

Croissance de nanoagrégats dans un milieu nanoporeux par pulvérisation plasma. Expériences, simulations, modélisation

Pascal Brault, Jean-Marc Bauchire, Amael Caillard,
GREMI UMR 6606 CNRS-Université d'Orléans

Christophe Josserand
*Institut Jean Le Rond d'Alembert, UMR 7190 CNRS-Paris VI
Case 162, UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

Christine Charles, Rod Boswell
PRL, RSPHysSE, Australian National University, Canberra

Thierry Sauvage, Gilbert Blondiaux
CERI UPR 33 CNRS Orléans

Futur projet avec
François James MAPMO et Jean-Louis Rouet ISTO

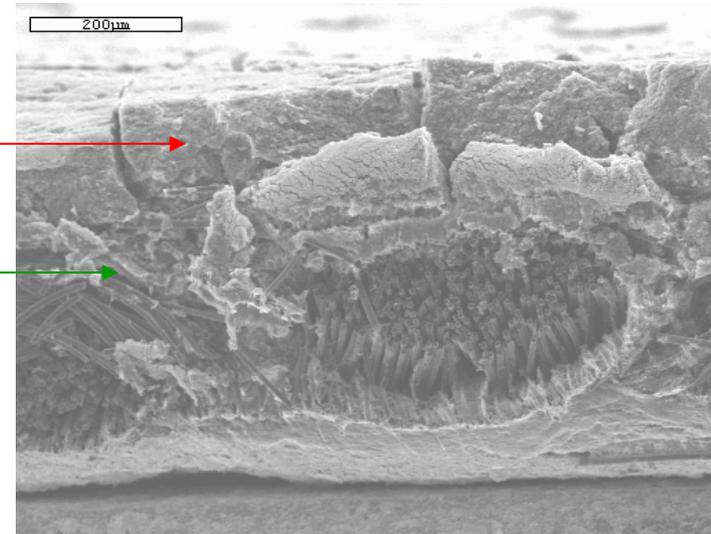
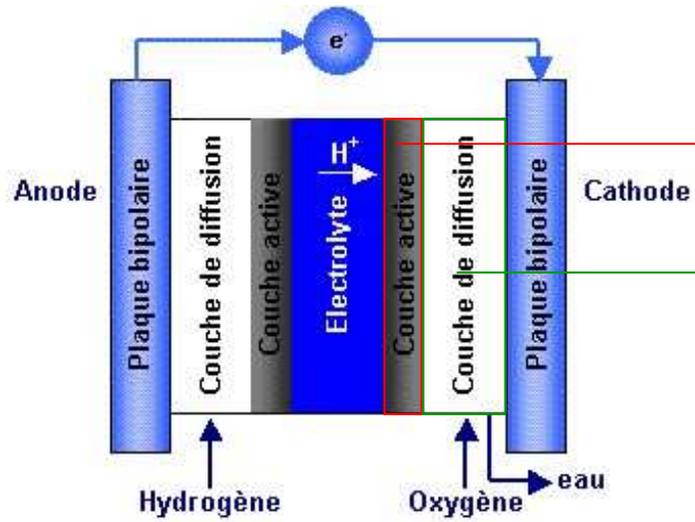
MOTIVATIONS

Comprendre les mécanismes de diffusion/croissance en milieux poreux
→ Elaboration de couche catalytiques à base de carbone Platine

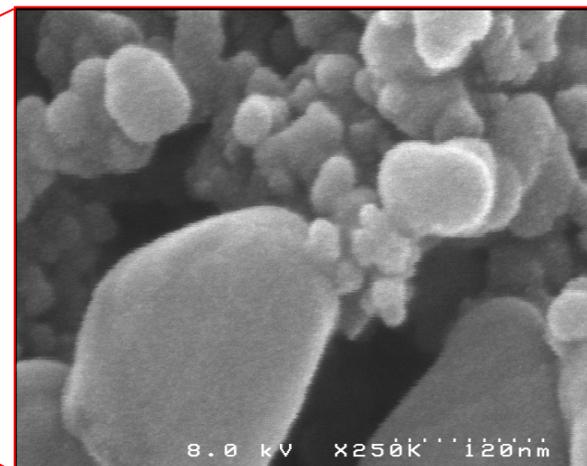
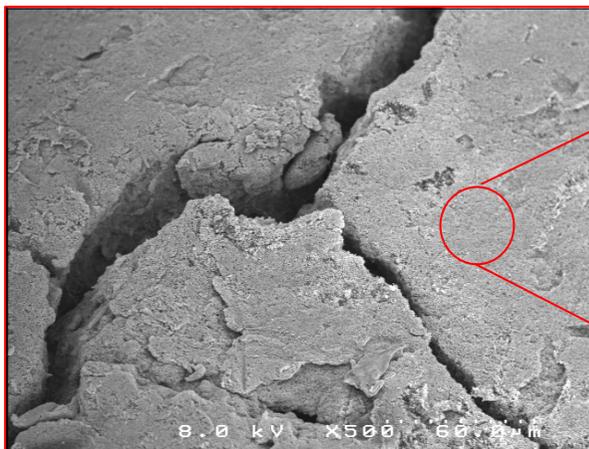
OBJECTIFS

Modéliser en terme de « modification » de l'équation de diffusion
Mener des simulations de dynamique moléculaire.

Electrode de Pile à combustible



70-80% C + 30-20% PTFE en masse



→ Trouver une méthode qui permet de contrôler le profil en profondeur du platine et sa morphologie

→ La pulvérisation plasma

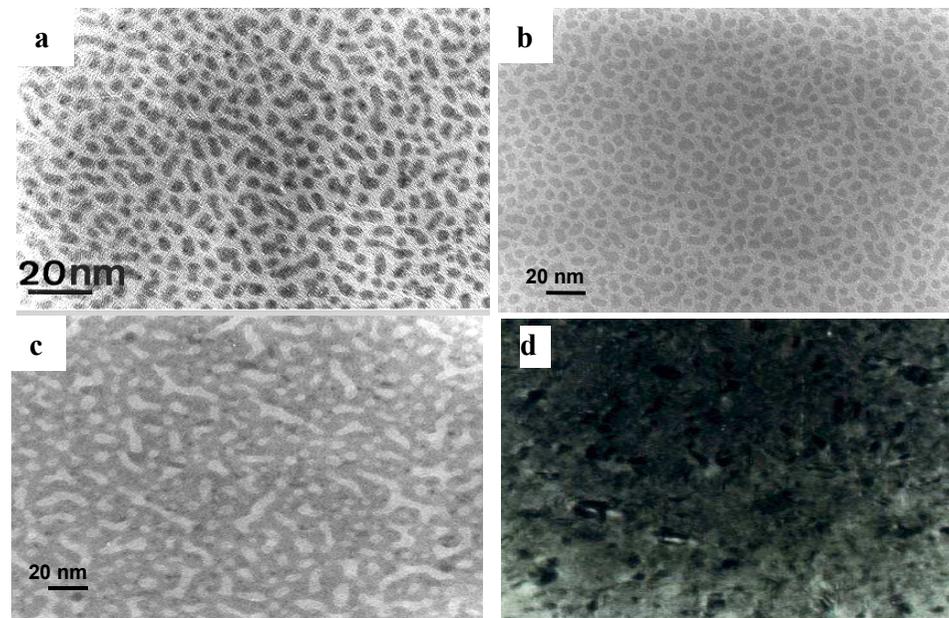
Croissance en agrégat

Dépendance de la morphologie,

de la composition structure (Pt_xRh_y) en fonction des paramètres plasma

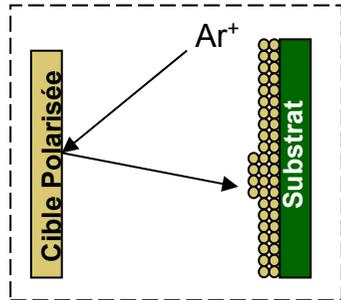
démontrées sur substrat plan

P. Brault et al, Eur. Phys. J. AP 19, 83-87 (2002)

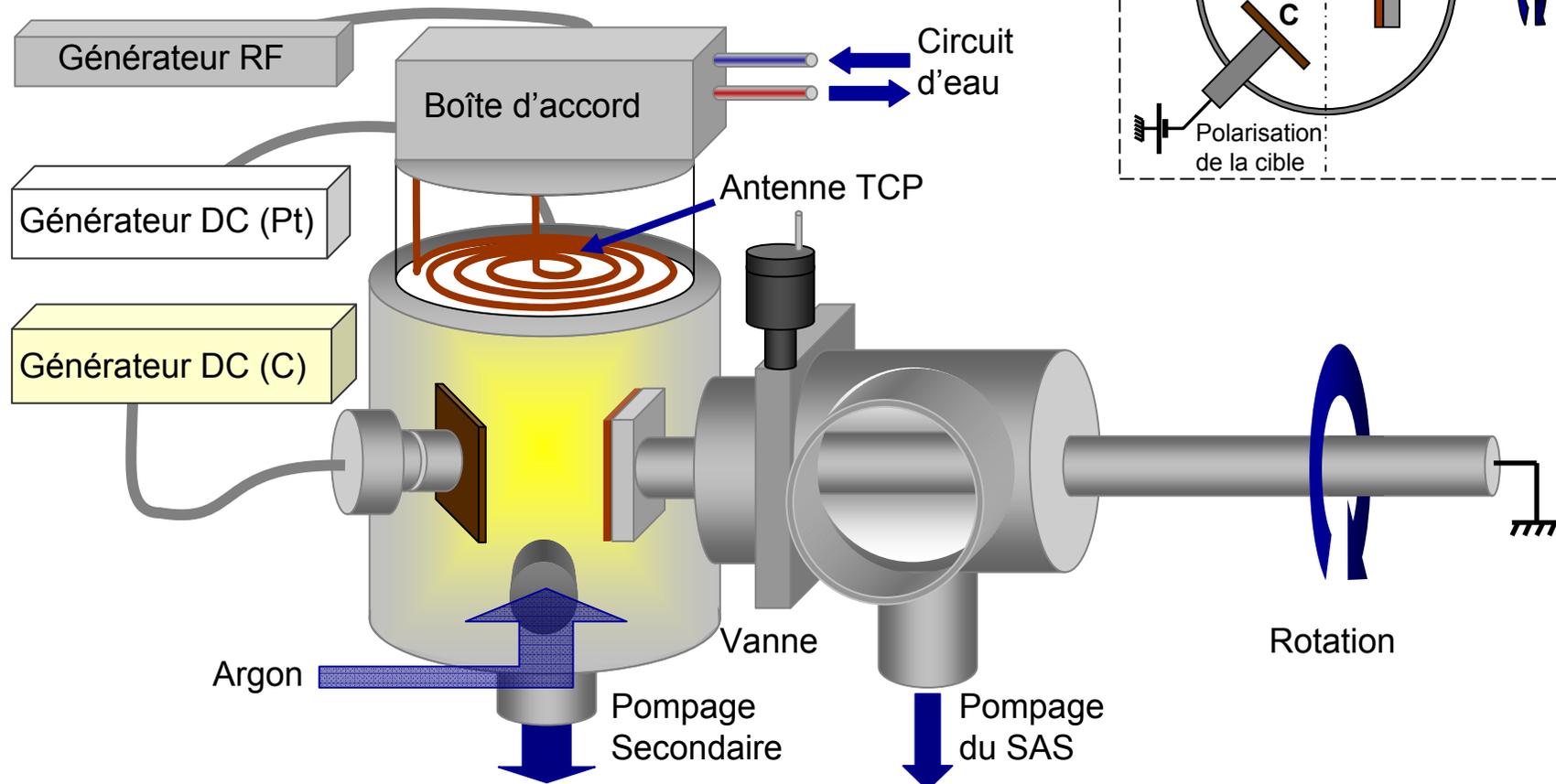
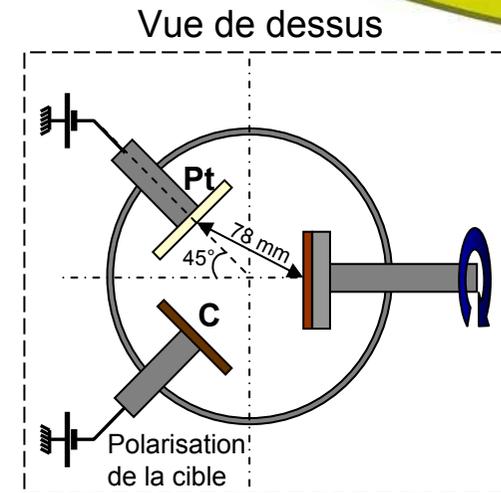


Clichés HRTEM, C. Andreazza, CRMD Orléans

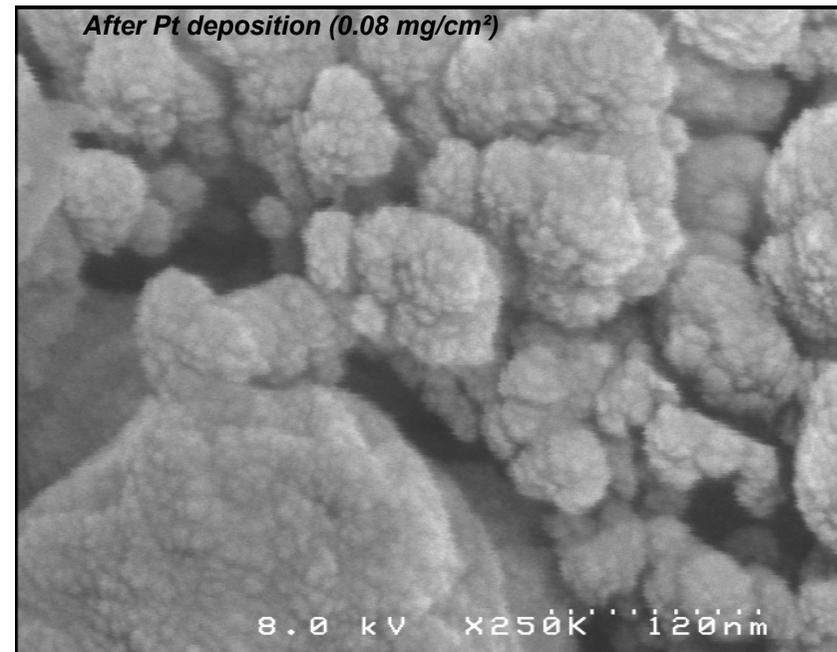
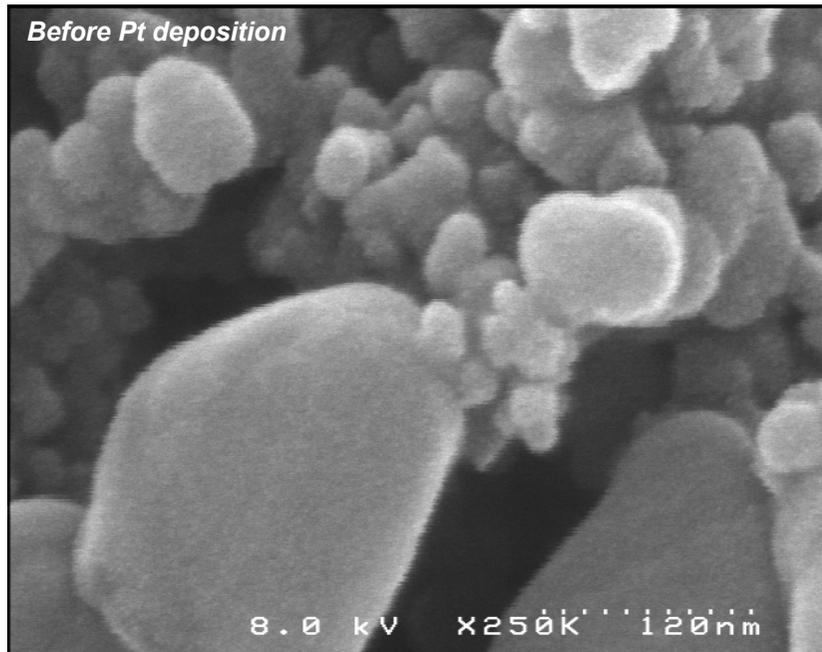
Qu'en est-il pour un dépôt 3D dans un milieu nanoporeux désordonné
empilement de quasi-sphère de carbone (30-50 nm) + PTFE informe (>100nm)



- Contrôle des quantités déposées
- Variété de cible et de support
- Procédé industriel



→ MEB Haute Résolution



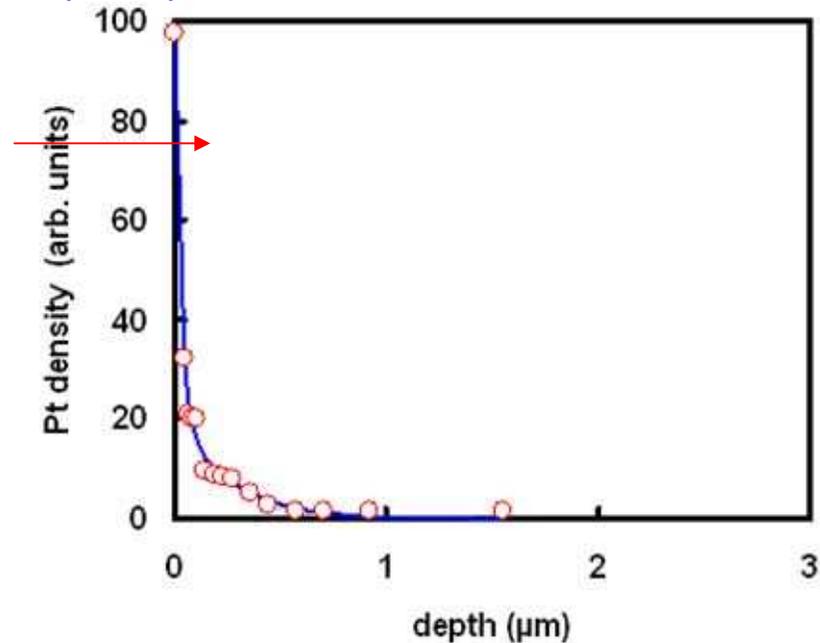
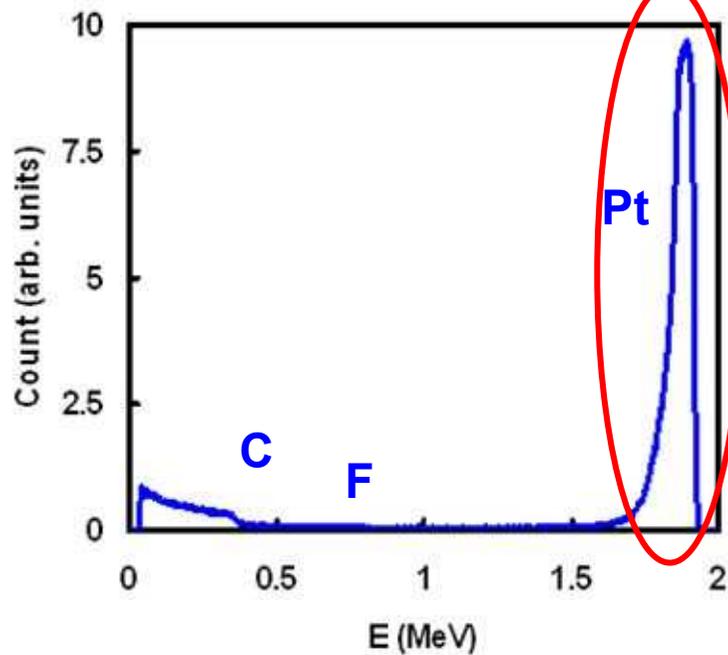
Clichés MEB HR, D. Cot IEM Montpellier

⇨ Pt : 0.08 mg/cm² sous forme d'agrégat $\phi_{Pt} \approx 3 - 10$ nm

Valide pour catalyseur de réduction de O₂ et d'oxydation de H₂

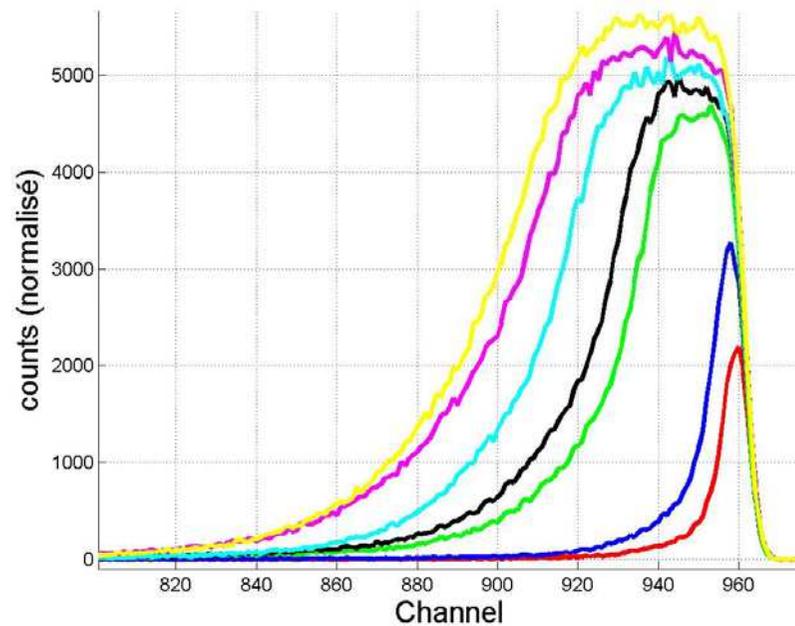
Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Pic asymétrique
 ⇒ gradient de concentration de Pt

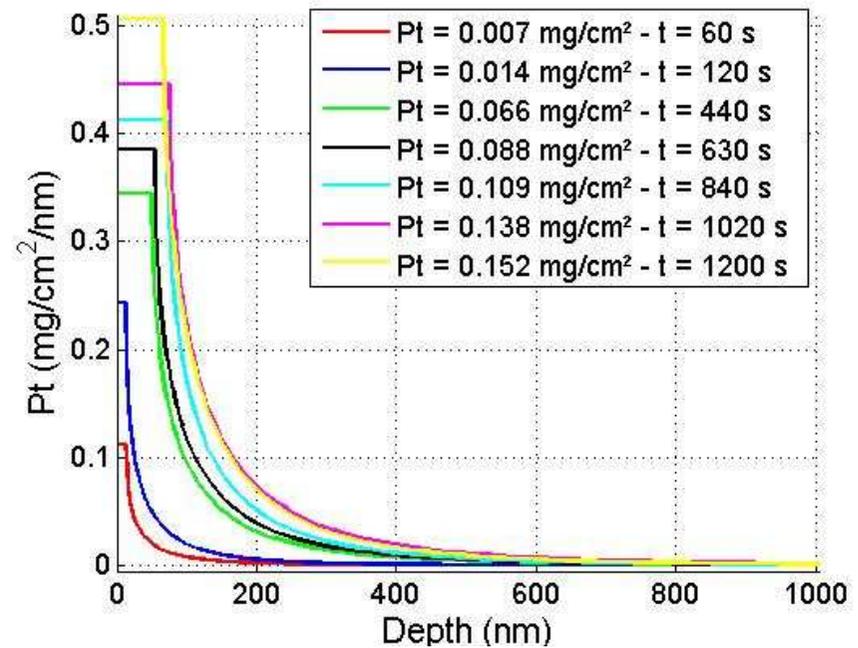


Pt is transporté dans le milieu poreux
 sur une distance \gg diamètre de particules de C
 → diffusion, transport ballistique, ... ?
 → Quelle loi d'échelle suit le profil ?

Evolution au cours du temps



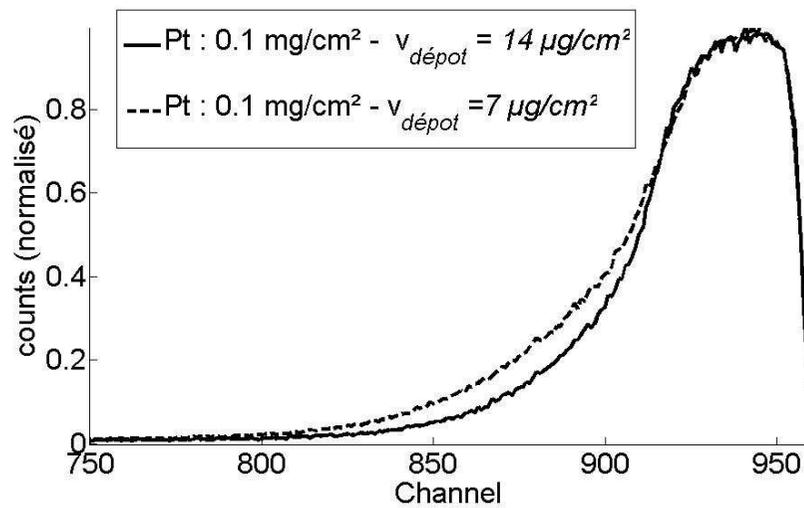
Spectres RBS



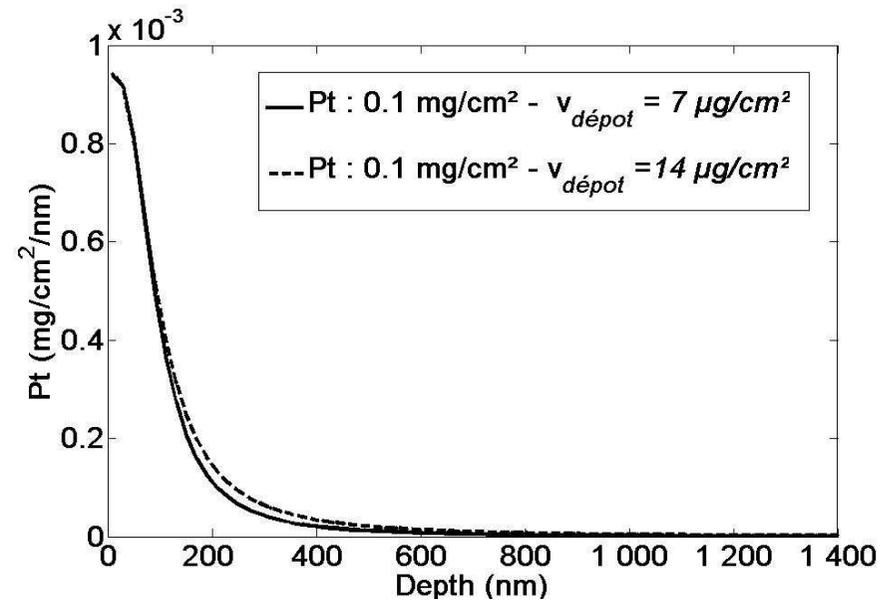
Profils déduits

P. Brault et al, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 3419-3423 (2004)

Evolution en fonction de la vitesse de dépôt

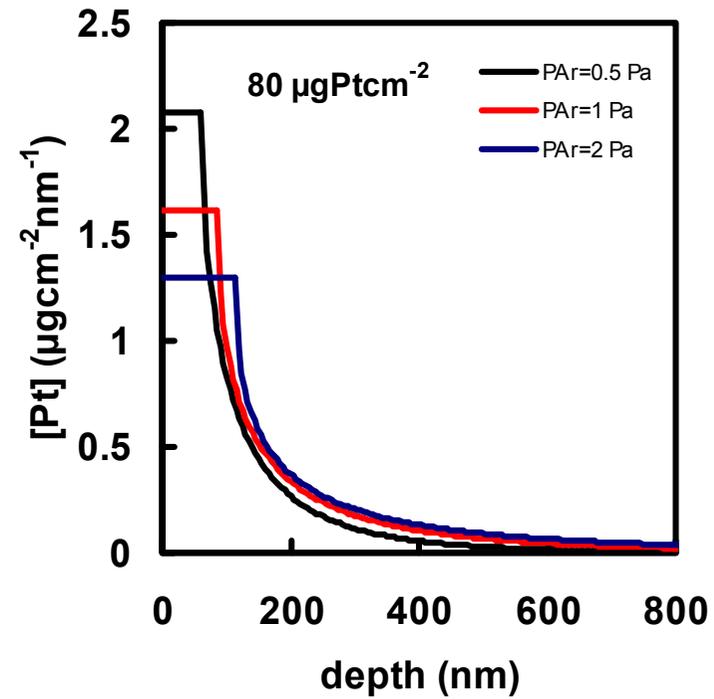
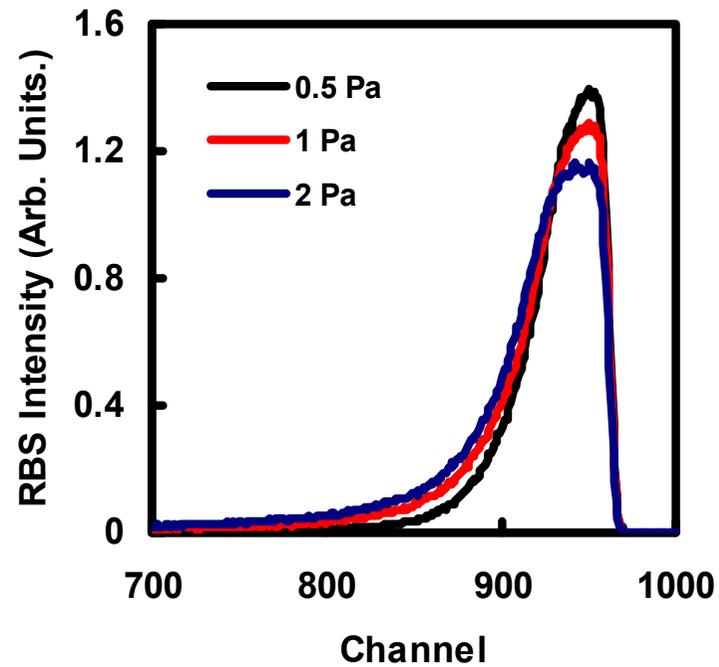


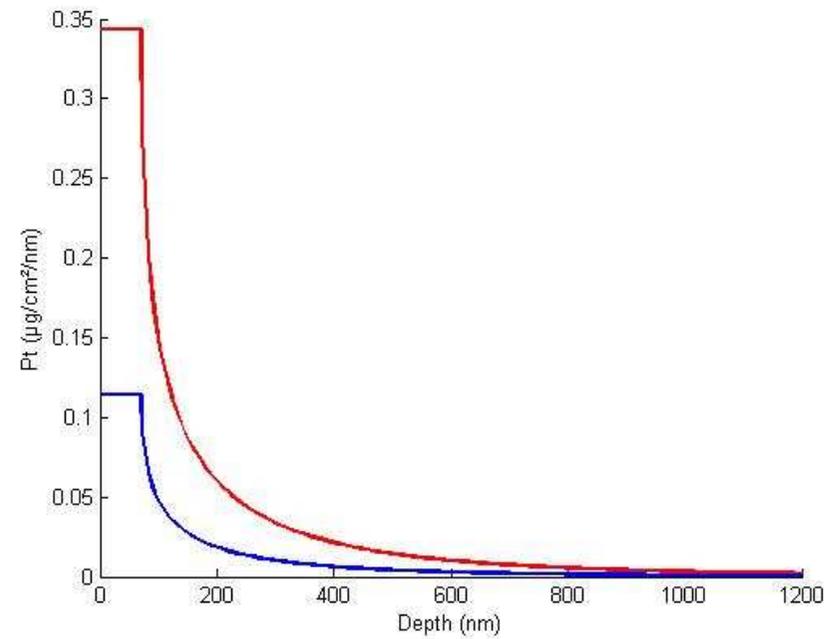
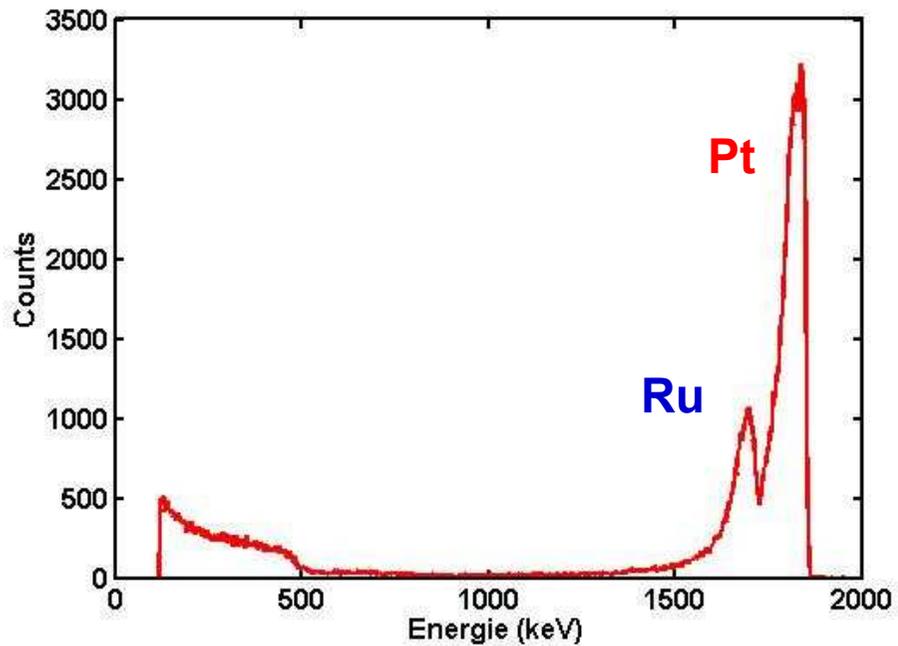
Spectres RBS



Profils déduits

Evolution en fonction de la pression d'Argon





Spectres RBS

Profils déduits

**Pulvérisation multi-cibles
Pt et Ru**

Diffusion normale linéaire : profil de concentration gaussien

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \Delta \rho(r, t); \quad \rho(r, t) = \frac{\rho_0}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]; \quad \langle r^2 \rangle = 2dDt$$

$d \rightarrow$ dimension d'espace
 $D \rightarrow$ coefficient de diffusion

Diffusion anormale dans un milieu poreux fractal :

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \tilde{\Delta} \rho^v(r, t); \quad \tilde{\Delta} = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1-\theta} \frac{\partial}{\partial r}$$

$d \rightarrow$ dimension fractale de l'espace

 $v=1 \rightarrow$ gaussienne étirée*Cas linéaire*

$$\rho(r, t) = \frac{1}{Z(t)} \exp[-\beta(t)r^{2+\theta}]; \quad Z(t) \propto t^{d/(2+\theta)}; \quad \beta(t) \propto t^{-1}$$

 $v \neq 1 \rightarrow$ gaussienne étirée généralisée*Cas non-linéaire*

$$\rho(r, t) = \frac{[1 - (1-q)\beta(t)r^\lambda]^{1/(1-q)}}{Z(t)}; \quad \lambda = 2 + \theta; \quad q = 2 - v$$

avec $\beta(t) \propto t^{-\lambda/[\lambda+d(1-q)]}$ et $Z(t) \propto t^{d/[\lambda+d(1-q)]}$

Selon les condition plasma :

$\theta = -1.3 / -1.6 \rightarrow$ Régime superdiffusif (par rapport aux processus thermiques)

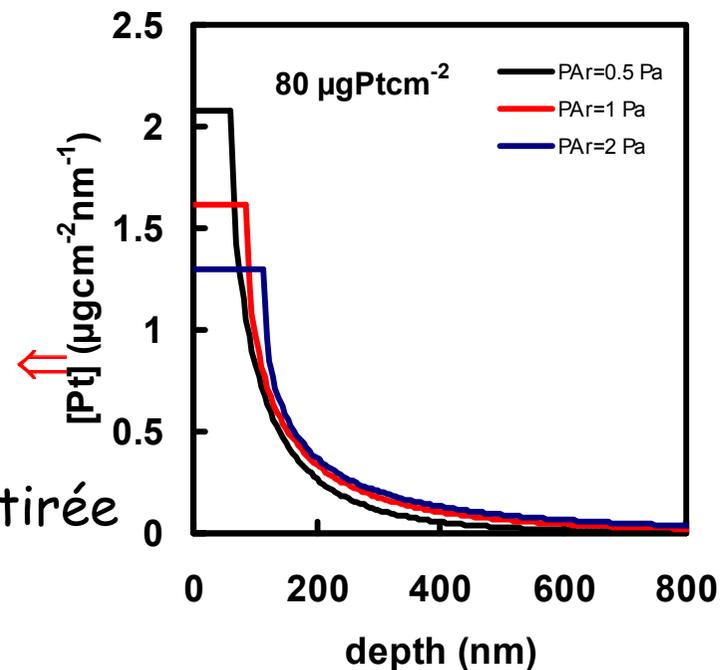
$q \approx 1$: pas de non linéarité

$$\theta = -1.36$$

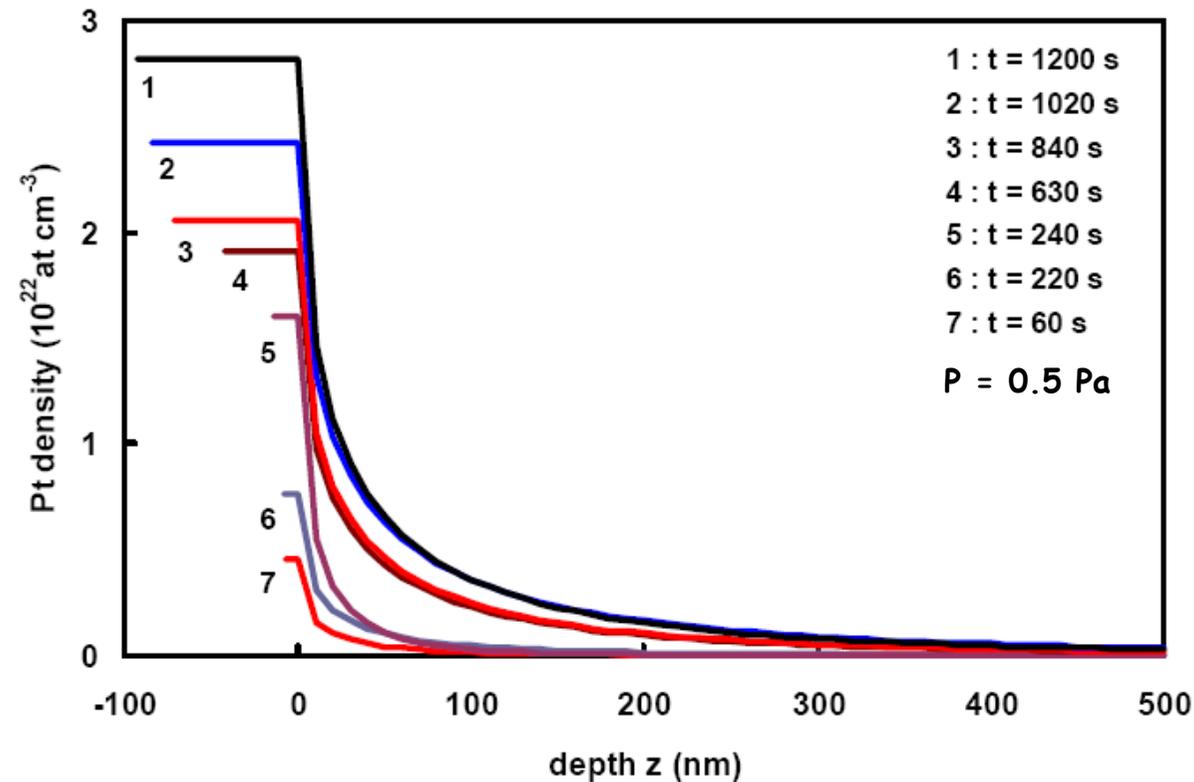
$$\theta = -1.45$$

$$\theta = -1.50$$

Profil de concentration = gaussienne étirée



Etude en fonction du temps pour deux conditions différentes :



$$\rho(z, t) = Z_1(t), \quad -z_0 < z \leq 0$$

$$\rho(z, t) = Z_1(t) e^{-\frac{z^{2+\theta}}{Z_2(t)}}, \quad z > 0$$

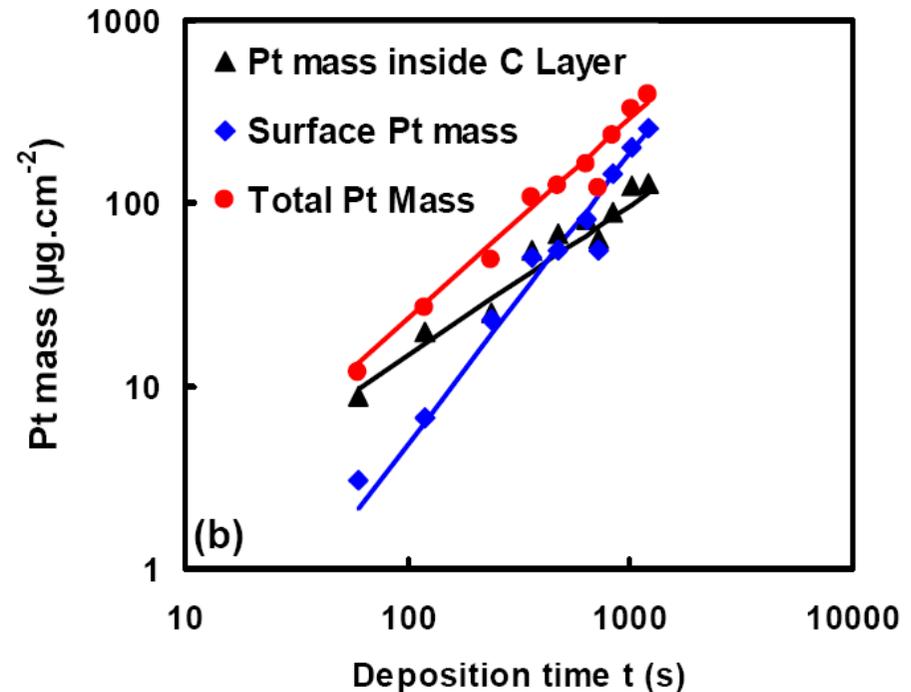
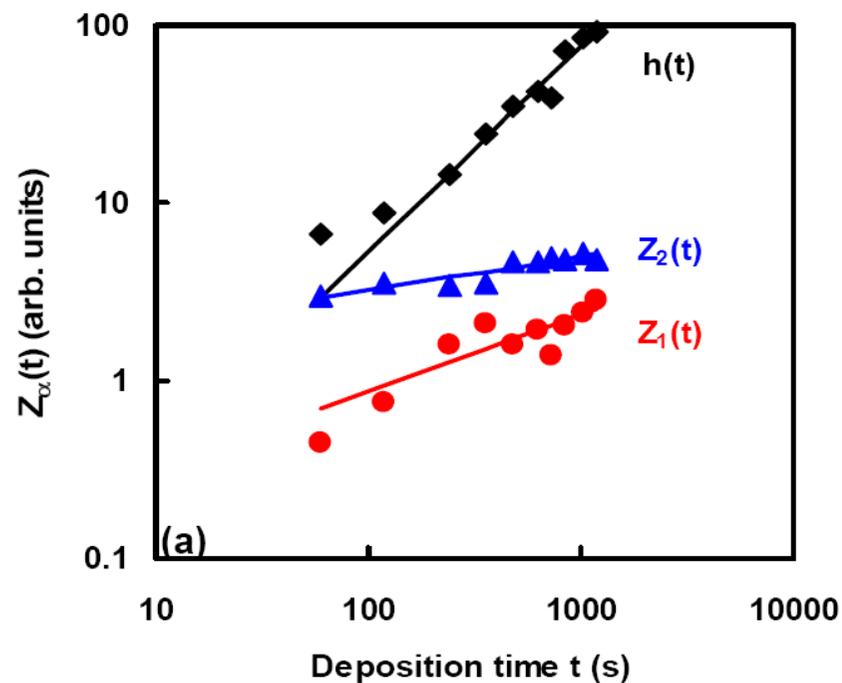
à 0.5 Pa : $\theta = -1.45 \pm 0.05 \approx -3/2$

à 5 Pa : $\theta = -1.33 \pm 0.05 \approx -4/3$

Evolution de $Z_1(t) \sim t^m$ et $Z_2(t) \sim t^p \Rightarrow$

à 0.5 Pa : $m = 0.40 \pm 0.05$ et $p = 0.20 \pm 0.05$

à 5 Pa : $m = 0.25 \pm 0.05$ et $p = 0.25 \pm 0.05$



Profil de concentration = gaussienne étirée solution (propagateur) de :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{K_0}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)$$

$$\rho(z, t) \propto \left[K_0 (2 + \theta)^2 t \right]^{-1/(2+\theta)} \exp \left[-\frac{z^{2+\theta}}{K_0 (2 + \theta)^2 t} \right]$$

avec la condition initiale $\rho(0,0) = \rho_0$

Mais notre problème impose qu'en $z=0$, le flux d'atome est constant :

$$\frac{K_0}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} = C_0$$

Il peut être plus simple d' rechercher des solutions de la forme :

$$\rho(z, t) = t^\beta f\left(\frac{z}{t^\alpha}\right)$$

Dans ce cas le propagateur obéit à $\alpha+\beta=0$ alors que la solution pour le flux constant conduit à $\alpha+\beta=1$.

En insérant dans l'équation de diffusion : $\alpha = 1/(2+\theta)$

Problème :

Cela ne correspond pas aux résultats expérimentaux :

modèle : $\alpha = 2$ et $\beta = -1$ / expérience : $\alpha = 0.4$ et $\beta = 0.4$

Croissance d'une surcouche

→ altère la diffusion dans le poreux

⇒ $K(z) \rightarrow K(z,t)$

→ Le flux peut ne pas être constant en $z = 0$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{K(t)}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \quad \text{avec} \quad \frac{K(t)}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} = C(t)$$

si on fait l'hypothèse que :

$$C(t) = C_0 t^\epsilon \quad K(t) = K_0 t^\gamma$$

alors

$$\alpha = \frac{\gamma + 1}{2 + \theta} \quad \alpha + \beta = 1 + \epsilon$$

De plus si on pose :

$$\tau = t^{1+\gamma} \quad \text{alors} \quad \frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{K_0}{1+\gamma} \frac{1}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)$$

dont la solution est :

$$\rho(z, t) \propto t^\beta \exp \left[-\frac{(1+\gamma)z^{2+\theta}}{K_0(2+\theta)^2 t^{1+\gamma}} \right]$$

Si on utilise les valeurs exp. : $\theta = -3/2$, $\alpha = 0.4$ et $\beta = 0.4$
alors on trouve : $\gamma = -0.8$ et $\varepsilon = -0.2$

Le coefficient de diffusion diminue au cours du temps ($\sim t^{-0.8}$) à mesure que les atomes de platine se déposent sur les particules de carbone.
Le flux en $z=0$ diminue au cours du temps ($\sim t^{-0.2}$) du fait de l'écrantage de la surcouche qui croît au cours du temps.

Ces valeurs ne sont que légèrement inchangées à $P=5$ Pa
 $\theta = -4/3$, $\alpha = 0.5$ et $\beta = 0.25$
alors on trouve : $\gamma = -0.83$ et $\varepsilon = -0.25$

Les exposants γ et ε sont indépendants des conditions plasma :
→ propriétés de l'équation
Les exposants θ , α et β dépendent des conditions plasmas
→ propriétés du processus de dépôt

Si on change de processus et d'échelle : filtration par les sols
est ce toujours vrai ? Projet PEPS ST2I GREMI/IJLRA/ISTO/MAPMO

Projet PEPS ST2I GREMI/IJLRA/ISTO/MAPMO

Questions en suspens :

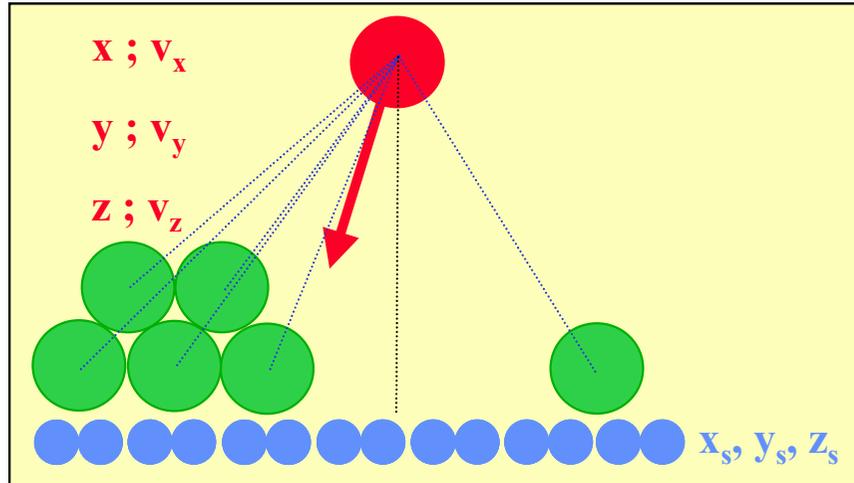
-Si on change de processus et d'échelle : filtration par les sols, est-ce toujours vrai ?

- En fait $\theta = \theta(t)$, peut - on déduire l'équation :
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{K_0}{z^{\theta(t)}} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)$$
 et la résoudre ?

-Peut déduire des expériences, une forme de $K(\rho(z, t))$ compatible avec les expériences qui fournissent des $\rho(z, t)$

-Peut-on trouver un modèle, une équation aux dérivées partielles (non-linéaire ?) qui soient issues d'une connaissance locale des phénomènes et qui peut être commune à plusieurs type de processus de type filtration, dont dépôt atomique et filtration par les sols.

Dynamique moléculaire:
résoudre les équations du mouvement



$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} x_j = -\frac{\partial}{\partial x_j} V_s - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial x_j} V_{ij}$$

$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} y_j = -\frac{\partial}{\partial y_j} V_s - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial y_j} V_{ij}$$

$$m_j \frac{\partial^2}{\partial t^2} z_j = -\frac{\partial}{\partial z_j} V_s - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial z_j} V_{ij}$$

Algorithme de Verlet des vitesses.

$$v(t + \frac{1}{2} \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2} a(t) \Delta t$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t$$

Calcul de la force $a(t+dt)$

$$v(t + \Delta t) = v(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} a(t + \Delta t) \Delta t$$

Interaction Pt-C : Potentiel Lennard-Jones

$$V_{Pt-C} = 4\varepsilon_{Pt-C} \left[\left(\frac{\sigma_{Pt-C}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{Pt-C}}{r} \right)^6 \right]$$

S. Y. Liem et K. Chan, Surf. Sci. 328 (1995) 119

Interaction Pt-Pt en TB-SMA (paramètres 5° voisins)

$$V_i = \sum_{i \neq j} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \left\{ \sum_{i \neq j} \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}$$

F. Cleri et V. Rosato, Phys. Rev B48 (1993) 22

Modèle de thermalisation

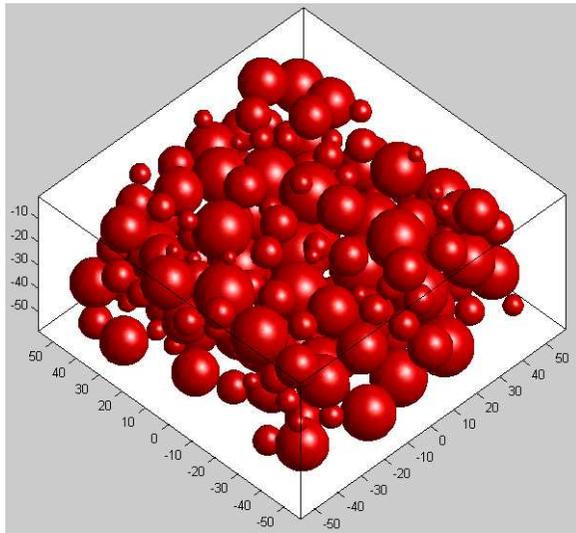
Collision est modélisée par un couplage électron-phonon et est introduit comme un terme de friction dans une équation de type Langevin (plutôt que Newton)

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{m_i} \vec{\nabla} E_T - \mu \vec{v}_i$$

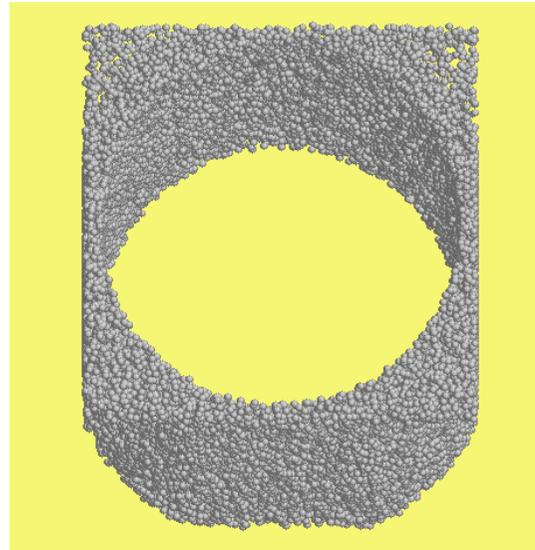
$$\mu = m_s \alpha \frac{T_i - T_e}{T_i} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\Theta_D T_e L n e^2 k_B Z}{2 m_e \kappa \epsilon_F}$$

Pour le Pt $\alpha^{-1} = 1.17$ ps. Ce qui représente le temps de thermalisation du Pt.

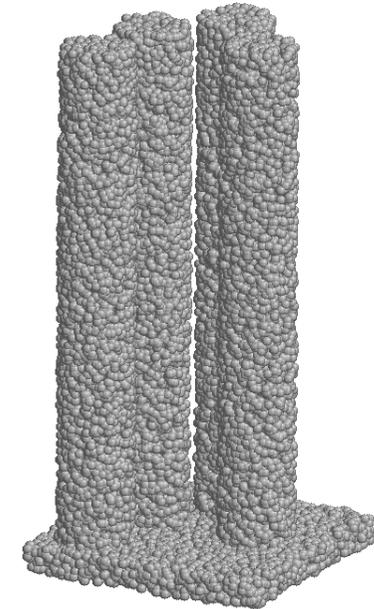
Les modèles de milieux poreux



(a)



(b)



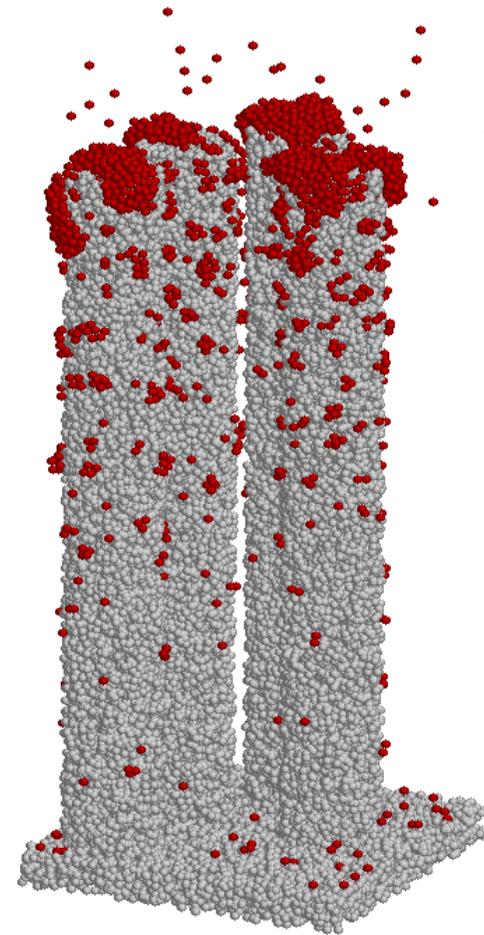
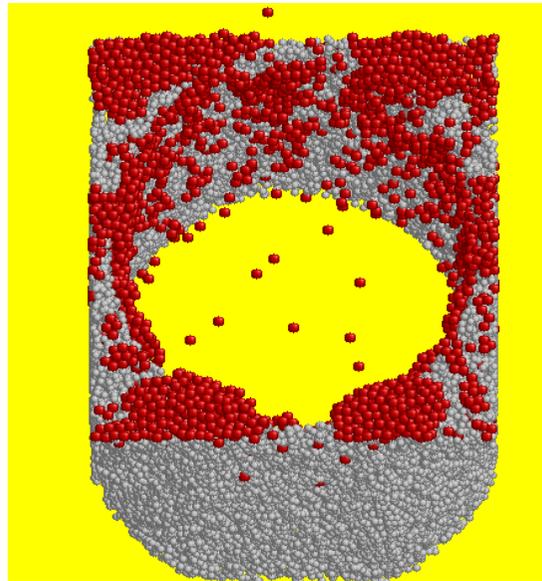
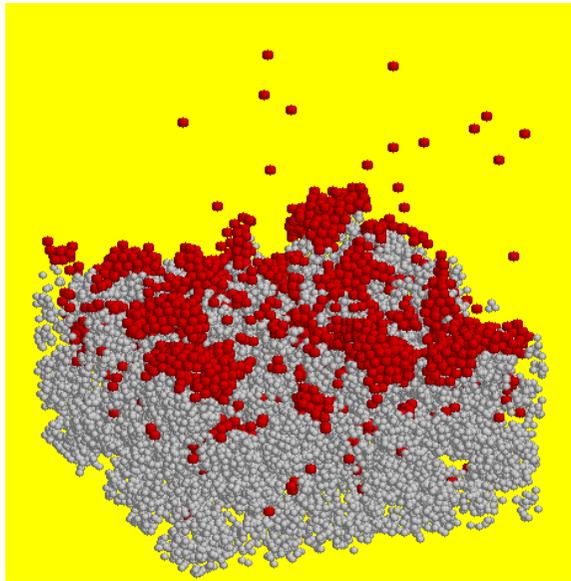
(c)

(a) empilement non compact de sphères de carbone (2.26 g.cm^{-2})
amorphe entre 0.3 et 1.3 nm (porosité 60%)

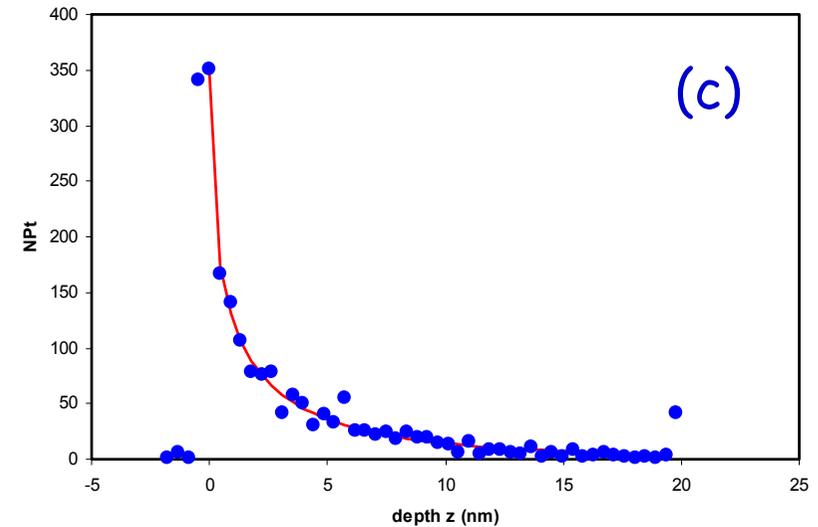
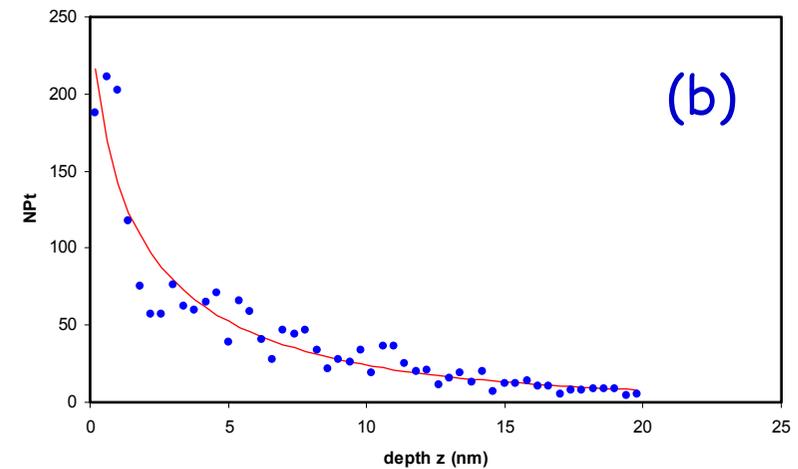
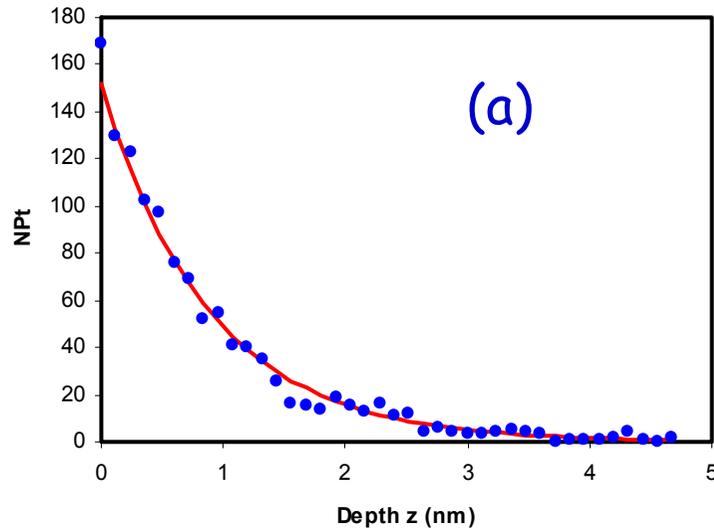
(b) un pore cylindrique de 9.2 nm de diamètre dans du carbone amorphe
de taille $10 \times 10 \times 20 \text{ nm}^3$.

(c) Fibres carbone amorphe hauteur 20 nm de diamètre 1.4 nm

Les dépôts de platine



Les profils en profondeur



— fit gaussienne généralisée

(a) $\theta = -1$

(b) $\theta = -1.5$

(c) $\theta = -1.5$

Cohérent avec EDP !!

Couplage Expérience - Simulations - Théorie - Modélisation très riche.

Diffusion dans les poreux → nouvelle variation sur le thème de la diffusion anormale.

Améliorer → plus de précision, affiner les modèles pour séparer le particulier de l'universel (exposants des lois d'échelle en particulier).

Trouver l'EDP à partir de la compréhension des phénomènes à toutes les échelles.