



Transport et diffusion d'atomes dans des milieux poreux. Modélisation et simulation par dynamique moléculaire

Pascal Brault, Jean-Marc Bauchire, Francois James, Christophe Josserand

► To cite this version:

Pascal Brault, Jean-Marc Bauchire, Francois James, Christophe Josserand. Transport et diffusion d'atomes dans des milieux poreux. Modélisation et simulation par dynamique moléculaire. 1ères Jounées matériaux Numériques, JMN 2013, Feb 2013, Loches, France. hal-00797218

HAL Id: hal-00797218

<https://hal.science/hal-00797218>

Submitted on 6 Mar 2013

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 et diffusion d'atomes dans des milieux poreux. Modélisation et simulation par dynamique moléculaire

Pascal Brault¹, Jean-Marc Bauchire¹, François James², Christophe Josserand³

Pascal.Brault@univ-orleans.fr

¹ GREMI UMR 7344 CNRS-Université d'Orléans, BP6744, 45067 Orléans Cedex 2, France

² MAPMO, UMR 7349 CNRS-Université d'Orléans, BP6759, 45067 Orléans Cedex 2, France

³ Institut Jean Le Rond d'Alembert, UMR 7190 CNRS-Paris VI, 75252 Paris Cedex 05, France

Résumé

Il existe de grands champs d'application des dépôts sur les surfaces complexes, en particulier poreuses ou présentant des forts rapports d'aspect, comme dans le cas des tapis de nanotubes, nanofibres ou bien leur négatifs que sont les réseaux de trous cylindriques tels que les templates d'alumine. Le transport de matière et la croissance de nanostructures ou nanoobjets dans ces substrats posent de nombreux problèmes scientifiques. Lorsque les dimensions de l'espace vide dans ces substrats sont nanométriques, il est intéressant de comparer les prédictions des modèles continus et des modèles particuliers. De plus, cette comparaison peut s'étendre aux expériences de laboratoire dans le cas des dépôts issus de l'exposition à une vapeur d'atomes.

Expériences

Les expériences décrites ici sont relatives aux dépôts de platine dans des nanostructures de divers types : empilement de sphères de carbone de tailles 30-100 nm avec une porosité résultante de 50% environ, des tapis de nanotubes ou nanofibres de carbones, de réseau de trou cylindrique de l'alumine anodisée. Outre les applications, il est intéressant d'étudier les phénomènes de transport/adsorption/croissance dans ce type de milieux représentés dans la figure 1.

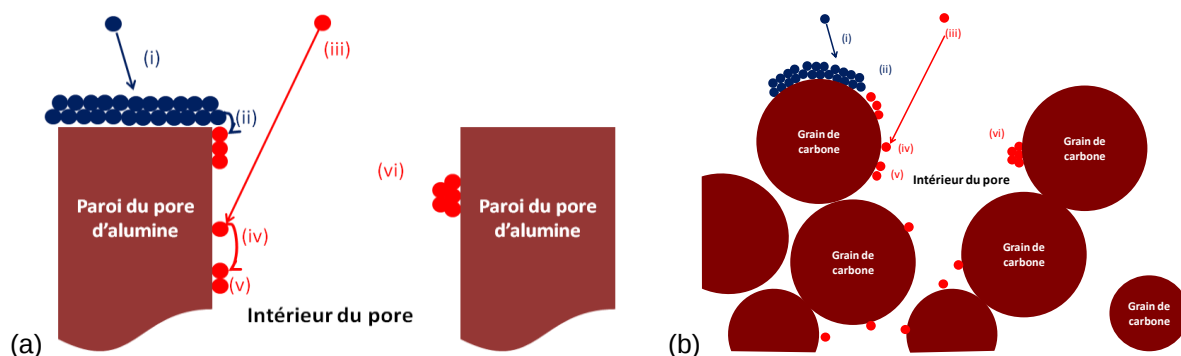


Figure 1 : Géométrie de systèmes poreux (a) ordonné et (b) désordonné. Le système d'alumine peut très bien représenter un réseau de nanofibres ou nano-tubes. Les phénomènes sont : (i) adsorption et croissance sur le haut d'un(e) grain/paroi; (ii) diffusion du haut d'un(e) grain/paroi vers la paroi interne d'un pore ; (iii) transport/adsorption directement sur une paroi interne de pore ; (iv) diffusion le long d'un(e) grain/paroi (v) nucléation ; (vi) croissance d'un agrégat supporté dans un pore.

Modèle de diffusion

L'exposition d'un milieu poreux à un flux d'atomes conduit à une pénétration plus ou moins grande de ces atomes à l'intérieur du milieu comme le montre la figure 1. Les mesures par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford menées sur l'accélérateur Van de Graaf du CEMHTI (UPR 3079 CNRS, Orléans) ont permis de déterminer les profils de concentration de platine dans la profondeur de la couche poreuse par ajustement moindre carré entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés à partir de compositions d'essai. Comme cela était attendu, ces profils sont décroissants de la surface vers l'intérieur de la couche. Il était donc intéressant de vérifier si ces profils obéissaient, ou non, à une équation de diffusion de la matière. La littérature est riche de la description de phénomènes de transport/diffusion. Nous nous sommes donc penchés sur celle concernant les milieux poreux et nous avons testé l'équation de diffusion unidimensionnelle dans les poreux :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(z, t) \frac{\partial \rho}{\partial z} \right). \quad (1)$$

où $\rho(z, t)$ est la concentration en fonction de la profondeur au temps t . Le coefficient de diffusion prend la forme : $K(z, t) = K_0 \frac{t^\gamma}{z^\theta}$. K_0 est une constante. Les paramètres θ et γ prennent en compte le fait que la morphologie du poreux peut évoluer à mesure que la quantité de platine augmente dans le milieu, à la fois dans l'espace et dans le temps. De plus, le flux arrivant à la surface du substrat poreux ($z = 0$) est supposé dépendre du temps ($\propto t^\beta$) du fait du changement de morphologie pendant le dépôt. Ceci conduit alors à un profil de concentration en fonction de la profondeur [1-2] :

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

L'exposant β est une fonction de ε , γ , et θ . θ dépend plutôt des conditions plasma alors que ε , γ sont plutôt fonction du matériau poreux.

Modèles particuliers la dynamique moléculaire.

Afin de comprendre les mécanismes de diffusion du platine dans la couche poreuse, nous avons également entrepris des calculs de dynamique moléculaire [3] sur des systèmes poreux modèles, tels des réseaux de tiges, de trous cylindriques, ou bien des empilements aléatoires de sphères nanométriques, en utilisant une force issue du potentiel de liaisons fortes TB-SMA pour décrire les interactions Pt-Pt :

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

avec $E_i^b = \sum_{j \neq i} \exp \left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right)$ et $E_j^b = \sum_{k \neq j} \exp \left(-2q \left(\frac{r_{jk}}{r_0} - 1 \right) \right)$ et un potentiel de Lennard-Jones pour

les interactions Pt-substrat $V_{Pt-C}(r) = 4\varepsilon_{Pd-C} \left(\left(\frac{\sigma_{Pt-C}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{Pt-C}}{r} \right)^6 \right)$.

La dissipation de l'énergie dans le système est traitée de façon réaliste en calculant les transfert d'énergie Pt-substrat: si $\vec{F}_i \cdot \vec{v}_i < 0$ alors on résout les équations du mouvement en introduisant un terme de friction

(Equation de Langevin) $\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{m_i} \vec{\nabla} E_T - \mu \vec{v}_i$ issu de la théorie de Sommerfeld

$\mu = m_s \alpha \frac{T_i - T_e}{T_i}$ et $\alpha = \frac{\Theta_D T_e L n e^2 k_B Z}{2 m_e \kappa \varepsilon_F}$. Pour décrire la phase de dépôt, les atomes de Pt sont envoyés

les uns après les autres à un intervalle $dt=2ps$. Les équations du mouvement sont résolues avec l'algorithme des vitesses de Verlet. On étudie alors la répartition des atomes dans la profondeur du substrat modèle. On peut ainsi comparer les prédictions de la dynamique moléculaire aux premiers instants du dépôt avec les prédictions des lois de diffusion, et également avec les mesures expérimentales [4].

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

[2] S. Wu, P. Brault, C. Wang, Enhanced anomalous diffusion of sputtered atoms in nanosized pores, Physica A **390** (2011) 2112-2116

[3] D. B. Graves, P. Brault, Molecular dynamics for low temperature plasma-surface interaction studies, J. Phys. D **42** (2009) 194011

[4] P. Brault, A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, D. B. Graves, Platinum nanocluster growth on vertically aligned carbon nanofiber arrays: sputtering experiments and molecular dynamics simulations, Appl. Surf. Sci. **263** (2012) 352-356