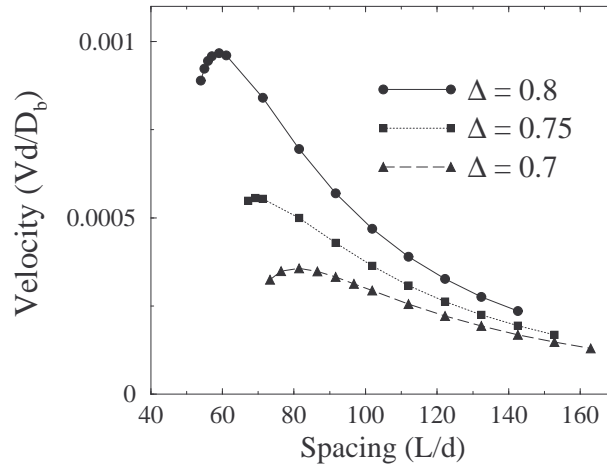


FIGURE 4.6 – Vitesse de croissance en fonction de l’espacement lamellaire, pour trois surfusions différentes.

prendre sous quelles conditions on peut observer une croissance stationnaire. Nous avons également comparé nos résultats à une théorie récemment proposée par Brener et Temkin qui prédit la relation entre l’espacement lamellaire et la vitesse de croissance du front de précipitation [84]. Notre cellule de simulation élémentaire ne contient qu’une moitié de paire de lamelles, comme montré dans la figure 4.5. L’espacement lamellaire est directement contrôlée par la taille de la boîte. Quelques courbes représentatives pour la vitesse de croissance en fonction de l’espacement lamellaire sont montrées sur la figure 4.6. Certaines prédictions de la théorie de Brener et Temkin sont vérifiées qualitativement par nos simulations : (i) l’existence d’un espacement minimal en-dessous duquel une croissance stationnaire est impossible, (ii) une forte influence de la diffusivité dans les interfaces derrière le front de croissance sur la vitesse du front, et (iii) l’existence d’une condition sur les angles à la trijonction pour l’existence d’un état de croissance stationnaire.

Cependant, la forme des courbes de vitesse en fonction de l’espacement, et la valeur absolue de la vitesse, diffèrent considérablement de celles prédites par Brener et Temkin. La raison pour ces écarts est assez surprenante, mais devrait être générique. En effet, la théorie de Brener et Temkin, comme toutes celles qui l’ont précédées, font l’hypothèse d’un équilibre local entre le précipité et la matrice. Plus précisément, les concentrations des deux cotés de l’interface doivent être liées par une relation thermodynamique (la relation de Gibbs-Thomson). Cette hypothèse n’est pas vérifiée dans nos simulations. Ceci peut paraître étonnant, mais réfléchissons pour un instant sur les justifications fondamentales sous-jacentes à cette hypothèse. Un équilibre local

suppose qu'il y a un échange entre les deux cotés de l'interface, à savoir, un atome doit pouvoir traverser l'interface. Or, la diffusion est très lente dans les phases solides, mais très rapide le long de l'interface. Un atome peut donc explorer une large distance le long de l'interface pendant le même temps qu'il lui faut pour sonder le solide adjacent. En conséquence, la définition de "local" devient problématique. L'hypothèse d'équilibre local ne peut être maintenue que si les conditions (vitesse, courbure) sont homogènes le long du joint de grain sur une distance proportionnelle à la racine carrée du rapport des diffusivités de surface et de volume [82]. Des estimations faites en utilisant des données publiées dans la littérature [85] montrent que ceci n'est pas le cas dans des conditions typiques de précipitation discontinue. Ainsi, malheureusement, aucune des théories disponible aujourd'hui ne pourra fournir une description quantitative de la précipitation discontinue.

## 4.4 Digitation visqueuse dans les fluides non-newtoniens

Le phénomène de digitation visqueuse se produit quand un fluide de basse viscosité est injecté dans un milieu ayant une viscosité plus élevée et génère naturellement des structures arborisées [86, 87, 88]. Ce processus fait partie, tout comme la croissance dendritique, des exemples paradigmatiques pour la formation de structures arborisées et a été beaucoup étudié [89, 90]. Le doigt de Saffman-Taylor [86] et les structures ramifiées plus complexes sont maintenant bien comprises pour la digitation dans les fluides Newtoniens. Par contre, beaucoup de questions restent ouvertes sur l'influence de la rhéologie de fluides non-Newtoniens (par exemple : rhéofluidifiants, viscoélastiques, ou fluides à seuil) sur la forme et la dynamique de croissance des doigts [91]. De nombreux résultats expérimentaux montrent que selon le type de fluide utilisé et les conditions expérimentales, les morphologies observées peuvent varier de structures de type doigt de Saffman-Taylor à des structures qui ressemblent à des fractures [92].

Comme souvent en physique nonlinéaire, des simulations numériques précises peuvent apporter une aide décisive pour une meilleure interprétation de telles expériences. Nous avons mis en place un modèle de champ de phase pour la digitation dans les fluides rhéofluidifiants, qui est basé sur la méthode du champ advecté [93, 94, 95]. Nous l'avons d'abord testé avec succès dans le cas Newtonien, pour lequel une solution exacte pour le doigt de Saffman-Taylor est disponible. Ensuite, nous avons étudié la forme et la largeur de doigts pour divers fluides rhéofluidifiants : des fluides modèles ainsi que les so-

lutions de polymères utilisés dans les expériences d’Anke Lindner à l’ESPCI [96, 97]. Notre modèle est capable de reproduire les résultats connus pour les fluides avec une viscosité en loi de puissance – à savoir, le doigt devient plus mince en présence de l’effet rhéofluidifiant, à cause d’une “anisotropie effective” induite par les variations de la viscosité le long du doigt [98] – mais permet en outre d’élargir et d’affiner ces résultats [99].

Nous sommes actuellement en train d’étendre ce modèle au cas des fluides viscoélastiques. Ce modèle sera utilisé dans le cadre du projet européen MODIFY sur les adhésifs, qui a débuté en été 2009. Une “colle” telle qu’utilisée pour des rubans adhésifs standards est un matériau viscoélastique. Le processus de décollement procède par plusieurs étapes, qui peuvent être suivies en mesurant la courbe de la force en fonction de la déformation : quand on commence à tirer, on trouve d’abord un régime élastique. Ensuite, la force passe par un maximum et redescend rapidement. Cette chute correspond à la cavitation, c’est à dire à la formation de “bulles” dans le matériau, qui ne peuvent plus transmettre de force. Ces bulles croissent ensuite et peuvent former des figures compliquées (de digitation ou de fracture), ne laissant au stade final que des filaments de colle ; pendant cette phase, la force reste plus ou moins constante jusqu’à ce que le matériau se rompe.

Le détail de ces étapes ainsi que la performance globale de l’adhésif dépendent évidemment des propriétés du matériau, mais jusqu’ici les connaissances sont purement empiriques. Par exemple, il est connu que les “bulles” peuvent croître dans le volume du matériau, ou plutôt se propager le long du substrat en forme de fracture. Mais la nature des facteurs précis (propriétés du matériau et du substrat) qui pilotent cette transition est pour l’instant une question largement ouverte. Le projet européen réunit plusieurs équipes de numériciens travaillant sur différentes méthodes, dans le but de mettre en place une stratégie de modélisation multi-échelle : dynamique moléculaire pour déterminer les propriétés d’interaction avec le substrat, modèles mésoscopiques de réseaux polymériques pour déterminer la rhéologie dans le volume, et des simulations par champ de phase et éléments finis pour l’évolution de la structure complète. La présence de groupes d’expérimentateurs dans le consortium permettra de valider les différentes étapes de modélisation.

# Chapitre 5

## Projets

### 5.1 Généralités

Mon projet de recherche prolonge les deux axes majeurs de mes travaux antérieurs : la quête d'une compréhension de la genèse des formes complexes, et le développement méthodologique des modèles de champ de phase. Cela implique aussi de continuer à travailler sur la solidification, domaine dans lequel je suis devenu un spécialiste internationalement reconnu, mais mon but principal est d'élargir les champs d'application de la méthode du champ de phase, et de l'utiliser pour élucider la formation de structures dans des *systèmes complexes*.

Ce dernier terme doit être précisé. La plupart de mes travaux antérieurs ont concerné des systèmes simples dans le sens où le processus de morphogénèse était gouverné par un seul champ de transport (essentiellement un champ de diffusion). J'entends par systèmes complexes dans le cadre du présent projet des situations où la morphogénèse implique un couplage entre plusieurs effets physiques (et les champs de transport associés). Des exemples simples en science des matériaux, déjà très étudiés, sont le couplage entre diffusion et hydrodynamique en solidification, ou entre diffusion et élasticité dans les transformations à l'état solide (précipitation, martensites). Mais il y a aussi des situations où des champs électriques ou magnétiques sont à prendre en compte, comme pour les matériaux ferroélectriques ou les ferrofluides. Des couplages encore plus complexes (entre plusieurs champs) sont fréquents, et nécessitent une approche *multi-physique* (pour citer un mot-clé courant).

Une perspective qui me semble particulièrement intéressante est d'étudier le rôle des facteurs physiques dans la morphogénèse du vivant. Des organes comme le poumon, l'arbre vasculaire, le rein et diverses glandes ont tous

des formes ramifiées. Bien sûr, cette forme, résultat de l'évolution (dans le sens Darwinien), est liée à leur fonction (l'échange de gaz ou de fluides), mais elle est aussi le résultat d'un processus complexe de morphogenèse au stade embryonnaire. Le volume des données stockées dans le génome n'est pas assez grand pour contenir la structure détaillée de ces organes ; au lieu de cela, le génome doit contenir des "recettes" ou paramètres d'un processus d'auto-organisation, en laissant aux facteurs physiques le soin d'arranger "automatiquement" les détails. En effet, il serait véritablement étonnant que la nature n'utilise pas la capacité inhérente à la matière de s'auto-organiser.

Le vivant est probablement le système complexe ultime. Il couple des effets physiques – propagation d'information par diffusion, hydrodynamique et interactions élastiques – à la biochimie de l'expression génétique et enzymatique, et implique des processus de croissance eux-mêmes complexes (par division cellulaire). Néanmoins, il me semble que des avancées techniques et conceptuelles récentes nous donnent une chance de faire des progrès dans la compréhension de l'organisation de la matière vivante ; en témoigne l'activité intense actuelle à la frontière physique-biologie. C'est donc un volet de mon activité que je souhaite développer davantage.

Comme dans mes travaux antérieurs, la méthode du champ de phase jouera un rôle central. Dans certains domaines, comme la solidification et les transformations à l'état solide, elle est en train de devenir "la" méthode de choix pour des simulations à l'échelle mésoscopique, au même titre que la dynamique moléculaire et la méthode des éléments finis le sont déjà aux échelles microscopiques et macroscopiques. Un grand enjeu actuel est de généraliser les modèles de champ de phase à des situations multi-physiques. Il y a des questions non-triviales à résoudre quant aux couplages entre les différents champs ; le développement de nouveaux modèles, ainsi que leur couplage aux échelles inférieures et supérieures, est donc un domaine de recherche important en soi.

Je développerai plus concrètement deux projets à long terme, concernant des phénomènes hautement complexes, un en science des matériaux et un en biophysique. Pour ces projets, dont la concrétisation demandera un temps long (de l'échelle d'une dizaine d'années), je ne peux pas fournir de plan détaillé de recherche. Je me limiterai à l'énoncé de ces problèmes, ce qui donnera à la fois une idée de l'évolution possible de mes sujets de recherche, et une perspective plus large à certaines de mes recherches actuelles. En effet, quelques-uns de mes projets courants peuvent être vus comme des "briques" à utiliser plus tard dans des problèmes plus complexes. Pour terminer, je donnerai un commentaire sur les aspects techniques liés au développement de modèles de champ de phase.



## 5.2 Fissuration à chaud

La fissuration à chaud (“hot tearing” ou “solidification cracking” en anglais) se produit lors de la coulée d’alliages qui forment une importante zone pâteuse. C’est un des phénomènes qui limitent la vitesse de fabrication dans les procédés de coulée continue, surtout pour les alliages d’aluminium. Une zone pâteuse – zone où se mélangent solide et liquide dans une géométrie complexe – se développe quand la solidification est suffisamment rapide pour engendrer des dendrites très allongées, séparées par des canaux de liquide qui sont approximativement parallèles à la direction de solidification. Proche des pointes des dendrites, la fraction volumique de solide est petite, et toute déformation du réseau de dendrites peut être compensée par un écoulement hydrodynamique. Au contraire, au fond des canaux, la fraction de solide est importante et le liquide résiduel est essentiellement constitué de “bulles” disjointes. Dans cette configuration, le solide est déjà assez consolidé pour supporter les contraintes mécaniques créées par la contraction thermique. Par contre, à la limite entre ces deux zones, où liquide et solide s’interpénètrent, des bulles de gaz peuvent émerger et donner naissance à des fractures.

La nucléation de ces bulles est essentiellement un processus de cavitation. En effet, deux processus tendent à faire baisser la pression dans le liquide interdendritique. Premièrement, la solidification s’accompagne d’une augmentation de densité, et donc d’une réduction de volume. Deuxièmement, le rétrécissement du solide lors du refroidissement donne naissance à une contrainte de tension sur le liquide. Quand la pression tombe sous une valeur critique, des impuretés gazeuses (hydrogène, azote etc.) peuvent ségréger et former des bulles.

Ces idées ont servies pour développer des critères empiriques qui prédisent sous quelles conditions se forment des fissures à chaud [100]. Mais de nombreux problèmes de fond quant à la justification et la précision de ces critères subsistent. La description détaillée du processus de fissuration à chaud nécessite trois ingrédients : la solidification (qui s’accompagne d’un changement de densité), l’hydrodynamique et l’élasticité. Clairement, il s’agit d’un système hautement complexe. Plutôt que de tenter directement une modélisation complète en trois dimensions, il est préférable de mieux cerner au préalable quelques problèmes plus simples.

Clairement, pour la stabilité mécanique de la zone pâteuse, la formation de ponts entre dendrites est un point clé. En effet, il est connu que la plupart des fissures partent de joints de grains [101]. Un modèle phénoménologique explique pourquoi la présence d’un joint de grain retarde la formation de ponts [33], mais ce modèle suppose que la géométrie du liquide reste celle d’un film, tandis que le milieu biphasé solide-liquide forme des structures

bicontinues beaucoup plus complexes. Les modèles de champ de phase de solidification (sans hydrodynamique ou élasticité) peuvent être utilisés pour caractériser la transition successive entre des dendrites déconnectées et un solide connecté, et pour étudier l'effet des joints de grain. Ces données peuvent servir à développer une meilleure compréhension à la fois de la perméabilité et des propriétés élastiques du milieu.

Le prochain ingrédient est la nucléation de bulles. Cette étude nécessite le couplage entre solidification, hydrodynamique et élasticité et doit se faire d'abord en deux dimensions compte tenu de la complexité du problème. Finalement, il n'est pour l'instant pas clair si la propagation de la fissure est un processus de "croissance" de la bulle initiale (au moins dans le stade initial), ou plutôt une fracture dans le sens classique. Pour répondre à cette question, la dynamique d'une fracture dans un milieu hétérogène doit être examinée, à commencer par l'interaction d'une fracture et d'un joint de grain. Ce travail peut se faire par une extension relativement simple des modèles de fracture existants [102], en caractérisant le joint de grain par une variation de l'énergie de fracture et des constantes élastiques par rapport au matériau dans le volume.

### 5.3 Croissance du poumon

Bien évidemment, toute entreprise sérieuse de modélisation de phénomènes de croissance en biologie doit s'appuyer sur une collaboration interdisciplinaire et sur des données aussi précises que possibles. Un travail récent qui a fourni des informations détaillées sur la croissance du poumon est la thèse de Mathieu Unbekandt, encadrée par Vincent Fleury (au début au PMC, puis au GMCM à l'université de Rennes), et effectuée en collaboration avec David Warburton (Children's Hospital, Los Angeles) [103, 104]. Il a effectué de nombreuses expériences, *in vivo* et *in vitro*, de croissance de poumon dans les embryons de souris. Le scénario de morphogenèse qui s'en dégage est le suivant.

Le poumon croît à partir d'un tube simple, dont le contour est formé par une peau, l'épithélium. Il est entouré d'un sac tissulaire, le mésenchyme. Pendant tout le processus de morphogenèse, l'épithélium sécrète un fluide à l'intérieur du poumon, qui sort par l'ouverture à la base du tube qui deviendra ultérieurement la trachée. Cette sécrétion a une fonction mécanique : elle empêche que le tube, formé de tissu mou, ne se referme. Mais elle a aussi un autre effet : elle crée une surpression à l'intérieur du tube, et en conséquence un gradient de pression autour de la structure. Même si le champ de pression n'est certainement pas Laplacien, qualitativement le même effet se

produit : les gradients de pression sont les plus forts aux pointes de la structure. Comme il a été démontré dans la thèse de M. Unbekandt, l'expression des facteurs de croissance (des substances qui déclenchent la croissance de l'épithélium) est contrôlée par les gradients de pression dans le mésenchyme, et se fait donc de façon préférentielle proche des pointes de la structure ramifiée. C'est l'explication qualitative de la formation des ramifications.

L'interdépendance de facteurs physiques et biochimiques a été mise en évidence en manipulant le champ de pression. Si l'ouverture de la trachée est cautérisée (et donc bouchée), la surpression à l'intérieur de poumon est augmentée, et il se forme un nombre significativement plus élevé de branches. Au contraire, si la pression est diminuée par succion, les branches disparaissent.

Par nos recherches antérieures, nous avons déjà entre les mains de nombreux outils qui peuvent servir pour une modélisation de ce phénomène. Nos modèles de digitation dans les milieux non-Newtoniens nous permettent de calculer des champs de pression dans un milieu de viscosité arbitraire. Le couplage d'un tel modèle avec des équations de réaction-diffusion qui décrivent la production et la diffusion des facteurs de croissance est sans difficulté conceptuelle. Il reste à développer un modèle de croissance pour l'épithélium en fonction de la concentration de facteurs de croissance. L'épithélium est une peau qui croît par division cellulaire ; le matériau qui forme la peau s'accroît donc, mais la peau reste capable de se déformer et de se plier. Une piste prometteuse pour modéliser ce phénomène est de partir de modèles de champ de phase récemment développés pour des vésicules [105]. Les vésicules sont des "sacs" de membrane dont la surface est globalement et localement conservée, ce qui les distingue de gouttes qui n'ont qu'une contrainte de conservation de volume. Une description pour la croissance d'une peau pourrait être obtenue en couplant un modèle de ce type avec une loi de croissance locale pour la surface de la peau.

## 5.4 Aspects techniques

Sur le plan technique, les projets énoncés ci-dessus nécessitent souvent de mettre en place de nouveaux modèles de champ de phase qui couplent plusieurs phénomènes physiques. Ceci est un des enjeux majeurs actuels de la recherche sur les méthodes de champ de phase. Il est en général relativement facile de développer de nouveaux modèles en suivant la "prescription standard" – écrire une fonctionnelle d'énergie libre et obtenir les équations de mouvement par les principes variationnels. Cependant, l'exemple de la solidification montre que la performance et la précision de modèles de champ de phase peuvent être grandement améliorées par des choix astucieux des

fonctions de couplage entre les différents champs. Ce choix doit être guidé soit par une analyse détaillée de la physique des interfaces diffuses et de la thermodynamique des interfaces, soit par un développement asymptotique formel. Il peut donc être anticipé que de tels calculs doivent être effectués dans la plupart des projets ci-dessus. C'est un sujet de recherche intéressant en soi, et on peut espérer que des principes généraux pour le choix de modèles de champ de phase se dégageront d'une analyse de cette multitude de phénomènes et couplages.

Un autre défi technique, qui apparaît dès qu'on veut coupler élasticité et croissance, vient du fait que les modèles de champ de phase pour la solidification et l'hydrodynamique sont habituellement formulés en coordonnées Eulériennes (coordonnées spatiales), tandis que les modèles de champ de phase pour la fracture utilisent des coordonnées Lagrangiennes (coordonnées matérielles). Il est à noter qu'il ne s'agit pas uniquement d'un problème numérique, mais plutôt d'un problème conceptuel : la théorie de l'élasticité peut être formulée de façon élégante en coordonnées matérielles parce qu'on suppose l'existence d'un état de référence (non-déformé). S'il y a croissance dans un état déformé, l'état de référence et l'état réel doivent évoluer en même temps, et ceci d'une façon cohérente. Plusieurs solutions différentes pour ce problème peuvent être envisagées : formulation de l'élasticité en coordonnées spatiales, utilisation de deux référentiels (et deux grilles de simulation) différents comme dans les méthodes ALE, ou utilisation d'un champ de contraintes internes en s'inspirant de modèles de plasticité continus développés en mécanique. Nous explorerons ces différentes voies pour déterminer laquelle est la mieux adaptée pour le contexte des modèles du champ de phase.

Finalement, une perspective intéressante qui mériterait également d'être explorée davantage est l'utilisation de paramètres d'ordre tensoriels. Nous avons déjà utilisé un tenseur de rang deux (pour des cristaux liquides et fibres), mais d'autres possibilités existent. Aussi bien les tissus que les matériaux composites peuvent avoir une texture et des propriétés élastiques fortement anisotropes, dont des champs de phase tensoriels peuvent donner une description très naturelle.

Pour résumer ce qui précède de façon très compacte : la méthode du champ de phase a déjà été utilisée avec succès pour de nombreux problèmes simples ; l'ambition à long terme est d'en faire un "langage de modélisation" aussi universel que possible pour l'évolution des structures et textures dans les systèmes complexes à l'échelle mésoscopique.

# Bibliographie

- [1] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann, and A. Karma. Phase-field simulation of solidification. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32 :163–194, 2002.
- [2] L.-Q. Chen. Phase-field models for microstructure evolution. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32 :113, 2002.
- [3] M. Plapp. Three-dimensional phase-field simulations of directional solidification. *J. Cryst. Growth*, 303 :49–57, 2007.
- [4] I. Singer-Loginova and H. M. Singer. The phase field technique for modeling multiphase materials. *Rep. Prog. Phys.*, 71(10) :106501, OCT 2008.
- [5] H. Emmerich. Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics. *Adv. Phys.*, 57(1) :1–87, 2008.
- [6] I. Steinbach. Phase-field models in materials science. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 17(7) :073001, 2009.
- [7] Y. Wang and J. Li. Phase field modeling of defects and deformation. *Acta Mater.*, 58 :1212–1235, 2010.
- [8] T. A. Witten and L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 47 :1400–1403, 1981.
- [9] D. M. Anderson, G. B. McFadden, and A. A. Wheeler. Diffuse-interface methods in fluid mechanics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30 :139, 1998.
- [10] A. Karma and W.-J. Rappel. Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics. *Phys. Rev. E*, 53(4) :R3017–R3020, 1996.
- [11] A. Karma and W.-J. Rappel. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. *Phys. Rev. E*, 57(4) :4323–4349, 1998.
- [12] B. Echebarria, R. Folch, A. Karma, and M. Plapp. Quantitative phase-field model of alloy solidification. *Phys. Rev. E*, 70(6) :061604, 2004.

- [13] M. Georgelin and A. Pocheau. Onset of sidebranching in directional solidification. *Phys. Rev. E*, 57 :3189–3203, 1998.
- [14] A. Pocheau and M. Georgelin. Cell tip undercooling in directional solidification. *J. Cryst. Growth*, 206 :215–229, 1999.
- [15] A. Pocheau and M. Georgelin. Cellular arrays in binary alloys : From geometry to stability. *J. Cryst. Growth*, 250 :100–106, 2003.
- [16] R. Folch and M. Plapp. Towards a quantitative phase-field modeling of two-phase solidification. *Phys. Rev. E*, 68(1) :010602(R), 2003.
- [17] R. Folch and M. Plapp. Quantitative phase-field modeling of two-phase solidification. *Phys. Rev. E*, 72(1) :011602, 2005.
- [18] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G. J. Schmitz, and J. L. L. Rezende. A phase field concept for multiphase systems. *Physica D*, 94 :135–147, 1996.
- [19] J. Tiaden, B. Nestler, H.-J. Diepers, and I. Steinbach. The multiphase-field model with an integrated concept for modelling solute diffusion. *Physica D*, 115 :73–86, 1998.
- [20] A. Karma and A. Sarkissian. Morphological instabilities of lamellar eutectics. *Metall. Mat. Trans. A*, 27 :635, 1996.
- [21] A. Karma. Phase-field model of eutectic growth. *Phys. Rev. E*, 49 :2245–2250, 1994.
- [22] K. R. Elder, F. Drolet, J. M. Kosterlitz, and M. Grant. Stochastic eutectic growth. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :677–680, 1994.
- [23] B. Nestler and A. A. Wheeler. A multi-phase-field model of eutectic and peritectic alloys : numerical simulation of growth structures. *Physica D*, 138 :114–133, 2000.
- [24] N. Provatas, N. Goldenfeld, and J. Dantzig. Adaptive mesh refinement computation of solidification microstructures using dynamic data structures. *J. Comput. Phys.*, 148 :265–290, 1999.
- [25] M. Plapp and A. Karma. Multiscale random-walk algorithm for simulating interfacial pattern formation. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :1740–1743, 2000.
- [26] M. Plapp and A. Karma. Multiscale finite-difference-diffusion-monte-carlo method for simulating dendritic solidification. *J. Comput. Phys.*, 165 :592, 2000.
- [27] K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja, and M. Grant. Modeling elasticity in crystal growth. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :245701, 2002.

- [28] K. R. Elder and M. Grant. Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals. *Phys. Rev. E*, 70(5) :051605, 2004.
- [29] K. R. Elder, N. Provatas, J. Berry, P. Stefanovic, and M. Grant. Phase-field crystal modeling and classical density functional theory of freezing. *Phys. Rev. B*, 75 :064107, 2007.
- [30] J. Mellenthin, A. Karma, and M. Plapp. Phase-field crystal study of grain-boundary premelting. *Phys. Rev. B*, 78 :184110, 2008.
- [31] A. M. Alsayed, M. F. Islam, J. Zhang, P. J. Collings, and A. G. Yodh. Premelting at defects within bulk colloidal crystals. *Science*, 309 :1207–1210, 2005.
- [32] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer. Thermodynamic criteria for grain-boundary melting - A molecular dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :2692–2695, 1986.
- [33] M. Rappaz, A. Jacot, and W. J. Boettinger. Last-stage solidification of alloys : Theoretical model of dendrite-arm and grain coalescence. *Met. Mat. Trans. A*, 34 :467–479, 2003.
- [34] P. Manneville. *Dissipative Structures and Weak Turbulence*. Academic Press, Boston, 1990.
- [35] E. A. Brener and V. I. Melnikov. Pattern selection in 2-dimensional dendritic growth. *Adv. Phys.*, 40 :53–97, 1991.
- [36] A. Karma, Y. H. Lee, and M. Plapp. Three-dimensional dendrite-tip morphology at low undercooling. *Phys. Rev. E*, 61(4, Part B) :3996–4006, APR 2000.
- [37] J. Bragard, A. Karma, Y. H. Lee, and M. Plapp. Linking phase-field and atomistic simulations to model dendritic solidification in highly undercooled melts. *Interface Science*, 10 :121–136, 2002.
- [38] M. Benamar and E. Brener. Theory of pattern selection in 3-dimensional nonaxisymmetric dendritic growth. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :589–592, 1993.
- [39] J. J. Hoyt, B. Sadigh, M. Asta, and S. M. Foiles. Kinetic phase field parameters for the cu-ni system derived from atomistic computations. *Acta Mater.*, 47 :3181, 1999.
- [40] W. W. Mullins and R. F. Sekerka. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *Journal of Applied Physics*, 35 :444, 1964.
- [41] E. Meca and M. Plapp. Phase-field study of the cellular bifurcation in dilute binary alloys. *Met. Mat. Trans.*, 38A :1407–1416, 2007.

- [42] L. R. Morris and W. C. Winegard. The development of cells during the solidification of a dilute pb-sb alloy. *J. Cryst. Growth*, 5 :361–375, 1969.
- [43] D. J. Wollkind and L. A. Segel. Nonlinear stability analysis of freezing of a dilute binary alloy. *Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A*, 268 :351, 1970.
- [44] B. Caroli, C. Caroli, and B. Roulet. On the emergence of one-dimensional front instabilities in directional solidification and fusion of binary mixtures. *J. Phys. (France)*, 42 :1767–1780, 1982.
- [45] M. Plapp and M. Dejmek. Stability of hexagonal solidification patterns. *Europhys. Lett.*, 65 :276, 2004.
- [46] C. Pirat and L. Gil. Wave vectors selection at the threshold of a generic instability of a hexagonal stationary pattern. *Physica D*, 179 :92, 2003.
- [47] K. Kassner, J.-M. Debierre, B. Billia, N. Noël, and H. Jamgotchian. Cellular structures in three-dimensional directional solidification : Simulation and analysis. *Phys. Rev. E*, 57 :2849–2861, 1998.
- [48] S. Akamatsu and G. Faivre. Anisotropy-driven dynamics of cellular fronts in directional solidification in thin samples. *Phys. Rev. E*, 58(2) :3302, 1998.
- [49] S. Akamatsu, G. Faivre, and T. Ihle. Symmetry-broken double fingers and seaweed patterns in thin-film directional solidification of a nonfaceted cubic crystal. *Phys. Rev. E*, 51 :4751–4773, 1995.
- [50] N. Noel, H. Jamgotchian, and B. Billia. In situ and real-time observation of the formation and dynamics of a cellular interface in a succinonitrile-0.5 wt% acetone alloy directionally solidified in a cylinder. *J. Cryst. Growth*, 181 :117–132, 1997.
- [51] K. A. Jackson and J. D. Hunt. Lamellar and rod eutectic growth. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 236 :1129, 1966.
- [52] R. Trivedi, J. T. Mason, J. D. Verhoeven, and W. Kurz. Eutectic spacing selection in lead-based alloy systems. *Met. Trans. A*, 22 :2523, 1991.
- [53] K. Kassner and C. Misbah. Similarity laws in eutectic growth. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :445–448, 1991.
- [54] M. Ginibre, S. Akamatsu, and G. Faivre. Experimental determination of the stability diagram of a lamellar eutectic growth front. *Phys. Rev. E*, 56(1) :780, 1997.
- [55] K. Kassner and C. Misbah. Growth of lamellar eutectic structures - the axisymmetrical state. *Phys. Rev. A*, 44 :6513–6533, 1991.



- [56] K. Kassner and C. Misbah. Spontaneous parity-breaking transition in directional growth of lamellar eutectic structures. *Phys. Rev. A*, 44 :6533–6543, 1991.
- [57] S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, and G. Faivre. Experimental evidence for a zigzag bifurcation in bulk lamellar eutectic growth. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :175701, 2004.
- [58] S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, and G. Faivre. Stability of lamellar eutectic growth in thick samples. *Philosophical Magazine*, 86(24) :3703, 2006.
- [59] M. Perrut, S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, and G. Faivre. Long-time dynamics of the directional solidification of rodlike eutectics. *Phys. Rev. E*, 79 :032602, 2009.
- [60] V. Datye and J. S. Langer. Stability of thin lamellar eutectic growth. *Phys. Rev. B*, 24(8) :4155, 1981.
- [61] M. Plapp and A. Karma. Eutectic colony formation : A stability analysis. *Phys. Rev. E*, 60 :6865–6889, 1999.
- [62] S. Akamatsu and G. Faivre. Traveling waves, two-phase fingers, and eutectic colonies in thin-sample directional solidification of a ternary eutectic alloy. *Phys. Rev. E*, 61 :3757–3770, 2000.
- [63] M. Plapp and A. Karma. Eutectic colony formation : A phase-field study. *Phys. Rev. E*, 66 :061608, 2002.
- [64] J. S. Langer. Instabilities and pattern formation in crystal growth. *Rev. Mod. Phys.*, 52(1) :1, 1980.
- [65] S. Akamatsu, M. Plapp, G. Faivre, and A. Karma. Pattern stability and trijunction motion in eutectic solidification. *Phys. Rev. E*, 66 :030501(R), 2002.
- [66] S. Akamatsu, M. Plapp, G. Faivre, and A. Karma. Overstability of lamellar eutectic growth below the minimum-undercooling spacing. *Metall. Mat. Trans. A*, 35 :1815, 2004.
- [67] P. Couillet and G. Iooss. Instabilities of one-dimensional cellular patterns. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :866–869, 1990.
- [68] A. Parisi and M. Plapp. Stability of lamellar eutectic growth. *Acta Materialia*, 56 :1348, 2008.
- [69] J. H. Lee, S. Liu, and R. Trivedi. The effect of fluid flow on eutectic growth. *Met. Mat. Trans. A*, 36A :3111–3125, 2005.
- [70] M. Perrut, A. Parisi, S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, G. Faivre, and M. Plapp. Role of transverse temperature gradients in the generation

- of lamellar eutectic solidification patterns. *Acta Mat.*, 58 :1761–1769, 2010.
- [71] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A*, 243 :299–358, 1951.
- [72] A. Karma and M. Plapp. Spiral surface growth without desorption. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :4444–4447, 1998.
- [73] G. Ehrlich and F. G. Hudda. Atomic view of surface self-diffusion - tungsten on tungsten. *J. Chem. Phys.*, 44 :1039, 1966.
- [74] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey. Step motion on crystal surfaces. *J. Appl. Phys.*, 37 :3682, 1966.
- [75] O. Pierre-Louis. Phase field models for step flow. *Phys. Rev. E*, 68 :021604, 2003.
- [76] R. M. Bradley and J. M. E. Harper. Theory of ripple topography induced by ion-bombardment. *J. Vac. Sci. Tech. A*, 6 :2390–2395, 1988.
- [77] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdts, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H. L. Hartnagel. Formation of ordered nanoscale semiconductor dots by ion sputtering. *Science*, 285 :1551–1553, 1999.
- [78] V. B. Shenoy, W. L. Chan, and E. Chason. Compositionally modulated ripples induced by sputtering of alloy surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :256101, 2007.
- [79] S. Le Roy, E. Søndergård, I. S. Nerbø, M. Kildemo, and M. Plapp. Diffuse-interface model for nanopatterning induced by self-sustained ion-etch masking. *Phys. Rev. B*, 81 :161401, 2010.
- [80] I. S. Nerbo, S. Le Roy, M. Kildemo, and E. Søndergard. Real-time in situ spectroscopic ellipsometry of GaSb nanostructures during sputtering. *Appl. Phys. Lett.*, 94 :213105, 2009.
- [81] I. Manna, S. K. Pabi, and W. Gust. Discontinuous reactions in solids. *Int. Mat. Rev.*, 46 :53, 2001.
- [82] L. Amirouche and M. Plapp. Phase-field modeling of the discontinuous precipitation reaction. *Acta Mat.*, 57 :237–247, 2009.
- [83] E. Brener and D. E. Temkin. Theory of discontinuous precipitation : importance of the elastic strain. *Acta Mater.*, 51 :797, 2003.
- [84] E. Brener and D. E. Temkin. Theory of diffusional growth in cellular precipitation. *Acta Mater.*, 47 :3759, 1999.

- [85] C. F. Yang, G. Sarkar, and R. A. Fournelle. Discontinuous precipitation and coarsening in al-zn alloys. *Acta Metall.*, 36 :1511, 1988.
- [86] P. G. Saffman and G. I. Taylor. The penetration of a fluid into a porous medium or hele-shaw cell containing a more viscous liquid. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 245 :312, 1958.
- [87] L. Paterson. Radial fingering in a hele shaw cell. *J. Fluid Mech.*, 113 :513, 1981.
- [88] D. Bensimon, L. P. Kadanoff, S. Liang, B. I. Shraiman, and C. Tang. Viscous flows in two dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 58 :977, 1986.
- [89] D. A. Kessler, J. Koplik, and H. Levine. Pattern selection in fingered growth phenomena. *Adv. Phys.*, 37(3) :255, 1988.
- [90] J. Casademunt. Viscous fingering as a paradigm of interfacial pattern formation : Recent results and new challenges. *Chaos*, 14 :809, 2004.
- [91] K. V. McCloud and J. V. Maher. Experimental perturbations to saffman-taylor flow. *Phys. Rep.*, 260 :139, 1995.
- [92] E. Lemaire, P. Levitz, G. Daccord, and H. van Damme. From viscous fingering to viscoelastic fracturing in colloidal fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :2009, 1991.
- [93] R. Folch, J. Casademunt, A. Hernández-Machado, and L. Ramírez Piscina. Phase-field model for hele-shaw flows with arbitrary viscosity contrast. i. theoretical approach. *Phys. Rev. E*, 60(2) :1724, 1999.
- [94] R. Folch, J. Casademunt, A. Hernández-Machado, and L. Ramírez Piscina. Phase-field model for hele-shaw flows with arbitrary viscosity contrast. ii. numerical study. *Phys. Rev. E*, 60(2) :1734, 1999.
- [95] T. Biben, C. Misbah, A. Leyrat, and C. Verdier. An advected-field approach to the dynamics of fluid interfaces. *Europhys. Lett.*, 63 :623, 2003.
- [96] A. Lindner, D. Bonn, and J. Meunier. Viscous fingering in a shear-thinning fluid. *Phys. Fluids*, 12 :256, 2000.
- [97] A. Lindner, D. Bonn, E. Corvera Poiré, M. Ben Amar, and J. Meunier. Viscous fingering in non-newtonian fluids. *J. Fluid Mech.*, 469 :237, 2002.
- [98] M. Ben Amar and E. Corvera Poiré. Pushing a non-newtonian fluid in a hele-shaw cell : from fingers to needles. *Phys. Fluids*, 11 :1757, 1999.
- [99] S. Nguyen, R. Folch, V. K. Verma, H. Henry, and M. Plapp. Phase-field simulations of viscous fingering in shear-thinning fluids. *Phys. Fluids*, 22 :103102, 2010.

- [100] M. Rappaz, J. M. Drezet, and M. Gremaud. A new hot-tearing criterion. *Met. Mat. Trans. A*, 30 :449–455, 1999.
- [101] N. Wang, S. Mokadem, M. Rappaz, and W. Kurz. Solidification cracking of superalloy single- and bi-crystals. *Acta Mater.*, 52 :3173–3182, 2004.
- [102] H. Henry and H. Levine. Dynamic instabilities of fracture under biaxial strain using a phase field model. *Phys. Rev. Lett.*, 93(10) :105504, 2004.
- [103] Mathieu Unbekandt. *Etude du rôle des contraintes mécaniques lors de la morphogénèse du poumon*. Ph.d. thesis, Paris, France, 2006.
- [104] M. Unbekandt, P.-M. del Moral, F. G. Sala, S. Bellusci, D. Warburton, and V. Fleury. Tracheal occlusion increases the rate of epithelial branching of embryonic mouse lung via the FGF10-FGFR2b-Sprouty2 pathway. *Mechanisms of Development*, 125 :314–324, 2008.
- [105] T. Biben, K. Kassner, and C. Misbah. Phase-field approach to three-dimensional vesicle dynamics. *Phys. Rev. E*, 72 :041921, 2005.