



HAL
open science

**Transport / adsorption / diffusion / agrégation d'atomes
pulvérisés par plasma dans les matériaux poreux.
Expériences et modélisations**

Pascal Brault, Jean-Marc Bauchire, Amaël Caillard, Anne-Lise Thomann,
Sujuan Wu, François James, Christophe Josserand

► **To cite this version:**

Pascal Brault, Jean-Marc Bauchire, Amaël Caillard, Anne-Lise Thomann, Sujuan Wu, et al.. Transport / adsorption / diffusion / agrégation d'atomes pulvérisés par plasma dans les matériaux poreux. Expériences et modélisations. A. Bourdon, A. Denoirjean, G. Marcos. Plasma et son environnement. Plasmas froids en France et au Québec, Publications Mission Ressources et Compétences technologiques, CNRS, Meudon, pp.137-158, 2012, Intégrations des savoirs et des savoir-faire éditée par Publications MRCT, 978-2-918701-09-5. hal-00757531

HAL Id: hal-00757531

<https://hal.science/hal-00757531v1>

Submitted on 27 Nov 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Transport / adsorption / diffusion / agrégation d'atomes pulvérisés par plasma dans les matériaux poreux. Expériences et modélisations.

Pascal Brault¹, Jean-Marc Bauchire¹, Amaël Caillard¹, Anne-Lise Thomann¹, Sujuan Wu^{1,2}, François James³, Christophe Josserand⁴

¹GREMI UMR 6606 CNRS-Université d'Orléans, 14 rue d'Issoudun, 45067 Orléans Cedex 2, France

²Center of Condensed Matter and Materials Physics, Beihang University, Beijing, Chine

³MAPMO, UMR 6628 CNRS-Université d'Orléans, BP6759 - 45067 Orléans Cedex 2, France

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

1. Introduction

Le dépôt sur substrats à géométrie complexe est une thématique à fort potentiel scientifique et applicatif, comme en témoigne la création récente d'un Groupement de Recherche du CNRS (GdR 3184 SurGeCo « Mécanismes de dépôt par voie gazeuse sur des Surfaces à Géométrie Complexe, <http://surgeco.grenoble-inp.fr/>). Le domaine des films catalytiques qui requièrent de grandes surfaces spécifiques destinées à maximiser le nombre de sites actifs pour la catalyse des réactions chimiques, est en pleine expansion. L'essor des technologies plasmas froids (pulvérisation plasma en particulier, mais aussi le dépôt par voie chimique en phase vapeur assisté par plasma (PA ou PE-CVD), dépôt à la pression atmosphérique, dépôt par ablation laser ..., et l'éventuelle combinaison de ces techniques) dans le domaine en est une des raisons. Ces techniques d'élaboration de couches minces visent soit à déposer uniquement le catalyseur, soit le catalyseur avec son support par procédés de co-élaboration [1-6]. L'une des propriétés particulières des matériaux supports de catalyseurs est d'avoir une très grande surface spécifique que l'on mesure en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pour illustrer la signification de cette grandeur, on peut faire le raisonnement suivant : le graphite a une densité d'environ $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Un cube de graphite de côté $a = 1 \text{ cm}$ a donc une masse de 2 g . Sa surface est de $6a^2 = 6 \text{ cm}^2$. Donc la surface spécifique est de $3 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Supposons que, dans un cube de 1 cm de côté, soient empilées, selon un réseau cubique simple, des sphères de diamètre $d=100\text{nm}$. Dans ce cube, il y aura donc $(1/(100 \cdot 10^{-7}))^3 = 10^{15}$ sphères de graphite de surface $\pi d^2 = 3.14 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$ et donc la surface totale développée est donc $3.14 \cdot 10^{-10} \times 10^{15} = 3.14 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$ que l'on compare aux 6 cm^2 . L'accroissement de surface est donc d'environ $50\,000$ et par conséquent le nombre de sites réactionnels actifs est considérablement accru. La surface spécifique de cet empilement est donc $3 \times 50\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} = 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'autre paramètre important est la porosité p , rapport du volume vide au volume total V . Dans ce cas simple, elle est donnée par $p = 1 - \Sigma V_{\text{sphères}}/V = 1 - (N \cdot \pi d^3/6)/V$. Ce qui, dans l'exemple précédent, donne $p = 48\%$.

Le dépôt par voie plasma, en particulier par pulvérisation cathodique (magnétron ou autre), offre une occasion unique de s'intéresser au dépôt et au transport des espèces sur et dans le milieu poreux hôte. En effet, la pulvérisation cathodique fournit dans les configurations les plus courantes, une source d'atomes dont le flux, la distribution en énergie et angulaire peuvent être assez bien connus [7-9]. De plus, des modélisations de complexités variées permettent d'y accéder, au moins en première approximation.

Afin de faire une large description de la méthodologie que l'on peut mettre en place pour décrire les mécanismes de dépôts/diffusion/croissance dans les milieux poreux assistés/induits par plasma, ce chapitre s'appuiera sur les travaux récents que nous avons menés sur le dépôt par pulvérisation cathodique de platine sur des couches poreuses de carbone, et de supports d'alumine constitués d'un réseau hexagonal de pores cylindriques traversants (« template d'alumine » ou AAO pour Anodized Aluminum Oxide). Le paragraphe suivant décrira les résultats expérimentaux, tandis que le troisième, portant sur un traitement à base d'équations de diffusion, sera proposé pour interpréter les expériences. Le quatrième paragraphe montrera les résultats issus de la Dynamique Moléculaire après un rappel de ses caractéristiques. Enfin, une conclusion terminera ce chapitre.

2. Expériences

Des couches catalytiques poreuses faisant l'objet d'une attention particulière, sont les électrodes de piles à combustible à

membrane échangeuse de protons [6]. Ces électrodes sont constituées d'un support (en général un tissu ou un papier de carbone) sur lequel est disposée une couche de diffusion, destinée à l'approvisionnement homogène en gaz réactif (H_2 et O_2). Enfin, une phase active constituée d'une encre de carbone catalysée complète cette électrode. Le platine et éventuellement ses alliages avec un élément de transition (Cr, Mn, Ni, Co, Fe, Ru, Mo, Sn) constituent le catalyseur, dispersé sous forme de petites particules de 2-3 nm. Seul ce métal noble possède l'activité électrocatalytique suffisante vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène.

Avec les techniques par voie chimique, la concentration en catalyseur de la couche active est homogène dans toute l'épaisseur de la couche. Cependant, de nombreuses expériences sur des électrodes de pile à combustible, ainsi que des travaux de modélisation, ont démontré que la quantité utile de platine varie en fonction de la densité de courant recherchée. Ainsi, à faible densité de courant, la totalité du catalyseur présent dans l'épaisseur de la couche active est utilisée, alors qu'à forte densité de courant, pour des raisons de compétitions de phénomène (approvisionnement en réactifs et résistance ionique de l'électrode), seuls quelques microns à l'interface électrode/électrolyte le sont [10]. Des études expérimentales ont montré qu'il était possible d'utiliser des techniques de pulvérisation plasma pour réaliser des dépôts respectant ces conditions et d'obtenir des performances en pile tout à fait appréciables [11-16]. Ces expériences permettent de mesurer et de mettre en évidence le rôle des profils de composition en fonction de la profondeur du catalyseur dans le milieu poreux.

Cet exemple démontre qu'il est donc intéressant de pouvoir considérer le transport/adsorption/croissance de nanostructures catalytiques dans un milieu hôte poreux. Plus précisément, la couche de diffusion disposée au-dessus du tissu de carbone est composée de grains de carbone de 30 à 100 nm de diamètre répartis sur une épaisseur de 20 à 100 μm (cf. Figure 2.1). La vapeur de platine produite par la pulvérisation plasma d'une cible de platine se dépose et est transportée dans l'espace inter-grain de la couche poreuse. Afin de comparer le dépôt sur ce milieu poreux désordonné avec un milieu poreux ordonné (mais sans que l'application pile à combustible soit visée), un autre type de substrat poreux a été considéré : l'oxyde d'aluminium anodisé (template AAO), qui se présente sous forme d'un substrat d'alumine d'épaisseur 60 μm avec un réseau hexagonal de pores cylindriques traversants. Pour notre étude, ils sont de diamètre 90 nm avec une densité de $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, ce qui conduit à une porosité de 25 % (cf. Figure 2.2). Le négatif d'un réseau de pore cylindrique est un réseau (tapis) de tiges : nous avons également traité le dépôt sur des réseaux de nanofibres de carbone [14-15]. Un exemple de tapis de nanofibres de carbone (CNF) est présenté sur la Figure 2.3.

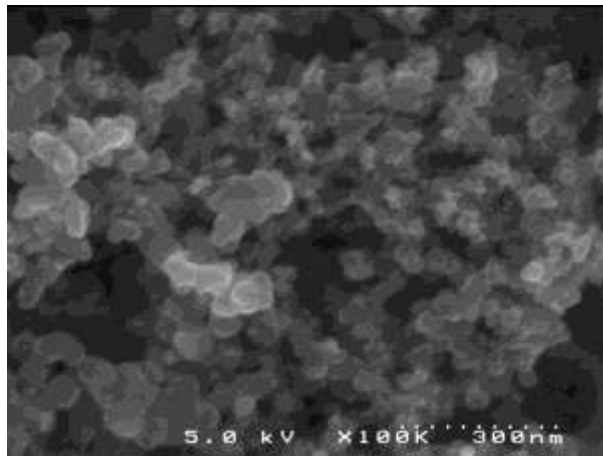


Figure 2.1 : Cliché de microscopie électronique à balayage (vue de dessus) d'une couche de carbone poreux. Cette couche est un empilement non compact de sphères de carbone de diamètre compris entre 30 et 100 nm. La porosité résultante est de l'ordre de 50 - 60 % (remerciements à D. Cot, IEMM CNRS-ENSCM-Univ. Montpellier II)

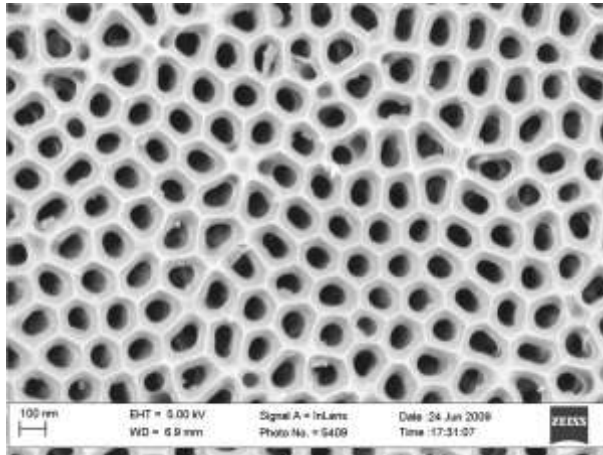


Figure 2.2 : Image de microscopie électronique (GREMI) d'un substrat d'oxyde d'aluminium anodisé avec son réseau hexagonal de pores cylindriques.

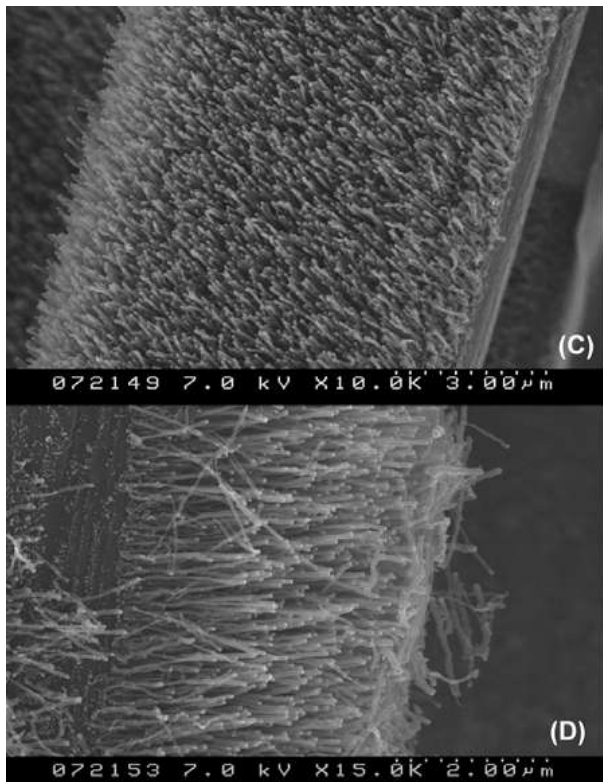


Figure 2.3 : Cliché MEB (ANU, Canberra) d'un réseau de nanofibres de carbone.

Les dépôts par pulvérisation plasma sont réalisés dans un réacteur cylindrique (hauteur 25 cm, diamètre 18 cm). La source plasma est de type TCP (Transformer Coupled Plasma). Un plasma d'argon à la pression 0,5 Pa est créé dans une enceinte (vide limite : $5 \cdot 10^{-7}$ Pa) par une antenne externe en forme de spirale plane (Figure 2.4). Les substrats poreux sont fixés sur un porte-échantillon pouvant se déplacer en translation en face de la cible de pulvérisation à des distances comprises entre 2 et 8 cm.

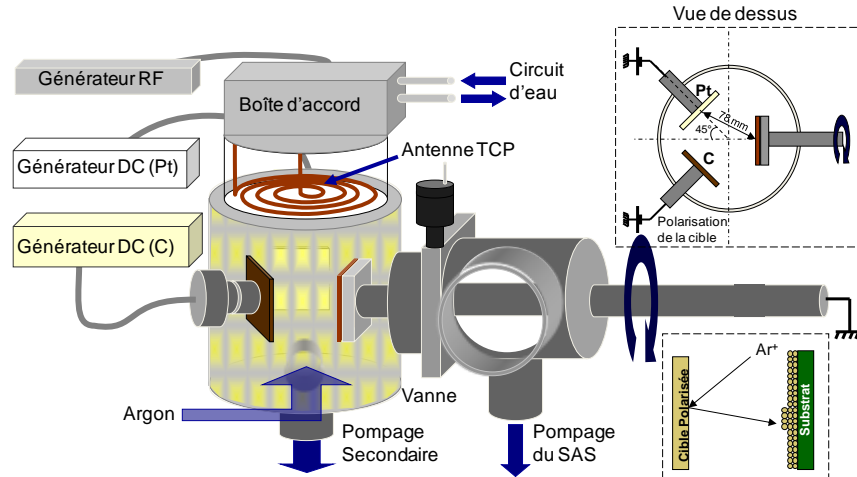


Figure 2.4 : Réacteur CAtaPulP (CATALyseurs par PULvérisation Plasma) de dépôt par pulvérisation TCP et principe de la pulvérisation.

Un tel système produit une source d'atomes dont la distribution en énergie $f(E)$ est donnée par la distribution de Thompson [7-9, 17] :

$$f(E) \propto \frac{1 - \left(\frac{E_{\text{coh}} + E}{\Lambda E_{\text{Ar}^+}} \right)^2}{E^2 \left(1 + \frac{E_{\text{coh}}}{E} \right)^3} \quad (2.1)$$

E_{Ar^+} est l'énergie des ions qui pulvérisent la cible, E l'énergie d'un atome éjecté, E_{coh} l'énergie de cohésion de la cible, Λ une constante. Cette distribution est ensuite convoluée avec celle du gaz d'argon pour obtenir la distribution à la pression et à la distance de travail. La figure 2.5 montre un exemple à différentes pressions et une distance cible (palladium)-substrat de 3.5 cm.

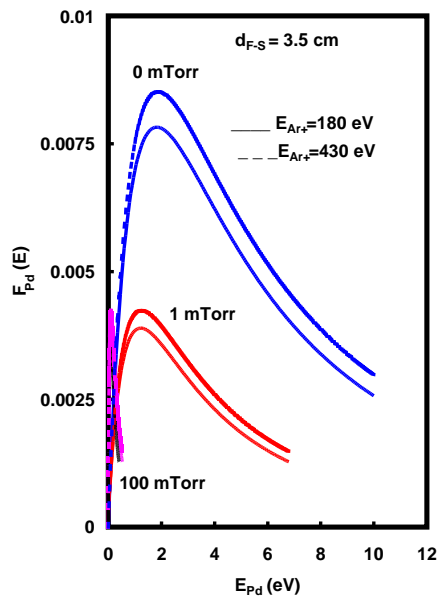


Figure 2.5 : Exemple d'évolution de la fonction de distribution en énergie calculée d'après [7, 8]

Les expériences sont conduites pour quatre conditions différentes. Les conditions C1 et C2 correspondent aux dépôts sur le carbone poreux à 2 pressions d'argon différentes : 0,5 et 5 Pa respectivement. La condition AAO correspond au dépôt sur l'alumine avec les pores cylindriques à $P = 0,5$ Pa. Enfin la condition CNF correspond au dépôt sur CNF également à 0,5 Pa. La vapeur produite par la pulvérisation plasma d'une cible de platine se dépose puis est transportée dans l'espace inter-grains de la couche poreuse. La figure 2.6 montre les surfaces poreuses recouvertes de platine dans les conditions C1, AAO et CNF.

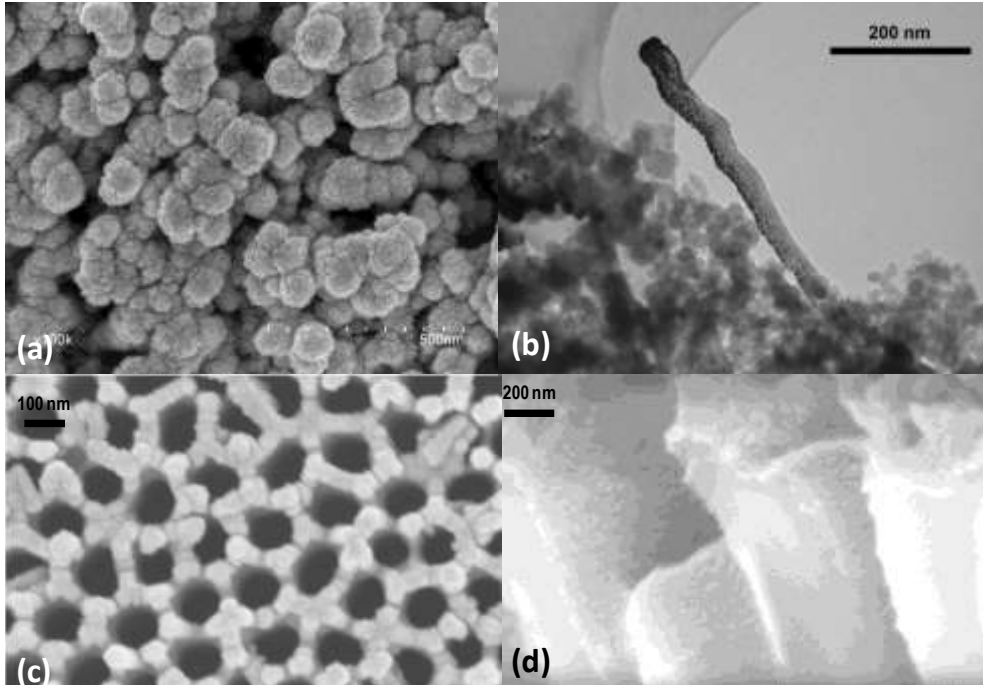


Figure 2.6 : Croissance d'agrégats par pulvérisation plasma : (a) Sur empilement désordonné de sphères de carbone (C1, cliché MEB, D. Cot, IEM Montpellier) ; (b) Sur nanofibre de carbone (CNF, Cliché TEM, ANU, Canberra); (c) et (d) Sur et dans l'alumine anodisée (AAO, Cliché MEB GREMI).

Dans tous les cas on observe une morphologie en agrégats avec des tailles variant en fonction de la profondeur. Cela est visible pour les conditions AAO et CNF mais plus difficilement pour l'empilement C1. Les tailles obtenues varient dans la gamme 1-10 nm selon les conditions de dépôt et la profondeur dans le milieu poreux. Par exemple sur la Figure 2.6d, la taille varie entre 8 et 3 nm le long de la nanofibre.

La détermination expérimentale des profils de pénétration dans ces couches est obtenue par Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) [11,12] (Figure 2.5). Un programme [12] permet le calcul du spectre RBS avec un profil analytique test et la différence avec le profil expérimental est minimisée (au sens des moindres carrés) jusqu'à obtention d'un spectre convenable.

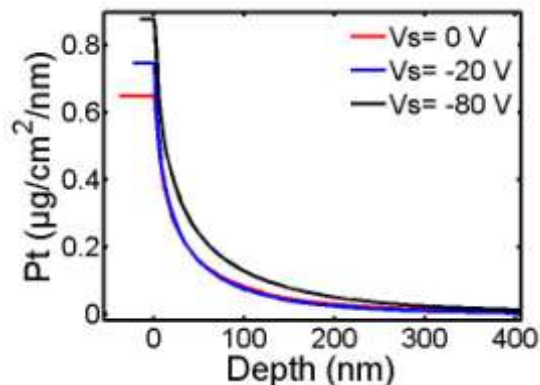


Figure 2.7 : Exemple de profil de concentration de Pt dans un poreux de carbone du type de la Figure 2.1. Dans cet exemple, la polarisation V_s du substrat C1 varie.

Les profils de concentration ainsi obtenus, aussi bien dans les pores de carbone que dans l'alumine AAO, sont une signature des processus de transport/diffusion dans les « pores » et sur leurs surfaces internes. Nous avons donc lissé ces profils avec une fonction qui est connue pour décrire les concentrations dans les milieux poreux. Ce lissage peut s'écrire, à l'aide des fonctions gaussiennes étirées, sous la forme :

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

$$\rho(z, t) = Z_1(t)e^{-\frac{z^{2+\theta}}{Z_2(t)}}, \quad z > 0. \quad (2.2)$$

avec $Z_1(t)$ et $Z_2(t)$ des fonctions du temps, choisies sous forme de lois de puissance : $Z_1(t) \propto t^m$ et $Z_2(t) \propto t^p$. Le paramètre θ décrit le milieu poreux. Ceci permet d'obtenir les profils de la figure 2.7. Les paramètres expérimentaux de ces profils, m , p et θ , sont reportés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1: Exposants m , p , θ des fonctions gaussiennes étirées de l'équation (2.2)

Conditions	m	p	θ
C1	0.4	0.2	-1.5
C2	0.25	0.25	-1.33
AAO	0.75	1.25	-1.66
CNF	-	-	-1.5 \rightarrow -1.0

La connaissance de ces profils permet également de regarder l'évolution, au cours du temps de dépôt, de la masse de catalyseur présente dans la surcouche en surface, dans le matériau poreux, de la masse totale. Dans ce dernier cas, l'évolution doit être linéaire si la vitesse de dépôt et le coefficient de collage sont constants. C'est bien ce que l'on constate dans toutes les conditions et pour tous les milieux « poreux » ou complexes considérés ici. La Figure 2.8 montre une telle évolution pour la condition C1. On constate que l'accroissement de la masse de Pt (ou de façon équivalente du nombre d'atome de Pt) à l'intérieur des pores suit une loi de puissance en fonction du temps qui est plus lente qu'une évolution linéaire, ce qui indique un ralentissement de la diffusion. Alors que la surcouche voit sa masse croître plus vite que la linéarité, permettant ainsi à la masse totale de logiquement évoluer linéairement avec le temps de dépôt.

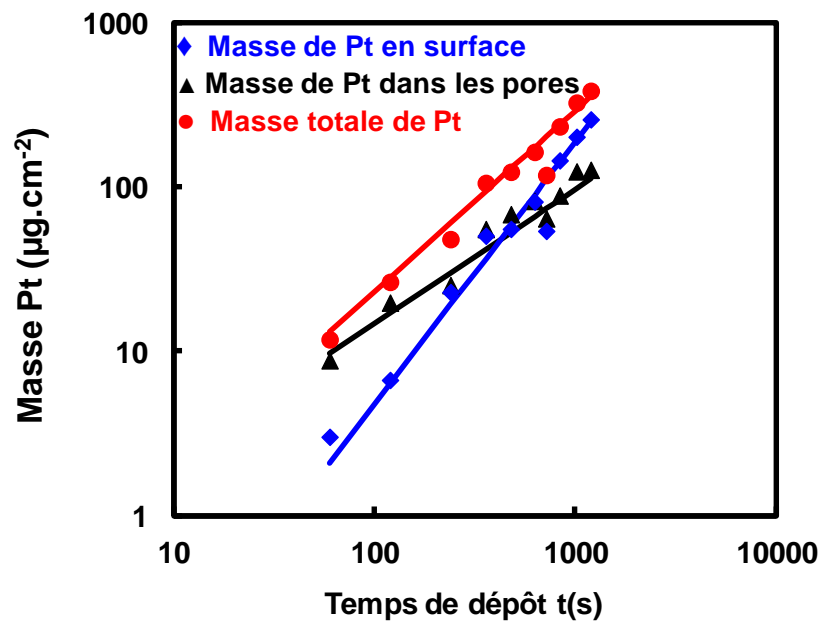


Figure 2.8 : Evolution de la masse de platine en surface, dans la couche de carbone poreuse, et de la masse totale.

Le premier constat que l'on peut faire, à la lumière des résultats expérimentaux résumés dans le tableau 2.1, est que la nature du substrat et les conditions de dépôt influent fortement sur les profils de concentration. Afin de mieux comprendre les mécanismes qui opèrent dans ce type de processus, il est intéressant de regarder plus précisément les équations de diffusion et leurs solutions, qui sont les profils de concentration

3. Equations de diffusion

La littérature abonde sur les formalismes des équations de diffusion. Brièvement, l'équation de diffusion « standard » et sa solution s'écrivent :

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \Delta \rho(r, t); \quad \rho(r, t) = \frac{\rho_0}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]; \quad \langle r^2 \rangle = 2dDt \quad (3.1)$$

Cette équation décrit l'évolution d'une densité issue d'une source ponctuelle dans un milieu homogène avec un coefficient de diffusion constant D , i.e. indépendant de l'espace (r) et du temps (t). d est la dimension d'espace. Il est fait ici l'hypothèse que la masse totale, initialement localisée en $r=0$ et $t=0$, est conservée pendant tout le processus de diffusion. Cette équation se généralise dans le cas où l'espace est fractal (irrégulier et auto-similaire : il se reproduit à l'identique par changement d'échelle) et poreux, selon :

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \tilde{\Delta} \rho^\nu(r, t); \quad \tilde{\Delta} = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1-\theta} \frac{\partial}{\partial r} \quad (3.2)$$

où D est le coefficient de diffusion constant, ν l'exposant de non-linéarité, d la dimension fractale, et θ l'exposant de porosité [18-22]. $\theta > 0$ signifie que le milieu limite la diffusion (subdiffusion) alors que $\theta < 0$ signifie que le milieu exalte la diffusion (superdiffusion). $\theta = 0$ permet de retrouver la solution dans (3.1).

Deux types de solutions sont envisagées selon que $\nu = 1$ (équation linéaire) ou $\nu \neq 1$ (équation non-linéaire). Elles sont pour $\nu = 1$, la gaussienne étirée :

$$\rho(r, t) = \frac{1}{Z(t)} \exp\left[-\beta(t)r^{2+\theta}\right]; \quad Z(t) \propto t^{\frac{d}{2+\theta}}; \quad \beta(t) \propto t^{-1} \quad (3.3)$$

et pour $\nu \neq 1$, la gaussienne étirée généralisée [18, 19]:

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

$$\text{avec } \beta(t) \propto t^{-\lambda/[\lambda+d(1-q)]} \text{ et } Z(t) \propto t^{d/[\lambda+d(1-q)]} \quad (3.4)$$

Comme dans le calcul des profils issus des spectres RBS, nous n'avons jamais trouvé $\nu \neq 1$ (ou bien $q \neq 1$ dans 3.2), nous avons donc logiquement déduit que l'équation de diffusion pertinente est linéaire. Les solutions du type 3.3 ont toujours convenu. C'est pour cette raison que les lissages par l'équation (2.2) ont été choisis.

La forme à une dimension (selon z) de l'équation linéaire ($\nu = 1$) peut s'écrire :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{K_0}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \quad (3.5)$$

dont la solution générale est :

$$\rho(z, t) \propto [K_0(2 + \theta)^2 t]^{-1/(2+\theta)} \exp\left[-\frac{z^{2+\theta}}{K_0(2 + \theta)^2 t}\right] \quad (3.6)$$

Cette solution correspond au cas où la masse totale (déposée) est conservée au cours de la diffusion. Ceci ne correspond cependant pas au cas d'un dépôt à vitesse constante. Il convient alors dans ce dernier cas de redéfinir les conditions aux limites du problème, en faisant une hypothèse de flux constant, ce qui s'écrit :

$$\frac{K_0}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} = C_0 \quad (3.7)$$

qui exprime le flux constant de platine à la surface en $z = 0$. Pour trouver la solution de ce problème, il est plus approprié de considérer que la solution peut prendre la forme auto-similaire :

$$\rho(z, t) = t^\beta f\left(\frac{z}{t^\alpha}\right) \quad (3.8)$$

Ainsi, les exposants α et β vérifient $\alpha = 1/(2 + \theta)$, en injectant l'équation 3.8 dans 3.1 et $\alpha + \beta = 1$, en utilisant la condition de flux (3.7). Cependant, ce modèle simple ne convient pas non plus, car si $\theta = -1.5$ (cf tableau 1 condition C1) alors $\alpha = 2$ et donc $\beta = -1$. Alors que dans les expériences, par identification de 2.2 et 3.6, on obtient $\alpha = p/(2+\theta) = 0.4$ et $\beta = m = 0.4$. Il faut donc tenir compte d'autres effets. En fait, à l'interface $z = 0$ le flux n'est pas constant : en effet, au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente, une partie du platine reste en surface alors que l'autre est transportée dans les pores et/ou diffuse sur les parois. Dans ce cas, il convient de poser une condition de flux dépendante du temps en $z=0$:

$$\frac{K(t)}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} = C(t) \quad (3.9)$$

De la même façon, le coefficient de diffusion peut également dépendre du temps simplement pour traduire le fait que la porosité peut évoluer et donc modifier la diffusion dans le milieu.

Sans perdre de généralité, on peut faire l'hypothèse que $C(t)$ et $K(t)$ suivent également des lois de puissance et donc que $C(t) = C_0 t^\epsilon$ et $K(t) = K_0 t^\gamma$. Par conséquent, α et β vérifient les nouvelles relations :

$$\alpha = \frac{1 + \gamma}{2 + \theta} \quad \text{et} \quad \alpha + \beta = 1 + \epsilon \quad (3.10)$$

De plus, ces nouvelles valeurs peuvent être reliées aux paramètres expérimentaux m, p et θ : $\gamma = p-1$ and $\epsilon = p/(2+\theta)+m-2$. On obtient ainsi une détermination complète des profils de concentration $\rho(z, t)$.

Pour les trois types de dépôt de Pt réalisés dans les conditions C1, C2 et AAO [23, 24], les valeurs déduites des paramètres $m, p, \alpha, \beta, \theta, \gamma$ et ϵ sont rassemblées dans le tableau 3.1 :

Tableau 3.1 : Exposants des fonctions gaussiennes étirées m et p auto-similaires, α, β , et θ de diffusion, γ et ϵ pour trois conditions de dépôt.

Conditions	m	p	θ	α	β	γ	ϵ
C1	0.4	0.2	-1.5	0.4	0.4	-0.6	-0.2
C2	0.25	0.25	-1.33	0.5	0.25	-0.75	-0.25
AAO	0.75	1.25	-1.66	3.75	0.75	0.25	4.0

Les différences entre les conditions C1 et C2 sont uniquement dues aux conditions de dépôt, les couches poreuses de carbone étant identiques: l'énergie cinétique des atomes de platine et le flux des ions d'argon incidents sur la couche poreuse sont plus élevés dans le cas C1. En revanche, la condition AAO présente un support alumine anodisée, mais les conditions de dépôt sont similaires à C1. On remarque que les dépôts C1-C2 conduisent à des valeurs négatives de γ et ϵ . Ceci indique d'une part que la diffusion diminue au cours du temps en raison du remplissage des pores, au moins en partie supérieure. D'autre part, le flux à la frontière $z = 0$ diminue en raison de la couche qui croît en surface et limite donc l'accès aux pores. En revanche, pour l'alumine anodisée (condition AAO), les exposants γ et ϵ sont positifs, ce qui indique une exaltation de la diffusion. De plus, l'augmentation du flux peut s'expliquer par une alimentation des pores par la couche superficielle en cours de croissance (Figure 3.1 processus (ii)). Elle se comporte comme un réservoir pour cette diffusion. Si l'on calcule l'évolution de la masse dans le pore, on s'aperçoit qu'elle croît plus vite que la linéarité. Dans le même temps, la masse de platine en surface (entre les pores) augmente moins vite que la linéarité, alors que la masse totale augmente linéairement avec le temps, en raison du flux constant de matière pulvérisée. Ce qui est exactement l'inverse de ce qui se passe pour la condition C1 précédente. Les différences entre les deux milieux sont la plus faible porosité et l'absence de tortuosité pour le support AAO. Malgré cette plus faible porosité, on constate que la diffusion est exaltée dans ce dernier cas. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'absence de tortuosité rend le transport dans le pore cylindrique plus efficace que dans l'empilement de sphères, qui pourtant présente une plus forte porosité, mais une plus faible accessibilité. On atteint là les limites du modèle proposé, qui ne tient compte ni de la géométrie du support matériel, ni des processus physiques mis en jeu (couplage transport-adsorption).

Pour décrire ce type de système complexe, illustré pour la condition AAO sur la figure 3.1, des études complémentaires sont en cours, d'une part via des simulations en dynamique moléculaire, d'autre part en modélisation par des équations de transport/diffusion couplées avec des lois d'adsorption non-linéaires [25, 26], dans l'esprit de [27].

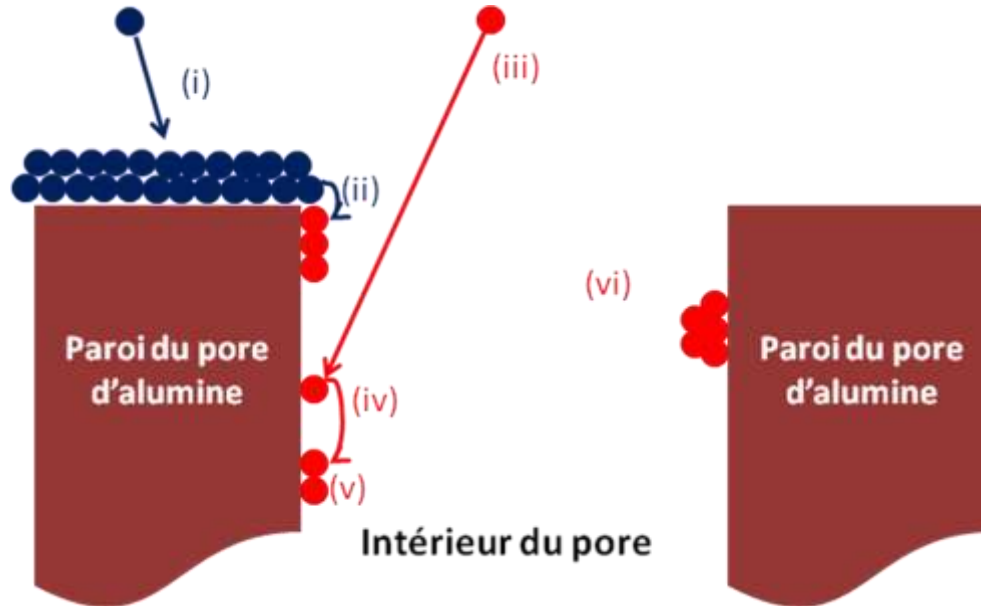


Figure 3.1 : Illustration des processus physiques intervenant dans la séquence dépôt/transport/diffusion/croissance dans un pore cylindrique de type AAO. (i) adsorption et croissance sur le haut d'une paroi ; (ii) diffusion du haut d'une paroi vers la paroi interne d'un pore ; (iii) transport/adsorption directement sur une paroi interne de pore ; (iv) diffusion le long de la paroi (V) nucléation ; (vi) croissance d'un agrégat supporté dans un pore. Ce schéma peut s'étendre simplement à toute configuration/géométrie de pores ouverts.

4. Simulations par Dynamique Moléculaire Classique

La Dynamique Moléculaire Classique est une technique de simulation numérique dans laquelle les équations du mouvement sont résolues pour un ensemble d'atomes ou de molécules [28-31] qui, dans notre cas, sont en interaction avec une surface, lisse ou perturbée (par exemple poreuse). Il s'agit de résoudre les équations du mouvement de Newton :

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{m_i} \vec{f}_i, \quad \text{avec la force } \vec{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} V_i(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t)) \text{ et } V_i = \sum_j V_{ij} + \sum_k V_{S_{ik}} \quad (4.1)$$

Avec $r_i(t)$ les trajectoires des particules i soumises au potentiel V_i résultant des interactions V_{ij} avec les particules j issues de la phase gazeuse (plasma) et déjà adsorbées, et des interactions $V_{S_{ik}}$ avec les atomes k du substrat. Il est très facilement imaginable que le nombre d'interactions va devenir très vite très important et donc le volume de calculs à conduire va également augmenter très fortement. De plus, le point crucial dans ces simulations est sans nul doute la qualité des potentiels d'interaction, qui déterminent complètement les trajectoires.

Afin de comprendre les mécanismes de diffusion du platine dans la couche poreuse et ainsi la formation de la zone active, nous avons donc mené des calculs de dynamique moléculaire sur des systèmes poreux modèles, comme ceux représentés Figure 4.1 :

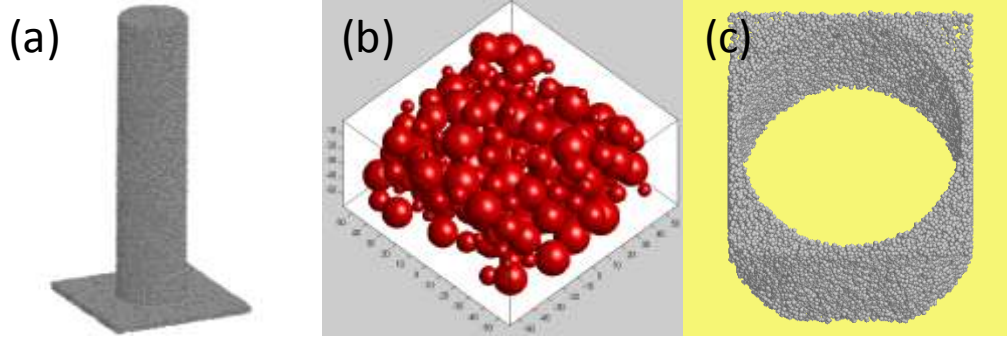


Figure 4.1 : Différentes morphologies de systèmes poreux. Les calculs simulent des dépôts sur a) une colonne de carbone de 40 nm de hauteur, diamètre 10 nm sur un support de 20x20 nm² (\Leftrightarrow réseau périodique de colonnes conduisant à une porosité = 34 %) b) empilement non compact de sphères de carbone amorphe (2.26 g.cm⁻²) de diamètres compris entre 0.3 et 1.3 nm (porosité 60%) représentant du carbone Vulcan c) pore cylindrique de profondeur 20 nm, de diamètre 9.2 nm de carbone amorphe sur un support de 10x10 nm² (\Leftrightarrow réseau périodique de pores cylindriques conduisant à une porosité = 66 %).

Nous avons utilisé un potentiel de liaisons fortes TB-SMA [32] pour décrire les interactions Pt-Pt en surface. La force entre atomes de platine peut s'écrire :

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i, r_{ij} < r_c} \left\{ 2A.p \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \frac{\xi_q}{r_0} \left[\frac{1}{\sqrt{E_i^b}} + \frac{1}{\sqrt{E_j^b}} \right] \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) \right\} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (4.2a)$$

$$E_i^b = \sum_{j \neq i} \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) \quad \text{et} \quad E_j^b = \sum_{k \neq j} \exp\left(-2q\left(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1\right)\right) \quad (4.2b)$$

avec
et un potentiel de Lennard-Jones pour les interactions Pt-C [33] :

$$V_{\text{Pt-C}}(\mathbf{r}) = 4\varepsilon_{\text{Pd-C}} \left(\left(\frac{\sigma_{\text{Pt-C}}}{\mathbf{r}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{Pt-C}}}{\mathbf{r}} \right)^6 \right) \quad (4.3)$$

La dissipation de l'énergie dans le système est traitée de façon réaliste en calculant les transferts d'énergie Pt-C : si $\vec{F}_i \cdot \vec{v} < 0$, on résout alors les équations du mouvement en introduisant un terme de friction [34], ce qui conduit à une équation de Langevin de la forme :

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{m_i} \vec{\nabla} E_T - \frac{\mu}{m_i} \vec{v}_i, \quad \mu = m_s \alpha \frac{T_i - T_e}{T_i} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\Theta_D T_e L n e^2 k_B Z}{2m_e \kappa \varepsilon_F} \quad (4.4)$$

. α est issu de la théorie de Sommerfeld [34]. Pour le Platine, $\alpha^{-1} = 1.17$ ps. α^{-1} est en fait le temps de thermalisation de la platine lors de son interaction avec la surface. Tenir compte de la thermalisation de cette façon, nous autorise à ne pas faire bouger les trop nombreux atomes de carbone pendant leur interaction avec les atomes de platine ; ceci est aussi justifié parce que ces structures de carbone sont relativement stables. Enfin, la température de Debye du carbone est supérieure à 2000 K ce qui indique un faible mouvement des atomes de carbone lorsqu'ils sont liés entre eux.

Une alternative simplifiée au modèle ci-dessus est d'effectuer une trempe moléculaire : lorsque $\vec{F}_i \cdot \vec{v} < 0$, les vitesses sont réinitialisées à zéro. Une version plus raisonnable de cette trempe est de sélectionner aléatoirement les nouvelles vitesses dans une distribution maxwellienne à la température de surface, ce qui a le mérite d'autoriser une éventuelle diffusion des atomes en surfaces, et également des agrégats. Les résultats décrits ici ont fait appel au formalisme issu de la théorie de Sommerfeld.

Pour décrire la phase de dépôt, les atomes de Pt sont envoyés les uns après les autres à un intervalle $\Delta t = 2$ ps. Les conditions initiales des simulations sont la sélection aléatoire de la position de l'atome incident au dessus de la surface avec une vitesse choisie aléatoirement dans une distribution maxwellienne à une température donnée.

Les équations du mouvement sont alors résolues avec l'algorithme des vitesses de Verlet qui se décline selon les étapes [29, 31] :

Calcul de la vitesse au point milieu :

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \vec{a}(t) \Delta t, \text{ avec } \vec{a}(t) = \frac{\vec{F}}{m_i} \quad (4.5a)$$

puis détermination de la position au temps $t + \Delta t$:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \quad (4.5b)$$

On évalue l'accélération au temps $t + \Delta t$:

$$\vec{a}(t + \Delta t) = \frac{\vec{F}(\vec{r}(t + \Delta t))}{m_i} \quad (4.5c)$$

Enfin, on termine en complétant la vitesse en $t + \Delta t$:

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \vec{a}(t + \Delta t) \Delta t \quad (4.5d)$$

Les premiers résultats que l'on peut obtenir sont les positions des atomes dans la boîte de simulation (snapshot). On visualise ainsi les dépôts « numériques » et l'on peut qualitativement les comparer avec les expériences de microscopie électronique en transmission, par exemple. On étudie la taille des agrégats formés et leur répartition en profondeur. A titre d'exemple, un arrangement des agrégats sur les grains de carbone est représenté sur la Figure 4.2.

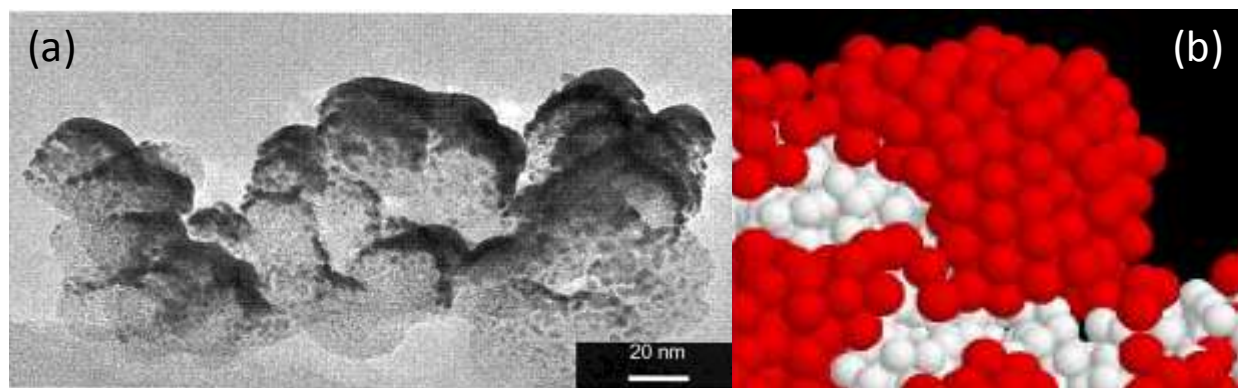


Figure 4.2 : Croissance d'agrégats de platine sur carbone. Comparaison microscopie électronique à transmission (a) et calculs de dynamique moléculaire (b).

Sur la Figure 4.3 sont présentées les morphologies des dépôts sur les surfaces décrites Figure 4.1. Les dépôts

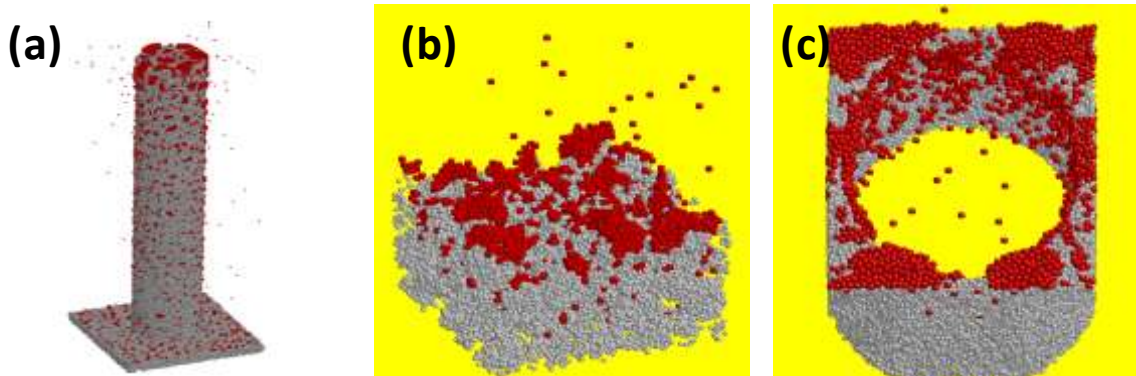


Figure 4.3 : Dépôt de 10000 atomes sur les supports de la Figure 4.1. 6300 sont adsorbées en a), 3900 en b) et 4300 en c). Les sphères de la structure de la Figure 4.1b sont composées d'atomes de carbone comme représenté en b) ici. Les calculs sont faits dans les trois cas avec les mêmes conditions initiales.

Les calculs qui ont été faits sur le modèle poreux (b) de la Figure 4.1 correspondent à l'injection de 10 000 atomes de platine sur les supports carbonés. On remarque clairement l'organisation en agrégat sur les 3 nanostructures. On observe également de la diffusion le long des surfaces externes en a) et internes en b) et c).

Un des résultats importants du calcul est l'évolution du coefficient de collage. Il est déterminé, à intervalle de temps régulier, en calculant le rapport entre le nombre d'atomes adsorbés et le nombre d'atomes injectés dans la simulation. Son évolution est reportée sur la Figure 4.4 pour deux énergies cinétiques moyennes de 0.03 et 1.eV. Elles correspondent à la sélection des conditions initiales des vitesses dans des distributions maxwelliennes d'énergie moyenne 0.03 et 1. eV.

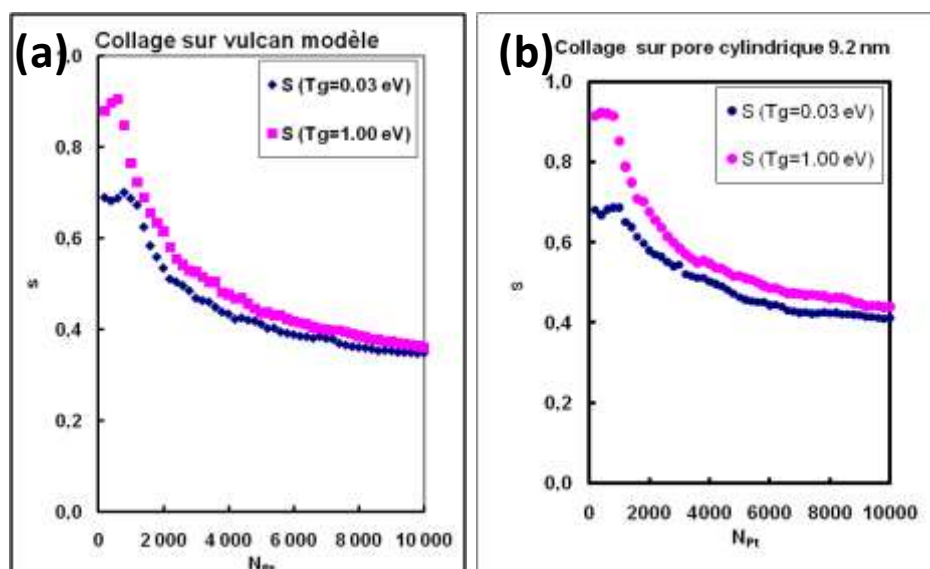


Figure 4.4 : Evolution du coefficient de collage sur les structures correspondant (a) au support de la Figure 4.1b (b) au support de la Figure 4.1c, pour deux énergies cinétiques moyennes 0.03 et 1.eV

Ces énergies correspondent respectivement, dans le cas de la pulvérisation plasma (cathodique ou magnétron) à une thermalisation complète (pression et/ou distance cible-substrat élevées) ou à une thermalisation incomplète (pression élevée et distance cible-substrat faible ou pression faible et distance cible-substrat élevée). Dans le cas présent, on remarque que les coefficients de collage diminuent systématiquement jusqu'à une saturation vers 0.4 (Figure 4.4). Seuls les débuts de croissance se caractérisent par des coefficients de collage différents aux deux énergies considérées. A plus haute énergie, le coefficient de collage initial est toujours plus élevé. Le coefficient de collage présente toujours un maximum traduisant ainsi une croissance en agrégat. En effet, si le coefficient de collage augmente, cela vient de ce que la probabilité pour un atome de s'adsorber sur la surface du substrat puis de diffuser et s'adsorber définitivement sur un agrégat en cours de croissance est supérieure à celle de se fixer sur la surface du substrat en y restant isolé.

L'organisation des agrégats est également importante. Elle peut être déterminée par la fonction de distribution radiale qui décrit la densité d'atomes voisins en fonction de la distance interatomique, moyennée sur tous les atomes déposés. La figure 6 présente ces fonctions de distribution pour un dépôt de référence sur le graphite et sur une nanofibre. Sur le graphite l'organisation des agrégats est très structurée : toutes les distances interatomiques sont présentes. Les distances aux premiers voisins sont contractées par rapport au Pt massif : -3.5% pour les agrégats de Pt sur graphite (contrairement au palladium [35, 36] qui présente une dilatation, sauf pour les très petites tailles) et -5.3 % pour le Pt sur la nanofibre. Pour les dépôts sur la nanofibre, on observe la disparition de la distance (aux seconds voisins) à 3,92 Å, qui existe pour Pt/graphite. Ceci est dû au fait, que la surface du graphite étant parfaitement lisse à l'échelle atomique, il est possible que les agrégats de Pt possède des plans (111). Or les atomes second voisins, dans une structure fcc(111), sont seulement dans les deux plans au-dessus et au-dessous de l'atome considéré. En revanche, si la surface est désordonnée à l'échelle atomique, comme cela est le cas pour les conditions C1, C2, CNF et AAO, Il ne peut pas exister de plans (111) parallèles, et donc la distance aux second voisins devien mal définie.

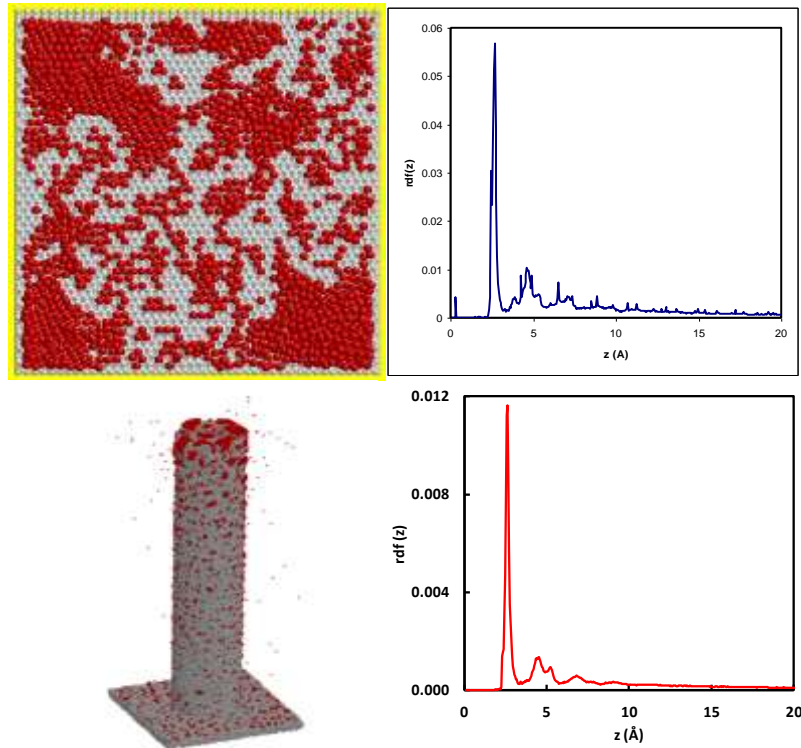


Figure 4.5 : Dépôt Pt sur a) graphite et b) nanofibre et les distributions radiales correspondantes

Dans les parties précédentes, nous avons montré l'importance du profil de concentration dans la profondeur du milieu « poreux » hôte. Nous avons rappelé que ce profil $\rho(z,t)$ est solution d'une équation de diffusion « généralisée » qui prend la forme d'une gaussienne étirée : $\rho(z) \propto Z_1(t) \exp\left(-\frac{z^{2+\theta}}{Z_2(t)}\right)$ [24,25]. Les expériences montrent que θ est négatif et varie entre -1.0 et -1.7

selon le type de porosité [11, 12, 24, 25]. La Figure 4.6 montre les profils déduits des calculs menés avec l'injection de 10000 atomes sur les trois nanostructures de la figure 4.1.

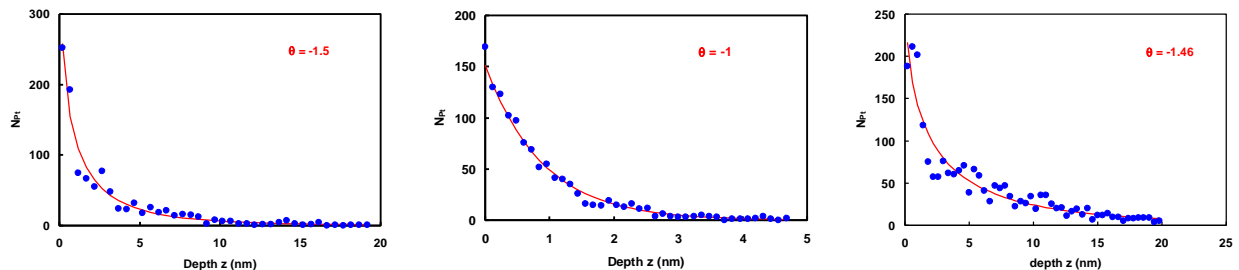


Figure 4.6 : Profils en profondeur de platine ● calculés — gaussienne étirée pour les dépôts a) la nanofibre b) dans l'empilement de sphères de type Vulcan c) dans le pore cylindrique

Il apparaît donc que les profils ainsi calculés ont des exposant de porosité θ proches de ceux obtenus expérimentalement. De plus, ils sont bien représentés par la même forme analytique que celle issue d'une approche de modélisation en termes de diffusion. Il peut alors être conclu, que les premières étapes du dépôt modélisées par Dynamique Moléculaire sont cohérents avec les résultats expérimentaux décrits dans le paragraphe 2. Cependant, une vision uniquement basée sur la diffusion ne tient compte de ni de la géométrie précise du support matériau poreux, ni des processus physiques mis en jeu (couplage transport-adsorption en particulier). Des études complémentaires sont en cours pour tenter d'éclaircir ce dernier point en modélisant par des équations de transport/diffusion couplées avec des lois d'adsorption non-linéaires issues des évolutions de coefficient de collage comme celles présentées Figure 4.4.

L'autre information intéressante et difficilement accessible expérimentalement est la densité d'agrégats. Celle-ci peut se déterminer facilement à partir des positions des atomes de platine à l'issue des simulations. Cependant comme les motifs restent petits pour des raisons de capacité de calculs (liées essentiellement à l'utilisation de potentiels qui ne sont pas de paire), les agrégats coalescent très vite, et donc, la densité devient rapidement très faible et l'histogramme des tailles ne présente plus qu'un pic de Dirac. La Figure 4.7 donne la comparaison également pour le Pt déposé sur graphite et sur nanofibre.

Sur le graphite, la distribution de taille est symétrique, ce qui est logique compte tenu du fait que la densité d'atomes est uniforme en n'importe quel point de la surface du graphite. En revanche la distribution de taille pour le dépôt sur la nanofibre est asymétrique. Ceci est dû au fait que les atomes diffusent le long de la nanofibre conduisant à un profil de concentration décroissant du haut vers le bas de la nanofibre (figure 4.7a). Et donc à mesure que l'on descend le long de la nanofibre, il y a de moins en moins d'agrégats et ils sont de tailles de plus en plus petites. On remarque ainsi que les petites tailles sont favorisées sur l'histogramme de la Figure 4.7b.

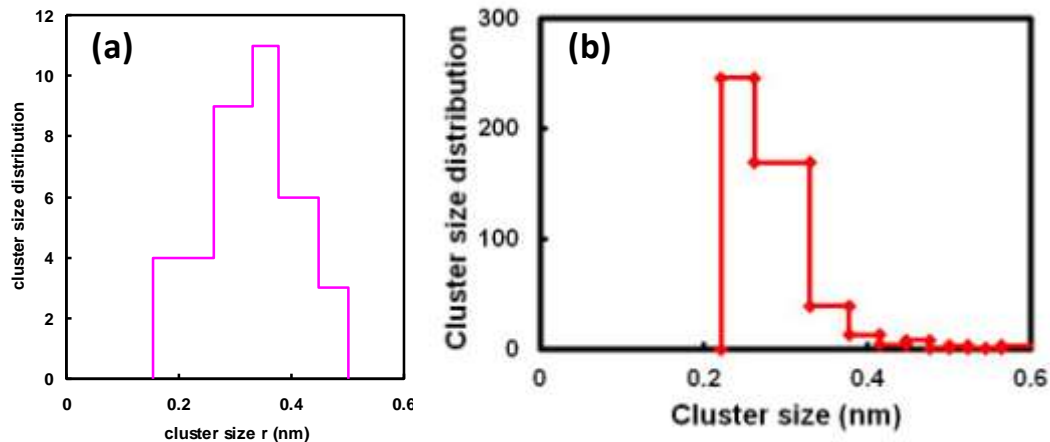


Figure 4.7 : Histogramme des tailles d'agrégats de Pt sur (a) graphite (b) nanofibre de la Figure 4.1.

La dynamique moléculaire est un outil de simulation très utile dès que l'on dispose de potentiels d'une qualité suffisante ou lorsque l'on se limite à une discussion qualitative. Un ensemble complet d'information peut être déduit de telles simulations et comparé aux résultats expérimentaux. Dans le cas de la croissance d'agrégats dans des milieux poreux toute l'information peut être extraite des calculs de dynamique moléculaire alors que les expériences de caractérisation sont plus difficiles à mener, en particulier du fait des hétérogénéités. Les effets des conditions de dépôts peuvent être mis en évidence sur des mécanismes très fins comme le collage, la morphologie, la structure, et la densité des agrégats.

5. Conclusions

Le travail présenté ici a, selon nous, un intérêt méthodologique certain, en ce sens qu'il démontre que la combinaison expériences, modèles continus et simulations moléculaires est riche de résultats communs et complémentaires.

Dans le cas présent les expériences de dépôt couplées, en particulier, à l'analyse RBS ont permis de mesurer le profils de concentration de façon assez précise de sorte que l'on puisse les lisser avec des fonctions solutions d'une équation de diffusion

linéaire à une dimension d'espace. En s'intéressant de près à ladite équation de diffusion, il s'est avéré utile de la modifier pour qu'elle rende compte de façon plus précise des résultats expérimentaux. Enfin les simulations de dynamique moléculaire permettent d'accéder à des informations complémentaires comme le coefficient de collage, la distribution radiale, ... qui sont validées par la comparaison positive des profils de concentration en profondeur par rapport à ceux obtenus par les expériences.

Remerciements

Nous remercions chaleureusement C. Lamy, C. Coutanceau, C. Charles et R. Boswell pour leurs aides et encouragements constants. Nous remercions très vivement le Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS qui a permis par son soutien financier, mais aussi moral, de mener une partie des travaux reportés ici.

Bibliographie

- [1] M. Boutonnet Kizling, S G Jaras. (1996) "A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions" *Applied Catalysis A: General*, 147, 1-21
- [2] C J Liu, G P Vissokov, B W L Lang (2002) "Catalyst preparation using plasma technologies" *Catalysis Today*, 72, 173-184
- [3] C J Liu, J Zu, K Yu, D Cheng, Y Han, J Zhan, C Ratanatawanate, B W L Lang (2006) "Plasma application for more environmentally friendly catalyst preparation" *Pure and Applied Chemistry*, 78, 1227-1238
- [4] J. Tyczkowski, R. Kapica, R. Lojewska (2007) "Cold plasma in the nanotechnology of catalysts" *Thin Solid Films*, 515, 6590–6595
- [5] P. Brault (2011) "Plasma deposition of catalytic thin films: Experiments, Applications, Molecular modeling" *Surf. Coat. Technol.*, 205, S15-S23
- [6] P. Brault; A. Caillard, A. L. Thomann (2011) "Polymer electrolyte fuel cell electrodes grown by vapor deposition techniques" *Chemical Vapor Deposition*, 17, 296-304
- [7] A. Gras-Marti and J. A. Valles-Abarca (1983) "Slowing down and thermalization of sputtered particle fluxes: Energy distributions" *J. Appl. Phys.*, 54, 1071-1075
- [8] K. Meyer, I. K. Schuller, and C. M. Falco "Thermalization of sputtered atoms" (1981) *J. Appl. Phys.*, 52, 5803-5805
- [9] M. Horkel, K. Van Aeken, C. Eisenmenger-Sittner, D. Depla, S. Mahieu and W. P. Leroy "Experimental determination and simulation of the angular distribution of the metal flux during magnetron sputter deposition" (2010) *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 075302
- [10] O. Antoine, Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand (2000) "Catalyst gradient for cathode active layer of proton exchange membrane fuel cell", *Electrochimica Acta* 45, 4493–4500
- [11] P. Brault, A. Caillard, A. L. Thomann, J. Mathias, C. Charles, R. W. Boswell, S. Escibano, J. Durand, T. Sauvage (2004) "Plasma sputtering deposition of platinum into porous fuel cell electrodes", *J. Phys. D* 37, 3419–3423
- [12] A. Caillard, P. Brault, J. Mathias, C. Charles, R. Boswell, T. Sauvage (2005) "Deposition and diffusion of platinum nanoparticles in porous carbon assisted by plasma sputtering", *Surf. Coatings Technol.* 200, 391-394
- [13] A. Caillard, Ch. Coutanceau, P. Brault, J. Mathias, J.-M. Léger (2006) "Structure of Pt/C and PtRu /C catalytic layers prepared by plasma and electric performance in Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)", *J. Power Sources* 162, 66-73
- [14] A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, P. Brault, Ch. Coutanceau (2007) "Plasma based platinum nano-aggregates deposited on carbon nanofibres improve fuel cell efficiency", *Appl. Phys. Lett.*, 90, 223119
- [15] A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, P. Brault (2007) "Integrated plasma synthesis of efficient catalytic nanostructures for fuel

cell electrodes" *Nanotechnology*, 18, 305603

[16] M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdès, T. Sauvage, C. Coutanceau (2009) "Performance of plasma sputtered Fuel Cell electrodes with ultra-low Pt loadings", *Electrochemistry Communications* 11, 859 – 861

[17] M. W. Thompson (1968) II. "The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold" *Philosophical Magazine*, 18, 377-414

[18] L. C. Malacarne, R. S. Mendes, I. T. Pedron and E. K. Lenzi (2001) "Nonlinear equation for anomalous diffusion: unified power-law and stretched exponential exact solution" *Phys.Rev. E* 63, 030101(R)

[19] I. T. Pedron, R. S. Mendes, L. C. Malacarne and E. K. Lenzi (2002) "Nonlinear anomalous diffusion equation and fractal dimension: Exact generalized Gaussian solution" *Phys. Rev. E* 65, 041108

[20] C. Tsallis and E. K. Lenzi (2002) "Anomalous diffusion: nonlinear fractional Fokker–Planck equation" *Chem. Phys.* 284, 341-347

[21] B. O'Shaughnessy, I. Procaccia (1985) "Analytical Solutions for Diffusion on Fractal Objects" *Phys. Rev. Lett.*, 54,455-458

[22] B. O'Shaughnessy, I. Procaccia (1985) "Diffusion on fractals" *Phys. Rev. A*, 32, 3073-3083

[23] P. Brault, Ch. Josserand, J.-M. Bauchire, A. Caillard, Ch. Charles, R. W. Boswell (2009) "Anomalous diffusion mediated by atom deposition into a porous substrate", *Phys. Rev. Lett.* 102, 045901

[24] S. Wu, P. Brault, C. Wang, T. Sauvage (2011) "Enhanced anomalous diffusion of sputtered atoms in nanosized pores" *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 390, 2112-2116

[25] F. James, M. Sepulveda, P. Valentin (1997) "Statistical Thermodynamics Models for Multicomponent Isothermal Diphasic Equilibria" *Math. Models and Methods in Applied Science*, 7, 1-29

[26] I. Langmuir (1918) "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum" *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403

[27] F. James, M. Postel, M. Sepulveda (2000) "Numerical comparison between relaxation and nonlinear equilibrium models. Application to chemical engineering" *Physica D*, 138, 316-333

[28] M. P. Allen, D. J. Tildesley (1987) *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford

[29] D. Frenkel, B. Smit (1996) *Understanding Molecular Simulations*, Academic Press, New York

[30] D. C. Rapaport (1998) *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press)

[31] D. B. Graves, P. Brault (2009) "Molecular Dynamics for Low Temperature Plasma-Surface Interaction Studies", *J. Phys. D* 42, 194011

[32] F. Cleri, V. Rosato (1993) "Tight-binding potentials for transition metals and alloys", *Phys. Rev. B*, 48, 22

[33] S. Y. Liem, K.-Y. Chan (1995) Simulation study of platinum adsorption on graphite using the Sutton-Chen potential, *Surface Science*, 328, 119-128

[34] Q. Hou, M. Hou, L. Bardotti, B. Prevel, P. Melinon, and A. Perez "Deposition of AuN clusters on Au₁₁₁... surfaces. I. Atomic-scale modeling"(2000) *Phys. Rev. B* 62, 2825-2834

[35] P. Brault, G. Moebis (2004) "Molecular dynamics simulations of palladium cluster growth on flat and rough graphite surfaces", *Eur. Phys. J. AP*, 28, 43–50

[36] P. Brault, A.-L. Thomann, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza (2002) "Tuning growth from clusters to continuous ultrathin films : Experiments and molecular dynamics simulations of Pd plasma sputter deposition", *Eur. Phys. J. AP*, 19, 83-87