HAL
open science

Nanomatériaux énergétiques sur puce: élaboration, modélisation et caractérisation

Marine Petrantoni

To cite this version:

Marine Petrantoni. Nanomatériaux énergétiques sur puce: élaboration, modélisation et caractérisation. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2010. Français. NNT : . tel-00559629

HAL Id: tel-00559629

https://theses.hal.science/tel-00559629v1

Submitted on 26 Jan 2011

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.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : *Conception de Circuits Microélectroniques et Microsystèmes*

Présentée et soutenue par *Marine PETRANTONI*
Le *06/12/2010*

Titre : *Nanomatériaux énergétiques sur puce : élaboration, modélisation et caractérisation*

JURY
Danick BRIAND, Rapporteur
Dominique COSTA, Rapporteur
Mehdi DJAFARI ROUHANI, Examinateur
Eric LAFONTAINE, Examinateur
Denis SPITZER, Examinateur
Christophe TENAILLEAU, Examinateur
Véronique CONEDERA, Invité
Peggy LAMY, Invité

Ecole doctorale : *GEET*
Unité de recherche : *LAAS-CNRS*
Directrice de Thèse : *Carole ROSSI*
Co-directeur de Thèse : *Alain ESTEVE*

REMERCIEMENTS

Je remercie le directeur du laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes de Toulouse (LAAS – CNRS), Mr Raja Chatila, ainsi que Jean-Yves Fourniols responsable du groupe Nano Ingénierie et Intégration des Systèmes (N2IS) pour m'avoir accueillie et hébergée durant ces trois années de thèse. Je remercie également Hugues Granier pour m'avoir permis d'évoluer en salle blanche.

Je souhaite également remercier les rapporteurs, Mme Dominique Costa et Mr Danick Briand, pour avoir accepté de rapporter sur mon travail de thèse ainsi que les membres et président de jury, Mr Denis Spitzer, Mr Eric Lafontaine, Mr Christophe Tenailleau et Mr Mehdi Djafari Rouhani et les invités Mme Peggy Lamy et Mme Véronique Conédéra qui ont accepté de participer à ma soutenance de thèse. Je vous remercie pour vos encouragements, vos conseils et observations qui m'ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Merci à Carole Rossi et Alain Estève, mes directeurs de thèse, pour leur disponibilité et leurs conseils. Ils m'ont accompagné dans l'apprentissage du métier de chercheur en me donnant la possibilité de développer mes idées et de découvrir d'autres horizons au travers de multiples conférences et échanges avec notamment l'Université du Texas. A ce titre, je remercie le professeur Y. Chabal de m'avoir accueillie dans son équipe où j'ai beaucoup appris en rencontrant des gens formidables tels que Oliver et Nour qui m'ont pris sous leurs ailes, Jeff qui m'a accueillie dans sa famille, Damien, Jinhee avec qui j'ai pu travailler, Wilfredo, Cathy ou encore Irinder.

Je remercie Georges Landa et Mehdi Djafari Rouhani pour leur disponibilité, leur gentillesse et leur bonne humeur. Un grand merci à Daniel Estève dont la porte est toujours grande ouverte.

Un grand merci également à Christophe Tenailleau et Pierre Alphonse pour s'être embarqués dans cette aventure avec moi. Je leur en suis très reconnaissante. Merci pour leur investissement, leur disponibilité et leur grande compétence. Merci également à Jean-Yves Chane-Ching leur responsable. Je n'oublierai pas non plus Abdérahmane Brahmi pour son aide sur la caractérisation par ATD. Je pense également à Sophie Guillemet et Pascal Dufour avec qui j'ai passé une conférence mémorable près d'Amsterdam!

Je remercie également Fabrice Mathieu pour son travail sur les dispositifs PCB. Toujours dans la bonne humeur !

Je fais un clin d'œil à mes ex voisins de bureau Jean-Marie Ducéré (Mr Wikipédia) et Hélène Pezous. Merci Jean-Marie pour tes conseils, ta patience (surtout le vendredi après-midi vers 15h…) et ta très grande disponibilité : toujours prêt pour rendre service ! J'ai beaucoup appris en ta présence. Merci Hélène pour tes conseils, ton soutien dans les moments difficiles et ta sincérité. Il y aurait encore beaucoup de choses à dire. Je vais résumer en disant que : j'ai trouvé ici une véritable amie.

Je fais également un clin d'œil à toute l'équipe : Cédric, Adrien, Ilyes, Marie, Anne, Hugo, Cloé, Ayse, Fabrice, Maud, Sofiane, Mehdi, Guillaume… avec qui je me suis éclatée. Je souhaite aux petits nouveaux du groupe « matériaux énergétiques » d'en profiter à fond comme j'ai pu le

faire. C'est un sujet passionnant ! Egalement, un merci tout particulier à notre martiniquais, Cédric, qui a réalisé pour mon pot de thèse un punch merveilleux !

Je n'oublie pas non plus mon voisin de bureau, Pierre Joseph, qui a su supporter avec calme mes coups de gueule et mes moments de moins bien… Merci pour ta patience et ta gentillesse. Je te souhaite le meilleur pour ta vie professionnelle et personnelle.

Cette thèse m'a permis de faire de belles rencontres avec Véronique Conédéra, Ludovic Salvagnac, Mathieu Mazas, Laurent Bouscayrol (Boubou), Xavier Dollat, David Bourrier ou encore Sebastien Pinaud. C'était vraiment terrible de travailler avec vous ! Merci pour votre disponibilité, votre soutien et vos grandes compétences! Vous me manquerez !!! Beaucoup, beaucoup !!!!!

Je suis très heureuse d'avoir pu travailler en salle blanche et je remercie toutes les personnes qui m'ont permis de travailler dans d'excellentes conditions! Merci à Christina, Fabien, Laurent, Benoite, Monique, Christine, Bernard, Samuel, David Colin, Franck, Pierre-François, Eric, Djaffar, Jean-Baptiste… pour leur gentillesse, leurs conseils et leur bonne humeur.

Je remercie mon oncle Gérard et Véronique sa compagne, mon frère Virgile et ma belle sœur Joséphine, mon petit neveu Gabriel et ma grand-mère Marie-Catherine ainsi que ma belle famille : Melissa, Anthony, Evelyne et Bernard pour m'avoir soutenue et encourager tout au long de cette expérience.

Pour finir, je remercie ma mère et mon père pour m'avoir donné les moyens d'arriver jusqu'ici. Je sais que ça n'a pas toujours été facile mais vous n'avez jamais baissé les bras, recherchant sans cesse le meilleur pour vos enfants. Merci pour votre soutien. Merci pour tout… Je vous dédie ce travail.

J'ai une pensée toute particulière pour mon compagnon, Thomas, qui a connu les moments de doute, de joie et de fatigue qui ont accompagné ce travail de trois ans et la rédaction de ce manuscrit. Tu m'as été d'un grand soutien… Mon chéri, merci d'avoir été là pour moi.

Merci à vous tous.

J'espère n'avoir oublié personne…

Table des matières

ABREVIATIONS 6

INTRODUCTION GENERALE 7

CHAPITRE I : DE LA MICROPYROTECHNIE A LA NANO-ENERGETIQUE SUR PUCE : ETAT DE L'ART et PROBLEMATIQUE 15

Introduction 16

1. La Micropyrotechnie 17

1.1. L'énergie embarquée dans les microsystèmes 17

1.2. Les matériaux énergétiques conventionnels 22

1.2.1. Les matériaux monomoléculaires organiques 24

1.2.2. Les matériaux énergétiques composites 25

1.2.3. Résumé et analyse 26

2. La naissance de la nano-énergétique 30

2.1. Les matériaux énergétiques pour les microsystèmes 30

2.1.1. Les matériaux bimétalliques 30

2.1.2. Les thermites 31

2.2. Apport de la nanostructuration pour les matériaux énergétiques de type thermite 33

3. Les procédés technologiques pour la nano-énergétique 35

3.1. Le conditionnement des poudres 36

3.1.1. Mélange physique de poudres 36

3.1.2. Sol-gel 37

3.2. Dépôt chimique ou physique en phase vapeur 38

3.2.1. CVD et ALD 39

3.2.2. PVD 40

3.3. Autres procédés de nanostructuration 43

3.3.1. Procédé utilisant des matériaux nano-poreux 43

3.3.1.1. L'alumine nano-poreuse 43

3.3.1.2. Le silicium nano-poreux 44

3.3.2. Les matrices de nanofils 45

3.3.3. La nanochimie, ingénierie moléculaire 46

4. La problématique de cette thèse 51

Conclusion 54

CHAPITRE II : ELABORATION DE MATERIAUX ENERGETIQUES SUR SILICIUM 57

Introduction 58

1. Préparation du substrat et description des méthodes de caractérisation structurale 59

1.1. Préparation du substrat 59

1.2. Analyses structurales 60

2. Développement d'un procédé de structuration sous forme de nanofils 61

2.1. Etape 1 : choix de la couche intermédiaire entre le silicium et le cuivre 64

2.2. Etape 2 : technique de dépôt du film mince de cuivre 65

2.3. Etape 3 : procédé d'oxydation thermique 69

2.3.1 Température et durée du palier 70

2.3.2. Vitesse de chauffe et de refroidissement 71

2.3.3. Contrôle de l'atmosphère pendant l'oxydation thermique 74

2.4. Etape 4 : le Dépôt d'Aluminium 75

3. Procédé par Pulvérisation magnétron réactive 79

3.1. Développement et optimisation du procédé multicouches 80

3.1.1. Descriptif du procédé par pulvérisation cathodique 80

3.1.2. Mise au point du dépôt de CuO 83

3.1.3. Mise au point du dépôt d'Al 85

3.2. Dépôt de multicouches d'Al/CuO 86

3.2.1. La morphologie des couches 87

3.2.2. La rugosités de surface des couches 89

3.2.3. La contrainte dans les multicouches 89

3.3. La stoechiométrie des réactifs 92

Conclusion 95

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES PERFORMANCES ENERGETIQUES – VALIDATION DE LA CAPACITE A INITIER D'AUTRES MATERIAUX ENERGETIQUES 97

Introduction 98

1. Les performances énergétiques 99

1.1. Etude de la stœchiométrie des réactifs 99

1.2. Apport de la nanostructuration 102

1.3. Effet de la nature de la couche de surface 106

1.4. Comparaison des analyses thermiques entre nanofils et multicouches 108

2. Réalisation d'un micro-initiateur à base de nanothermite 112

2.1. Procédé de fabrication 112

2.1.1. Niveau 1 : Réalisation des résistances en Cr/Pt/Au 112

2.1.2. Niveau 2 : Connections électriques en or 114

2.1.3. Niveau 3 : Isolation électrique entre la résistance et la nanothermite Al/CuO 114

2.1.4. Niveau 4 : Dépôt de la nanothermite 115

2.1.4.1. Nanofils de CuO/Al 115

2.1.4.2. Nanofeuillets de CuO/Al 117

2.2. Initiation de la nanothermite 118

2.3. Propagation de la réaction après initiation 120

3. Caractérisation de l'amorçage d'un propergol 123

3.1. Description de l'expérience et du montage 123

3.2. Résultats 126

3.2.1. Initiation au contact 126

3.2.2. Initiation à distance 127

Conclusion 129

CHAPITRE IV : STABILITE DE LA NANOTHERMITE : VERS UNE MAITRISE DES COUCHES BARRIERES 131

Introduction 132

1. Développement d'outils pour la maîtrise des nanomatériaux énergétiques : modélisation atomistique 136

1.1. Méthode de calculs 139

1.2. Résultats 142

1.2.1. Adsorption et incorporation d'un atome de Ni dans la surface Al(111) 142

1.2.1.1. Adsorption 142

1.2.1.2. Pénétration dans la sub-surface 144

1.2.2. Adsorption et incorporation d'un atome d'Al dans la surface Ni(111) 147

1.2.2.1. Adsorption 148

1.2.2.2. Pénétration dans la sub-surface 149

2. Développement d'une couche barrière nano-contrôlée par procédé ALD 152

2.1. Moyens et procédés 152

2.2. Résultats 156

2.2.1. Détermination des modes de vibration du CuO 156

2.2.2. Etude de la tenue en température de l'oxyde de cuivre (II) – CuO 157

2.2.3. Dépôt d'alumine par ALD 158

Conclusion 165

CONCLUSION GENERALE 167

ANNEXES 175

Annexe 1 176

Annexe 2 178

Annexe 3 180

Annexe 4 182

Annexe 5 184

Annexe 6 186

Annexe 7 190

REFERENCES 195

Abréviations

ADN	acide désoxyribonucléique
ADN/Al	dinitroamidure d'Ammonium/Aluminium
AFM	Atomic Force Microscope (microscopie à force atomique)
ALD	Atomic Layer Deposition
ATD	Analyse Thermique Différentielle
CEA - LETI	Commisariat à l'Energie Atomique - Laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information
CIRIMAT	Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux
CNES	Centre National d'Etudes Spaciales
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CVD	Chemical Vapor Deposition
DGA	Délégation Générale pour l'Armement
DRIE	Deep reactive-ion etching
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (analyse par calorimétrie différentielle)
EDI	eau désionisée
FTIR	Fourrier Transform Infra Red (Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrier)
HMX	octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacine
LAAS - CNRS	Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes
LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEMS	MicroElectroMechanical Systems (microsystèmes)
N2IS	Nano Ingénierie et Intégration des Systèmes
ONTA	Oxy-Nitro-Triazole
PAG	polyazoture de glycidyle
PCB	Printed Circuit Boarded
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PETN	tétranitrate de pentaérythritol
PVD	Physical Vapor Deposition
PZT	Titano-Zirconate de Plomb
SMA	Shape Memory Alloys (alliages à mémoire de forme)
SNPE	Société Nationale des Poudres et des Explosifs
TATB	Triamino-Trinitro-Benzène
TEM	Transmission Electron Microscope
TNT	trinitrotoluène
VS	Vapeur-Solide
VSL	Vapeur-Solide-Liquide
1D	une dimension
2D	deux dimensions

Introduction générale

Depuis l'émergence, dans les années 80, des MEMS (MicroElectroMechanical Systems), appelés également microsystèmes, nous cherchons à concevoir et produire des systèmes de plus en plus complexes, compacts et autonomes aux performances accrues. Pour ce faire, de nombreuses études sont menées sur la miniaturisation de sources d'énergie embarquées telles que les sources électrochimiques [1] et le développement de nouvelles solutions de récupération et de stockage de l'énergie [2,3]. Nous cherchons à récupérer, produire mais aussi stocker à long terme de l'énergie sur des réseaux de microsystèmes autonomes et communicants, pour des applications qui touchent tous les secteurs d'activité dont la péri-informatique (ambiance intelligente), l'automobile (airbags), l'aérospatiale (propulsion des fusées) et également l'armement (armes à feu, obus…).

Dans le domaine militaire, qui nous concerne plus particulièrement, les maîtres mots sont : légèreté, volume, vitesse, précision, fiabilité-sureté et sécurité. En 2003, la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) a inscrit le domaine de l'énergie embarquée parmi les actions technologiques nécessaires à la préparation de l'avenir dans le domaine de la défense [4,5]. Aux Etats-Unis, en Russie et dans d'autres pays comme l'Australie, les enjeux scientifiques privilégient aussi la gestion de l'énergie embarquée. Parmi les orientations technologiques, dans le but d'atteindre des performances ultimes, un effort croissant vise à explorer les voies des nanotechnologies et des bionanotechnologies, pour trouver des matériaux innovants et plus performants dans le but de stocker et délivrer l'énergie embarquée [2].

La très grande majorité des travaux concernent le stockage électrochimique. Née en 1799, la pile de Volta fait partie des premières découvertes dans ce domaine [6]. En 1859, cette invention est suivie par l'accumulateur de Planté [6]. La fonctionnalité de cette dernière découverte complète celle de la pile par sa capacité à se charger et à se décharger un certain nombre de fois. Plusieurs dispositifs sont alors étudiés : les principaux moyens de stockage de l'énergie électrique qui en ressortent sont alors de nature électrochimique avec, par exemple, la pile au lithium qui traite directement l'énergie électrique, de préférence aux solutions électromagnétiques, inertielles et capacitives [6].

Cependant, il reste difficile de stocker l'énergie électrique dans de très faibles volumes. Malgré les efforts fournis et l'amélioration des performances des batteries (la densité d'énergie a été multipliée par 6 depuis les années 80 passant de ~ 30 Wh/kg pour un accumulateur au plomb à ~ 200 Wh/kg pour un accumulateur lithium-ion [1]), ces nouveaux produits ne suffisent pas à répondre à tous les besoins en énergie embarquée dans les MEMS.

Notons ici que les applications pouvant nécessiter des besoins énergétiques autres que des besoins électriques se multiplient depuis une dizaine d'années. Ces besoins peuvent correspondre à des besoins en énergie délivrée sous forme de chaleur, de gaz ou encore d'espèces chimiques réactives : il n'est donc pas incontournable de ne considérer que des fonctions électriques mais il paraît de « bonne stratégie » de spécialiser les sources énergétiques embarquées en fonction de l'objectif d'application.

Pour répondre à ces besoins diversifiés, le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) a proposé l'utilisation de ***matériaux énergétiques*** [7] dans les microsystèmes. Ces matériaux ont la capacité de libérer de l'énergie chimique sous forme de chaleur, pression ou encore espèces chimiques spécifiques (telles que H_2O, N_2 ou CO_2 [8,9]), en un temps très court (entre une centaine de microseconde [10] et quelques dizaines à centaines de millisecondes [11]) sous l'effet d'un stimulus : élévation de température, impact, pression… Ces matériaux constituent une source d'énergie importante. La quantité de chaleur dégagée peut atteindre 23 kJ/cm^3 pour le dinitroamidure d'Ammonium/Aluminium (ADN/Al) [12,13]. Ils peuvent être stockés à long terme sans perte de leur efficacité et de leurs performances. Comparés aux batteries, un propergol peut libérer quelques MJ/kg [14] contre ~ 1MJ/kg pour une batterie lithium/ion [15]. En revanche, la libération d'énergie est « monocoup » bien que l'on puisse partiellement contrôler la vitesse de réaction. Une fois la réaction exothermique activée et terminée, le matériau n'est plus utilisable.

Les matériaux énergétiques sont connus depuis très longtemps : la poudre noire a été inventée en Chine aux alentours du VIIème siècle. Les principales applications des matériaux énergétiques jusque dans les années 50 sont essentiellement l'artillerie, la démolition, les feux d'artifices et plus tardivement l'aérospatial. De la fin du XIXème siècle aux années 70-80, l'essor de la chimie organique et moléculaire a permis de gros progrès sur les performances et la stabilité

des matériaux énergétiques organiques. De nouvelles molécules satisfaisant aux critères de performances et sécurités sont apparues comme, par exemple, le Triamino-Trinitro-Benzène (TATB) ou l'Oxy-Nitro-Triazole (ONTA) [16]. Ainsi, dès les années 70, les matériaux énergétiques sont perçus comme une source d'énergie compacte potentielle pour réaliser des actionnements puissants dans des volumes réduits. L'exemple le plus illustrateur est bien sûr l'airbag [17] inventé dans les années 50 avec le brevet de J. Hetrick [18] et diffusé dans les années 70 – 80 pour la sécurité automobile.

Dans les années 90, au LAAS, est né le concept de la « Micropyrotechnie » dont l'originalité a été de proposer l'intégration de matériaux énergétiques dans les microsystèmes. Cette discipline technologique a vue le jour avec la thèse de C. Rossi [7] qui a proposé pour la première fois d'intégrer des couches épaisses énergétiques de type propergol sur silicium micro-usiné pour l'injection de médicaments au travers d'un patch transdermique. Au cours de cette période, l'effort technologique a porté sur les technologies d'intégration du matériau énergétique en couches épaisses par des techniques de report comme la sérigraphie ou encore le collage [19].

Depuis, les applications se sont diversifiées et précisées: militaire, aérospatiale, micropropulsion, microsoudure, sécurisation électrique… et les avancées consacrées à la miniaturisation des systèmes ont permis d'identifier plusieurs verrous dans le développement de la micropyrotechnie :

- La miniaturisation des dispositifs entraîne des problèmes de « bon » fonctionnement des matériaux énergétiques classiques aux grandes dimensions : les dimensions critiques de fonctionnement[1] sont comprises entre le millimètre et bien souvent le centimètre pour les propergols [7,19].

- La spécification des applications nécessite d'avoir des matériaux énergétiques et des dispositifs qui permettent un contrôle de la dynamique de libération et de la forme d'énergie libérée. Un exemple illustrateur est le travail de G. Ardila Rodriguez [20]

[1] Dimensions critiques de fonctionnement : diamètre ou section critique en dessus de laquelle la combustion n'est plus soutenue.

qui a développé un actionneur pneumatique pyrotechnique qui ne libère que des espèces biocompatibles (O_2, H_2O, NO_2…) pour des applications biochimiques.

Le rôle des matériaux est donc progressivement apparu aux scientifiques participants au développement de la micropyrotechnie selon deux priorités : la compatibilité d'intégration microsystème et l'adaptabilité du matériau aux applications spécifiques. Ainsi, dans les années 2004 – 2005, ***est apparue la nécessité de définir et mettre au point de nouvelles technologies de dépôt de matériaux énergétiques compatibles avec les technologies microsystèmes. L'ambition est d'aller jusqu'à la maîtrise autant que possible de la cinétique de décomposition.***

C'est donc dans ce cadre là que s'inscrit mon travail de thèse : l'objectif est d'explorer les matériaux énergétiques à haut potentiel énergétique volumique (chaleur de réaction théorique : **~21 kJ/cm^3 - 4 kJ/g** [12]) et à définir un procédé compatible avec les technologies de la microélectronique. Cela soulève des problèmes technologiques intéressants au niveau de la mise en forme et de l'intégration de ce type de matériau ce qui nous conduit à des intérêts de recherche plus fondamentaux au niveau des matériaux eux-mêmes et de leur fonctionnement intrinsèque.

Mon travail de thèse s'est concentré sur quatre aspects essentiels:

- La mise au point de procédés de dépôt en collaboration avec le service technologique du LAAS – CNRS.

- L'étude technologique de l'influence de l'agencement (stœchiométrique et géométrique) des réactifs (oxydant – CuO et réducteur – Al) sur les performances énergétiques en termes de température et de chaleur de réaction en collaboration avec le CIRIMAT. Des structures à 1 dimension (nanofils d'Al/CuO) et 2 dimensions (empilement de micro et nanofeuillets d'Al/CuO) ont été étudiées.

- L'intégration de ces matériaux énergétiques sur un microsystème de type initiateur afin de démontrer la faisabilité et l'intérêt de ces matériaux intégrables par procédé microélectronique.

- La modélisation pour parvenir à la compréhension des phénomènes de diffusion des réactifs aux interfaces, dans la perspective à long terme, de percevoir et contrôler la dynamique de combustion.

Ce mémoire est organisé en 4 parties :

Le contexte dans lequel est née la micropyrotechnie est présenté dans le **chapitre I** ainsi que l'état de l'art des matériaux énergétiques, leur procédé de mise en forme et d'intégration sur puce. Ce chapitre s'achève par la problématique qui peut se résumer comme suit: *le développement de nouveaux procédés technologiques et outils théoriques pour structurer des couches énergétiques controlées sur puce pour des applications de microinitiation.*

Le chapitre II présente le développement de procédés d'élaboration du matériau énergétique Al/CuO. Deux procédés y sont exposés : un procédé d'élaboration de matériau énergétique à 1 dimension (sous forme de nanofils) réalisé par traitement thermique et un procédé de matériau énergétique à 2 dimensions (sous forme de multicouches) obtenu par pulvérisation cathodique réactive.

L'intégration de nanothermite sur puce est exposée dans **le chapitre III**. Ce procédé technologique vise la validation expérimentale des performances énergétiques : évaluation de la capacité du matériau énergétique à s'initier, à initier un autre matériau énergétique de type propergol, évaluation de la quantité de chaleur dégagée par la réaction de combustion. Une étude a été faite sur l'influence des dimensions des réactifs sur la réactivité du matériau et sur ses performances énergétiques en termes de quantité d'énergie dégagée.

Le **chapitre IV** aborde deux aspects : (1) l'aspect modélisation du matériau énergétique. Des outils de simulation nouveaux tels que des modèles macroscopiques renforcés par des données obtenues par calculs atomistiques *ab initio* ont été explorés et exploités pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels responsables de la stabilité et de l'initiation des matériaux énergétiques. Nous nous sommes focalisés sur les interfaces entre les réactifs

constituants une composition pyrotechnique (bimétallique ou thermite). Cette interface constituée d'une zone d'inter-diffusion (que nous appellerons également couche barrière) encore peu connue et peu maîtrisée gère la stabilité du matériau énergétique. Tentant de lever ce verrou scientifique, nous avons mis en œuvre des simulations à l'échelle atomique afin de mieux comprendre le mécanisme de diffusion des espèces aux interfaces et la formation des couches barrières. (2) Une seconde approche, expérimentale, a été développée dans le but de maîtriser les interfaces. Nous avons tenté alors de mettre au point une couche intermédiaire, située à l'interface, qui serait contrôlée à l'échelle atomique.

Nous terminerons par une synthèse des résultats obtenus au cours de ces trois années de thèse. Nous montrerons également l'évolution et l'importance prise par la micropyrotechnie dans le milieu industriel par l'implication de plus en plus d'acteurs dans ce domaine. Nous finirons par la présentation de quelques perspectives d'avenir ouvrant le champ à de nombreuses applications dont la micropropulsion, la microfluidique, la microthermique, la biochimie…

Chapitre I

DE LA MICROPYROTECHNIE A LA NANO-ENERGETIQUE SUR PUCE : ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUE

Introduction

La thématique de l'énergie embarquée prend une place croissante dans le domaine de la recherche scientifique et technique avec le développement des MEMS (appelés également microsystèmes) dans une perspective « d'intelligence ambiante ». De nombreux travaux sont en cours sur la production, le stockage et la récupération de l'énergie dans le but de rendre les microsystèmes autonomes et plus performants : on comprend que de nombreux laboratoires, dans le monde, prennent position sur les actions technologiques à entreprendre pour développer des sources d'énergie embarquées: certains choisissent d'explorer le développement de sources d'énergie électrique compactes et endurantes, d'autres prennent la décision de développer des actionneurs embarqués de type mécaniques ou encore thermiques qui répondraient à des besoins en énergie autre qu'électrique : nous nous plaçons dans cette perspective.

L'intérêt de ce chapitre est de présenter plus en détail cette problématique qui est à l'origine de la motivation de notre équipe à entreprendre cette activité au sein du groupe Nano Ingénierie et Intégration des Systèmes (N2IS) et de positionner notre travail par rapport aux innovations technologiques multiples qui tentent de répondre aux différentes problématiques soulevées par ce secteur d'activité.

Ce premier chapitre comprend 3 parties :

- Dans la première partie, nous allons exposer le contexte historique dans lequel est née notre activité de recherche basée sur la micropyrotechnie. Le besoin croissant d'autonomie dans les microsystèmes a entraîné le développement de nouvelles générations de matériaux en microélectronique : ***les matériaux énergétiques*** et il a donné naissance à une nouvelle activité : ***la MICROPYROTECHNIE***.
- En deuxième partie de chapitre, nous établirons un état de l'art de ces matériaux et des procédés d'élaboration, le but étant d'avoir une vision argumentée des possibilités en termes de matériaux et procédé et, de mieux percevoir quelles seront les solutions d'avenir pour le stockage d'énergie et le développement de sources d'énergie embarquées dans les microsystèmes, à partir de matériaux énergétiques.
- Sur cette base analytique, nous présenterons, en dernière partie de chapitre, les objectifs de notre travail ainsi que les choix de matériaux et procédés que nous avons fait.

1. La Micropyrotechnie

1.1. L'énergie embarquée dans les microsystèmes

Dans les années 80, la microélectronique élargit son domaine applicatif vers la réalisation de nouveaux dispositifs multifonctionnels appelés microsystèmes. Stimulés par le besoin toujours présent de miniaturiser les systèmes et de réduire les coûts de fabrication à l'échelle industrielle, les dynamiques de recherche se rassemblent autour de ce concept novateur dont l'invention la plus décisive est l'intégration du moteur rotatif sur puce de R. S. Muller à Berkeley [1,2]. L'objectif générique est d'intégrer sur une même puce de silicium plusieurs fonctions électriques bien sûr, mais aussi mécaniques, électromagnétiques, thermiques ou encore chimiques, afin d'accroître les performances de ces systèmes tout en réduisant les volumes et potentiellement les coûts. En Europe, le LAAS-CNRS a participé, depuis l'origine en 1990, à la conception et au développement des technologies de fabrication de ces dispositifs miniatures complexes et hétérogènes qui constituent les microsystèmes intégrés dits « intelligents » [3-5].

A partir des années 2000, les exigences microsystèmes se précisent peu à peu : les réalisations doivent être de plus en plus légères, compactes, performantes, « intelligentes » et fiables. On cherche à réaliser le maximum de puces électroniques sur une même surface de silicium tout en augmentant et diversifiant les fonctionnalités. Pour ce faire, de nouveaux matériaux et techniques d'élaboration doivent être développés. Très vite l'autonomie énergétique de ces dispositifs devient un objectif important pour résoudre le caractère ambulatoire et autonome des systèmes. Les agences de financement de la recherche en font un axe d'étude privilégié et depuis 10 ans environ, les scientifiques se rassemblent autour de cette thématique dans des conférences spécifiques comme POWERMEMS qui a débuté en 2000 et dont le but est de faire le point sur l'avancée des micro et nanotechnologies au service de la génération de puissance et des applications de conversions d'énergie**.** La figure 1 montre que le nombre d'articles soumis à POWERMEMS a presque triplé depuis les années 2004 [6], ce qui témoigne du dynamisme de l'activité scientifique dans ce domaine.

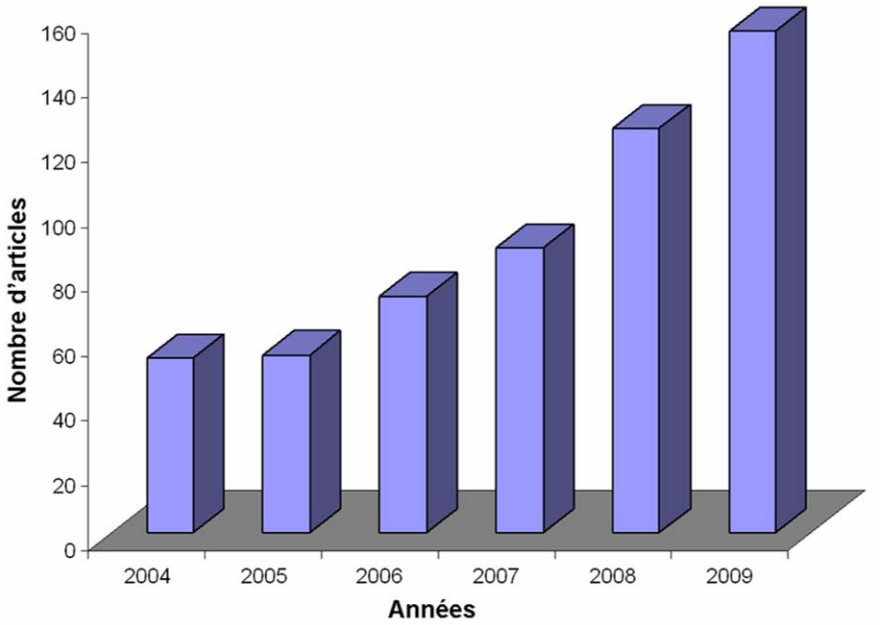


Figure 1. Nombres d'articles soumis à POWERMEMS entre 2004 et 2009 [6]

Dans le cas de l'énergie électrique, la recherche a été très active, orientée principalement vers la miniaturisation des systèmes de stockage électrochimique (accumulateur possédant la plus grande capacité de stockage) et capacitif [7]. Des dispositifs innovants et performants ont été mis au point tels que: les batteries lithium/ion et lithium/polymère [8,9] ou encore les batteries intégrées sur puce [10]. Les progrès réalisés sur ce type de systèmes sont spectaculaires depuis la pile de Volta apparue en 1799 [7] : aujourd'hui, les batteries au lithium peuvent stocker des densités d'énergie allant de ~ 100 à 300 Wh/kg.

Mais, ces avancées technologiques innovantes ne résolvent pas tous les problèmes énergétiques rencontrés dans le développement des microsystèmes :

- Les énergies électriques restent limitées par le vieillissement des dispositifs et la densité d'énergie stockée (cf. figure 2). Les dispositifs capacitifs (condensateurs conventionnels électrochimiques) présentent une très grande densité de puissance (>10^3 W/kg) et une densité d'énergie faible (entre 0,01 et 0,1 Wh/kg) : (cf. diagramme de Ragone [11], qui rassemble les principaux dispositifs de stockage existants classés en fonction de la densité de puissance et d'énergie). Leur temps de charge et décharge

est de l'ordre de la milliseconde et leur durée de vie exprimée en nombre de cycles de charge-décharge est de 10^{10} environ [12].

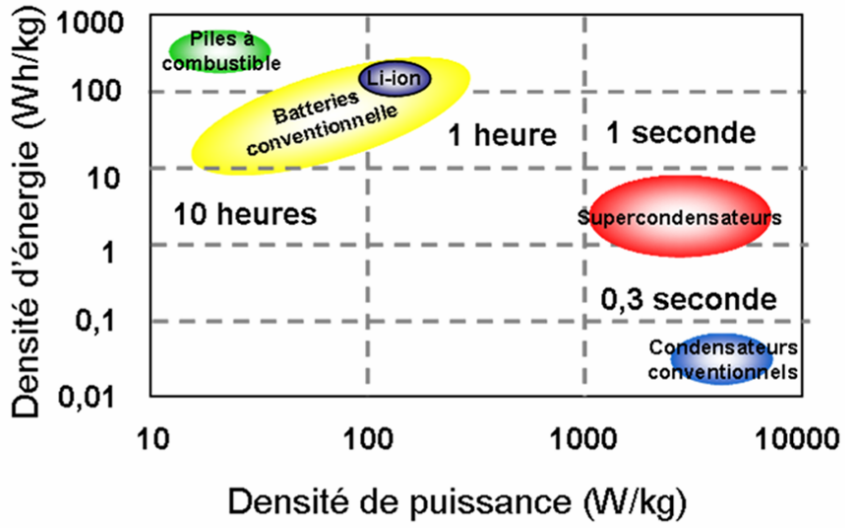


Figure 2. Diagramme de Ragone [11]

- Les dispositifs de stockage de l'énergie électrique, même performants (en terme de densité d'énergie et de nombre de cycles), ne peuvent pas répondre, à eux seuls, au problème de l'autonomie énergétique: il est évident que certaines fonctions énergétiques comme les actionnements mécaniques ou thermiques sont très demandeurs en énergie.

L'idée émergente pour remédier à ce problème est de permettre l'amélioration des performances (autonomie et compacité des systèmes) en répartissant les besoins en énergie entre de multiples sources embarquées et adaptées en fonction des objectifs d'application. Il existe, en effet, différents types d'actionnement qui peuvent faire appel à des sources énergétiques autres qu'électrique tels que les alliages à mémoire de forme. Une autre idée est de récupérer l'énergie disponible dans l'environnement extérieur proche, de la stocker et de la libérer de façon contrôlée à la demande. Les matériaux énergétiques peuvent apporter des solutions intéressantes pour la réalisation d'actionneurs puissants, avec des densités d'énergie des plus élevées : de l'ordre de 10 kJ/cm^3 (cf. tableau 1). L'avantage de ces matériaux, outre leur densité d'énergie, est

basé sur le fait qu'ils offrent des solutions simples de stockage à long terme et d'actionnements diverses tels que les actionneurs mécaniques et thermiques.

Type d'actionnement	Densité d'énergie (kJ/cm^3)
Piézoélectrique (PZT)	10^{-4}
Electrostatique	10^{-6}
Electromagnétique	10^{-4}
Thermomécanique	10^{-4}
Thermopneumatique	10^{-3}
Alliage à mémoire de forme (SMA)	10^{-2}
Décomposition de matériaux énergétiques	10

Tableau 1. Les principaux types d'actionnement [13]

C'est cette réflexion générale qui a conduit dans les années 94-95, le LAAS – CNRS à proposer un concept nouveau basé sur l'intégration de matériaux énergétiques dans des microsystèmes. C'est avec la thèse de C. Rossi [14] que les premiers dispositifs appelés « PYROMEMS », combinant la pyrotechnie et la microélectronique ont vu le jour [15,16] (cf. figure 3). Il s'agit initialement d'intégrer des matériaux énergétiques conventionnels de type propergol en couche épaisse (centaine de micromètres) sur des initiateurs en silicium pour répondre à une problématique d'injection de médicament dans le domaine de la santé. On peut dire que c'est ainsi qu'est née la MICROPYROTECHNIE avec la multiplication des équipes qui se sont intéressées au sujet.

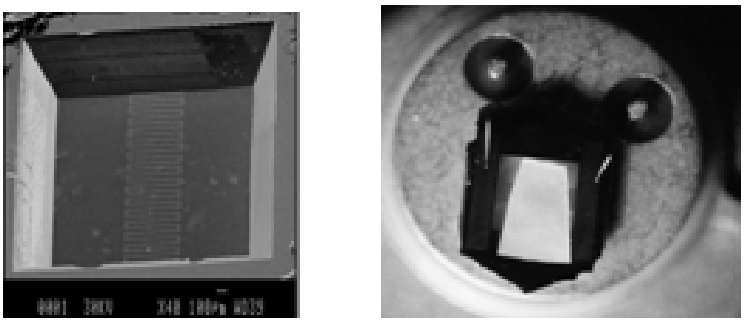


Figure 3. PYROMEMS constitué d'une résistance chauffante et d'un film épais de propergol

La micropyrotechnie a depuis lors, été explorée pour de multiples applications telles que la soudure [17], la micropropulsion, la microfluidique, la microinitiation et les microfusibles pour la sécurisation de circuits… [18-22], mais également pour la génération de gaz dans les airbags par exemple [23-25] ou encore pour des applications ayant recourt à un chauffage localisé [26]. Le concept a été utilisé par des équipes internationales situées aux Etats-Unis, en Europe et en Asie. Aux Etats-Unis, on trouve par exemple le « Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) » [27,28] et l'université de Berkeley en Californie [29,30], le « Los Alamos National Laboratory » [31] au Nouveau Mexique, Georgia Institute of Technology [32-35], l'université du Missouri [36-37] et Sandia National laboratory [38-40]. En Europe, on retrouve notamment l'université de Neuchâtel [41-42] et le CEA – LETI [43] et en Asie, il existe des équipes telles que celle de Zhang *et al.* en Malaisie [44] et celle de Takahashi *et al.* au Japon [45].

De son coté, le LAAS a poursuivi le développement du concept et a exploré diverses applications : actionnement microfluidique, microfusible [23], micropropulsion [46]… (cf figure 4).

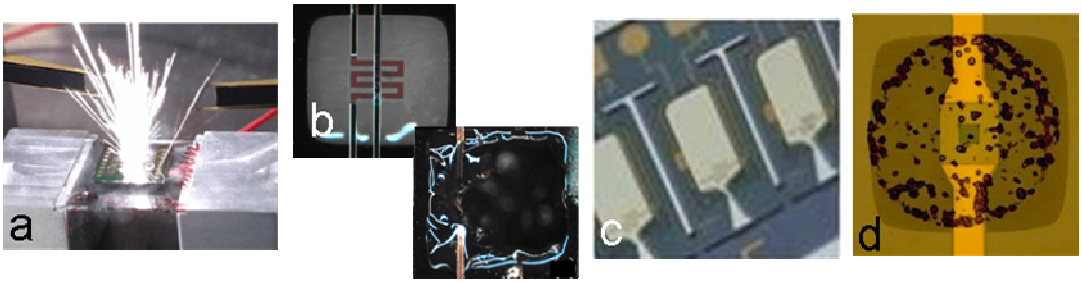


Figure 4. Dispositifs micropyrotechniques developpés au LAAS pour différentes applications (a) : thermique. (b) : réalisation de sécurité électrique (fusible [23]) (c) : micropropulsion [46]. (d) : microfluidique [13]

Dans les premières années (95-2000), au niveau des dispositifs, l'effort technologique a porté essentiellement sur l'intégration par report des matériaux énergétiques de type propergol en couche épaisse (~100 µm) sur des initiateurs sur silicium. Des technologies de report comme le collage, la sérigraphie [15] ou encore le jet d'encre [13], ont été expérimentées sur des systèmes aux dimensions supérieures au millimètre. Depuis les années 2000, avec la miniaturisation croissante des systèmes, nous avons envisagé de mettre au point des matériaux énergétiques spécifiques et adaptés aux microsystèmes de manière à ce que les PYROMEMS puissent être

complètement réalisés en salle blanche par voies de fabrication collectives. Par ailleurs, ces nouveaux matériaux doivent être peu sensibles au choc et à la friction mais suffisamment énergétiques pour avoir une combustion soutenue aux faibles dimensions et en couche mince.

Nous considérerons ci-dessous les différentes options de matériaux énergétiques en commençant par préciser ce que nous appelons matériaux énergétiques.

1.2. Les matériaux énergétiques conventionnels

Figure 5. Pictogramme « explosif » : liquides ou solides capables d'exploser sous l'action d'un choc, d'un frottement, d'une flamme ou de la chaleur. (Exemple : TNT, matière pyrotechnique) [47]

Les matériaux énergétiques (composés chimiques ou mélanges de réactifs) stockent une grande quantité d'énergie chimique qui peut être libérée en un temps très court (inférieur à quelques fractions de seconde [48]) sous l'effet d'un stimulus tel qu'une élévation de température ou de pression ou encore un choc mécanique [48,49]. Ils peuvent être sous forme solide ou liquide. Seuls les matériaux solides sont considérés ici. Ces matériaux ont la particularité d'être à usage unique. Après initiation, il y a dégagement de chaleur et parfois dégagement de gaz incluant la production d'espèces chimiques spécifiques (telles que H_2O, N_2 ou CO_2) [50]. Cette réaction fortement exothermique peut être apparentée à une combustion où l'oxygène nécessaire à la réaction n'est pas fourni par l'air mais par le matériau énergétique lui-même.

Généralement, les matériaux énergétiques sont classés en fonction de leur régime de fonctionnement, à savoir la combustion, la déflagration et la détonation :

1. <u>La combustion</u> : réaction dans laquelle le combustible réagit avec le comburant en dégageant une certaine quantité de chaleur sous l'effet d'un stimulus de type étincelle, flamme ou chaleur [51]. Cette réaction se propage par conduction thermique et rayonnement [52]. La vitesse de propagation est de l'ordre de quelques millimètres par

seconde [52]. Parmi les matériaux dont le régime de libération de l'énergie chimique emmagasinée est régi par un mécanisme de combustion de type oxydoréduction, on trouve :

- La poudre noire, utilisée notamment comme poudre à canon, est le matériau énergétique sans doute le plus ancien. C'est un mélange de plusieurs réactifs : charbon de bois, salpêtre et soufre. Utilisée d'abord dans les carrières, la poudre noire arrive en Europe à la fin du XIIIème siècle pour percer des fortifications. Ce n'est qu'ensuite que son utilisation sera étendue dans les armes à feu [48].

- Les thermites sont des matériaux composites solides à base de métal et d'oxyde métallique ou non métallique [53].

2. La déflagration : réaction de combustion très rapide dont la propagation est régit par la chaleur apportée par le rayonnement, la conduction et la convection du matériau qui a déjà réagit [52]. La vitesse de propagation va de quelques millimètres par seconde à quelques milliers de mètres par seconde. Les propergols ont un régime de fonctionnement stabilisé en combustion/déflagration. Utilisés essentiellement pour la propulsion des fusées ou des missiles, les propergols solides sont des matériaux constitués généralement de nitrocellulose et nitroglycérine (propergol homogène [54]) ou d'un oxydant (typiquement le perchlorate d'ammonium), d'un réducteur et d'un liant organique (polymère – 10%) [48], on parle dans ce cas de propergols composites. Depuis plusieurs années maintenant, ils peuvent être dopés par des particules d'aluminium [55-58] pour en augmenter leur réactivité[2].

3. La détonation : réaction extrêmement violente avec propagation par une onde de choc. La vitesse de propagation du front de décomposition des matériaux énergétiques est dans ce cas de plusieurs milliers de mètres par seconde [52]. Il y a complète décomposition du solide initial en gaz, augmentation de la pression et de la densité de

[2] Réactivité : Il s'agit ici de la capacité du matériau énergétique à s'initier et à se décomposer rapidement. La réactivité d'un matériau énergétique est assimilée à la vitesse à laquelle est libérée l'énergie chimique du matériau.

gaz [52]. Les explosifs sont des matériaux énergétiques très réactifs donc peu stables et dangereux [48] dont le régime de fonctionnement est la détonation.

Il existe d'autres catégories de matériaux tels que les matériaux bimétalliques qui, comme leur nom l'indique, sont des matériaux constitués de deux réactifs métalliques. La réaction exothermique dans ce cas est liée à la formation d'un alliage par inter-diffusion des atomes [59].

Du point de vue des technologues, il est intéressant de classer les matériaux énergétiques suivant leur structuration chimique : les matériaux énergétiques monomoléculaires organiques et les composites (organiques ou non organiques) dont nous allons donner quelques éléments de repère dans les deux paragraphes qui suivent.

1.2.1. Les matériaux monomoléculaires organiques

Ces matériaux sont constitués d'une seule molécule qui contient les réactifs nécessaires à la réaction exothermique, à savoir le combustible et le comburant. **La réaction exothermique dans ce cas peut-être rapide** (vitesse de détonation allant jusqu'à une dizaine de km/s [27,60] pour la molécule octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacine plus connue sous le nom de HMX et vitesse de déflagration allant jusqu'à 50 mm/s pour un propergol double base[3] de type SD[4] [54]) car l'intimité (la proximité) entre les réactifs est grande. Il s'agit en effet d'une réaction intramoléculaire où la vitesse de réaction dépend de la cinétique chimique de la réaction. Dans cette catégorie, la chaleur dégagée par les meilleurs matériaux est de l'ordre de 11 kJ/cm^3. Cette valeur correspond à la chaleur dégagée par la molécule HMX qui est l'un des matériaux monomoléculaires, mis au point dans les années 1940, les plus performants [27-60].

[3] Propergol double base : ces propergols sont composés pour l'essentiel de deux bases énergétiques, la nitrocellulose et la nitroglycérine. Ces propergols sont dits aussi homogènes car les éléments oxydants et réducteurs mis en jeux sont associés à la même molécule [54].

[4] Propergols SD : propergols homogènes, sans dissolvant obtenus par extrusion à chaud (une force oblige le propergol à passer dans une filière) [54].

Parmi les matériaux monomoléculaires, on peut noter également le trinitrotoluène connu sous le nom de TNT ou la nitroglycérine dont la proximité entre les groupements oxydants et réducteurs est mise en évidence sur la figure 6.

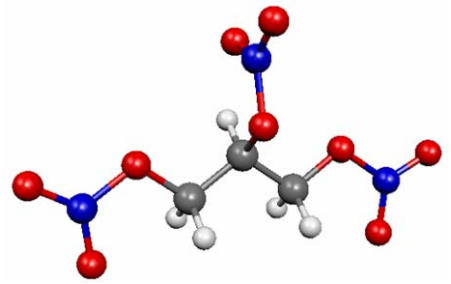


Figure 6. Molécule de la nitroglycérine avec ses groupements oxydants : ONO_2 (atomes rouges et bleus) et réducteurs : CH_2 et CH (atomes gris et blancs)

L'extrême sensibilité de ces matériaux est liée à leur structure moléculaire, c'est-à-dire la juxtaposition des groupements oxydants et réducteurs [61] (combustible et comburant sont trop proches pour travailler dans des conditions sécurisées), ce qui rend difficile l'optimisation du ratio oxydant/réducteur et donc l'optimisation des performances de ces matériaux en fonction des applications.

1.2.2. Les matériaux énergétiques composites

Ce sont des matériaux constitués généralement d'un mélange de poudre de plusieurs réactifs distincts, au moins deux : le combustible et le comburant. Les matériaux composites à granulométrie macroscopique ont une cinétique de réaction plus lente que les matériaux monomoléculaires car la vitesse de réaction est contrôlée par le transport de masse (diffusion) des réactifs et non par la cinétique chimique de la réaction comme dans le cas des matériaux monomoléculaires. Leur vitesse de réaction est donc plus faible [62] avec par exemple 2 à 11 mm/s pour un matériau composé de poudres micrométriques (une dizaine de micromètres de diamètre) de $Sb/KMnO_4$ [63]. Ainsi, de part leur réactivité plus faible, il est plus aisé de les manipuler et d'en optimiser leurs caractéristiques et performances énergétiques en optimisant les ratios oxydant/réducteur [61]. Ainsi, dans cette catégorie de matériaux, se trouvent les matériaux

les plus énergétiques : par exemple, le dinitroamidure d'Ammonium/Aluminium (ADN/Al) **a un potentiel énergétique de 23 kJ/cm^3** [64] (cf. figure 7).

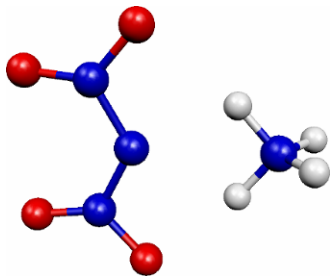


Figure 7. Molécule d'ADN/Al

La poudre noire fait aussi partie des composites les plus célèbres. Mais on peut également noter les thermites qui sont constitués d'un mélange d'oxydant (oxyde métallique) et d'un réducteur (métal, souvent l'aluminium).

1.2.3. Résumé et analyse

En résumé, la formulation du matériau énergétique a été traditionnellement guidée par des calculs de cinétique chimique et de thermodynamique qui ont permis :

- d'optimiser la chaleur de réaction et la température adiabatique de flamme[5] en optimisant la chimie des réactifs.

- de régler la réactivité (c'est-à-dire, la vitesse à laquelle est libérée l'énergie chimique contenue dans le matériau énergétique) en optimisant la chimie des réactifs, liants compris, mais aussi les technologies de mélange.

[5] Température adiabatique de flamme : Ce terme est employé dans le cas où la réaction chimique qui a lieu entre les réactifs s'accompagne d'une variation très brutale de la température. Considérant dans ce cas que la réaction est adiabatique, la température de flamme désigne alors la température atteinte par la réaction à pression constante [65].

Cette méthodologie a montré son efficacité pour les matériaux énergétiques classiques dits « conventionnels ». O**n retiendra que les matériaux énergétiques monomoléculaires permettent d'atteindre des réactivités très importantes (9 km/s [27,60]) mais ont une densité d'énergie libérée pour les meilleurs (11 kJ/cm^3) qui est moitié moins que celle des composites (23kJ/cm^3) [62]. Les composites, eux, ont de très bonnes performances énergétiques mais souffrent d'une réactivité limitée (au maximum de quelques dizaines de millimètres par seconde) [63].**

Considérant les applications microsystèmes, ces matériaux énergétiques conventionnels présentent des limitations multiples au niveau du matériau lui-même d'une part et de sa mise en œuvre d'autre part.

- Manipulation difficile: il est nécessaire de prendre de nombreuses précautions lors de la manipulation des matériaux énergétiques conventionnels. Leur réactivité en fait des ***matériaux dangereux*** et donc à usage règlementé.

- Intégration difficile : de part leur formulation (principalement sous forme de poudre – pâte solide ou de liquide) leur intégration dans les microsystèmes reste difficile. Des techniques de collage, de sérigraphie [15] ou de jet d'encre [13] sont une alternative mais ne permettent pas d'éviter d'éventuels mauvais contacts entre le microsystème (par exemple : initiateur de type résistance chauffante) et le matériau énergétique. Cela peut alors créer des disfonctionnements et conduire à des caractéristiques d'allumage non reproductibles. C'est ainsi que les matériaux énergétiques sous leur forme conventionnelle présentent de fortes incompatibilités avec les technologies de la microélectronique.

- Dimensions critiques de fonctionnement[6] : enfin, les dimensions critiques de décomposition des matériaux énergétiques conventionnels sont comprises entre le millimètre et le centimètre [14,60]. De plus, leurs performances (vitesse de combustion et température de flamme) dépendent de la mise en forme du matériau et

[6] Dimensions critiques de fonctionnement : diamètre ou section critique en dessus de laquelle la combustion n'est plus soutenue.

de l'environnement extérieur [15, 55]. Sous forme de poudre, par exemple, il a été montré que la proximité entre oxydant et réducteur, dépendant de la taille des particules, influence les caractéristiques d'allumage. Plus le diamètre des grains de poudre est grand (différence entre microparticules et nanoparticules), plus les distances de diffusion sont grandes et le temps d'initiation est lent [66,67]. Ainsi, les performances en matière d'allumage et de combustion sont difficilement reproductibles (combustion instable à pression ambiante et arrêt de flamme) en raison d'une distribution de taille des particules de poudre.

Dans le cadre de la diffusion des PYROMEMS et face à ces limitations, une réflexion menée dans les années 2000 [68], a mis en évidence la nécessité de mettre au point des matériaux énergétiques spécifiques compatibles avec une mise en œuvre par les technologies microsystèmes. Ces matériaux doivent allier les avantages des matériaux monomoléculaires avec ceux des matériaux composites à savoir une forte réactivité à pression atmosphérique et une forte exothermicité, tout en conservant leur stabilité dans le temps et dans les conditions ambiantes de « non feu ». Dans ce contexte, les thermites et bimétalliques, sont apparus être des options intéressantes [68] :

- Leur réaction peut être très exothermique (21 kJ/cm^3 libérée dans le cas de la réaction entre Al et CuO dans les conditions stoechiométriques).

- Ce sont des matériaux constitués de métaux et d'oxydes métalliques ou non métalliques. Ils sont donc pour un certain nombre compatibles avec les matériaux de la microélectronique et avec les technologies de structuration des MEMS. (Nous verrons plus loin qu'il est possible de les déposer en couches minces par des technologies collectives comme les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition – PVD)).

Cette réflexion a été suivie par de nombreuses équipes comme le montre le nombre de publications sur les thermites et bimétalliques en forte croissance (cf. figure 8), ce qui est en parfaite cohérence avec l'analyse et le positionnement du LAAS sur la « nano-énergétique » dans les années 2000.

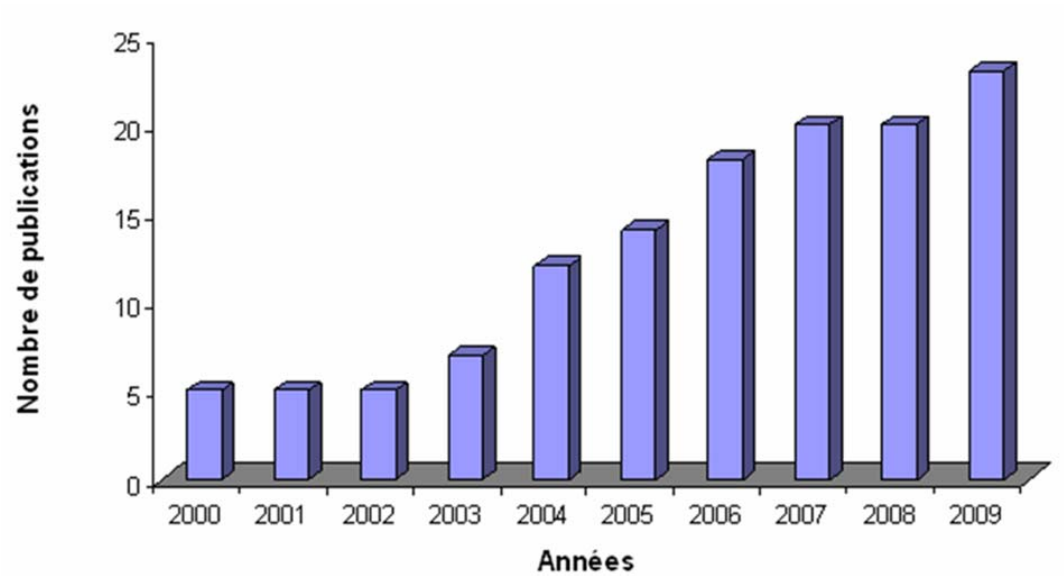


Figure 8. Nombre de publications par année sur le thème des thermites et des bimétalliques (bases de données Current Contents Connect, ISD Compendex, INIS et NTIS)

2. La naissance de la nano-énergétique

La « nano-énergétique » ou « nano energetics » est une terminologie, introduite récemment [69] par le LAAS et d'autres équipes américaines telle que celle de P. Vashishta, qui considère les technologies d'élaboration et / ou d'intégration de matériaux énergétiques nanostructurés. Dans le cas où les matériaux ainsi élaborés sont intégrés sur une puce électronique, une autre terminologie est utilisée : « nanoenergetic on a chip » [70] ou « la nano-énergétique sur puce ».

2.1. Les matériaux énergétiques pour les microsystèmes

Compte tenu de l'analyse précédente nous limiterons notre exploration aux matériaux de type thermites et bimétalliques qui satisfont les critères de compatibilité avec les microsystèmes. Tous les actionnements qu'il est possible de réaliser avec les matériaux énergétiques nous intéressent. Cependant, pour ce travail nous nous focaliserons sur les sources thermiques pour des applications de micro-initiation. Le but étant de permettre l'initiation de matériaux énergétiques secondaires de type propergol au moyen d'un micro-initiateur comportant une couche mince de matériau énergétique déposé par des technologies de la microélectronique.

2.1.1. Les matériaux bimétalliques

La réaction entre les deux réactifs métalliques est exothermique avec formation d'un alliage et dégagement de chaleur (pas de libération d'espèces chimiques ou de gaz). Cette réaction n'a pas besoin d'oxygène : ce n'est pas à proprement parler une combustion qui définit les matériaux énergétiques. Cependant, de part la forte exothermicité due à la formation des alliages, on parlera de matériaux énergétiques par abus de langage.

Les principaux couples bimétalliques qui fournissent les plus grandes quantités de chaleur sont les suivants : Al/Co, Al/Pt, Al/Ni, Al/Ti [71] (cf. tableau 2). Le couple bimétallique le plus étudié dans la littérature pour des applications de source thermique sur puce par exemple [17] est le couple Al/Ni. Il est exploré notamment par l'équipe de T. P. Weihs pour la réalisation de microsoudure [17]. Cette technique d'assemblage des matériaux est une alternative intéressante au collage. En effet, le collage est une technique très attrayante car elle réduit notamment les contraintes liées à l'assemblage des matériaux mais elle n'est cependant pas toujours avantageuse (en terme de coût et de temps de procédé) et accessible en raison bien souvent de la nécessité de réaliser des prétraitements chimiques et d'effectuer une fonctionnalisation des surfaces à assembler afin d'accroître leur réactivité avec la colle. De plus, la compatibilité chimique de la colle avec les surfaces à traiter n'est pas toujours réalisable [72].

	Chaleur de réaction (kJ/g)	Chaleur de réaction (kJ/cm^3)
Al/Co	1,3	6,6
Al/Ni	1,4	7,1
Al/Ti	1,0	3,6
Al/Fe	0,9	4,3
Al/Pt	0,9	10,5
Al/Cu	0,5	2,4

Tableau 2. Chaleur de réaction de quelques composés bimétalliques [71]

2.1.2. Les thermites

Le terme « thermite » a été proposé en 1908 par Goldschmidt [73]. Il désigne des matériaux inorganiques qui sont constitués d'un agent réducteur appelé aussi le combustible (généralement l'aluminium) et d'un agent oxydant appelé également comburant (oxyde métallique ou non métallique) [53,74]. On les appelle parfois les composés aluminothermiques. Ils font partis des composés intermoléculaires métastables[7]. La réaction entre ces deux réactifs est une réaction d'oxydoréduction fortement exothermique (cf. équation 1) avec dégagement de gaz possible. Dans certains cas, la température de la réaction dépasse les 3000 K [75].

[7] Composés intermoléculaires métastables : connu en anglais sous le nom de MIC (Metastable Intermolecular Composites). Il s'agit de mélanges intimes de plusieurs réactifs, dont au moins deux peuvent réagir fortement de façon exothermique.

$$M + OA \rightarrow OM + A + \Delta H \qquad (1)$$

avec : M : Métal (généralement de l'aluminium) et A: métal ou matériau non métallique OM et OA : oxydes correspondants et ΔH : chaleur de réaction

Les principaux couples étudiés dans la littérature sont : Al/Fe_2O_3 [76-79], Al/MoO_3 [66,67,80-86], Al/NiO [87-89] et Al/CuO [86,90-96] (cf. tableau 3).

	Chaleur de réaction (kJ/g)	Chaleur de réaction (kJ/cm^3)
Al/MnO_2	5	19
Al/MoO_3	5	18
Al/CuO	4	21
Al/Fe_2O_3	4	16
Al/Cu_2O	2	13

Tableau 3. Chaleur de réaction de quelques thermites [71]

Lorsque les thermites sont sous forme de mélange de poudres macroscopiques ou des alternances de couches Al/OM de dimensions supérieures au micromètre, la quantité d'énergie dégagée et la vitesse de réaction sont fonction du ratio entre oxydant et réducteur [66,67]. Dans les conditions stoechiométriques l'énergie libérée par la réaction exothermique atteint sa valeur maximale et la réactivité est limitée par le temps de diffusion des réactifs, elle est donc fonction de leur proximité. Ainsi, l'intimité et la morphologie des réactifs (taille des grains de poudre [97]) dans ces matériaux sont des éléments très sensibles pour leurs performances. C'est ainsi que les thermites peuvent souffrir d'une réactivité lente : M. L. Pantoya *et al.* [67] ont montré que dans le cas d'une thermite Al/MoO_3, le délai d'allumage était de 6s pour des microparticules d'Al de 20 µm de diamètre, ce qui est extrêmement long comparé aux matériaux énergétiques conventionnels (compris entre quelques microsecondes et la seconde pour le tétranitrate de pentaérythritol ou PETN) [98]. C'est donc un handicap majeur pour leur fonctionnement en couche mince car à ces vitesses de combustion la chaleur de réaction s'évacue dans le substrat et la flamme s'éteint.

Les thermites, quoique ayant un fort potentiel énergétique, souffrent d'une réactivité trop faible pour leur exploitation directe dans les microsystèmes. Ces pourquoi de nombreuses équipes de recherche telles que celle de M. L. Pantoya, T. P. Weihs ou encore M. R. Zachariah aux Etats-Unis et notre équipe de recherche travaillent depuis une dizaine d'années sur l'amélioration de leur réactivité dans le but d'une intégration sur puce électronique.

2.2. Apport de la nanostructuration pour les matériaux énergétiques de type thermite

L'augmentation de la surface spécifique due à la réduction de taille des particules permet d'augmenter la réactivité. En effet, si l'on considère la réduction de la taille des particules, cela a pour effet d'augmenter l'intimité des réactifs (cf. figure 9) en augmentant leur surface de contact (aussi appelée surface spécifique) [81]. Par exemple, une particule d'aluminium de 30 µm de diamètre a une surface spécifique de 0,07 m^2/g environ contre 74 m^2/g pour une même particule de 30 nm de diamètre (surface spécifique d'une particule de poudre = surface de la particule / masse de la particule). Ainsi la diminution des dimensions permet une amélioration de la réactivité des matériaux énergétiques.

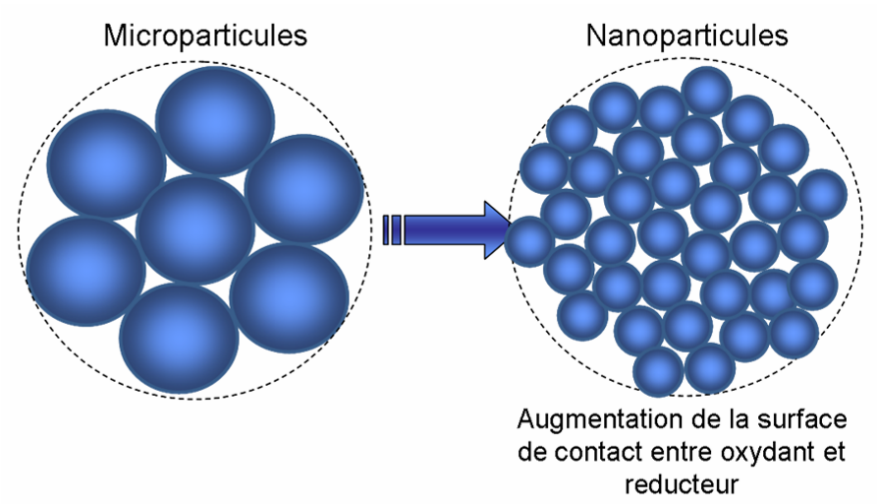


Figure 9. Schéma illustrant l'apport de la nanostructuration par rapport à la microstructuration des poudres

Un raisonnement simple permet d'estimer la taille des particules en dessous de laquelle la diffusion n'est plus le facteur limitant car il serait plus rapide que la propagation du front thermique [68]. En effet, considérons une particule sphérique d'aluminium de diamètre initial d_o recouverte d'une couche d'oxyde (cf. figure 10). La réaction d'oxydoréduction entre la particule et la couche d'oxyde se propage de façon radiale, de l'extérieur vers l'intérieur de la particule. Le diamètre de la particule diminue au cours du temps selon l'équation : $d^2 = d_o^2 - Kt$ avec t le temps et K la constante de combustion en mm^2/s [61,68]. Pour de faible vitesse de combustion (1,5 mm^2/s) [61,68] et une particule de diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètre, la particule est consommée en 0,01 µs. Cette valeur est bien plus courte que le temps de diffusion des réactifs (par exemple, le temps de réaction d'une détonation est de l'ordre de la µs) ce qui permet de considérer qu'en dessous de 100 nm les phénomènes de diffusion sont négligeables et donc non limitatifs pour la combustion.

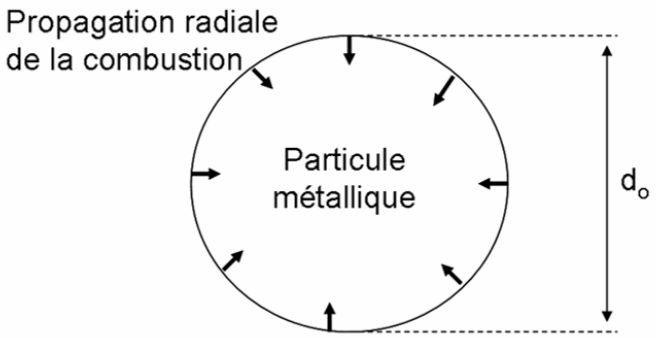


Figure 10. Particule métallique recouverte de l'oxyde correspondant

Des analyses expérimentales ont ensuite étayé ce raisonnement. Par exemple, l'équipe de Bockmon *et al.* [81] a montré que pour un diamètre inférieur à 80 - 100 nm la vitesse de combustion n'est plus dépendante de la taille des particules. Dans ce contexte, la nano-énergétique voit le jour : avec comme objectif d'explorer et de développer des procédés technologiques permettant de structurer la thermite à l'échelle nanométrique (dimension critique autour de 100 nm) et avec un contrôle dimensionnel le plus précis possible.

3. Les procédés technologiques pour la nano-énergétique

Dans cet esprit là, des travaux de recherche sont entrepris en Europe et aux Etats-Unis, orientés pour certains vers le dopage de matériaux énergétiques classiques avec des nanoparticules et pour beaucoup vers le développement de matériaux énergétiques composites aux réactifs nanostructurés :

- Dans le cas du dopage par des nanoparticules ou nanostructures, le but est d'accroître les performances des matériaux énergétiques conventionnels en termes de réactivité (délais d'allumage et vitesse de réaction) et de stabilité [55,57]. Il s'agit généralement de poudres nanométriques d'aluminium réalisées par le procédé Alex originaire de Russie [99] ou le procédé Ultra Fine Grain issus du « Los Alamos National Laboratory » [100]. L'utilisation de nanoparticules métalliques telles que l'aluminium possèdent une haute conductivité et diffusivité (par comparaison aux matériaux énergétiques conventionnels) qui améliorent les propriétés de transport thermique et donc permettent d'augmenter les vitesses de réaction de combustion [64]. Les thermites constituées d'aluminium se classent parmi les matériaux qui présentent ces avantages là [64,68]. Ainsi, Ivanov *et al.* [57] a reporté que l'ajout de nanoparticules d'Al dans un propergol pouvait améliorer la vitesse de combustion d'un facteur 5 à 10. Armstrong *et al.* [55] a montré également que l'on gagne au moins un facteur 10 sur la vitesse de combustion (passant de 1 mm/s à > 10 mm/s) en diminuant le diamètre des particules de 10 µm à ~ 50 nm.

  On trouve également quelques productions scientifiques innovantes telles que l'utilisation de nanotubes de carbone comme dopant dans des propergols [97,101]. Une fonctionnalisation des surfaces permet l'intégration des nanotubes dans une matrice de propergol afin d'améliorer sa robustesse (tenue mécanique) et sa fiabilité à l'allumage. Une idée très prospective serait d'utiliser les nanotubes de carbone pour encapsuler des matériaux énergétiques [97] et ainsi permettre d'augmenter la stabilité

et le stockage dans le temps. Ces travaux sont intéressants car ils montrent expérimentalement l'apport de la nanostructuration sur les caractéristiques énergétiques des matériaux composites, mais ils restent très prospectifs.

- Cependant, la majorité des travaux porte sur l'élaboration de différentes nanostructures de matériaux thermites et bimétalliques, en utilisant des technologies de synthèse de la microélectronique variées.

La prochaine partie de ce chapitre propose une analyse de ces différents procédés d'élaboration de matériaux énergétiques en microélectronique et donne les avantages et inconvénients, ce qui guidera par la suite nos choix de procédés.

On peut classer les différentes approches de synthèse et dépôt de nanomatériaux composites de type thermite et bimétallique suivant 3 catégories :

- Le conditionnement des poudres
- Les dépôts physiques et chimiques en phase vapeur
- Les autres procédés de nanostructuration

3.1. Le conditionnement des poudres

3.1.1. Mélange physique de poudres

Le procédé d'élaboration historique de matériaux composites est le mélange de poudres de réactifs pour en faire des pastilles (par pressage) ou des gels par chimie sol-gel par exemple.

Les mélanges de nanoparticules de poudres (d'agent oxydant et réducteur) se font par voie humide en utilisant parfois des ultrasons pour éviter les agglomérats et disperser les particules de façon homogène. Le solvant est évaporé et le mélange obtenu passé au tamis pour casser les agglomérats formés pendant la phase de séchage du produit [67]. Il existe également un procédé

de préparation récent dit par « arrested reactive milling » qui est basé sur le broyage contrôlé du mélange de réactifs. Une étude préalable permet de déterminer avec précision les conditions où la combustion a lieu de façon spontanée (température, vibration de l'enceinte…) [82,96,102,103].

Le mixage de poudre, bien que très utilisé, présente des limites: il est difficile d'assurer l'homogénéité de taille et de géométrie des particules, l'intimité entre réducteur et oxydant, l'homogénéité du mélange, l'absence de vide et l'élimination des impuretés (organiques par exemple). Ce qui entraîne la non reproductibilité des performances énergétiques [104]. Dans notre cas, l'intégration de ce type de matériau est difficile sur puce, même si l'on peut envisager d'utiliser des procédés tels que le jet d'encre [13] ou encore le collage. De plus, cette technique de mise en forme nécessite la manipulation de réactifs primaires ce qui peut être dangereux.

3.1.2. Sol-gel

La chimie sol-gel permet un meilleur contrôle des structures à l'échelle nanométrique [105] ce qui rend le conditionnement de matériaux énergétiques moins sensible et imprévisible. Elle permet également d'obtenir des matériaux énergétiques fonctionnels à température proche de l'ambiante [75,104]. Dans le cas de matériaux (sol-gel) composites, les particules d'oxydes sont introduites dans une solution où se créent des liaisons entre les particules, jusqu'à obtention d'un réseau tridimensionnel (gel) avec présence d'un liquide résiduel (qui n'a pas réagi) [104].

Les particules de métal (combustible) sont introduites juste avant gélification pour obtenir la meilleure homogénéité [75]. Une fois cette étape accomplie, le gel est séché selon deux modes :

- Les xerogels : Une évaporation lente et contrôlée de la phase liquide du gel permet d'obtenir un solide avec 50% de pores [104] (cf figure 11).

- Les aerogels : Une extraction supercritique. La porosité est plus grande que dans le cas des xerogels. (porosité supérieure à 50%) – (cf. figure 11)

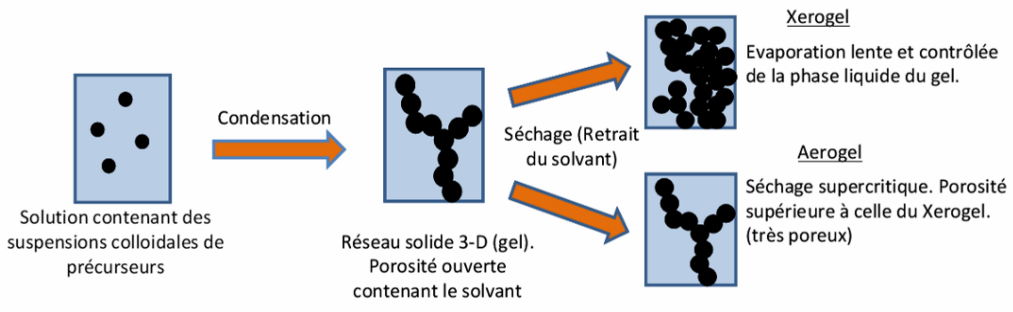


Figure 11. Procédé sol-gel

T. M. Tillotson *et al.* ont synthétisé par sol-gel un matériau énergétique de type nanothermite : Al/Fe_2O_3 ; Le gel est formé essentiellement par de l'eau, un époxyde, un sel inorganique à base d'ions Fe(III) et un solvant protique[8]. Les particules métalliques de type Al sont introduites dans la solution juste avant gélification puis séchage. Ce travail a permis de montrer la faisabilité bas coût du procédé, les performances énergétiques du matériau (1,5 kJ/g) ainsi que sa stabilité [104,105].

Cette méthode chimique, relativement simple et peu coûteuse, permet d'obtenir des thermites ayant une bonne intimité entre les réactifs et permet une plus grande homogénéité du mélange réactionnel par rapport au mélange de poudre physique. En revanche, lors du séchage du gel, il reste des impuretés organiques qui se trouvent donc piégées dans la composition finale du matériau énergétique pénalisant la vitesse de combustion [76].

3.2. Dépôt chimique ou physique en phase vapeur

Les techniques de dépôt chimique et physique en phase vapeur (respectivement CVD et PVD) se font sous vide secondaire avec un contrôle du dépôt en épaisseur et surface [92,93]. Ils permettent la réalisation de couches minces alternées d'oxydant et de réducteur (de deux à plusieurs couches) ayant des dimensions comprises entre 20 nm environ et 1 µm pour une monocouche[9].

[8] Solvant protique : solvant dont certains atomes d'hydrogène sont liés à un hétéroatome (O, N)
[9] Monocouche : couche mince d'un seul réactif, par exemple de l'aluminium ou de l'oxyde de cuivre.

3.2.1. CVD et ALD

Dans les dépôts « Chemical Vapor Deposition » (CVD), le substrat est exposé à un mélange de gaz parmi lesquels on trouve les précurseurs du matériau à déposer (cf. figure 12). A une température définie, il se produit alors des réactions chimiques à la surface du substrat: il y a formation d'une couche mince du matériau souhaité pendant que les résidus gazeux sont évacués.

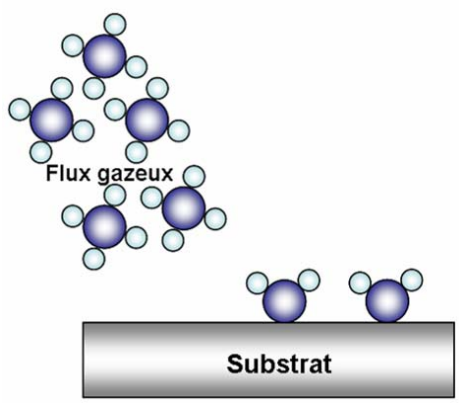


Figure 12. Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur

Pour accéder à un contrôle à l'échelle nanométrique, des dépôts « couche atomique par couche atomique » sont possibles par Atomic Layer Deposition (ALD). Il s'agit d'un procédé CVD séquentiel qui permet le dépôt de couches alternées avec une grande pureté et sur une surface présentant de fort rapport d'aspect. Cela permet notamment une maîtrise des interfaces et de la structure du matériau à l'échelle atomique. Pour ce faire, chaque gaz est introduit séparément dans la chambre de dépôt ce qui évite les réactions chimiques dans le gaz. Entre chaque dépôt les gaz sont évacués et la chambre de dépôt purgée sous flux d'azote. Ce procédé se limite donc aux réactions de surface entre le gaz et le substrat [106] : Au contact de la surface il y a décomposition du précurseur gazeux ce qui permet une excellente adhésion du matériau déposé. En principe, le temps d'exposition et le flux de gaz sont calibrés pour permettre un recouvrement total de la surface.

Ferguson *et al.* [106] ont utilisé le procédé de dépôt par ALD pour déposer une couche de SnO_2 sur des nanoparticules d'aluminium (cf. figure 13). Cette technique a permis d'obtenir une grande intimité entre oxydant et réducteur et une grande pureté du matériau énergétique.

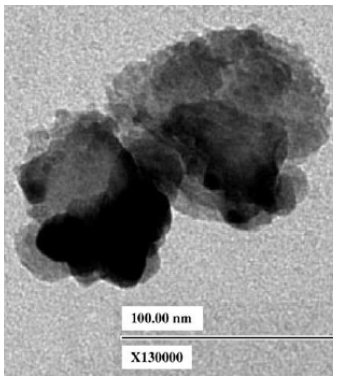


Figure 13. Nanoparticules d'aluminium recouvertes d'une couche mince de SnO_2 déposée par ALD

Le procédé ALD est extrêmement attractif mais encore difficile à maîtriser. Il est à priori générique et peut-être envisagé pour différents types de matériaux composites constitués de couches alternées. Cette nanostructuration « couche à couche » pourrait nous convenir car elle permet des optimisations en composition et en épaisseur à l'échelle atomique pour atteindre des performances spécifiques. Cependant, compte tenu de la faible épaisseur des couches déposées (quelques nanomètres), l'énergie dégagée par la faible quantité de matériau énergétique est négligeable.

3.2.2. PVD

Dans les dépôts « Physical Vapor Deposition » (PVD), on distingue le dépôt par évaporation et le dépôt par pulvérisation cathodique. Dans le premier cas, le matériau à déposer est évaporé au moyen d'un point chaud ou d'un faisceau d'électron (cf figure 14a). Les atomes évaporés se déposent à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'un dépôt par pulvérisation cathodique la cible est pulvérisée par des ions positifs issus d'un plasma généralement d'argon. Le substrat est situé en regard de la cible à une distance de quelques centimètres (cf. figure 14b).

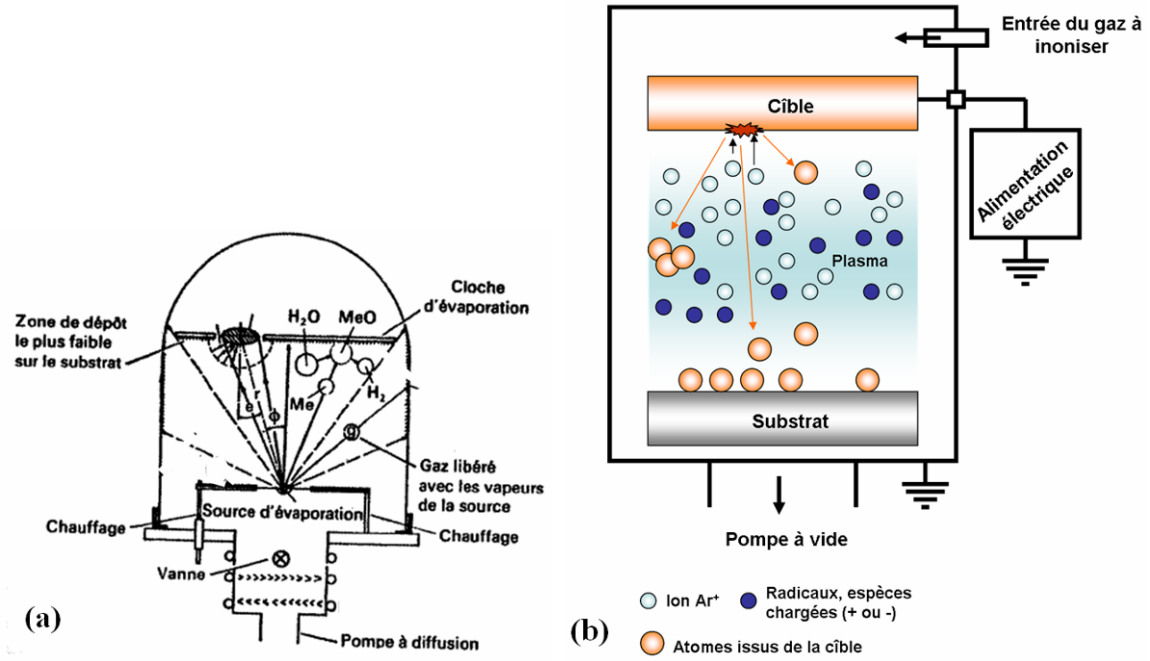


Figure 14. Schéma de principe de dépôt PVD [107] (a) par évaporation thermique. (b) : par pulvérisation cathodique

Vine *et al.* ont réalisé des dépôts de multicouches de Ti/C et Ti/Al par PVD [108]. Blobaum *et al.* ont travaillé sur la réalisation d'empilements successifs de nanofeuillets d'Al et de Cu_4O_3 par pulvérisation [92,93] d'une cible d'Al et de CuO respectivement. Pour minimiser le mélange entre Al et Cu_4O_3 (inter-diffusion) et éviter la réaction des deux réactifs à l'interface, le substrat est refroidi pendant le procédé de dépôt [92,93] (cf. figure 15). Manesh *et al.* ont réalisé des empilements de couches minces d'Al/CuO de 26 et 54 nm respectivement par pulvérisation magnétron cathodique réactive au moyen d'un plasma d'argon-oxygène afin de déterminer les vitesses de propagation en fonction de la nature et de l'épaisseur du substrat [94]. Un travail conséquent a été effectué par Weihs *et al.* sur la réalisation et modélisation du matériau bimétallique Al/Ni déposé par pulvérisation cathodique. Les premières réalisations datent de 1997, il s'agit d'une alternance de bicouches[10] de plusieurs dizaines de nanomètres chacune [109-113]. Le but étant d'étudier les réactions aux interfaces (phénomènes de diffusion, nature des composés formés…) [110,111] et la vitesse de propagation [112,113]

[10] Bicouche : couche constituée de deux couches minces de réactifs, par exemple Al et CuO.

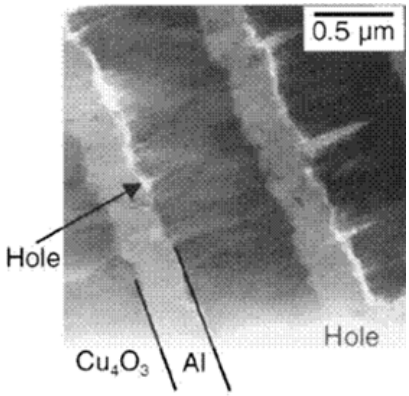


Figure 15. Multicouches Cu_4O_3/Al réalisées par PVD - observation au TEM [92]

En résumé, ces techniques de dépôt en phase vapeur sous vide, communément utilisées en microélectronique, permettent de déposer des couches minces (allant de l'échelle nanométrique à micrométrique) de matériaux énergétiques de types bimétalliques et thermites (Al/oxyde). Les avantages de ce type de dépôt sont nombreux :

- Le taux d'impureté est faible car les dépôts sont réalisés sous vide. L'absence d'impureté permet d'envisager un meilleur contact entre les réactifs.

- Les caractéristiques dimensionnelles des couches minces réalisées par CVD classique et PVD sont contrôlées à l'échelle de la dizaine de nanomètre et celles réalisées par ALD à l'échelle de l'atome.

- Ce sont des procédés collectifs couramment utilisés en microélectronique qui permettent le dépôt de matériaux énergétiques composites sur divers substrats sans nécessiter de manipulation de produits primaires.

3.3. Autres procédés de nanostructuration

3.3.1. Procédé utilisant des matériaux nano-poreux

3.3.1.1. L'alumine nano-poreuse

Menon *et al.* [78] ont réalisé un matériau nanocomposite de type Al/Fe_2O_3 sous forme de nanofils de Fe_2O_3 en contact avec une fine couche d'aluminium à partir d'un moule en alumine. Le substrat en aluminium est traité par voie électrochimique : ce procédé connu sous le nom d'anodisation [114] permet alors à la fois d'oxyder et de graver l'aluminium de la surface vers le substrat de façon homogène (cf. figure 16). La taille et la densité des pores sont contrôlées par la tension appliquée.

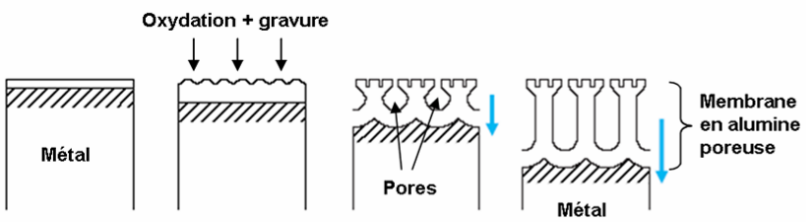


Figure 16. Principe du procédé d'anodisation [114]

La membrane en alumine ainsi créée, sert de moule pour déposer par la suite le fer de façon électrochimique. Une fois les pores remplies, l'aluminium restant est retiré par gravure, la membrane est partiellement gravée par voie chimique, les nanofils de fer apparents sont alors oxydés. Une fine couche d'Al est déposée par voie électrochimique et le reste de la membrane est gravée. Les nanofils sont alors entièrement oxydés par traitement thermique (cf. figure 17).

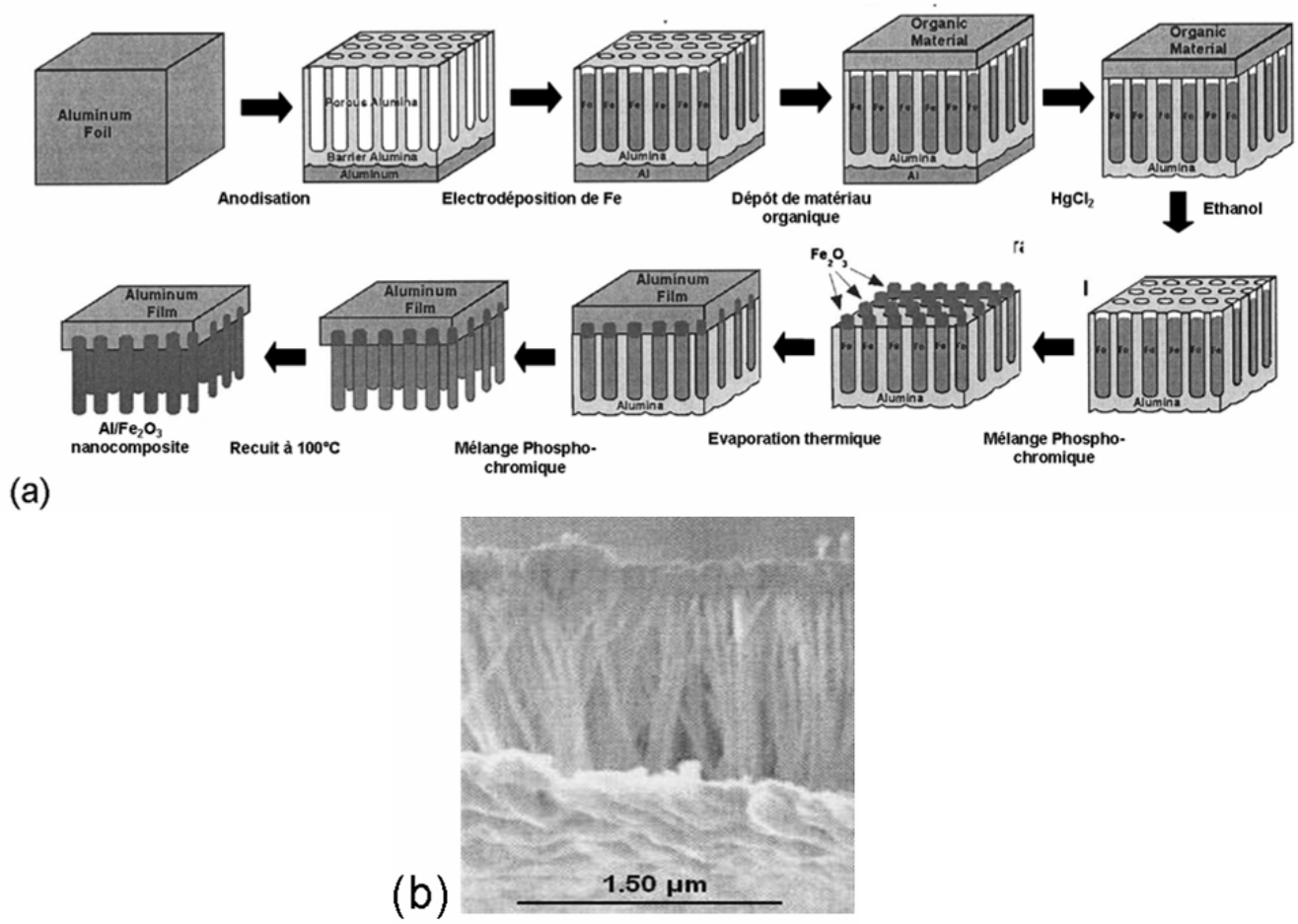


Figure 17. a : Principe du procédé de fabrication des nanofils de Fe_2O_3 en utilisant une membrane en alumine. b : Observation MEB des nanofils de Fe_2O_3

L'avantage de cette méthode repose sur une maîtrise des dimensions (à l'échelle du nanomètre) du diamètre des nanofils de Fe_2O_3 et de leur densité. De plus, le taux d'impureté dans ce procédé reste faible.

3.3.1.2. Le silicium nano-poreux

L'incorporation d'un oxydant (sous forme solide ou liquide à température ambiante) dans les pores d'une couche mince de matériau combustible est une approche intéressante d'autant que le silicium peut être localement rendu poreux par une technique relativement simple et peu coûteuse. Le silicium poreux est réalisé par gravure électrochimique d'un substrat de silicium

d'orientation (100) en présence d'acide fluoridrique [64,115-117]. La taille des pores est comprise entre 2 et 1000 nm et la porosité est de 10 à 98 % [118] (cf. figure 18). Laucht *et al.* a proposé le remplissage du silicium poreux par un oxydant en solution de type $NaClO_4$ pour des applications d'initiation dans les airbags. Plus récemment, l'équipe de Churaman *et al.* a intégré le silicium poreux rempli d'oxydant sur puce pour réaliser un initiateur thermique [119]. Très instable, il réagit spontanément et de façon très violente avec un dégagement de chaleur qui peut atteindre jusqu'à 28 kJ/g [118] au contact de l'oxyde. Il est donc dangereux à manipuler.

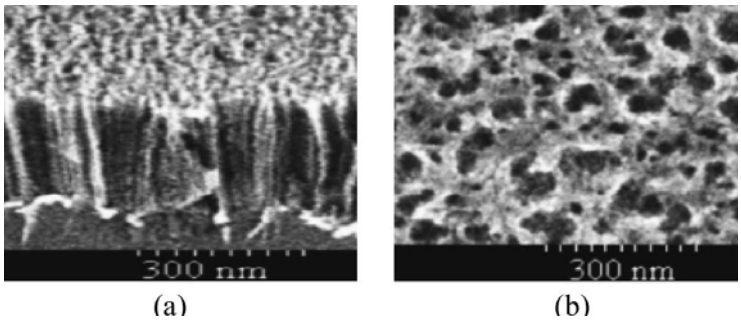


Figure 18. Observation MEB d'un échantillon de Si nanoporeux. (a) vue en coupe. (b) vue de dessus

3.3.2. Les matrices de nanofils

Il a été montré expérimentalement que certains métaux comme le zinc [120] ou encore le fer [120,121] soumis à une oxydation thermique appelée également oxydation sèche entraîne la formation d'un oxyde auto-organisé en nanostructures [122,123] de type : « nanofils » [120,124], « nanomurs » [121] ou encore « nanoplots » [121]. Dans le cas de l'oxyde de cuivre, X. Jiang *et al.* [125] ainsi que L.S. Huang *et al.* [126] ont montré la faisabilité de nanostructures à la surface d'une couche mince de cuivre après avoir été soumise à une oxydation thermique. Il y a auto-organisation de nanofils de CuO_x. Cette aptitude à la nanostructuration peut être mise à profit simplement pour réaliser des couples réactifs, par exemple Al/CuO que nous avons exploré et qui seront présentés dans le chapitre II.

3.3.3. La nanochimie, ingénierie moléculaire

Quelques travaux novateurs sont émergeants sur l'auto-assemblage de nanoparticules de matériaux énergétiques par le biais de l'ingénierie moléculaire. Des assemblages de nanothermites de type Al/CuO et Al/Fe_2O_3 sont réalisés en phase liquide par l'intermédiaire de la chimie moléculaire. L'objectif de ces travaux est de produire des matériaux avec un haut degré d'organisation afin de permettre une augmentation des performances énergétiques.

Plusieurs méthodes ont été explorées pour assembler des nanoparticules d'Al et de CuO et d'Al et de Fe_2O_3 :

- Les équipes d'Apperson *et al.* et J. Y. Malchi *et al.* ont travaillé respectivement sur l'auto-organisation de nanobâtonnets [127-129] (cf. figure 19 et 20) et de nanoparticules [91] (cf. figure 21) d'Al et de CuO.

    - Apperson *et al.* ont synthétisé des nanobatonnets de CuO. L'utilisation d'un surfactant, la poly(4-vinyl pyridine), a permis l'assemblage auto-organisé des nanoparticules d'Al et de CuO.

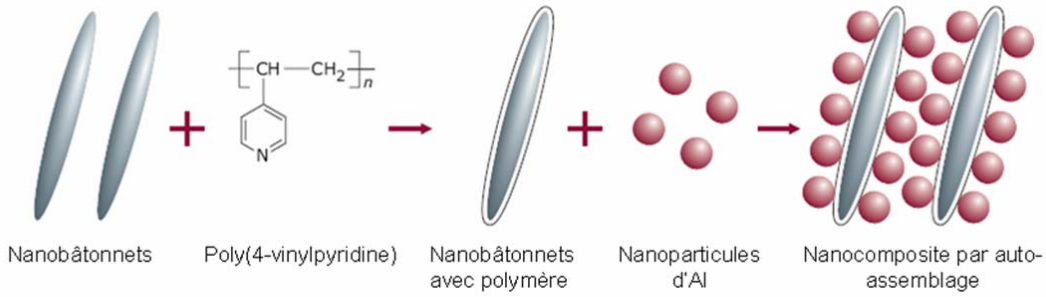


Figure 19. Méthode permettant l'auto-assemblage de nanobâtonnets de CuO avec des nanoparticules d'Al

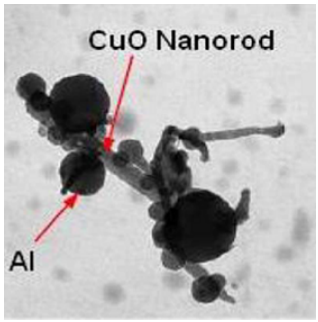


Figure 20. Image TEM de l'auto-assemblage de nanoparticules d'Al autour de nanobâtonnets de CuO

- Le procédé d'auto-assemblage de nanoparticules d'Al et de CuO mis au point par l'équipe de J. Y. Malchi *et al.* est basé sur les interactions électrostatiques [91]. Les nanoparticules d'Al et de CuO subissent un traitement de surface : la surface des particules Al est recouverte d'un acide : $COOH(CH_2)10NMe^{3+}$ Cl^-, et celle de CuO d'un Thiol : $SH(CH_2)10COO^-$ NMe^{4+}. Lorsque les particules traitées sont mise en solution, les charges se neutralisent et les deux constituants s'auto-assemblent et précipitent (cf. figure 21).

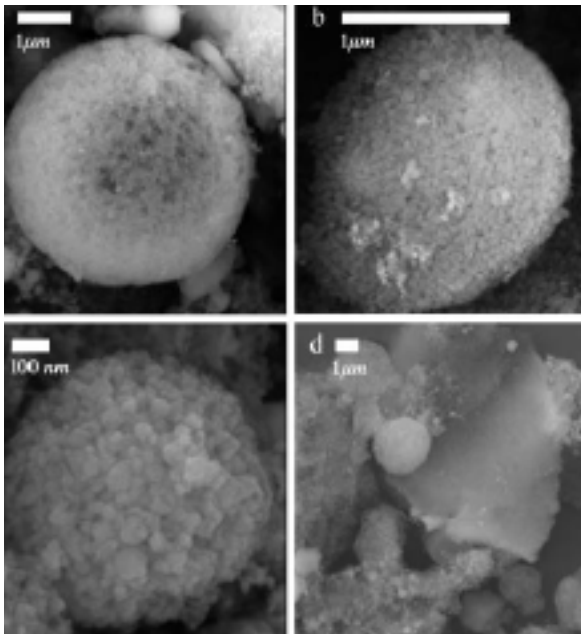


Figure 21. Image MEB de l'auto-assemblage de nanoparticules d'Al et de CuO. a – c : microsphères constituées de nanoparticules assemblées d'Al et de CuO. d : taux de microspères créees par le procédé d'auto-assemblage développé par J. Y. Malchi et al.

- Zachariah *et al.* ont développé un procédé d'auto-assemblage de nanoparticules d'Al/Fe_2O_3 par interaction électrostatique [130] (Cf. figure 22). Chaque particule est soumise à un traitement de surface au moyen d'un aérosol chargé positivement pour les particules d'oxyde et négativement pour les particules d'aluminium. Une fois mélangées, les particules s'auto-assemblent sous l'effet des forces électrostatiques.

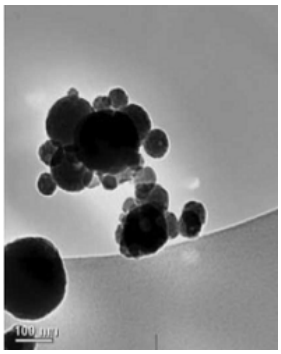


Figure 22. Image TEM de nanoparticules d'Al/Fe_2O_3 auto-assemblées par force électrostatique

- Prakash *et al.* [131-133] ont mis au point un procédé permettant la réalisation de particules de $KMnO_4$ enrobées d'oxyde de fer (Fe_2O_3). Cette préparation est fondée sur la vaporisation d'une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et de permanganate de potassium $KMnO_4$ (cf. figure 23). L'aérosol (goutte de 1 µm de diamètre) est séché au moyen d'un gel de silice puis chauffé selon deux étapes :

  1. Chauffage à 120°C : le nitrate de fer se décompose pour former l'oxyde de fer.

  2. Chauffage à 240°C : agglomération de l'oxyde de fer autour des gouttes de $KMnO_4$ en fusion.

  Les particules sont ensuite récupérées au moyen d'un filtre. Leur dimension est de 150 nm de diamètre avec 4 nm d'oxyde de fer. Il a alors été montré que la réactivité du composite Al/(Fe_2O_3/$KMnO_4$) pouvait varier d'un facteur 10 en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer.

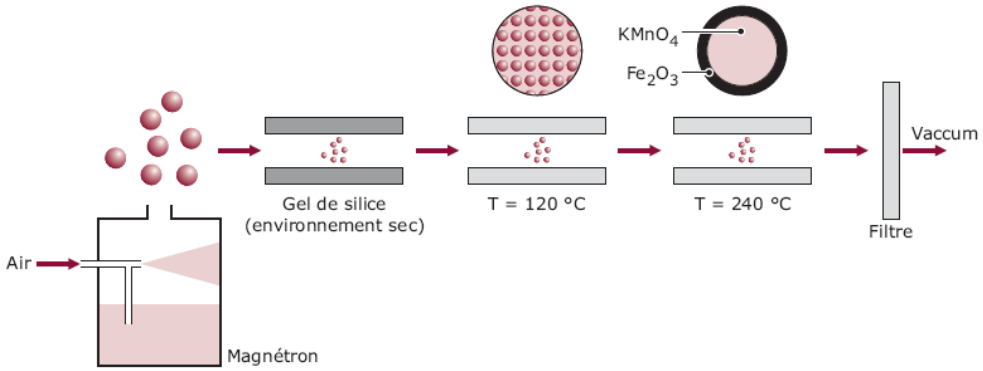


Figure 23. Schéma de principe permettant la réalisation de nanoparticules de $KMnO_4$ recouvertes d'oxyde de fer

- Au sein de notre équipe, F. Severac [134] travaille sur une approche d'auto-assemblage de nanoparticules d'Al et de CuO par l'intermédiaire de brin d'ADN sur des objectifs de création de dispositifs bio-inspirés (cf. figure 24). Le principe consiste à greffer par voie liquide des briques biologiques, tel que des brins d'ADN sur toutes les particules d'Al et d'oxyde de telle sorte que chacune des particules ait un brin complémentaire à l'autre. Lors de la mise en solution des deux colloïdes, il y a alors assemblage des particules dans un réseau organisé.

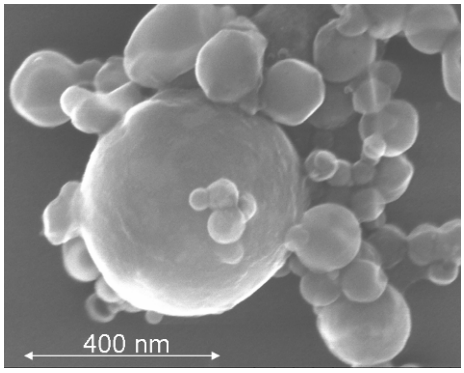


Figure 24. Observation MEB de nanoparticules d'Al et de CuO assemblées par emploi de brins d'ADN.

Au delà de l'intérêt qu'apportent ces technologies d'auto-assemblage, ces travaux s'inscrivent dans une démarche prospective qui consiste à chercher de nouvelles voies pour maîtriser la structuration du matériau énergétique à l'échelle moléculaire et aboutir à un matériau à haut niveau d'organisation.

Pour résumer, le tableau qui suit rassemble les différents procédés détaillés précédemment et met en évidence leurs avantages et leurs limitations pour notre application.

	Avantages	Limitations
conditionnement des poudres: mélange et frittage	Simple, peu coûteux	Inhomogénéité de taille et de géométrie des particules, mauvaise intimité entre les réactifs, inhomogénéité du mélange, présence de vide et impuretés, intégration difficile dans les MEMS
conditionnement des poudres: synthèse sol-gel	Relativement simple, peu coûteux, contrôle des structures à l'échelle nanométrique, intimité entre les réactifs, grande homogénéité du mélange réactionnel	Présence d'impuretés. Intégration difficile dans les microsystèmes
Dépôt CVD	Contrôle du dépôt en épaisseur et surface, faible taux d'impureté, compatibles avec les technologies MEMS	Epaisseurs : vingtaine de nanomètres à quelques micromètres
Dépôt ALD	Grande pureté, maîtrise des interfaces et de la structure du matériau à l'échelle atomique	Quantité de matériau déposée faible (quelques couches atomiques)
Dépôt PVD	Contrôle du dépôt en épaisseur et surface, faible taux d'impureté, compatibles avec les technologies MEMS	Epaisseurs : vingtaine de nanomètres à quelques micromètres
Procédés utilisants les matériaux nano-poreux	Contrôle du dépôt en épaisseur et surface	Environnement chimique agressif (procédé électrochimique dans une solution acide)
Traitements thermiques oxydants	Simple et peu coûteux	Environnement thermique limitant: haute température (> 400°C)
Auto-organisation	Contrôle de l'intimité des réactifs à l'échelle nanométrique	Procédés au stade de laboratoire (démonstrations de concepts)

Tableau 4. Récapitulatif des procédés de synthèse de matériaux énergétiques en microélectronique

4. La problématique de cette thèse

Depuis les origines, le LAAS – CNRS a, en collaboration avec de nombreuses entreprises telles que Nexter Munitions, la SNPE, le CNES ou encore Roxel, travaillé sur les applications proches de la micropyrotechnie : intégration de matériaux énergétiques sur puce pour la réalisation de source de chaleur ou de pression embarquées. Les applications abordées sont :

- Injection de médicament au moyen d'une couche épaisse de propergol reportée sur Si [14]
- Conception de microsystèmes de propulsion à propergol solide sur Si [46]
- Conception d'un micro-initiateur sécurisé à base de micro-interrupteurs pyrotechniques sur Si [135]
- Conception, simulation et réalisation d'un micro-actionneur à base de matériau énergétique pour l'actionnement microfluidique [13]
- Conception d'une micro-amorce sécurisée (libération de gaz et déplacement d'un écran mécanique par actionnement pyrotechnique) [23,136,137]

Cette expérience nous a permis d'acquérir des compétences et du savoir faire qui nous permettent maintenant de pouvoir spécifier les besoins en matière de matériaux et d'exigences technologiques pour être compatible avec les microtechnologies et les systèmes de demain.

Pour ce travail, nous visons la réalisation de micro-initiateur pyrotechnique sur puce en utilisant uniquement des matériaux et procédés de la microélectronique. Le but étant de rendre les procédés d'intégration de matériaux énergétiques sur puce collectifs pour une industrialisation future et d'assurer le contrôle des propriétés énergétiques de ces matériaux.

La discussion sur les matériaux que nous venons d'avoir met en évidence le fait que plusieurs options sont possibles et qu'elles seront spécifiques à l'application. Trois options : les thermites, les bimétalliques et plus généralement les matériaux nanostructurés. A terme, tous ces matériaux nous intéressent. Cependant, dans le cadre de ce travail de thèse, il nous fallait faire un

choix : nous avons sélectionné pour cela la thermite Al/CuO en raison de son fort potentiel énergétique (cf. tableau 3) et parce que l'aluminium et le cuivre sont des matériaux déjà présents dans les technologies microélectroniques et nous pourrons donc bénéficier de tous les acquis concernant l'intégration et la mise en forme de ces matériaux.

Les études expérimentales réalisées sur les matériaux énergétiques composites de type thermite ont montré que les propriétés énergétiques de ces matériaux (la température de réaction ou encore la réactivité) sont grandement influencées par les caractéristiques dimensionnelles des constituants (oxydant et réducteur), leur agencement et leur intimité. C'est pourquoi nous visons la structuration de thermite à l'échelle nanométrique, afin d'accroître l'intimité des réactifs et diminuer les distances de diffusion. Il faut aussi viser un contrôle précis de la structuration pour en contrôler les propriétés énergétiques et réactives.

Notre problématique « immédiate » est donc de mettre au point un procédé de fabrication simple, reproductible et collectif qui permet l'intégration de nanothermite sur puce et le contrôle précis (dizaines de nanomètres) de ses caractéristiques dimensionnelles. Pour ce faire, nous travaillerons à la mise au point d'outils technologiques pour contrôler avec un maximum de précision l'agencement des réactifs (Al et oxyde) et des interfaces qui fixent la stabilité du matériau énergétique. L'état de l'art des procédés de synthèse montre plusieurs procédés intéressants qu'il est possible d'adapter aux technologies de la microélectronique pour fabriquer notamment le matériau qui nous intéresse avec des caractéristiques dimensionnelles comprises entre le nanomètre et le micromètre.

Dans le cadre de cette thèse, nous explorerons deux procédés basés sur la PVD: un procédé permettant la réalisation de nanostructures à une dimension (1D) sous forme de nanofils d'Al/CuO par traitement thermique oxydant et un second procédé permettant la réalisation de nanostructures à deux dimensions (2D) sous forme de multicouche d'Al/CuO. Ces deux procédés sont fondés sur de la PVD, couramment employée en microélectronique, ce qui permet un contrôle précis des épaisseurs et géométrie des matériaux. Ils sont susceptibles de résoudre les problèmes qui sont émergents en nano-énergétique pour la réalisation de microsources thermiques, à savoir :

- Contrôler à l'échelle nanométrique l'agencement des réactifs (oxyde et Al) pour assurer la reproductibilité des performances. Actuellement, la zone d'inter-diffusion à l'interface entre les réactifs, que nous appellerons également « couche barrière », est mal connue et non controlée. Or, son rôle est déterminant car elle assure la stabilité du matériau.

- Obtenir la compatibilité du procédé de synthèse de la thermite avec le reste du procédé de mise en œuvre du microsystème accueillant le matériau énergétique.

A plus long terme, nous avons à définir des perspectives car nous voulons pouvoir choisir les actionnements et contrôler la dynamique de combustion. Nous devons comprendre les mécanismes d'initiation. Tout ceci explique nos choix de présentation :

En prenant en considération la compatibilité technologique avec les autres opérations déjà existantes en microélectronique nous verrons dans le chapitre II les deux voies technologiques explorées : nanofils et multicouches. Le chapitre III sera consacré à la caractérisation de ces nanothermites et, pour terminer, le chapitre IV sera focalisé sur l'interprétation des phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans ce type de matériaux et qui régissent entre autre leur stabilité. Pour comprendre les mécanismes qui conduisent à la stabilisation ou l'initiation du matériau énergétique et ceux qui se produisent au cours de l'initiation, il est primordial de réaliser des modèles nouveaux permettant d'une part la compréhension des mécanismes microscopiques (inter-diffusion des atomes lors du dépôt ou mélange ou recuit) qui gouvernent la structuration des matériaux et d'autre part d'établir des simulations de procédés où la description à l'échelle atomique de l'interface devient accessible. Un procédé expérimental sera également mis en place dans le but de permettre la réalisation d'une couche intermédiaire à l'interface qui sera contrôlée à l'échelle nanométrique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé la problématique générale du développement des microsystèmes, leur besoin pressant en autonomie et en actionnement de puissance :

Nous avons rappelé l'historique des microsystèmes et l'ambition d'accroître leurs performances, de réduire les coûts et de rendre les systèmes autonomes en énergie. Nous observons que le secteur de l'énergie embarquée est en pleine croissance et de nombreuses technologies sont en développement.

Nous avons introduit le fait que les matériaux énergétiques sont une source d'énergie puissante qui peut être embarquée dans les microsystèmes multifonctionnels. Très attractif, le domaine de la micropyrotechnie apparaît comme une solution alléchante capable de garantir des sources d'énergie puissantes, compactes et endurantes, fonctionnant à pression atmosphérique. Nous avons ensuite considéré les matériaux et leur intégration dans les microsystèmes. Nous nous sommes attachés à identifier des matériaux énergétiques qui seraient compatibles avec les technologies de la micro et nanoélectronique en ayant comme ambition de combiner pour ces nouveaux matériaux les avantages des matériaux énergétiques monomoléculaires et des composites à savoir : les vitesses de réaction accrues et l'importante quantité de chaleur dégagée.

Il s'agit donc d'élaborer puis d'intégrer sur puce des matériaux énergétiques nanostructurés qui soient compatibles avec les technologies de la microélectronique pour des applications de microinitiation. Ces matériaux doivent conserver leurs hautes performances en matière de réactivité et puissance. En revanche, leur initiation doit être contrôlée et le matériau sécurisé. Pour cela, des modèles de dépôt doivent permettre dans un premier temps de valider la structure du matériau énergétique et ainsi de permettre une avancée dans la stabilisation des matériaux énergétiques.

On voit, à partir de l'intégration de matériau dans des dispositifs, que plusieurs options sont possibles : bimétalliques, thermites et matériaux nanostructurés. A terme, toutes ces options sont intéressantes, mais nous avons fait le choix, pour ce travail, de développer sur puce la

nanothermite Al/CuO qui, en plus d'être fortement énergétique, se prête aux technologies de la microélectronique.

Pour ce faire, nous avons choisi deux procédés d'élaboration :

- Un procédé basé sur le traitement thermique oxydant d'une couche mince de cuivre : ce traitement permettant la formation de nanostructures à 1D sous forme de nanofils.
- Un procédé permettant la réalisation de multicouches d'Al/CuO par pulvérisation magnétron cathodique réactive.

Chapitre II

ELABORATION DE MATERIAUX ENERGETIQUES SUR SILICIUM

Introduction

Nous avons considéré, dans le chapitre précédent, le rôle des matériaux énergétiques pour la réalisation de sources d'énergie puissantes embarquées dans les microsystèmes. Nous avons identifié plusieurs types de matériaux susceptibles d'être intégrés sur des puces de silicium et choisi la nanothermite Al/CuO. Ce matériau possède les avantages des matériaux composites à savoir un fort potentiel énergétique et nous avons vu qu'il était compatible avec les microsystèmes puisque l'on trouve l'aluminium et le cuivre dans des constituants déjà présents dans les technologies courantes. Nous avons également fait des choix de procédés de dépôt pour la mise en œuvre et l'intégration sur puce du matériau énergétique nanostructuré.

Dans ce chapitre, nous allons présenter ces deux procédés d'intégration:

1. Un procédé de nanostructuration à 1D sous forme de nanofils d'oxyde de cuivre et d'aluminium et son optimisation.

2. Un procédé collectif permettant l'élaboration et l'intégration sur puce de matériau énergétique à 2D sous forme d'un empilement de nanofeuillets d'Al et de CuO. Pour ce procédé aussi, nous avons mené une étude technologique poussée afin de maîtriser les paramètres de dépôt et de contrôler le matériau à l'échelle nanométrique.

1. Préparation du substrat et description des méthodes de caractérisation structurale

1.1. Préparation du substrat

Il s'agit d'un substrat de silicium standard en microélectronique (dopé n avec une orientation (100)). Afin d'éliminer les contaminations organiques le substrat est plongé pendant deux minutes dans un bain piranha composé de 50 % en volume d'eau oxygénée (H_2O_2, eau oxygénée commerciale à 30 %) et de 50 % en volume d'acide sulfurique (H_2SO_4, acide sulfurique commercial à 96 %). Cette étape crée alors à la surface du substrat une fine couche d'oxyde qui piège les impuretés de surface. Une immersion pendant 30 secondes dans un bain d'acide fluoridrique (HF, solution commerciale à 50 %) dilué à 10 % permet de retirer cet oxyde. La surface est alors considérée comme propre. Un rinçage à l'eau desionisée (EDI) est nécessaire entre chaque étape. Le séchage se fait sous un flux d'azote.

Pour certaines caractérisations telles que les analyses thermiques et calorimétriques différentielles (respectivement ATD[11] et DSC[12]), le matériau énergétique est déposé sur une résine photosensible à la surface du substrat de silicium. La résine est ensuite dissoute dans un bain d'acétone et le dépôt d'Al/CuO est alors libéré du substrat. Il est rincé à l'éthanol et séché à l'air avant analyse thermique. De même, pour réaliser des mesures de contraintes sur le matériau énergétique, celui-ci est déposé sur une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) elle-même déposée par PECVD « Plasma enhanced chemical vapor deposition » sur le substrat de silicium (l'intérêt de cette couche d'oxyde est présenté dans le chapitre 3 paragraphe 2.1.3).

[11] ATD : analyse thermique différentielle.
[12] DSC : Differential scanning calorimetry - analyse calorimétrique différentielle

1.2. Analyses structurales

Les caractérisations utilisées pour déterminer la structure du matériau (cristallinité, la nature des constituants…) sont les suivantes :

- microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) : caractérisations effectuées dans la centrale technologique du LAAS. Ces techniques permettent de visualiser l'état de surface d'un matériau et d'obtenir notamment des informations sur la rugosité.

- analyse par diffraction des rayons X appelée également DRX réalisée au CIRIMAT avec la collaboration de C. Tenailleau. Cette méthode apporte des renseignements sur la nature des constituants (uniquement les phases cristallines) d'un échantillon ainsi que les orientations cristallines préférentielles.

- Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR) réalisée à l'Université du Texas à Dallas sous la direction de Y. Chabal et en collaboration avec J. Kwon. Cette technique permet de déterminer les constituants (phases cristallines ou amorphes) à la surface d'un échantillon ou dans une couche ultra mince (inférieure ou égale au nanomètre).

2. Développement d'un procédé de structuration sous forme de nanofils

Parmi les technologies à disposition et les nanostructures envisageables les procédés qui répondent immédiatement à notre problématique sont les procédés PVD (évaporation thermique ou pulvérisation) qui permettent de réaliser des couches minces. Ces technologies de dépôt sont disponibles au LAAS et maîtrisées car il s'agit de technologies classiques en microélectronique. Ainsi, une première idée a été de travailler sur la structuration sous forme de nanofils d'un oxyde de cuivre obtenu à partir d'un traitement thermique oxydant d'une couche de cuivre déposée par PVD et du recouvrement des nanofils par une couche d'aluminium. Cela permet d'aboutir à la formation de nanostructures à une dimension (1D) sous forme de nanofils de CuO/Al.

Le procédé de synthèse de nanofils de CuO_x sur silicium basé sur l'oxydation thermique du cuivre a été d'abord développé par K. Zhang *et al.* en 2006 au LAAS [1] (cf. figure 25). Ce procédé consiste au départ en 4 étapes:

- Etape 1 : dépôt d'une couche intermédiaire appelée également couche d'accroche (ce terme sera défini dans le paragraphe 2.1.) en titane de 30 nm d'épaisseur avec une couche mince de cuivre de 50 nm par évaporation thermique.

- Etape 2 : dépôt d'une couche de cuivre de 1 µm effectué par voie électrochimique.

- Etape 3 : oxydation thermique à 450°C pendant 5 heures sous atmosphère ambiante.

- Etape 4 : dépôt d'une couche mince d'aluminium de 1 µm par évaporation thermique.

Le résultat, à la surface de l'échantillon, est une auto-organisation de nanofils de CuO_x de diamètre inférieur à une centaine de nanomètres et de quelques micromètres de hauteur recouvert d'une couche mince d'aluminium.

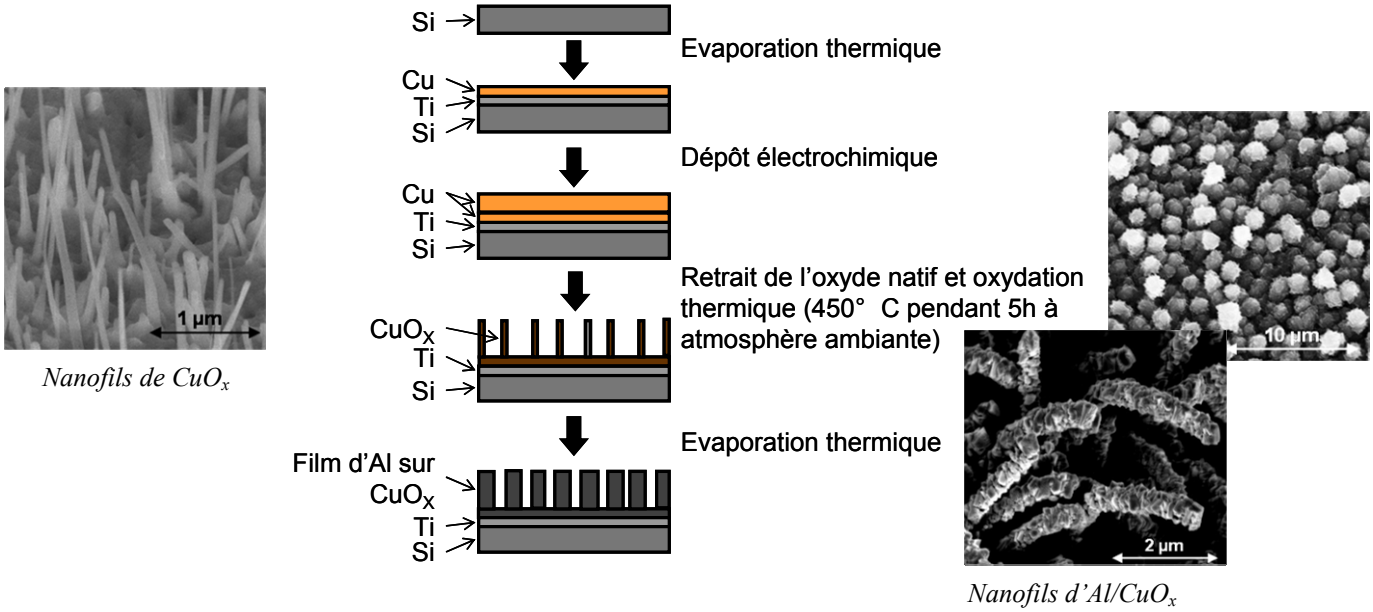


Figure 25. Procédé de fabrication de nanofils CuO_x/Al par traitement thermique développé au LAAS

Plusieurs études ont été menées sur l'influence de certains paramètres intervenant dans l'oxydation thermique du cuivre tels que la pression [2, 3] et le flux de gaz [4], l'humidité [3, 5], la température de chauffe [3, 6] et le temps d'oxydation [6]. Nous avons rassemblé et confronté les résultats obtenus dans la littérature afin d'en extraire les paramètres optimaux et déterminer par la suite les actions à entreprendre afin d'obtenir un procédé optimisé et reproductible. Les résultats de notre recherche sur les différents travaux portant sur ce procédé d'auto-organisation sont rassemblés dans l'annexe 1. En résumé, on peut noter que Chang Fu Dee *et al.* ont montré que la croissance des nanofils était favorable dans une atmosphère humide [5]. J. Hansen *et al.* ont démontré que la verticalité des nanofils était améliorée avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Le diamètre et la longueur moyenne semblent décroître avec la pression partielle d'oxygène [2]. M. Kaur *et al.* ont étudié les effets de la température et du temps d'oxydation thermique sur la morphologie des nanofils [6]. La longueur des nanofils augmente avec le temps d'oxydation et après plusieurs heures les nanofils de CuO peuvent présenter des ramifications. Toutes ces études s'accordent sur le fait que la longueur des nanofils dépend du temps d'oxydation. N. Chopra *et al.* [7] a déterminé la vitesse initiale de croissance de 1 nm/min. Il semblerait également que le diamètre et la densité de nanofils à la surface du substrat soient fonction de la température d'oxydation [1, 8-10]. Il apparaît certaines contradictions en ce qui concerne les phénomènes physico-chimiques qui permettraient d'expliquer le mode de croissance

des nanofils. On parle de modèle vapeur-solide-liquide [13] (VSL) [11] ou vapeur-solide[14] (VS) [9, 12, 13], ou encore de contrainte de la couche d'oxyde en croissance qui recouvre le cuivre [6] et qui serait à l'origine de la croissance des nanofils.

Nous retenons de cette analyse plusieurs points :

- Des études ont été menées en grande partie sur l'optimisation du procédé d'oxydation par traitement thermique mais n'ont pas traité de l'influence de la technique de dépôt de cuivre ou l'influence de la nature du substrat.

- L'influence des vitesses de rampe en température lors de l'oxydation n'a également pas été étudiée.

- L'oxyde de cuivre constituant les nanofils et la couche mince sur le substrat est un oxyde dont la stœchiométrie n'est pas bien définie [1]. Or le couple Al/CuO_x avec le plus fort potentiel énergétique est le couple Al/CuO. Il est donc important de travailler sur ce point afin de n'obtenir qu'un seul oxyde de cuivre : l'oxyde de cuivre (II)[15].

- Il existe certaines contradictions entre des travaux similaires [9,11-13], concernant les phénomènes physico-chimiques qui expliqueraient la croissance des nanofils.

[13] modèle vapeur-solide-liquide : repose sur la formation de gouttes à la surface du cuivre qui joueraient alors le rôle de catalyseur pour la croissance des nanofils. Les gouttes seraient un site préférentiel au dépôt de matière (par rapport au substrat) provenant de la vapeur environnante qui au contact de la goutte relativement froide se condenserait puis précipiterait et deviendrait solide [11].
14 modèle vapeur-solide : basé sur la décomposition à haute température d'un précurseur (1200°C pour une poudre de α-Fe_2O_3 [12]) sur un germe monocristallin.
15 L'oxyde de cuivre (II) correspond au CuO. L'oxyde de cuivre (I) correspond au Cu_2O.

2.1. Etape 1 : choix de la couche intermédiaire entre le silicium et le cuivre

En technologie silicium, le titane, le chrome ou encore le platine sont classiquement utilisés comme couche intermédiaire appelée également couche d'accroche. Déposés en couche mince (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur), ces matériaux permettent l'adhésion du dépôt de certains matériaux tels que le cuivre ou l'or par exemple sur substrat silicium. Au LAAS, le titane et le platine sont utilisés comme couche mince intermédiaire pour déposer le cuivre sur le silicium. Une première étude a donc eu pour but de déterminer la couche d'accroche la plus adaptée à notre procédé, c'est-à-dire une couche permettant l'adhésion du cuivre sur substrat qui induit un minimum de contraintes dans le cuivre. Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs échantillons de nature (Ti ou Pt) et de tailles différentes. Le tableau 5 présente la composition des différents échantillons réalisés et le tableau 6 rassemblent les mesures de contraintes réalisées par profilomètre mécanique dans la couche de cuivre déposée par voie électrochimique (le principe de cette mesure est décrit au paragraphe 3.2.3.).

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
Ti (nm)	30	50	100	15
Cu évaporé (nm)	50	50	50	/
Platine (nm)	/	/	/	120
Cu électrodéposé (nm)	1000	1000	1000	1000

Tableau 5. Descriptifs des échantillons comprenant différentes couches d'accroche sur silicium

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
Contrainte dans la couche de Cu électrodéposée (MPa)	52	41	47	135

Tableau 6. Contrainte de la couche de Cu électrodéposée obtenue par profilomètre mécanique

Dans le cas d'une couche d'accroche en titane, la contrainte dans la couche de cuivre est en moyenne de 47 MPa pour les trois épaisseurs fixées et suffisamment faible pour éviter d'éventuel décollement du cuivre et donc pour envisager l'utilisation du titane comme couche d'accroche. En revanche, dans le cas d'une couche intermédiaire en platine, même si l'épaisseur de platine a été

optimisée pour avoir une contrainte minimale, celle-ci reste relativement élevée avec 135 MPa. Il est donc préférable dans notre cas d'utiliser du titane comme couche intermédiaire.

Notons que le matériau énergétique Al/CuO sera intégré à terme sur une plateforme chauffante. Il faudra donc chauffer également le titane pour initier le matériau énergétique. Même s'il s'agit d'un métal, le titane massif présente une faible conductivité thermique avec 21,9 W/m.K, ce qui est environ 14 fois plus faible que l'or (317 W/m.K) ou encore 18 fois plus faible que celle du cuivre (401 W/m.K). ***Pour toutes ces raisons, nous avons opté pour la couche de titane la plus mince (30 nm d'épaisseur à ± 5 nm près) qui ne devrait pas à terme pénaliser le confinement du chauffage conféré par la membrane en nitrure de silicium positionnée sur la résistance chauffante*** (le procédé de réalisation de ce dispositif sera présenté dans le chapitre III).

2.2. Etape 2 : technique de dépôt du film mince de cuivre

Nous avons testé deux techniques majeures en microélectronique qui permettent le dépôt du cuivre sur substrat : dépôt électrochimique et évaporation thermique. Ces deux techniques sont complémentaires dans le sens où elles répondent à des besoins différents : le mode de dépôt par voie électrochimique permet d'obtenir des épaisseurs de cuivre allant jusqu'à une centaine de micromètres. La technique par évaporation thermique permet de réaliser des couches métalliques allant de quelques dizaines de nanomètre à un ou deux micromètres (La capacité du creuset contenant les granulés de cuivre qui sont chauffés par faisceau d'électrons limite la quantité et donc l'épaisseur de cuivre déposé sur substrat). Cette technique permet d'obtenir des dépôts moins poreux que les dépôts obtenus par la voie électrochimique et avec une grande pureté.

Nous avons réalisé ainsi deux types d'échantillons :

- Par procédé PVD : un dépôt de 30 nm de titane suivi d'un dépôt de cuivre de 1 µm sont effectués par évaporation thermique sur le substrat de silicium après préparation selon le protocole décrit en paragraphe 1.1. Le dépôt est réalisé sous vide secondaire ($3,75 \times 10^{-7}$ Torr).

- Par voie électrochimique : dans un premier temps, un dépôt de 30 nm de titane suivi d'un dépôt de cuivre de 50 nm sont effectués par évaporation thermique sur le substrat. Le film mince de cuivre est utilisé comme une couche conductrice qui permettra de déposer 1 µm de cuivre par voie électrochimique à 25°C dans un bain microfabCU200 ($25g_{(Cu)}/L_{(H2SO4)}$ – Enthone Omi).

Chaque échantillon, issu d'une de ces deux techniques, a été oxydé à 450°C pendant 5 h avec des rampes en température de 2°C/min. Les observations obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) et analyse par diffraction des rayons X (DRX) montrent que :

1. la croissance des nanofils a lieu dans chaque cas (cf. figure 26).
2. la composition chimique est la même entre les deux échantillons : le diagramme de diffraction des RX montre que seul l'oxyde de cuivre (II) est présent.

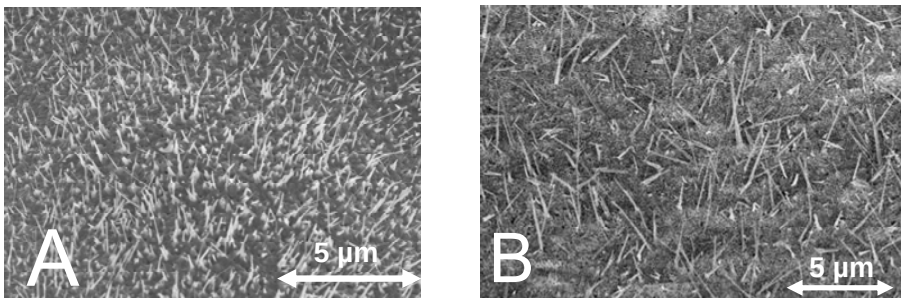


Figure 26. Nanofils d'oxyde de cuivre obtenus à partir de l'oxydation d'une couche mince de cuivre déposée par – A : évaporation thermique. B procédé électrochimique

Ainsi, pour des dépôts inférieurs à 1 - 2 µm, il est préférable de réaliser des dépôts de cuivre par évaporation thermique car cette technique permet de mieux contrôler l'épaisseur des couches, d'assurer une meilleure reproductibilité et de permettre des dépôts plus contrôlés avec un faible risque de contamination. Pour des dépôts d'épaisseur supérieure à quelques micromètres, il est préférable d'utiliser la voie électrochimique qui est peu coûteuse et reproductible.

Lors d'un dépôt électrolytique de cuivre, plusieurs paramètres peuvent influencer la qualité du dépôt (taille des grains, porosité…) tels que la densité de courant, la température du bain, l'agitation ou encore les additifs. Les bains utilisés (bain microfabCU200 ($25g_{(Cu)}/L_{(H2SO4)}$ – Enthone Omi)) pour le dépôt de cuivre sont des bains communs à l'ensemble du personnel travaillant en salle blanche. Il n'est donc pas possible de jouer sur la composition sans affecter les procédés d'autres chercheurs. Ainsi, la composition, la température (25°C) et l'agitation du bain sont des paramètres calibrés et optimisés pour les procédés de salle blanche. Nous avons donc décidé de travailler sur le dernier paramètre critique: la densité de courant afin de déterminer son influence sur la croissance des nanofils.

Afin de balayer la gamme de valeur de densité de courant disponible, nous avons choisi de déposer des couches de 1µm de cuivre avec quatre densités de courant différentes : 0,5; 1; 2 et 6 A/dm^2. Le but étant d'analyser par la suite la qualité du dépôt de cuivre obtenu pour chacune des densités de courant en terme de porosité et rugosité apparente et l'effet de ces paramètres sur la croissance des nanofils de CuO après oxydation thermique à 450°C pendant 5h avec des rampes en température de 2°C/min.

Il faut savoir que plus la densité de courant est importante pour une même surface et même épaisseur de dépôt, plus la vitesse de dépôt est grande et le matériau déposé poreux [14]. Ainsi, à forts courants (supérieur à 6 A/dm^2), le temps de croissance de 1 µm de cuivre est inférieur à la minute (la vitesse de dépôt est d'environ 1,15 µm/min). Dans ce cas, l'épaisseur de dépôt est difficilement maîtrisable et reproductible, les imperfections de surface sont aussi plus importantes comme le montre la figure 27. En effet, l'observation au MEB montre que le dépôt de cuivre est plus poreux que celui obtenu pour une densité de courant de 0,5 A/dm^2 (cf. figure 27a et 27b). La vitesse de dépôt du cuivre dans un moule de résine est de 0,15 µm/min pour une densité de courant de 0,5 A/dm^2, soit quasiment 8 fois inférieure à celle obtenue avec 6 A/dm^2. D'après la figure 27, la surface du dépôt présente dans ce cas une structure granulaire. Nous pouvons également noter que, comme indiqué sur la figure 27c, le dépôt de cuivre par évaporation thermique est compact et qu'il est possible de visualiser les grains de métal.

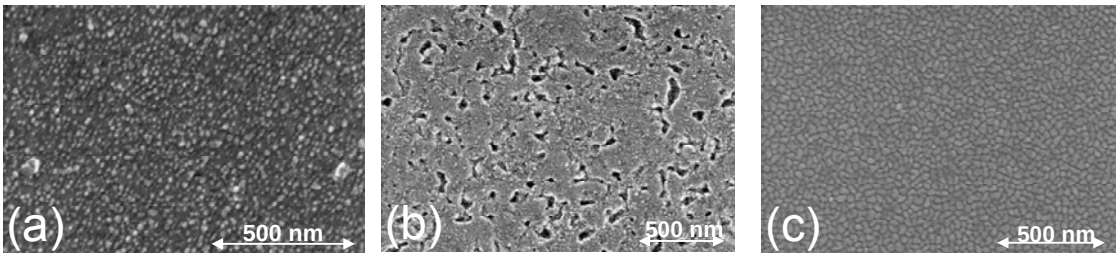


Figure 27. Surface du dépôt de cuivre réalisé par. (a) : procédé électrochimique pour une valeur de densité de courant de 0,5 A/dm^2, (b): procédé électrochimique pour une valeur de densité de courant de 6 A/dm^2 (MEB), (c) : par évaporation thermique (procédé PVD)

Les deux échantillons (obtenus pour des densités de courant de 0,5 et 6 A/dm^2) ont ensuite été oxydés par traitement thermique. On ne constate pas de grandes différences sur la densité et l'état des nanofils. Il semblerait que l'état de surface (grains du métal, porosité de surface) n'ait pas d'effet significatif sur la croissance des nanofils (cf. figure 28).

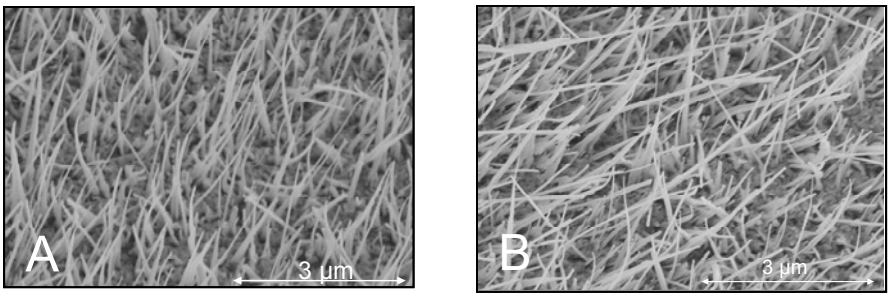


Figure 28. Observation MEB de nanofils de CuO provenant d'un film électrodéposé de cuivre – densité de courant: A : 0,5 A/dm^2. B : 6 A/dm^2

En conclusion de cette étude, nous avons clairement établi de façon expérimentale le fait que la densité de courant n'a pas d'effet significatif sur la longueur et la densité des nanofils de CuO. Pour le reste de l'étude, la densité de courant sera fixée à 2 A/dm^2 : valeur permettant un meilleur compromis entre vitesse de dépôt et qualité de la couche de cuivre.

2.3. Etape 3 : procédé d'oxydation thermique

Le four utilisé pour l'oxydation du cuivre est un four en quartz horizontal dont la température est contrôlée aux deux extrémités et au centre par l'intermédiaire de thermocouples. Il est possible d'imposer des montées en température allant jusqu'à 600°C, sous différentes atmosphères : d'hydrogène, d'oxygène, d'azote hydrogénée (3% d'H_2) ou encore une atmosphère inerte par flux d'azote.

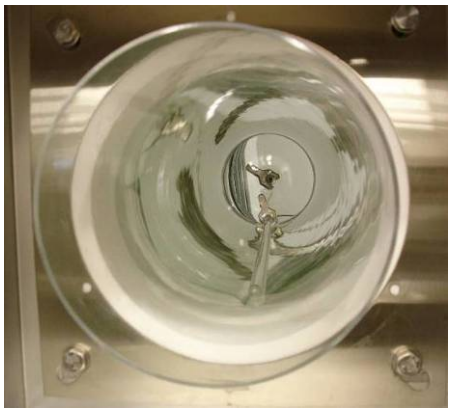


Figure 29. Photographie du four permettant l'oxydation thermique du cuivre

Nous avons vu précédemment que l'un des aspects essentiels de ce traitement thermique est l'obtention de l'oxyde de cuivre (II) car le couple Al/CuO possède un haut potentiel énergétique, plus élevé que le couple Al/Cu_2O [15]:

$$3CuO + 2Al \rightarrow 3Cu + Al_2O_3,\ \Delta H = 21\ kJ/cm^3 \qquad (2)$$

$$3Cu_2O + 2Al \rightarrow 6Cu + Al_2O_3,\ \Delta H = 13\ kJ/cm^3 \qquad (3)$$

La réaction Al/Cu_2O libère donc une quantité de chaleur deux fois moins importante que celle de la thermite Al/CuO. C'est pourquoi, d'un point de vu performance du matériau énergétique, il est primordial de contrôler précisément l'oxydation pour n'obtenir qu'un seul oxyde de cuivre : l'oxyde de cuivre (II).

Les principaux paramètres d'oxydation thermique qui peuvent avoir une influence sur la croissance des nanofils (caractéristiques dimensionnelles : longueur et diamètre des nanofils, densité, verticalité…) sont : la température du palier, la durée du palier d'oxydation, la vitesse de chauffe et de refroidissement et la pression de gaz (O_2, N_2, H_2), (cf. figure 30).

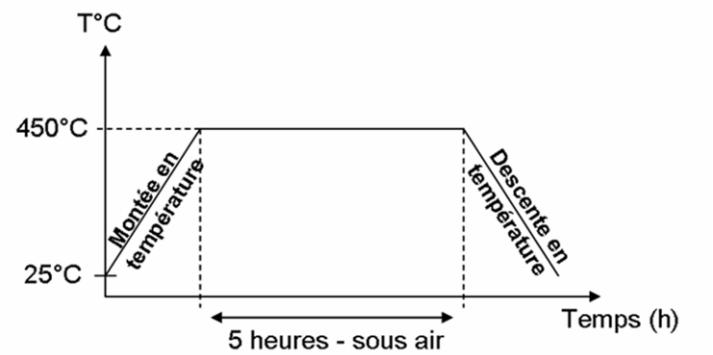


Figure 30. Principe de fonctionnement de l'oxydation thermique du cuivre

2.3.1 Température et durée du palier

Les scientifiques qui ont travaillé sur ce procédé, se rejoignent sur le fait que la température de recuit est optimale pour des valeurs de l'ordre de 400 à 500°C [2, 4, 7] (cf. annexe 1). Ainsi, la température de 450°C évaluée par K. Zhang *et al.* au LAAS [1,16] est un paramètre optimal pour ce procédé. En ce qui concerne la durée du palier (maintien à 450°C), plusieurs valeurs sont explorées allant de quelques dizaines de minutes à une quarantaine d'heures [6, 9]. Là encore, le LAAS a déterminé quel était le temps minimal qui permet d'avoir des nanofils de quelques micromètres de long avec une couche totalement oxydée. Ce temps a donc été établi en fonction de l'épaisseur de cuivre déposé au préalable. 5 heures d'oxydation thermique est une condition optimale pour une épaisseur de cuivre de 1 µm [16, 17]. (Une rapide analyse de l'influence de l'épaisseur de la couche de cuivre sur la longueur des nanofils est décrite en annexe 2).

En revanche, aucune étude n'a été menée afin de déterminer l'influence que pouvait avoir les vitesses de chauffe et de refroidissement de l'échantillon sur la croissance des nanofils, la nature de l'oxyde et la contrainte dans la couche oxydée. Or, ce facteur reste, nous semble-t-il,

important dans la mesure où l'élévation de température favorise la croissance de l'oxyde de cuivre.

2.3.2. Vitesse de chauffe et de refroidissement

Dans cette étude, nous avons fait varier les vitesses de rampe en température et caractériser ensuite les nanofils obtenus en termes de diamètre, verticalité et stoechiométrie de l'oxyde obtenu par DRX. Dans la première procédure (cf. figure 30 et tableau 7), les vitesses de chauffe et de refroidissement (appelées également montée et descente en température) sont de 10°C/min. Cette valeur est proche des valeurs couramment utilisées dans la littérature [6]. Cela correspond à une durée totale d'oxydation thermique de 6 h et 24 min. Dans la deuxième procédure (cf. figure 30 et tableau 7), les vitesses sont réduites à 2°C/min. Cela correspond à une durée totale d'oxydation thermique de 12 heures.

	Procédure 1	Procédure 2
Vitesse de chauffe et de refroidissement (°C/min)	10	2
Durée du palier	5 h	5 h
Temps total du procédé	6 h 24	12 h

Tableau 7. Procédure d'oxydation thermique du cuivre avec différentes vitesses de montée et descente en température

Une analyse par DRX a ensuite été effectuée afin de déterminer la nature et la stoechiométrie de l'oxyde formé. Ainsi, dans le cas de la procédure 1 où les rampes en température sont de 10°C/min, l'analyse révèle la présence de deux oxydes de cuivre : CuO et Cu_2O (cf. figure 31).

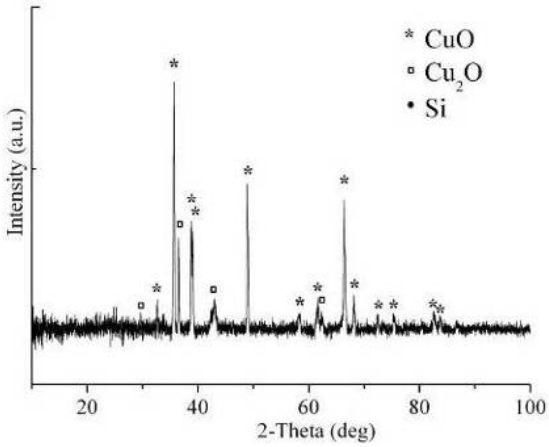


Figure 31. Analyse par diffraction des rayons X d'un échantillon après oxydation thermique du cuivre (vitesses de rampe en température de 10°C/min)

Sur le diagramme de diffraction des RX de l'oxyde issu de la procédure 2 d'oxydation, seul l'oxyde de cuivre (II) - CuO apparaît. Il n'y a plus de trace de la présence de Cu_2O cristallin (cf. figure 32)

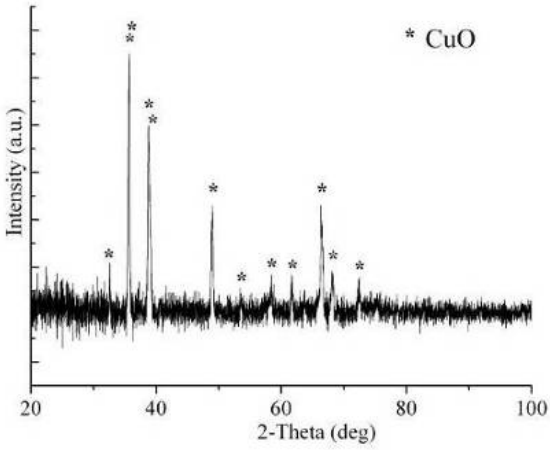


Figure 32. Analyse par diffraction des rayons X d'un échantillon après oxydation thermique du cuivre (vitesses de rampe en température de 2°C/min)

Dans les deux cas, procédure 1 et 2, une analyse au microscope électronique à balayage montre la présence d'une grande quantité de nanofils (cf. figure 33): la densité, le diamètre et la verticalité sont équivalentes pour les deux échantillons qui ont subit les deux traitements thermiques.

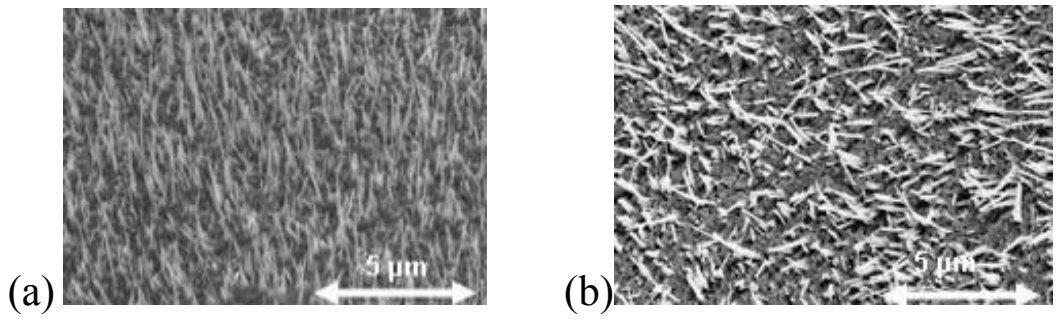


Figure 33. Observation au microscope électronique à balayage d'un échantillon après oxydation thermique du cuivre. A : vitesses de rampe en température de 10°C/min palier de 5h à 450°C. B : vitesses de rampe en température de 2°C/min palier de 5h à 450°C.

Il semblerait donc qu'une augmentation de la durée d'oxydation thermique permette l'obtention d'un seul oxyde de cuivre (CuO). Ce résultat s'explique par une exposition prolongée du cuivre à l'oxygène à température élevée (jusqu'à 450°C). On peut penser que l'augmentation de température facilite la diffusion de l'oxygène dans le cuivre et que l'augmentation du temps d'oxydation thermique permette à l'oxygène de diffuser aisément et uniformément dans toute la couche de cuivre afin d'obtenir l'oxyde comportant le plus d'oxygène à savoir le CuO. En effet, l'oxydation du cuivre commence à température ambiante et la cinétique d'oxydation, bien que ralentie par la croissance de la couche d'oxyde, ne s'arrête pas [18]. Il y a d'abord oxydation du cuivre en Cu_2O puis en CuO selon les équations chimiques suivantes [8]:

$$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O \qquad (4)$$

$$2Cu_2O + O_2 \rightarrow 4CuO \qquad (5)$$

La cinétique d'oxydation de Cu_2O en CuO est lente comparée à celle de Cu en Cu_2O [3]. Ainsi, si l'on souhaite obtenir du CuO, il est nécessaire de tenir compte de ce phénomène.

Afin d'obtenir l'oxyde de cuivre (II) et de ne pas accroître les contraintes dans le matériau en lui faisant subir un refroidissement trop violent (le passage de 450°C à l'ambiante en quelques secondes peut créer un choc thermique) ***nous avons choisi de travailler avec des vitesses de rampe en température de 2°C/min.***

2.3.3. Contrôle de l'atmosphère pendant l'oxydation thermique

En ce qui concerne les gaz, une atmosphère d'azote, c'est-à-dire un milieu non oxydant ne permet évidemment pas la croissance de nanostructures à 1D [5]. Dans le montage que nous avons utilisé, il est possible de régler la concentration en oxygène et hydrogène dans le four. Des études ont montré que les conditions optimales qui permettaient d'obtenir des nanofils homogènes en terme notamment de longueur correspondent au chauffage à 450°C pendant 5 heures sous atmosphère ambiante [1].

En résumé, nous avons mis au point un procédé permettant la réalisation, de façon auto-organisée, de nanostructures à une dimension. Ce procédé est basé sur l'oxydation thermique d'une couche mince de cuivre à 450°C pendant 5 heures à l'air avec des vitesses de montée et descente en température de 2°C/min. On obtient des nanofils de CuO de diamètre compris entre 40 et 90 nm et de quelques micromètres de long (cf. figure 34).

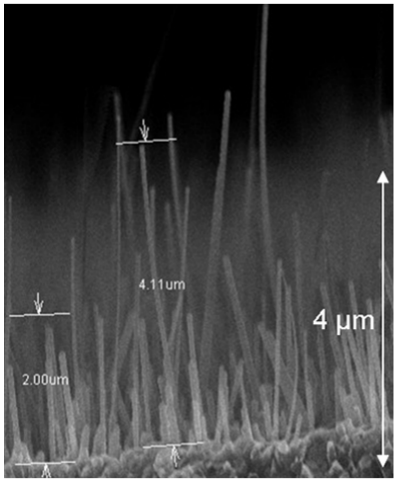


Figure 34. Oxydation d'une couche mince de cuivre d'épaisseur 1µm

2.4. Etape 4 : le Dépôt d'Aluminium

L'étape finale est le dépôt d'aluminium réalisé par évaporation thermique sur les nanofils de CuO (cf. figure 35). Le diamètre des nanofils après dépôt d'Al est alors compris entre 150 et 250 nm.

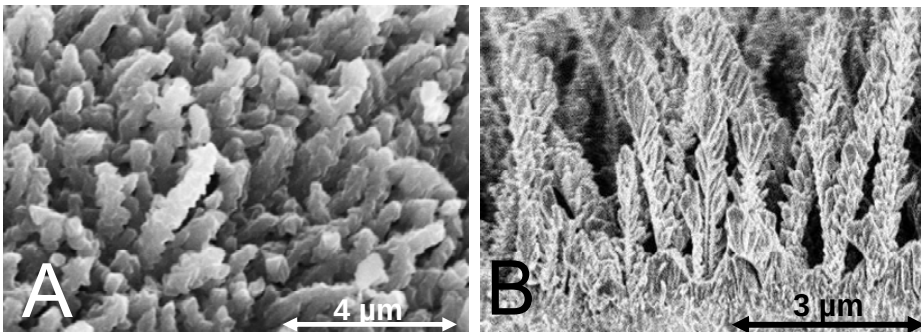


Figure 35. Observation MEB de nanofils d'Al/CuO – A : vue de dessus. B: vue en coupe

Nous notons que :

1. Le dépôt d'aluminium recouvre la totalité de la surface des nanofils et pénètre à l'intérieur du réseau de nanofils pour se déposer entre chaque nanofils (cf. figure 35b).
2. La croissance de l'aluminium sur les nanofils est dendritique (cf. figure 35b).

Notre procédé de dépôt de nanofils d'Al/CuO est simple, optimisé et reproductible, mais il présente certains points faibles :

- La répartition des nanofils à la surface du substrat n'est pas homogène et la croissance autogérée ne permet pas de contrôler réellement la verticalité des nanofils, ni la densité ou le diamètre (cf. figure 36).

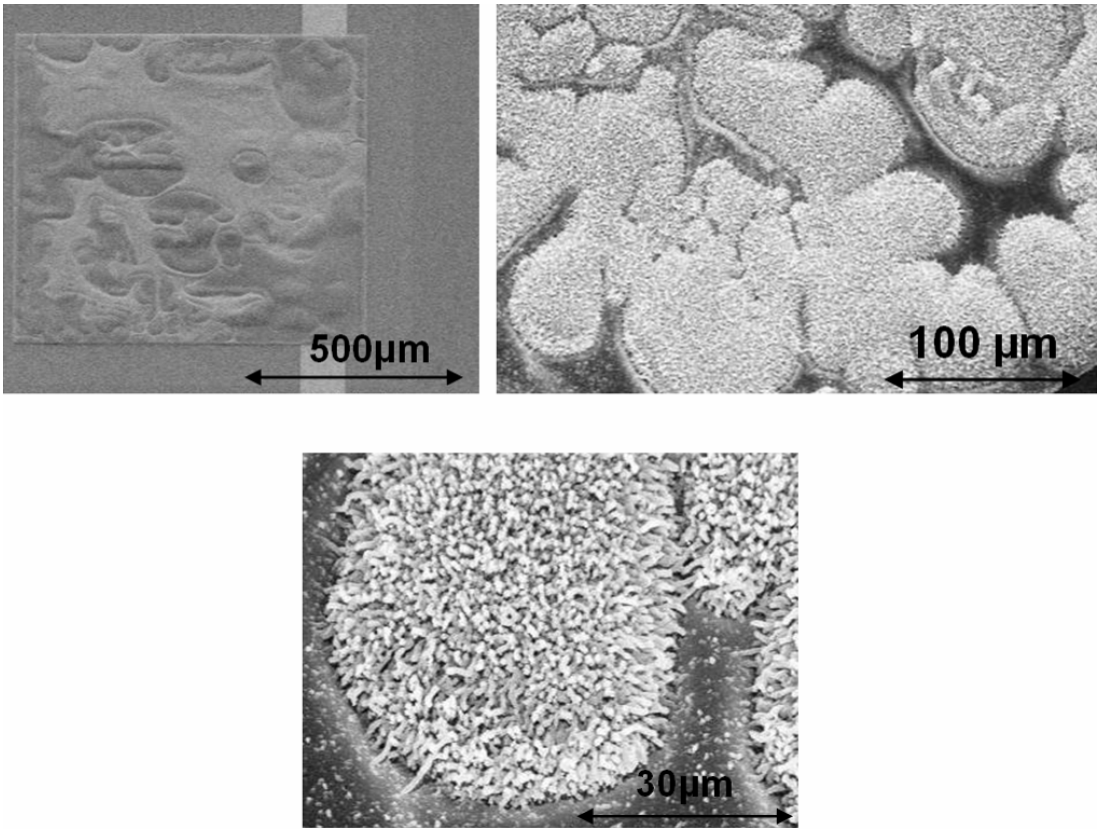


Figure 36 : Echantillon de 1mm² de nanofils d'Al/CuO. Observation MEB à différents grossissements

- Localement, la stoechiométrie n'est pas optimale. Cette répartition inhomogène de l'aluminium à la surface des nanofils implique localement une mauvaise proportion des réactifs (cf. figure 35b). Cette forme spécifique, structure colonnaire des grains métalliques, est due à la combinaison entre de multiples paramètres tels que la nature du matériau déposé (un métal), l'inclinaison des nanofils qui ne sont pas totalement verticaux en relation avec le flux des atomes d'aluminium, le mouillage avec le substrat, la technique de dépôt… [19, 20]. Il est donc difficile de contrôler la stœchiométrie des réactifs (cf. figure 35).

- Décollement du matériau énergétique pour de trop grandes surfaces de dépôt (> 1 mm^2), cf. figure 37a. En annexe 3, une étude rapide a été menée pour tenter de comprendre quels étaient les facteurs responsables de ces décollements.

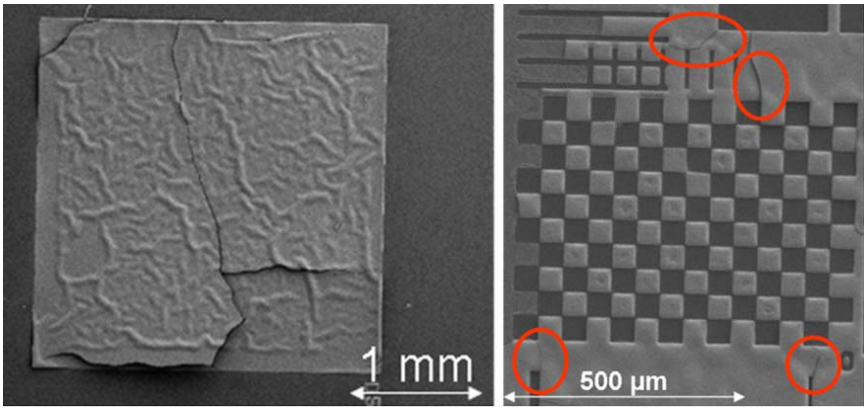


Figure 37. Observation de fissurations de la couche mince de CuO. (a) : échantillon de 4mm² de nanofils de CuO. (b) : échantillon présentant des motifs à angle droit

Nous avons remarqué que malgré la faible adhérence de l'oxyde de cuivre sur silicium, il est possible de réaliser, sans qu'il y ait de décollement, de petits motifs de préférence sans angle droit qui favorise les fissurations (cf. figure 37b). Ainsi, il est possible de réaliser des lignes de 650 à 1 mm de long avec une épaisseur de 80 µm et des ronds de diamètre inférieur à 250µm (cf. figure 38).

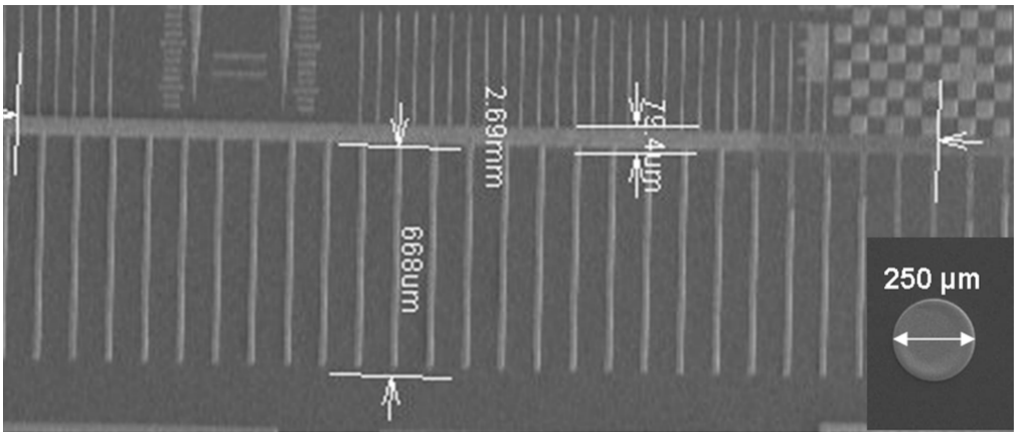


Figure 38. Dimensions critiques

Le procédé de croissance de nanofils d'Al/CuO est simple et reproductible car il est fondé sur l'auto-organisation de nanofils d'oxyde de cuivre par traitement thermique d'une couche mince de cuivre [21]. Nous verrons dans le chapitre suivant qui traite des caractéristiques

énergétiques des nanothermites Al/CuO que ces matériaux à 1D sont énergétiques et qu'ils peuvent assurer le rôle d'initiateur. En revanche, ils présentent quelques limitations :

- leurs épaisseurs sont limitées par la longueur des nanofils
- il est difficile de contrôler avec précision les caractéristiques dimensionnelles (longueur, diamètre des nanofils)
- il semblerait qu'après oxydation du cuivre, la couche mince soit contrainte : décollement du matériau pour des surfaces supérieures au millimètre carré.

Ainsi, ce procédé convient pour des applications nécessitant de petits volumes de matériaux énergétiques. Afin d'élargir l'éventail des applications, il est nécessaire de développer un procédé technologique plus contrôlable qui permette de déposer des nanothermites sur de plus larges surfaces et de mieux maîtriser les caractéristiques dimensionnelles (volume, épaisseur, surface…) des matériaux énergétiques. Pour se faire, nous avons exploré un autre type de procédé toujours fondé sur la PVD mais permettant la réalisation d'empilements de nanofeuillets d'Al/CuO.

3. Procédé par Pulvérisation magnétron réactive

Pour répondre aux exigences que nous nous sommes fixées en matière de contrôle du procédé de nanostructuration et pour accroître le panel des applications, le deuxième procédé de synthèse que nous avons développé est un procédé PVD (Physical Vapor Deposition) standard en microélectronique qui permet le dépôt de nanothermites de type Al/CuO constitué par un empilement successif de couches nanométriques de chacun des réactifs. Cette technologie alternative aux nanofils, basée sur de la pulvérisation cathodique, devrait permettre un contrôle plus précis des dimensions de chacune des couches d'Al et de CuO, de leurs interfaces, mais aussi du volume total de matériau énergétique.

Deux équipes américaines ont développé ce procédé pour réaliser des dépôts multicouches d'Al/CuO et d'Al/Ni. L'équipe de T. P. Weihs a été la première à avoir travaillé sur le système Al/CuO [22, 23]. En 2003, elle publie un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique effectué au moyen de cibles d'Al et de CuO. Ces travaux ont abouti à la réalisation d'échantillons microstructurés[16] sous la forme d'un empilement de multicouches d'Al et de Cu_4O_3. Ces travaux, très intéressants, ne sont pas totalement satisfaisants pour nos applications, en raison d'une structuration micrométrique et non nanométrique. Plus tard, en 2010, l'équipe de Manesh [24] a étudié la vitesse de flamme sur un système de multicouches nanostructuré[17] Al(26nm)/CuO(54nm) sur un substrat d'oxyde de silicium. Ce travail, présente un grand intérêt en raison de la réalisation à l'échelle nanométrique d'échantillons stœchiométriques. En revanche, la publication ne présente que très peu de renseignements sur la technique de dépôt et le procédé d'intégration de la nanothermite.

Ces travaux américains ont permis de mettre l'accent sur l'intérêt de la PVD, c'est-à-dire une méthode simple, collective, reproductible et maîtrisable pour la réalisation d'empilement de couches nanométriques ou microscopiques alternées. Notre objectif est double :

[16] Nous appelons « microstructuré » un échantillon dont chaque monocouche d'Al ou de CuO a une épaisseur supérieure à 500 nm

[17] Nous appelons « nanostructuré » un échantillon dont chaque monocouche d'Al ou de CuO a une épaisseur infèrieure à 500 nm

1. développer un procédé fondé sur la pulvérisation qui permette d'obtenir la stoechiométrie désirée de l'oxyde de cuivre, à savoir CuO, à partir d'une cible de cuivre et en travaillant sur la nature du plasma.

2. étudier et optimiser le procédé afin de mettre en évidence la possibilité de contrôler précisément les épaisseurs de chaque monocouche et ainsi permettre la production de nanothermite « à la carte » en fonction des exigences (surface, épaisseur) et applications diverses.

3.1. Développement et optimisation du procédé multicouches

3.1.1. Descriptif du procédé par pulvérisation cathodique

Ce procédé d'élaboration est un procédé assisté par plasma[18] dont le couplage direct entre la puissance électrique et le gaz évite un échauffement trop important des éléments de la chambre de dépôt tels que les parois ou encore le substrat [25].

Il existe deux méthodes pour réaliser une décharge plasma :

- Décharge à courant continu : application d'une tension continue entre deux électrodes d'un tube à gaz. Cette méthode est certainement l'une des plus classiques pour réaliser un plasma [25] – cf figure 39.

- Décharge à tension alternative : application d'une tension alternative entre deux électrodes d'un tube à gaz. Cette méthode est caractérisée par la fréquence du champ électrique d'excitation du gaz : basse fréquence – BF, radio fréquence RF et micro-onde [25].

[18] Un plasma est un gaz ionisé constitué de particules chargées (ions et électrons) et de molécules neutres dont le comportement est collectif. La neutralité électrique du plasma est une propriété à l'échelle macroscopique [25].

Nous disposons au laboratoire d'une enceinte permettant de produire un plasma par une décharge à courant continu. Cette méthode est parfaitement adaptée lorsqu'il s'agit de déposer des matériaux conducteurs sur une surface conductrice comme dans le cas d'un dépôt d'aluminium sur une surface de silicium. Dans le cas d'une surface isolante, celle-ci est soumise à un potentiel $V \neq Vp$ le potentiel plasma. Ainsi, le substrat va être soumis aux flux d'espèces chargées (électrons et ions) qui le bombardent. Celui-ci étant isolant, les charges à sa surface ne pourront pas s'écouler. Il y aura accumulation jusqu'à ce que les charges ne puissent plus atteindre le substrat [25]. Lors d'un dépôt d'une couche isolante le phénomène est similaire. La vitesse de dépôt va décroître au fur et à mesure que la couche va se déposer pour totalement s'arrêter lorsque le substrat sera totalement recouvert de la couche isolante suffisamment épaisse pour empêcher l'écoulement des charges à sa surface. Ainsi, dans le cas d'un dépôt d'oxyde, le challenge semble difficile. Cependant, dans notre cas, il s'agit de l'oxyde de cuivre (II) qui est un semi-conducteur. Il est donc envisageable de déposer ce matériau avec le matériel à disposition.

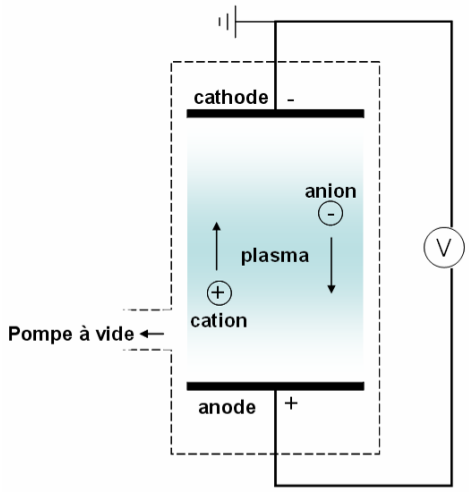


Figure 39. Décharge plasma à courant continu

Dans le cas d'un dépôt multicouche, au moins deux cibles se trouvent dans la même chambre afin de faciliter le dépôt et de réduire le temps de procédé (cf. figure 40 et 41). Le potentiel est alors appliqué entre l'anode et l'une ou l'autre des cibles représentant la cathode. L'autre cible est masquée afin d'éviter les pollutions. Le gaz est pompé entre chaque dépôt, le vide secondaire est alors rétabli pour réaliser le dépôt suivant.

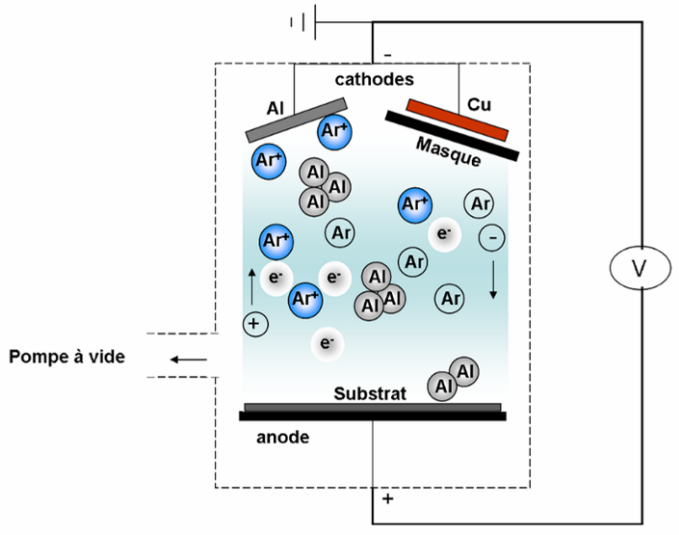


Figure 40. Schéma du principe de fonctionnement d'un dépôt multicouche par pulvérisation cathodique

Figure 41. Photo de l'intérieur de l'enceinte de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron[19] du LAAS. Visualisation du porte substrat et des deux cibles masquées

Ainsi, plusieurs paramètres tels que : la tension aux bornes de la cathode et de l'anode, Le courant traversant le plasma, le flux et la nature des gaz, le vide dans l'enceinte, l'intensité du champ magnétique à la cathode, la puissance bias à l'anode, la distance cible/substrat, l'inclinaison de la cible et du substrat, le refroidissement de la cible et du substrat, affectent la

[19] Pulvérisation cathodique magnétron : ce principe repose sur l'ajout d'un champ magnétique proche de la cible de telle sorte que les lignes de champ soient parallèles à la surface de la cible. Les électrons, confinés autour de la cible, s'enroulent autours des lignes de champ ce qui augmente leur trajectoire et donc la probabilité de collision avec l'espace gazeux environnant. La quantité d'ions crées augmente. Le taux de pulvérisation (Nombre d'atomes de la cible émis par l'impact d'un ion) étant accru, la vitesse de dépôt l'est aussi.

qualité du dépôt de matériau en couche mince. Il est donc nécessaire de contrôler et optimiser ces paramètres afin de permettre un procédé maîtrisé et reproductible.

Nous allons aborder par la suite, l'influence de certains de ces paramètres lors de l'optimisation du dépôt de CuO et d'Al.

3.1.2. Mise au point du dépôt de CuO

Afin de régler la stœchiométrie de l'oxyde de cuivre, nous proposons d'utiliser une cible de cuivre (et non d'oxyde de cuivre) et de faire varier la composition du plasma en oxygène. Il s'agit là d'une pulvérisation cathodique réactive où il y a réaction chimique à la surface du substrat. Le plasma est constitué de particules chargées et de molécules neutres qui vont réagir chimiquement avec les atomes de la surface du dépôt.

La première étape du travail a été de mettre au point le dépôt d'une couche de cuivre à partir d'une cible de cuivre. Ensuite, à partir des paramètres de dépôt optimisés pour un dépôt de cuivre (cf. tableau 8) nous avons fait varier la pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt (cf. tableau 9) et avons étudié la stœchiométrie de l'oxyde de cuivre ainsi déposé. La détermination de la composition des oxydes de cuivre déposés a été réalisée par diffraction des rayons X (cf. figure 42) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9 : la croix indique la présence de l'oxyde dans la couche déposée (mentionné dans la colonne de gauche).

	Cu
Distance cible-substrat (cm)	8,5
Flux d'argon (sccm)	100
Pression finale (Pa)	$2.\ 10^{-5}$
Pression pendant le dépôt (Pa)	$5.\ 10^{-1}$
Puissance DC (W)	400
Température du substrat (K)	283

Tableau 8. Paramètres de dépôt du cuivre optimisés

Pression d'O_2 (Pa)	0,05	0,08	0,10	0,13
Cu	X	X		
Cu_2O	X	X	X	
CuO (monoclinique)			X	X

Tableau 9. Nature des espèces présentes en fonction de la pression partielle d'oxygène (X : espèces présentes)

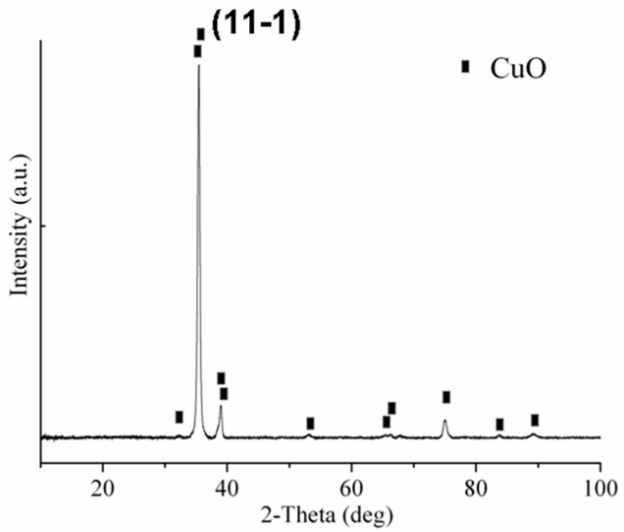


Figure 42. Analyse par DRX d'une couche mince de CuO (P_{O2} = 0,13 Pa)

Pour une pression partielle d'oxygène inférieure à 0,08 Pa, l'analyse par DRX détecte la présence de cuivre et de l'oxyde de cuivre (I) ou Cu_2O.

Pour une pression partielle comprise entre 0,08 et 0,13 Pa, l'analyse par DRX signale la présence de deux oxydes de cuivre : l'oxyde de cuivre (I) - Cu_2O et l'oxyde de cuivre (II) - CuO.

A partir de 0,13 Pa, seul l'oxyde de cuivre (II) est détecté. Une analyse FTIR a permis de renforcer cet argument et de valider l'analyse par DRX (cf. figure 43). En effet, le spectre de la figure 43 révèle 3 pics à 507, 517 et 590 cm^{-1} qui correspondent aux fréquences de vibration de l'oxyde de cuivre (II) [26]. Il n'apparaît pas, sur le spectre IR, d'excitation autour de la fréquence de vibration de l'oxyde de cuivre (I) qui est de 623 cm^{-1} [27]. ***Ainsi, la pression partielle d'oxygène optimale qui permet d'obtenir uniquement l'oxyde de cuivre (II) est de 0,13 Pa.***

Cette valeur sera celle choisie pour le reste de l'étude. La vitesse de dépôt dans ce cas est de 50 nm/min.

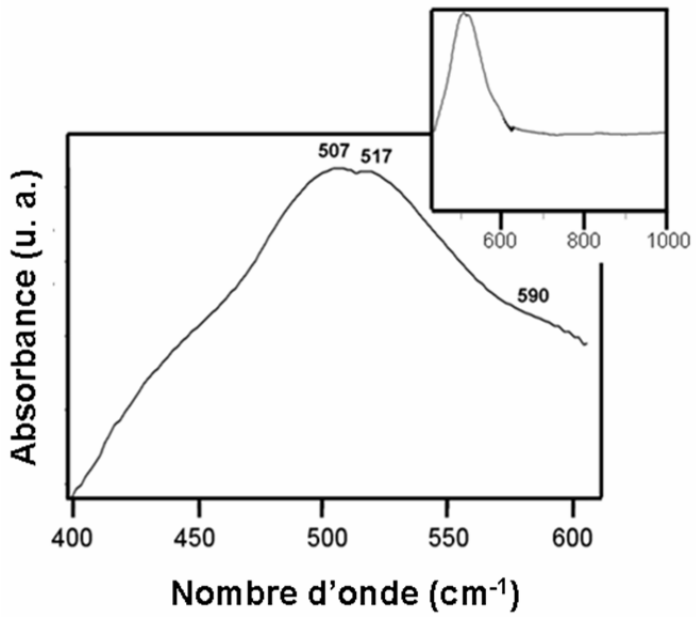


Figure 43. Spectre d'absorption IR par transmission d'une couche mince de CuO (100 nm) déposée par pulvérisation magnétron cathodique réactive en utilisant comme référence un substrat de silicium vierge. (Fenêtre de gauche : focalisation sur la gamme 400 – 600 cm^{-1}. la fenêtre de droite montre une gamme de nombre d'onde plus étendue pour le même échantillon.)

3.1.3. Mise au point du dépôt d'Al

Les paramètres de dépôt ont été réglés pour obtenir une contrainte minimale dans une couche mince d'aluminium relativement pure (dont l'orientation préférentielle est suivant la direction (111)). Les paramètres de dépôt sont rassemblés dans le tableau 10. Il s'agit d'une pulvérisation cathodique classique. La cible d'Al est pulvérisée au moyen d'un plasma d'argon. La vitesse de dépôt obtenue est de 100 nm/min.

	Al
Distance cible-substrat (cm)	8,5
Flux d'argon (sccm)	50
Flux d'oxygène (sccm)	0
Pression finale (Pa)	$2.\ 10^{-5}$
Pression pendant le dépôt (Pa)	1.10^{-1}
Puissance DC (W)	800
Température du substrat (K)	283

Tableau 10. Paramètres de dépôt d'une couche mince d'aluminium par pulvérisation cathodique

3.2. Dépôt de multicouches d'Al/CuO

Nous considérons dans cette section l'empilement d'au moins deux couches : une couche mince d'aluminium et une de CuO, afin d'en analyser :

- leur structuration par microscopie électronique
- leur rugosité
- la contrainte mécanique résultante

Pour cela nous partons d'un substrat de silicium préparé selon le procédé décrit dans le paragraphe 1.1. Nous avons vu dans ce paragraphe que le substrat est recouvert d'une couche d'oxyde pour la réalisation des mesures de contraintes. Ensuite, nous réalisons un empilement successif d'une couche mince de CuO (d'épaisseur variant entre 50 nm et 1 µm) et une couche d'aluminium (d'épaisseur variant entre 25 nm et 1 µm), cf. tableau 11. Après chaque dépôt de CuO, le gaz est pompé afin d'évacuer l'oxygène et limiter ainsi l'oxydation du film d'Al qui suit.

Echantillons	Epaisseur totale (µm)	Epaisseur de CuO (nm)	Epaisseur d'Al (nm)	Couche de surface
A	1,1	50	25	CuO
B	1,15	50	50	CuO
C	1	100	100	Al
D	1,1	100	100	CuO
E	2,1	100	100	CuO
F	2,1	1000	1000	CuO
G	3	1000	1000	CuO
H	2	1000	1000	Al

Tableau 11. Descriptif des différents échantillons réalisés par pulvérisation cathodique

3.2.1. La morphologie des couches

L'observation au microscope électronique à balayage d'une vue en coupe de deux échantillons multicouches Al/CuO microstructuré (échantillon de type G) et nanostructuré (échantillon de type C) est présentée sur la figure 44. L'échantillon microstructuré permet de voir très clairement la croissance colonnaire de l'oxyde de cuivre. Une analyse par microscope électronique à transmission (figure 45) d'un échantillon nanostructuré (CuO(100nm)/Al(100nm)/CuO(100nm)) confirme cette orientation préférentielle du CuO monoclinique et une analyse par DRX nous indique qu'il s'agit de l'orientation suivant la direction (11-1) (figure 42). Les deux structures, de CuO et d'Al, correspondent aux profils de dépôt qui peuvent être obtenus par la présence respective d'un flux thermique et de particules énergétiques (cf. figure 46 et 47). Un flux thermique peut conférer au dépôt un profil colonnaire avec des finitions de surface pointues et des espaces vides entre les colonnes (cf. figure 46). C'est le cas du dépôt de CuO où les espaces vides sont visibles sur l'échantillon microstructuré (cf. figure 44). En revanche, un flux de particules hautement énergétiques joue sur la nucléation du film à déposer, l'adhésion, le stress, la microstructure, la rugosité… Il permet une augmentation de la vitesse de nucléation en raison d'un bombardement soutenu et donne alors une structure équi-axiale au dépôt [28]. C'est le cas de la couche d'Aluminium.

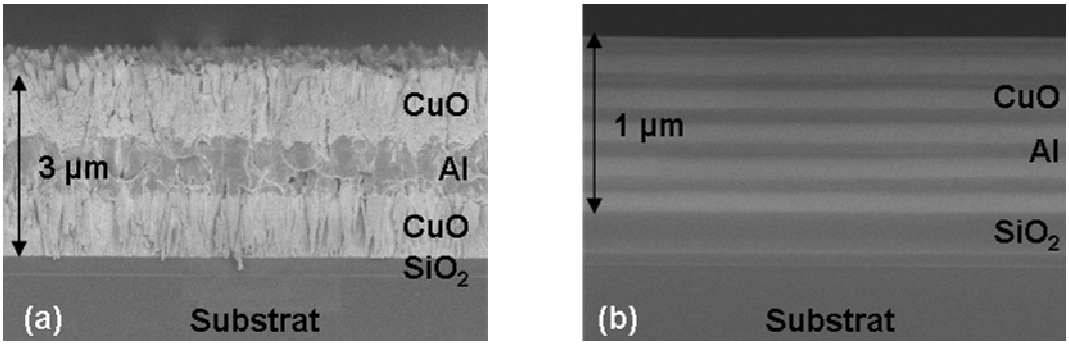


Figure 44. Echantillons multicouches (a) : de type G (CuO(1000nm)/Al(1000nm)/CuO(1000nm)). (b) : de type C (10 couches alternées de CuO (100nm) et Al(100nm))

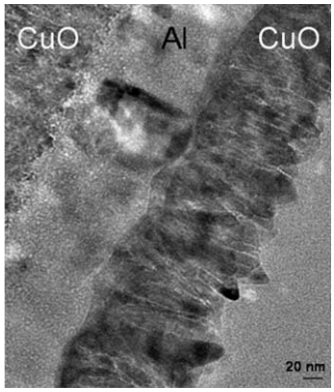


Figure 45. Observation TEM d'un échantillon nanostructuré : CuO(100 nm)Al(100 nm)/CuO(100 nm)

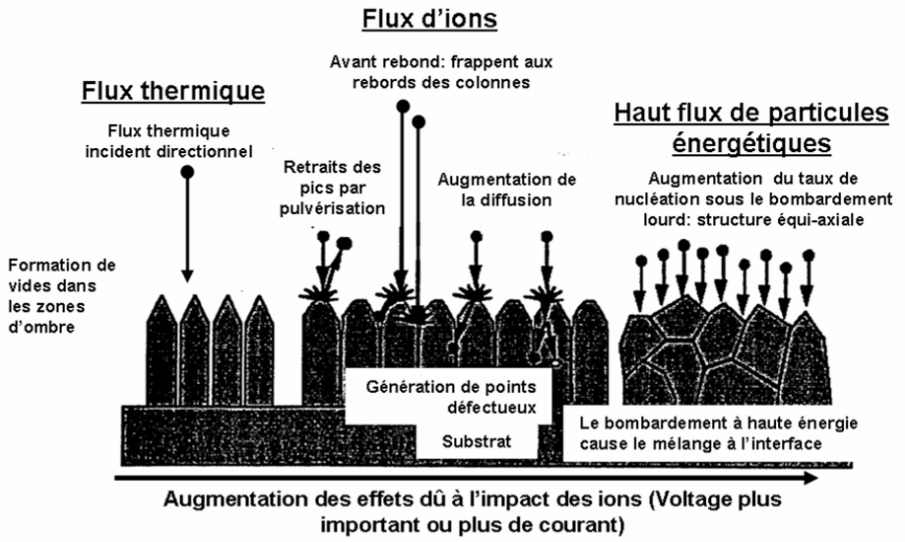


Figure 46. Schéma représentant la géométrie du dépôt en fonction du flux thermique, d'ions ou des particules énergétiques [25]

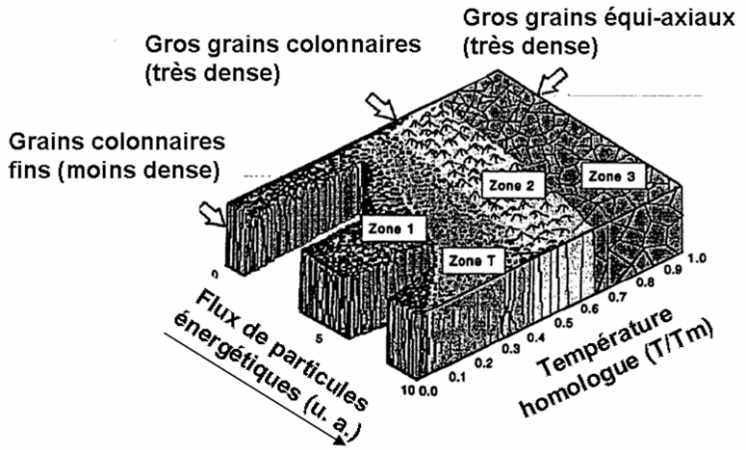


Figure 47. Schéma représentant la structure du dépôt métallique (effectué par pulvérisation DC) en fonction des paramètres température T/Tm (T : température du substrat et Tm : température de fusion du métal déposé) et flux de particules énergétiques (relié à la pression d'argon) [25,28,29]

3.2.2. La rugosités de surface des couches

L'analyse par microscopie à force atomique indique une rugosité de surface de 1,2 nm et 2 nm pour les couches minces de CuO et d'Al respectivement. Les grains de CuO ont un diamètre moyen inférieur à 40 nm. (cf. figure 48)

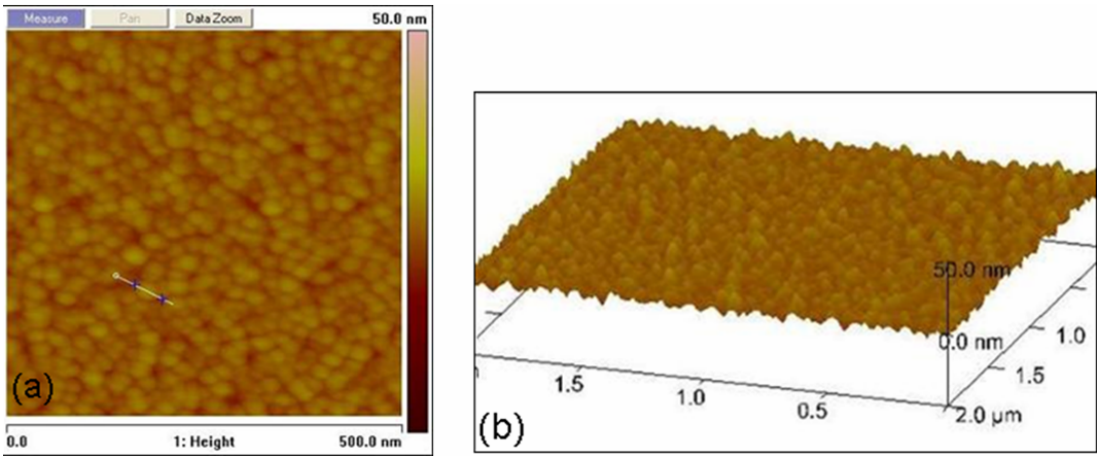


Figure 48. Analyse AFM. Rugosité de surface (a) : d'une couche mince de CuO (visualisation des grains de CuO). (b) : d'une couche mince d'Al

La surface des dépôts est donc relativement lisse et uniforme. Ainsi, en déposant par pulvérisation cathodique des couches d'épaisseur de 50 nm et plus, nous pouvons considérer que le dépôt recouvre entièrement la couche précédente et qu'il n'y a pas de trou.

3.2.3. La contrainte dans les multicouches

L'objectif final étant d'intégrer ces couches sur puce dans des microsystèmes, il est crucial de produire un empilement de nanofeuillets à faible contrainte (< 100 MPa) pour éviter les décollements et fissurations qui ont pu être observés dans le cas des nanofils d'Al/CuO réalisés par oxydation thermique du cuivre [1]. Pour cela, nous avons effectué une étude sur la contrainte qui subsiste dans les couches minces déposées par pulvérisation cathodique réactive et nous avons

tenté d'optimiser les paramètres de dépôt afin de minimiser la contrainte dans la nanothermite. Les niveaux de contrainte ont été mesurés par un profilomètre mécanique qui mesure la différence de rayon de courbure du wafer avant et après dépôt de film mince. Cette comparaison permet de remonter à la contrainte qui s'exerce dans le film mince déposé en utilisant l'équation de Stoney (équation 6) [30]:

$$\sigma = \frac{1}{6K} \times \frac{E}{1-\upsilon} \times \frac{t_s^2}{t_f} \qquad (6)$$

t_s et t_f représentent les épaisseurs du wafer et du film mince déposé respectivement, (E/(1-υ)) correspond au module élastique biaxial du substrat (E: module d'Young du wafer (substrat) et υ: le coefficient de Poisson) et K représente la variation du rayon de courbure du substrat.

Le diamètre du substrat est découpé en segments. Sur chaque segment une mesure de K est prise et la valeur moyenne de la contrainte est obtenue en calculant la valeur moyenne de K.

La contrainte dans une couche déposée par pulvérisation réactive peut-être influencée par les paramètres de dépôt à savoir, la pression de gaz permettant de créer le plasma et le bias[20] (polarisation négative du porte-substrat pendant le dépôt). Ces deux paramètres peuvent avoir un impact sur la densité et la porosité de la couche concernée. Dans le cas des deux matériaux que nous employons: l'Al et le Cu, le flux d'argon est optimisé afin d'avoir un bon compromis entre la vitesse de dépôt (que l'on souhaite la plus rapide possible pour des temps de fabrication réduit) et la précision dans l'épaisseur de la couche : pour une vitesse de plus de 100 nm/min il est difficile de demander des épaisseurs inférieures à 50 nm car en dessous, le temps de dépôt est inférieure à 30 secondes. Ainsi, l'épaisseur est limitée par la vitesse de dépôt et il n'est donc pas possible d'avoir un bon contrôle de l'épaisseur de la couche mince déposée pour des vitesses trop importantes (> 100 nm/min). Les flux d'argon dans le cas d'un dépôt d'Al et de CuO sont de 50 et 100 sccm respectivement ce qui représente un bon compromis entre la vitesse de dépôt de (100 et

[20] Le bias: Il est possible de polariser le substrat pendant le procédé de dépôt. On parle dans ce cas de puissance bias. Cette méthode entraîne une pulvérisation de la couche mince déposée pendant le procédé de dépôt, ce qui permet une libération des atomes piégés dans la couche tels que les atomes d'argon et donc une purification et une densification de la couche déposée.

50 nm / min) et la précision dans l'épaisseur de dépôt de (± 5 nm). De plus, les paramètres de dépôt du CuO tels que la pression d'oxygène ont été optimisés afin d'obtenir de l'oxyde de cuivre (II). La contrainte dans la couche de CuO est une contrainte dont la valeur varie en fonction de la nature du substrat : celle-ci est de 33 MPa sur substrat Si/SiO_2 et de 32 MPa sur Si.

Il nous reste donc à travailler sur la contrainte dans la couche d'Al afin de minimiser la contrainte générale dans les multicouches. Pour ce faire, nous avons réalisé un dépôt d'Al de 100 nm pour 5 valeurs différentes de la puissance bias: 0, 25, 50, 75 and 100 W. La figure 49 nous montre que la valeur de la contrainte augmente avec la puissance bias. Sans bias (puissance = 0 W) la contrainte est égale à -10 MPa. Pour une puissance bias supérieure à 0 W, la contrainte voit sa valeur augmenter de 10 à 37 MPa avec la puissance du bias qui passe de 25 W à 100 W. Ainsi, nous avons mesuré les contraintes de bicouches et ensuite de multicouches.

Les résultats de différents échantillons multicouches (allant de A à G, cf. tableau 11 pour la description des échantillons) sont rassemblés dans le tableau 12. Nous retiendrons que la contrainte dans les échantillons multicouches est inférieure à 50 MPa. Ce qui reste, pour un dépôt en couche mince, bien en dessous des niveaux de contraintes[21] engendrant des ruptures, décollement ou fissuration. Il est donc possible d'empiler un grand nombre de feuillets Al/ CuO (au moins 29 couches) sur une même surface.

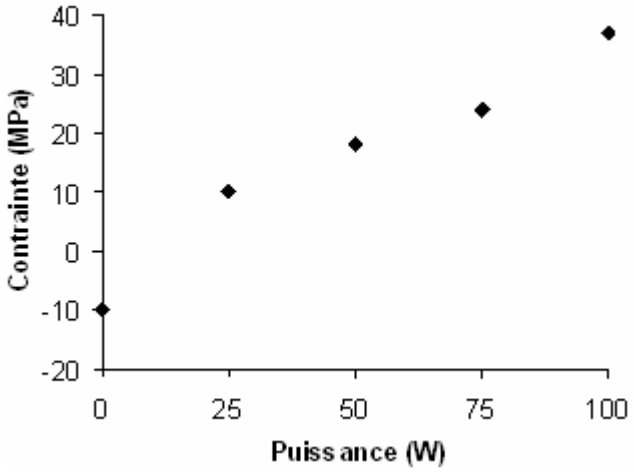


Figure 49. Evaluation de la contrainte de la couche d'Al (100 nm) en fonction de la puissance bias

[21] Généralement, en dessous de 30 MPa une couche mince est considérée comme peu ou non contrainte.

Echantillons	Contraintes (MPa)
A	11
B	18
C	42
D	48
E	24
F	29
G	17

Tableau 12. Mesure de contrainte en fonction des différents échantillons réalisés (cf. tableau 11 pour la description des échantillons)

3.3. La stoechiométrie des réactifs

Comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt de CuO est optimisé pour obtenir la stœchiométrie voulue de l'oxyde de cuivre. Nous considèrerons donc ici uniquement le dépôt d'Al. Dans ce cas, plusieurs échantillons d'épaisseurs différentes sont réalisés : (cf. tableau 11) afin de régler la stœchiométrie des réactifs.

L'équation de la réaction exothermique qui a lieu entre Al et CuO est la suivante :

$$2\ Al + 3\ CuO \rightarrow Al_2O_3 + 3\ Cu + (\Delta H) \qquad (7)$$

La chaleur de réaction (ΔH) est maximale lorsque les réactifs sont dans les conditions stoechiométriques. A l'équilibre :

$$\frac{n_{Al}}{2} = \frac{n_{CuO}}{3} \qquad (8)$$

Or, $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ (9) et $\rho_i = \frac{m_i}{V_i}$ (10)

L'équation 8 devient:

$$V_{Al} = \frac{2}{3} \times \frac{\rho_{CuO}}{\rho_{Al}} \times \frac{M_{Al}}{M_{CuO}} \times V_{CuO} \Leftrightarrow e_{Al} = \frac{2}{3} \times \frac{\rho_{CuO}}{\rho_{Al}} \times \frac{M_{Al}}{M_{CuO}} \times e_{CuO} \qquad (11)$$

	Al	CuO
Masse molaire (g/mol)	27	79,55
Masse volumique (g/cm^3)	2,69	6,31

Tableau 13. Masses molaires et masses volumiques d'Al et CuO

D'après les données du tableau 13 et de l'équation 11 on obtient :

$$e_{Al} = 0{,}53 \times e_{CuO} \qquad (12)$$

Ce qui donne un rapport volumique stoechiométrique Al :CuO de 1 :1,9.

Ainsi, si l'on veut réaliser des dépôts de nanothermite Al/CuO dans les conditions stoechiométriques, il faudra respecter ce rapport. Pour les dépôts les plus fins, il faut réaliser une couche mince d'Al de 25 nm à ± 5 nm (épaisseur minimale reproductible) et une couche de CuO de 47 nm à ± 5 nm. Il s'agit dans le tableau 11 des échantillons A. Sachant qu'il n'est pas possible d'avoir une précision de l'ordre du nanomètre avec la technique de dépôt par pulvérisation cathodique (cette méthode conduit à des erreurs d'épaisseur de l'ordre de 5 nm) nous avons considéré que les conditions stoechiométriques étaient obtenues pour des échantillons ayant des couches minces de l'ordre de 25 nm d'Al et de 50 nm de CuO, ce qui correspond à un rapport volumique Al : CuO de 1 : 2. Dans le cas des échantillons comprenant des épaisseurs d'Al et de CuO identiques, le rapport volumique Al : CuO est loin des conditions stoechiométriques (1 : 1).

En conclusion, nous avons mis au point un procédé de dépôt successif de couches minces de CuO et d'Al d'épaisseur allant de 25 nm à 1000 nm au moyen d'un procédé par pulvérisation cathodique réactive. Les paramètres de dépôt étalonnés sont rassemblés dans le tableau 14. C'est un procédé collectif, simple et reproductible qui permet de contrôler le volume et l'épaisseur du matériau énergétique déposé à ± 5nm dans la gamme : 25 nm – 1000 nm. Les couches d'Al et de CuO déposées ont une rugosité de 2 et 1,2 nm, respectivement. La contrainte dans les échantillons multicouches est inférieure à 50 MPa en moyenne ce qui est satisfaisant pour l'intégration dans des microsystèmes. Par empilement successif de monocouches d'Al et de CuO, il est alors

possible de déposer des épaisseurs de multicouches de 1 à 2 µm au total. Au-delà de ces valeurs, le procédé de dépôt est long et le risque de chauffe des couches est augmenté.

Un avantage de ce procédé est la capacité d'adaptation de ces paramètres pour permettre la réalisation de matériau microstructuré ou nanostructuré (cf. figure 44). Cet aspect sera d'ailleurs utilisé dans le chapitre III pour étudier l'influence de la nanostructuration sur les propriétés énergétiques du dépôt final.

	Al	CuO
Distance cible-substrat (cm)	8,5	8,5
Flux d'argon (sccm)	50	100
Flux d'oxygène (sccm)	0	25
Pression finale (Pa)	$2.\ 10^{-5}$	$2.\ 10^{-5}$
Pression pendant le dépôt (Pa)	1.10^{-1}	5.10^{-1}
Puissance DC (W)	800	400
Température du substrat (K)	283	283

Tableau 14. Paramètres de dépôt optimisés pour la réalisation d'un échantillon d'Al/CuO multicouche par pulvérisation cathodique réactive

Conclusion

Nous avons développé deux procédés d'intégration fondés sur la PVD permettant de réaliser des structures d'Al/CuO nanométriques :

1. un procédé de dépôt PVD d'une couche mince de cuivre, suivi d'une oxydation thermique et d'un dépôt PVD d'Al donne lieu à la fabrication de nanofils d'Al/CuO : chaque nanofil ayant un diamètre de 150 – 250 nm et une longueur de quelques micromètres.

2. un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique réactive qui permet l'obtention d'un empilement de nanofeuillets d'Al/CuO : Chaque feuillet ayant une épaisseur comprise entre 25 nm et 1000 nm.

Le premier procédé est un procédé simple et reproductible qui permet l'obtention d'objet à 1D accentuant ainsi l'intimité entre oxydant et réducteur. Son point faible est dans le procédé d'oxydation du cuivre qui s'effectue à 450°C pendant 5 heures. Au-delà du problème crée par les fissurations et décollements qui interviennent pour des surfaces de matériaux énergétiques supérieures à 1 mm^2 et qui présentent des motifs à angle droit, la température de traitement et le temps de recuit sont très élevés et entraînent l'utilisation de certains matériaux (au cours des étapes précédentes) impossible car trop fragiles pour tenir à de telles conditions. Une fois le matériau déposé, la présence de nanofils rend difficile la multiplication des traitements sur les couches.

Le second procédé, basé sur la réalisation d'empilements successifs de nanofeuillets d'Al et CuO par pulvérisation magnétron cathodique réactive, est contrôlable et ouvert à un grand éventail d'applications. Ce procédé nanostructurant à 2D permet en effet de déposer des surfaces et volumes de matériaux énergétiques adaptables.

Dans les deux cas, ces techniques ont permis la réalisation et l'intégration de nanothermite sur puce. Reste à tester leurs performances en termes d'initiation (température et chaleur de réaction) et à déterminer leur capacité à jouer le rôle d'initiateur (initiation d'un second matériau énergétique par ces nanothermites à 1 et 2D). Ainsi, le chapitre suivant sera consacré aux tests de caractérisation de ces matériaux énergétiques.

Chapitre III

CARACTERISATION DES PERFORMANCES ENERGETIQUES

VALIDATION DE LA CAPACITE A INITIER D'AUTRES MATERIAUX ENERGETIQUES

Introduction

Après avoir mis au point les deux procédés d'élaboration de nanothermite Al/CuO, nous proposons ici de vérifier et caractériser les performances énergétiques des matériaux ainsi élaborés et de démontrer leur capacité à initier d'autres matériaux énergétiques : une application de micro-amorçage permet d'évaluer et d'illustrer l'intérêt de ces nouveaux matériaux.

Ce chapitre est divisé en trois parties :

D'abord, des analyses thermiques permettront de mesurer la chaleur de réaction dégagée en fonction de la température de chauffe et ainsi de déterminer les profils de réaction de chacun des matériaux élaborés. Nous mettrons en évidence ici l'intérêt de la nanostructuration par rapport à la microstructuration : la nanostructuration permettant entre autres de réduire les températures de réaction.

Ensuite, l'intégration de la nanothermite Al/CuO sur une plateforme chauffante de type résistance (micro-initiateur sur puce pyrex) permettra d'évaluer la capacité de la nanothermite à s'initier par effet Joule.

Enfin, nous proposerons et exposerons la mise en place d'un dispositif de test pour vérifier que les nanothermites peuvent initier en combustion un second matériau énergétique de type propergol. Ce dispositif est basé sur l'assemblage du micro-initiateur et d'un circuit imprimé.

1. Les performances énergétiques

Dans un premier temps, il est important d'une part de s'assurer que les dépôts de nanothermites (1D et 2D) ainsi réalisés sont bien fonctionnels, c'est-à-dire énergétiques et d'autre part de déterminer quelle est la chaleur dégagée par la réaction de décomposition en fonction de la température. Pour cela, nous utilisons deux types d'analyses : par calorimétrie différentielle (en anglais : differential scanning calorimetry - DSC) et thermique différentielle (ATD). Ces analyses sont réalisées au CIRIMAT à Toulouse. L'analyse DSC est réalisée avec la collaboration de P. Alphonse [1] et l'analyse ATD avec la collaboration de C. Tenailleau [1] et A. Brahmi. Ces méthodes permettent de déterminer si des réactions et changements de phase se produisent en fonction de la température du milieu. Ainsi, il est possible de connaître, par exemple, la température de fusion d'un élément ou encore la chaleur libérée ou consommée par une réaction. Nous utilisons ce type de caractérisation pour déterminer la quantité de chaleur dégagée par la réaction de combustion de la nanothermite et sa température de réaction. Les fours sont sous flux d'azote (pureté de 99,999%) et la montée en température est de 5 K/min. La gamme de température explorée va de 300 à 1000 K pour l'analyse DSC et de 300 à 1473 K pour l'analyse ATD. Ces deux méthodes d'analyse thermique (DSC et ATD) sont détaillées en annexe 4.

1.1. Etude de la stœchiométrie des réactifs

L'importance du rôle que joue la stœchiométrie des réactifs sur la quantité de chaleur dégagée a été présentée dans le chapitre précédemment. Notre but ici est d'estimer le gain apporté par la réalisation d'échantillons dans les conditions stœchiométriques. Pour ce faire, nous avons réalisé deux types d'échantillon d'épaisseur totale identique mais ayant des proportions en volume de réactifs Al et CuO différentes :

- échantillon réalisé dans des conditions stœchiométriques : constitué de 28 couches alternées de CuO (50 nm) et Al (25 nm). Le tout est recouvert d'une couche de 200 nm

de CuO pour protéger le matériau de l'atmosphère extérieure. L'épaisseur totale de cet échantillon est donc de 1,5 µm.

- échantillon réalisé dans des conditions non-stœchiométrique : constitué de 22 couches alternées de CuO (50 nm) et Al (50 nm) recouvertes par une couche de 200 nm de CuO. L'épaisseur totale est similaire à l'échantillon stœchiométrique.

Des analyses DSC ont révélé des quantités de chaleur dégagée par les deux types d'échantillon similaires : 1,2 ± 0,1 kJ/g pour l'échantillon stœchiométrique contre 1,3 ± 0,1 kJ/g pour l'échantillon non stœchiométrique (cf. figure 50). Ces mesures nous ont permis de vérifier la fonctionnalité de la nanothermite.

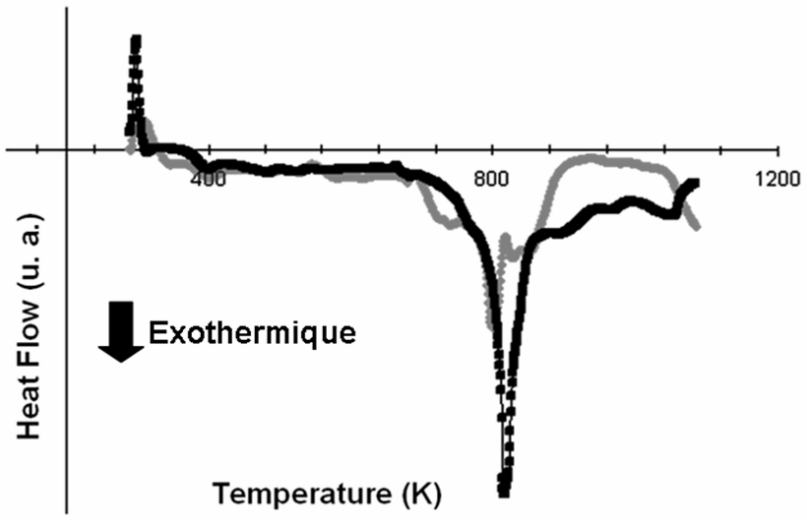


Figure 50. Analyse DSC de deux échantillons nanostructurés : échantillon stœchiométrique : courbe grise & échantillon non stœchiométrique: courbe noire

On notera dans un premier temps que la valeur de la chaleur de réaction est faible par rapport à la valeur théorique qui est de 3,3 kJ/g pour un échantillon Al:CuO de rapport volumique de 1:1 et de 3,9 kJ/g dans les conditions stoechiométriques (rapport volumique Al:CuO de 1:1.9). Cette observation a également été faite par l'équipe de Zachariah *et al.* dans le cas de nanoparticules d'Al/Fe_2O_3 [2]. On pourrait penser au premier abord, que l'oxydation de l'aluminium en surface lors du dépôt d'une couche de CuO rend une partie de l'aluminium inerte pour la réaction d'oxydoréduction de la thermite, ce qui pourrait expliquer la faible valeur de chaleur de réaction. Cependant, le taux d'oxydation de l'aluminium semble être faible (épaisseur

inférieure à 10 nm environ) car une observation au MEB classique ne permet pas de visualiser l'épaisseur d'aluminium oxydée (cf. figure 44). Une observation au microscope électronique à transmission à haute résolution montre que l'interface entre les couches d'Al et de CuO présente une épaisseur d'environ 10 nm (cf. figure 51). Nous appellerons cette région située à l'interface entre Al et CuO : zone d'inter-diffusion ou encore « couche barrière ». Celle-ci régit la stabilité du matériau. Cette zone, très particulière sera abordée plus en détails dans le chapitre IV (cf. figure 51). Ce que nous retiendrons ici est que l'oxydation superficielle de la couche d'aluminium pendant le dépôt ne peut pas expliquer à elle seule la faible valeur de chaleur de réaction mesurée. L'évolution de la zone de diffusion à l'interface entre Al et CuO pendant la mesure DSC peut expliquer cette valeur de ΔH.

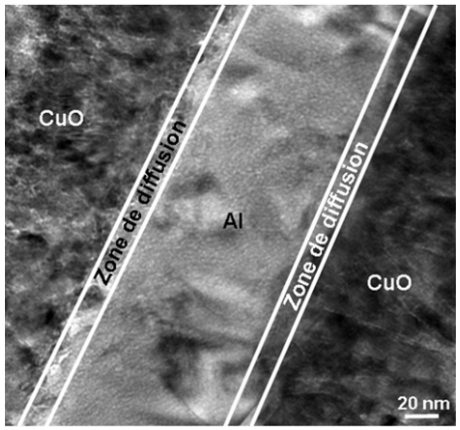


Figure 51. Observation au microscope électronique à transmission. Visualisation de la zone d'interface entre une couche mince d'Al (100nm) et une couche mince de CuO (100 nm)

Dans un second temps, nous pouvons noter que dans les conditions stœchiométriques, tous les réactifs sont consommés lors de la réaction. La quantité de chaleur dégagée par le matériau étant mesurée en fonction de la quantité de réactifs introduite dans l'appareil de mesure, on s'attend donc à une chaleur de réaction (ΔH) plus importante pour l'échantillon stœchiométrique que pour celui dont certains des réactifs sont en excès, ce qui n'est pas le cas. Ce phénomène est peut-être dû à l'interface entre Al et CuO qui n'est pas maîtrisée: il s'agit comme nous l'avons dit, d'une zone de diffusion qui consomme des réactifs, hors réaction de combustion, dans des conditions encore peu maîtrisées.

1.2. Apport de la nanostructuration

Nous avons vu au chapitre II que le procédé par pulvérisation cathodique réactive permettait de réaliser aisément des échantillons microstructurés[22] et nanostructurés[23]. Nous avons donc réalisé deux sortes d'échantillons : des échantillons dit nanostructurés, de type C, constitués de 10 couches alternées de CuO et d'Al de 100 nm d'épaisseur chacune et des échantillons dit microstructurés, de type F, constitués d'une couche de CuO et d'une couche d'Al de 1 µm d'épaisseur recouvertes par une couche mince de 100 nm de CuO (cf. tableau 11 chapitre II). Les analyses DSC et ATD ont été réalisées dans les mêmes conditions (vitesse de montée en température de 5 K/min et débit d'azote constant) pour les deux échantillons. Les résultats des analyses sont représentés sur la figure 52.

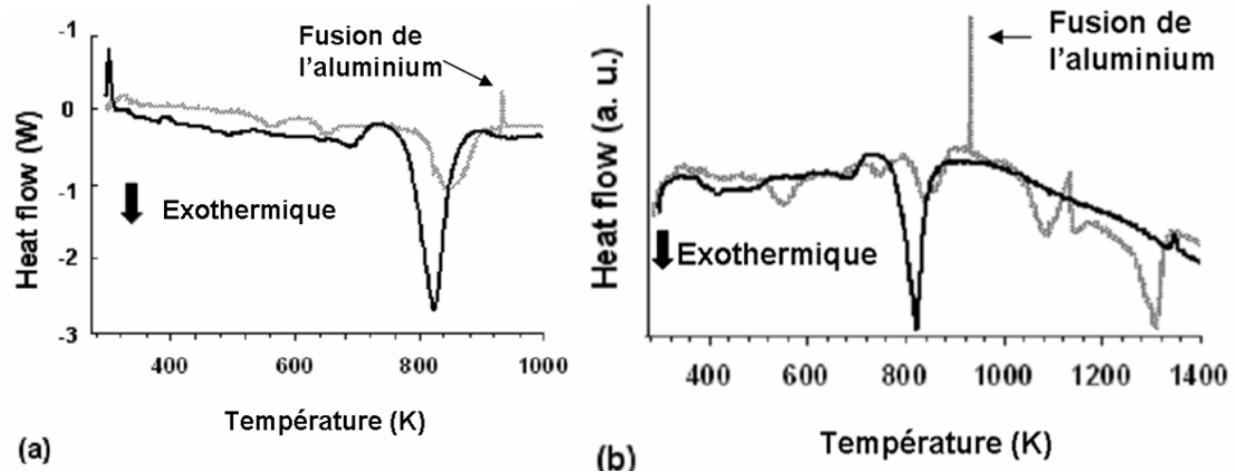


Figure 52. Analyse thermique d'un échantillon nanostructuré de type C (courbe noire) et microstructuré de type F (courbe grise). (a) : par DSC. (b) : par ATD

Plusieurs observations peuvent être faites :

- Dans les deux cas, nano- et microstructuré, des pics de faible intensité apparaissent entre 500 et 700 K. Ces pics ne sont pas reproductibles et il n'est donc pas possible de les interpréter de façon rigoureuse.

[22] Microstructuré : échantillon dont chaque monocouche d'Al ou de CuO a une épaisseur supérieure à 500 nm
[23] Nanostructuré : échantillon dont chaque monocouche d'Al ou de CuO a une épaisseur infèrieure à 500 nm

- Nous constatons que la température de réaction des couches nanostructurées avoisine 743 K (cf. figure 52a). Cette température est inférieure à la température de fusion de l'aluminium (~ 930 K). Aucune autre réaction exothermique n'est observée à température plus élevée (cf. figure 52b). La chaleur de réaction mesurée est en moyenne de 1,2 kJ/g.

- Pour l'échantillon microstructuré, la réaction se produit en deux temps : une première réaction exothermique a lieu avant la fusion de l'aluminium et une seconde a lieu après. L'énergie dégagée par la réaction se produisant avant la fusion de l'aluminium est plus faible que dans le cas de l'échantillon nanostructuré (0,7 kJ/g) et la température de réaction est plus élevée, proche de 793 K (cf. figure 52a). Par contre d'autres réactions exothermiques ont lieu à plus haute température. Au total, la chaleur dégagée est environ 2 kJ/g (cf. figure 52b). Les pics endothermiques et exothermiques qui apparaissent au dessus de la température de fusion de l'aluminium peuvent résulter de plusieurs réactions: réduction de CuO par Al, oxydation du cuivre formé et de l'aluminium, diffusion de Cu(I) dans Al_2O_3 pour donner $CuAlO_2$. L'analyse par DRX réalisée après l'analyse ATD, a permis de déterminer que les produits de réaction contenaient un mélange de $CuAlO_2$, CuO et Cu_2O (cf. figure 53a et 53b). L'oxydation et les réactions de diffusion sont certainement dues au fait que l'échantillon soit chauffé lentement (5°/min) pendant l'analyse ATD dans une atmosphère contenant une faible quantité d'oxygène O_2 (au moins 10 ppm). En effet, $CuAlO_2$ n'est pas détecté après l'analyse DSC pour laquelle la température de l'échantillon ne dépasse pas 1000 K.

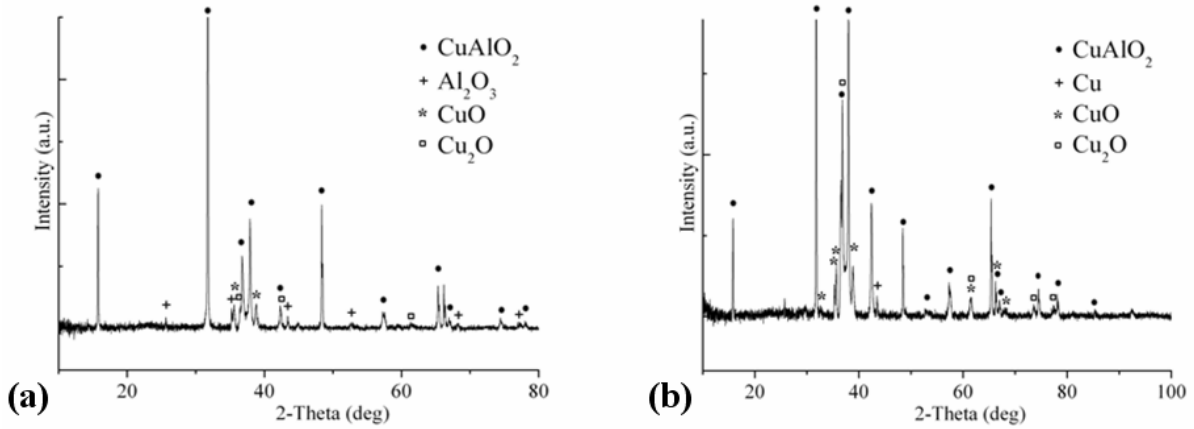


Figure 53. (a) et (b) : Analyses par DRX après mesure ATD pour deux échantillons de type C constitués de 10 couches minces alternées de CuO(100nm) et Al(100nm)

En résumé, dans le cas d'échantillons nanostructurés, nous avons constaté que la réaction exothermique se produit en une seule étape et bien en dessous de la température de fusion de l'aluminium. Ce résultat nous amène à penser que la réaction exothermique qui caractérise la nanothermite implique une diffusion solide-solide qui débute à l'interface Al/CuO. Nous avons écarté l'idée d'une diffusion en phase liquide en raison des résultats d'une étude par DSC réalisée sur le comportement de nanoparticules d'aluminium (diamètre compris entre 10 et 50 nm) menée par J. Sun *et al.* [3]. En effet, nous savons que les propriétés des matériaux changent lorsqu'ils sont structurés à l'échelle nanométrique. Il est donc envisageable de penser que la fusion de l'aluminium se produit à plus basse température entrainant une diffusion en phase liquide. Cependant, l'étude réalisée par J. Sun *et al.* montre que la température de fusion de l'aluminium pour cette gamme de taille de particule varie de 900 à 930 K ce qui reste une température nettement supérieure à la température de la réaction exothermique de la nanothermite.

Jusqu'à présent, il n'avait encore jamais été observé la présence d'un seul pic exothermique en dessous de la température de fusion de l'aluminium dans le cas de la réaction exothermique de la thermite Al/CuO. Toutes les études précédentes sur cette thermite traitaient des monocouches d'une épaisseur supérieure à 500 nm [4-7] et exposaient deux pics exothermiques majeurs: une réaction à basse température (inférieure à la température de fusion de l'aluminium ~933 K) et une réaction à une température supérieure à la fusion de l'aluminium. Nous pensons que la première réaction est une réaction liée à la diffusion des atomes aux interfaces et que la seconde réaction

est une réaction qui se produit dans le volume du matériau (lorsque celui-ci est micrométrique) et qui nécessite donc une plus grande énergie d'initiation. Cette hypothèse sera détaillée dans le paragraphe 1.4 de ce chapitre.

Après caractérisation par DSC, nous avons effectué une analyse par diffraction des rayons X, afin de déterminer les produits de la réaction entre Al et CuO. Pour l'échantillon de type C (10 couches alternées: CuO (100 nm) & Al (100 nm)), nous obtenons : Cu, CuO, Cu_2O et Al_2O_3 (cf. figure 54). Les produits attendus de la réaction entre Al et CuO sont le cuivre et l'alumine. La présence des oxydes de cuivre: CuO et Cu_2O peut s'expliquer par l'oxydation du cuivre par l'oxygène contenu dans le flux de gaz lors de l'analyse (au moins 10 ppm).

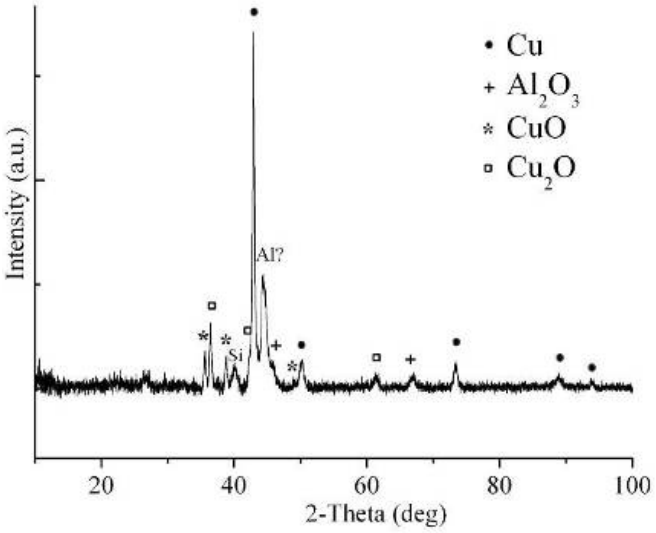


Figure 54. Analyse DRX d'un échantillon de type C (10 couches alternées de: CuO (100 nm) & Al (100 nm)) après analyse thermique par DSC

Nous notons, d'après la figure 54, la présence éventuelle de l'aluminium. Cela pourrait s'expliquer par le fait que dans l'échantillon de type C, l'aluminium est en excès (malgré l'oxydation possible de l'aluminium aux interfaces) car les réactifs ont un rapport volumique de 1:1 alors que le rapport volumique Al/CuO dans les conditions stoechiométrique est de 1:1,8. Cependant, cet aluminium est en grande partie oxydé durant la caractérisation thermique.

1.3. Effet de la nature de la couche de surface

Nous avons réalisé différents types de dépôt (cf. tableau 11 chapitre II), dont certains finissaient par une couche de CuO. L'idée de départ était de protéger le matériau énergétique de l'atmosphère extérieure en le recouvrant d'une couche d'oxyde qui le protègerait. Cependant, lorsque la couche de surface est le CuO, nous avons constaté très souvent des points d'initiation à la surface (cf figure 55a) et dans le volume (cf figure 55b) du dépôt. Les photographies ci-dessous illustrent nos propos.

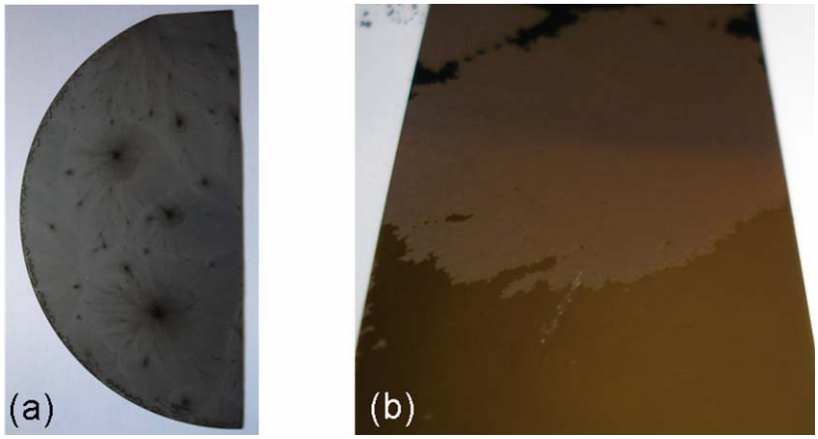


Figure 55. Dépôt nanostructuré finissant par une couche de surface de CuO. Points d'initiation visibles (a) à la surface – substrat silicium (b) au dos d'une plaquette en pyrex

Ainsi, nous suspectons la diffusion de l'oxygène de l'air au travers de la couche de surface qui présente une structure colonnaire (cf figure 45, chapitre II). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons donc réalisé des analyses DSC sur quatre échantillons :

1. un échantillon nanostructuré de type C : empilement successif d'Al et de CuO : 10 couches minces au total de 100 nm chacune. La couche de surface est une couche de 100 nm d'aluminium.

2. un échantillon de type D : le même échantillon, constitué de 11 couches, terminé par une couche de surface de CuO de 100 nm d'épaisseur.

3. un échantillon microstructuré de type H: constitué d'un empilement de deux couches : une couche de 1 µm de CuO et la couche de surface et une couche de 1 µm d'Al.

4. un échantillon microstructuré de type F : il s'agit du même échantillon que précédemment recouvert d'une couche de 100 nm de CuO.

Les analyses DSC (cf. figure 56), montrent que les chaleurs de réaction (cf. tableau 15) et les vitesses de réaction sont plus grandes dans le cas des échantillons recouverts d'aluminium car les pics exothermiques sont plus fins et intenses. Il est donc préférable de terminer la nanothermite par une couche d'aluminium qui s'oxyde en surface sur une épaisseur de 2 - 3 nm [8] au contact de l'air. L'alumine ainsi obtenue est alors une barrière de diffusion à l'oxygène de l'air contrairement à la couche d'oxyde de cuivre dont la structure colonnaire semble plus poreuse (vides entre les colonnes) et donc plus perméable à l'oxygène (cf. figure 45 chapitre II).

	échantillon de type C	échantillon de type D	échantillon de type H	échantillon de type F
Chaleur de réaction (kJ/g)	1,2	0,9	1,2	0,7

Tableau 15. Chaleurs de réaction mesurées pour les quatre échantillons

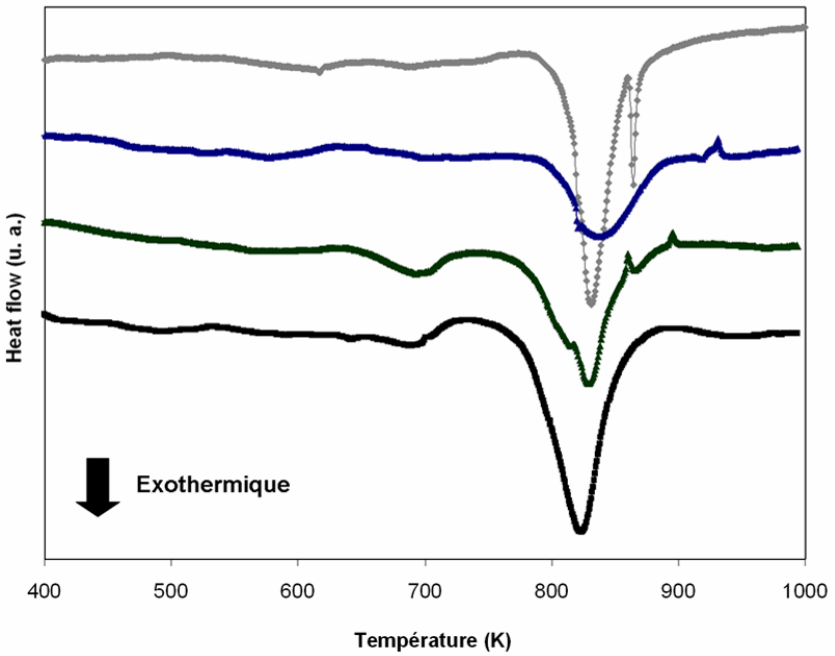


Figure 56. Analyse DSC de 4 échantillons : de type H (courbe grise), type F (courbe bleue), type D (courbe verte) et type C (courbe noire)

1.4. Comparaison des analyses thermiques entre nanofils et multicouches

Dans ce paragraphe nous comparons les performances énergétiques des deux types de thermites développés et présentés dans le chapitre II : nanofils et multicouches. Pour cela, nous avons réalisé des analyses DSC et ATD dans les mêmes conditions sur trois échantillons :

1. nanofils d'Al/CuO obtenus par oxydation d'une couche de cuivre de 1µm et dépôt d'une couche d'Al de 1µm

2. un échantillon nanostructuré de type C : empilement successif de 10 nanofeuillets au total de 100 nm chacun (couche de surface : couche de 100 nm d'Al)

3. un échantillon microstructuré de type F : empilement de CuO (1µm)/ Al (1µm)/CuO (0,1 µm)

Les diagrammes DSC et ATD sont donnés sur les figures 57 et 58.

L'analyse par DSC montre qu'une première réaction exothermique se produit pour les trois échantillons avant la fusion de l'aluminium. Il est important de noter que les pics exothermiques des deux échantillons, nanofils et multicouche nanostructurée, sont observés à la même température (743K) et sont presque superposables (cf. figure 57).

L'analyse ATD (cf. figure 58) montre que, dans le cas des nanofils, les pics qui apparaissent après la fusion de l'aluminium (~ 930 K), (signalés par une étoile sur la figure 58), sont semblables à ceux obtenus dans le cas d'un échantillon multicouche microstructuré.

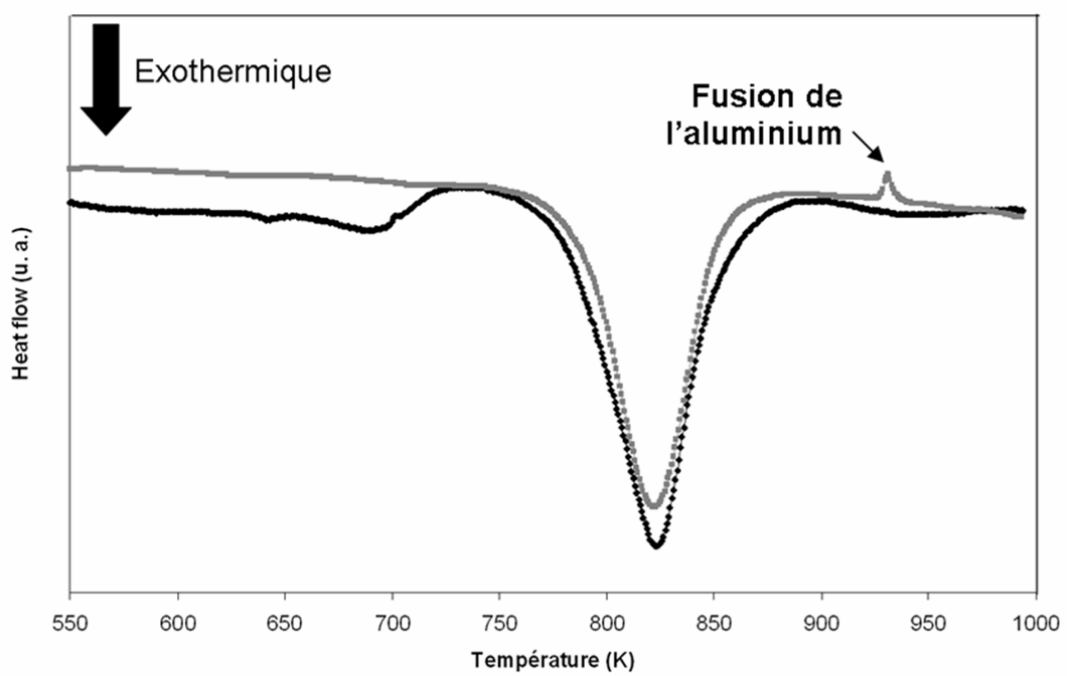


Figure 57. Analyse DSC des échantillons sous forme de nanofils (courbe grise) et sous forme de multicouches : échantillon de type C (courbe noire)

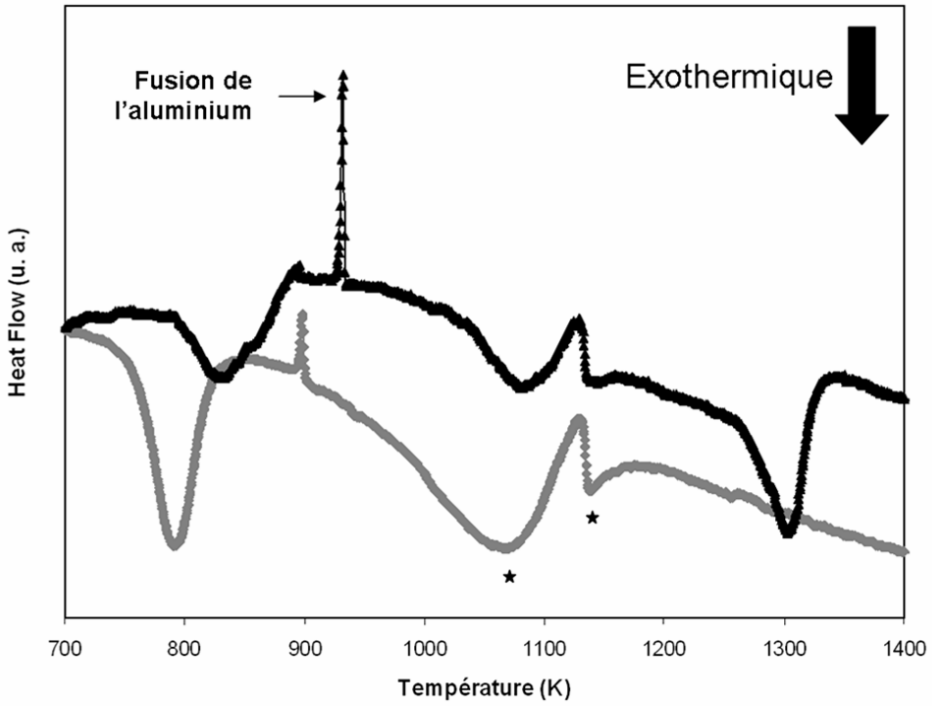


Figure 58. Analyse ATD des échantillons sous forme de nanofils (courbe grise) et sous forme de multicouches : échantillon de type F (courbe noire)

Les chaleurs de réaction pour chacun des échantillons sont rassemblées dans le tableau qui suit.

	nanofils	multicouches nanostructurées	multicouches microstructurées
Chaleur de réaction (kJ/g) - avant fusion de l'aluminium	1,1	1,2 - 1,5	0,7
Chaleur de réaction (kJ/g) - après fusion de l'aluminium	1,4	/	1,3
Chaleur de réaction (kJ/g) totale	2,5	1,2 - 1,5	2

Tableau 16. Chaleur de réaction des trois échantillons : nanofils, multicouches nanostructurées et multicouches microstructurées.

En considérant la chaleur de réaction dégagée avant fusion de l'aluminium nous constatons d'une part que l'échantillon microstructuré sous forme de multicouches présente une valeur plus faible que les deux échantillons nanostructurés (1 et 2 D). D'autre part, l'échantillon constitué de nanofils présente un comportement similaire (réaction en deux temps) à celui de l'échantillon microstructuré sous forme de multicouches.

Cela semble confirmer que la première réaction exothermique qui a lieu à une température inférieure à la température de fusion de l'aluminium correspond à une réaction qui se produit aux niveaux des nanofils qui sont des structures de taille comprise entre 150 et 250 nm de diamètre. Cette réaction semble équivalente à celle qui se produit pour les nanofeuillets empilés. En effet, dans le cas où l'échantillon multicouche nanostructuré est constitué de feuillets nanométriques (< 100 nm), on n'observe qu'un seul pic exothermique qui se superpose au premier pic exothermique des nanofils.

La seconde réaction en revanche, semble avoir lieu dans le volume du matériau. En effet, l'échantillon obtenu par traitement thermique oxydant comprend des nanofils mais également une couche d'oxyde micrométrique sur laquelle les nanofils croissent (cf. figure 59). Il est donc probable que cette partie du matériau (d'une épaisseur estimée à ~ 1µm) réagisse de la même façon que les échantillons multicouches microstructurés ce qui explique que l'on observe pour l'échantillon à 1D (nanofils) au moins deux pics exothermiques (marqués d'une étoile sur la

figure 58) après la fusion de l'aluminium qui ont un profil similaire à ceux observés dans le cas des multicouches microstructurés.

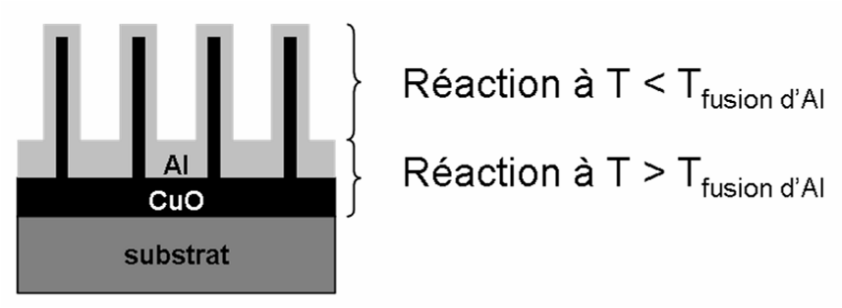


Figure 59. Schéma de principe de la réaction de combustion de l'échantillon constitué de nanofils d'Al/CuO

2. Réalisation d'un micro-initiateur à base de nanothermite

Dans le but d'évaluer la capacité de ce matériau à s'initier par point chaud (résistance chauffante) et sa capacité à initier un autre matériau énergétique de type propergol nous avons intégré la nanothermite sur un micro-initiateur comprenant une résistance chauffante métallique sur puce pyrex. Le pyrex a été choisi pour réduire les pertes thermiques (par comparaison avec un substrat Si standard). La puce ainsi réalisée est appelée « micro-initiateur à nanothermite ».

La suite de ce paragraphe sera consacrée au descriptif de ce procédé d'intégration sur puce. Ce procédé s'appuie sur 4 à 5 niveaux de masques (cf. annexe 5).

2.1. Procédé de fabrication

2.1.1. Niveau 1 : Réalisation des résistances en Cr/Pt/Au

La préparation du substrat est similaire à celle décrite dans le paragraphe 1.1 du chapitre II. L'étape de traitement au HF n'est cependant pas effectuée car il s'agit d'un substrat pyrex (constitué d'oxyde de silicium).

La première étape consiste en un dépôt de résine (résine négative) à la surface du substrat (cf. figure 60). Une photolithographie est alors effectuée afin de reporter les motifs du masque 1, qui représenteront les résistances, sur la résine (cf. figure 60). (cf. annexe 5).

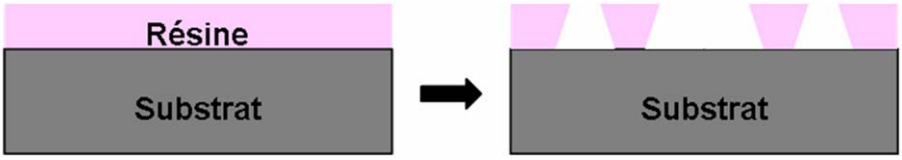


Figure 60. Photolithographie sur la résine négative

Un dépôt métallique de chrome-platine-or (Cr : 20 nm - Pt : 120 nm - Au : 800 nm) est réalisé par évaporation thermique sous vide secondaire (3,75 x 10^{-7} Torr) (cf. figure 61): le chrome permet l'accroche du platine sur le pyrex, le platine sert de matériau résistif pour le chauffage de la nanothermite par effet Joule et l'or permettra la prise de contacts électriques. Une étape appelée « lift-off » permet ensuite de retirer la résine au moyen d'un bain d'acétone et de révéler les motifs (cf. figure 61 et 62). La durée de la révélation est d'une douzaine d'heures.

Nous avons réalisé deux types de résistances :

- Résistances en serpentins de surface : 0,37 mm^2 dont la valeur moyenne calculée est de 87 Ω (cf. annexe 6). La surface de nanothermite déposée sur la résistance est de 1 mm^2. Nous la noterons résistance de type P (faisant référence à la petite surface de nanothermite à initier)
- Résistances en serpentins de surface : 1,78 mm^2 dont la valeur moyenne calculée est de 79 Ω (cf. annexe 6). La surface de nanothermite déposée sur la résistance est de 4 mm^2. Nous la noterons résistance de type G (faisant référence à la plus grande surface de nanothermite à initier)

Pour les deux types d'initiateur, le rapport « surface de chauffe/surface à initier » est de 0,37 dans le cas des résistances de type P et de 0,45 dans le cas des résistances de type G. Ces rapports ont été optimisés lors de travaux antérieurs [9].

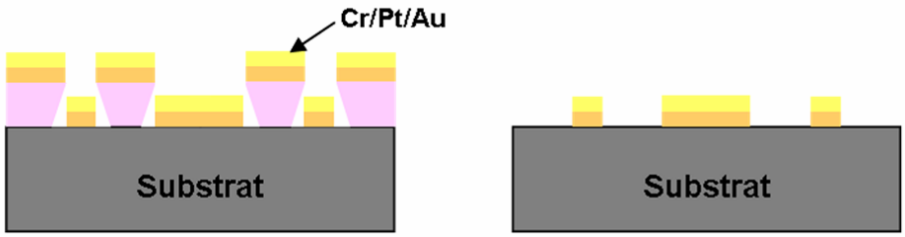


Figure 61. Métallisation : dépôt de Cr/Pt/Au et retrait de la résine par bain d'acétone

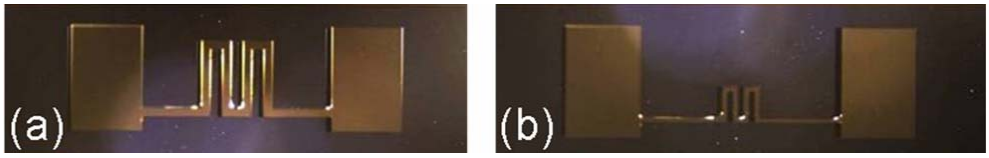


Figure 62. Photographies de résistances en serpentin constituées de Cr/Pt/Au. (a) : résistance de type G. (b) : résistance de type P

2.1.2. Niveau 2 : Connections électriques en or

L'or est gravé sur les serpentins des résistances au travers du masque 2 (cf. annexe 5) de résine positive (épaisseur : 2,5 µm). Le but de cette étape est de réaliser les résistances et révéler les matériaux les plus résistifs. La gravure de l'or se fait dans une solution de H_2O + KI. Le temps de gravure pour 800 nm est de 30 à 45 secondes en moyenne.

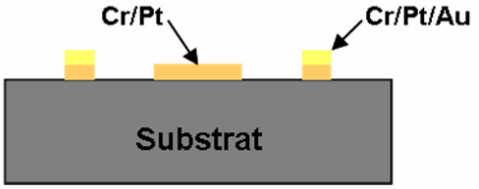


Figure 63. Gravure de l'or - Résistances en serpentin constituée de Cr/Pt/Au

2.1.3. Niveau 3 : Isolation électrique entre la résistance et la nanothermite Al/CuO

Une couche de nitrure de silicium de 300 nm d'épaisseur est déposée par « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » (PECVD) à 200°C. La gravure de cette couche se fait au travers du masque 3 (cf. annexe 5) de résine positive (épaisseur : 2,5 µm) dans une solution de buffer HF (mélange d'acide fluoridrique et de fluorure d'ammonium). Le temps de gravure est de 4 min 20 environ soit une vitesse de gravure proche de 70 nm/min. Cette étape permet la réalisation d'une couche d'isolation électrique au dessus du serpentin de la résistance en Cr/Pt avant le dépôt du matériau énergétique Al/CuO (cf. figure 64).

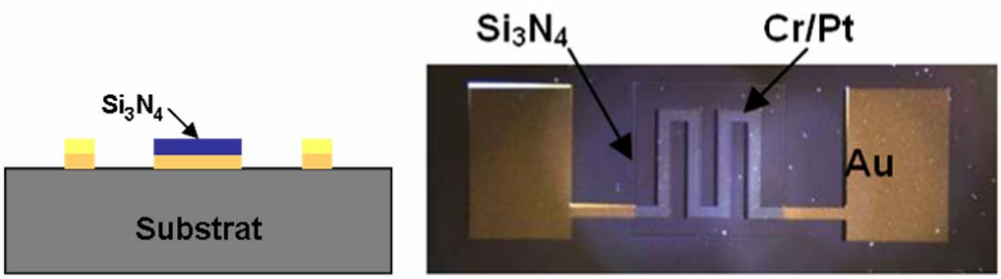


Figure 64. Résistance en Cr/Pt/Au avec membrane en nitrure de silicium

On notera qu'il est aussi possible de réaliser une couche isolante en oxyde de silicium déposé par PECVD. Sa vitesse de gravure est plus importante que celle du nitrure avec 200 nm/min. Mais, celui-ci est relativement poreux et dans le temps, la qualité de son adhérence sur les métaux diminue. C'est pourquoi nous avons choisi au final le nitrure de silicium.

2.1.4. Niveau 4 : Dépôt de la nanothermite

2.1.4.1. Nanofils de CuO/Al

On dépose 30 nm de titane et 50 nm de cuivre successivement par évaporation thermique puis 1 µm de cuivre par voie électrochimique à 2 A/dm^2. Au travers du masque 4 de résine (annexe 5) le cuivre est gravé par une solution de HCl[24] (8%), H_2O_2 (8 %) et EDI. Le temps de gravure est estimé à 20 s. Puis, le titane est ensuite gravé par buffer HF (temps de gravure de 25 s).

Les nanofils de CuO sont ensuite réalisés et intégrés selon le procédé technologique décrit dans le chapitre II paragraphe 2.

[24] HCl : acide chlorhydrique commercial à 37 %.

Le dépôt d'aluminium sur les nanofils se fait ensuite au travers d'un masque shadow[25] en silicium (cf. annexe 5 et figure 65), il s'agit du niveau 5 de masque. L'étape nécessite de bien positionner le masque sur le substrat pyrex afin d'obtenir un dépôt d'aluminium uniquement sur les nanofils. Cette technique évite une étape de gravure supplémentaire qui risquerait d'endommager les nanofils (cf. figure 66).

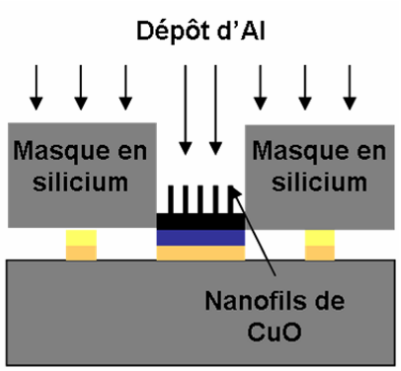


Figure 65. Dépôt d'Al au travers du masque en silicium

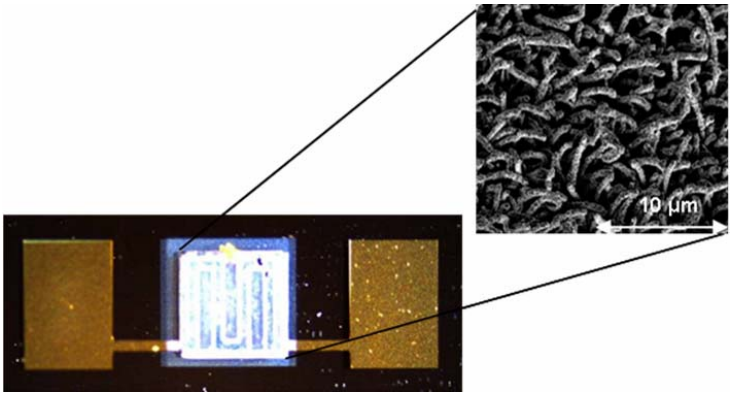


Figure 66. Photo d'une résistance en Cr/Pt/Au avec membrane et dépôt de la nanothermite CuO/Al

On notera que la valeur des résistances P et G est un peu plus élevée que la valeur attendue par le calcul: 70 et 90 Ω respectivement (contre 87 et 79 Ω prévu par le calcul, cf. annexe 6). Cette différence est observée après le traitement thermique que subit la résistance lors de l'oxydation du cuivre qui permet la croissance des nanofils. Les modifications de contraintes dans

[25] Masque shadow : pour réaliser ce masque on utilise un wafer de silicium préalablement nettoyé et désoxydé (Bain Piranha et HF dilué) et on effectue une photolithographie au moyen de la résine SPR 220. Le wafer est alors gravé sur toute son épaisseur par « Deep reactive-ion etching » (DRIE). On obtient alors en masque en silicium.

les couches et surtout les diffusions inter-couches qui ont lieu lors de cette étape sont certainement responsables de cette différence.

2.1.4.2. Nanofeuillets de CuO/Al

Pour cette étape, on réalise le masque de résine négative n°4. La nanothermite sous forme de multicouches est déposée par pulvérisation cathodique réactive conformément au procédé décrit au chapitre II, paragraphe 3. Il s'agit d'un empilement de couches de 100 nm de CuO et 100 nm d'Al sur 2 µm environ. Une étape de « lift-off » permet ensuite de retirer la résine et de révéler les motifs (cf. figure 67). La durée de la révélation est de douze d'heures environ. Ainsi, le matériau énergétique ne subit pas de gravure chimique ou physique qui risquerait de l'endommager (cf. figure 68).

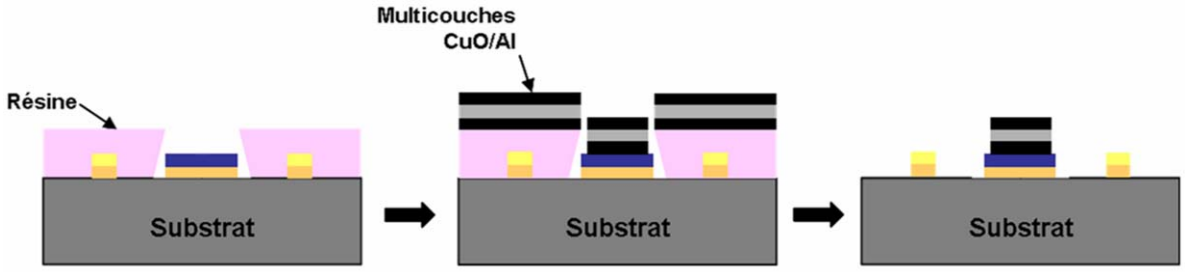


Figure 67. Description du procédé de dépôt des multicouches Al/CuO

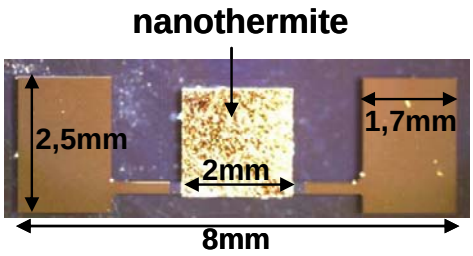


Figure 68. Photo d'une résistance en Cr/Pt/Au avec membrane en nitrure de silicium et dépôt de nanothermite CuO/Al

Les résistances mesurées après dépôt des multicouches sont de l'ordre de 69 Ohms en moyenne pour les résistances de type P et de 66 Ohms pour les résistances de type G (le calcul de la valeur des résistances théoriques en Ohms/Carré se trouve dans l'annexe 6).

2.2. Initiation de la nanothermite

Les micro-initiateurs à nanothermite sont ensuite caractérisés au moyen d'un testeur sous pointes Karl Suss PA200. Cet appareillage, équipé de deux à quatre pointes, est relié à une alimentation Agilent 4142B Moduleur DC source/monitor. Afin de déterminer l'intensité de courant nécessaire à appliquer pour initier la nanothermite par effet Joule, nous faisons passer un courant (rampe de courant de 0 à 0,35 A) au travers de la résistance en Cr/Pt.

Nous constatons d'après les figures 69 et 70 que la nanothermite s'initie dans tout les cas (nanofils et multicouches). La figure 71 montre aussi que la nanothermite libére des gaz lors de sa combustion.

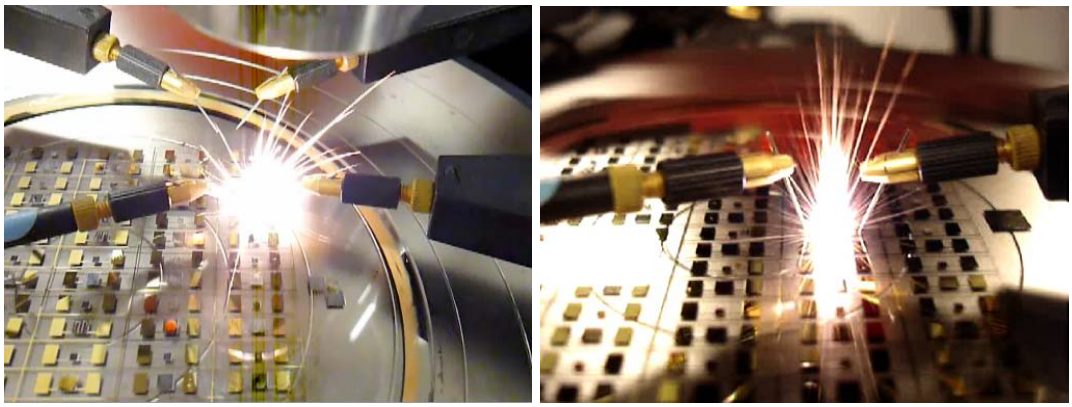


Figure 69. Micro-initiateur lors de l'initiation de la nanothermite sous forme de (a) : nanofils. (b) : multicouches

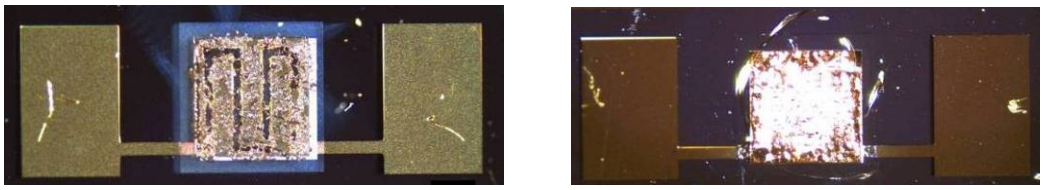


Figure 70. Micro initiateur après initiation de la nanothermite sous forme de (a) : nanofils. (b) : multicouches

Figure 71. Initiation de la nanothermite sous forme de multicouches : dégagement de fumée

Le tableau 17 donne les caractéristiques d'initiation des micro-initiateurs sous une rampe en courant.

	nanofils - surface d'initiation de 1 et 4 mm^2	multicouches nanostructurées - surface d'initiation de 1 mm^2	multicouches nanostructurées - surface d'initiation de 4 mm^2
Intensité maximale atteinte par la rampe en courant (A) pour initier le matériau	0,35	0,25	0,3

Tableau 17. Résultats d'initiation : courants ou tensions nécessaires à l'initiation des nanothermites

Nous constatons que :

- Dans le cas des nanofils, le courant à appliquer aux bornes de la résistance (de type P ou G) pour initier le matériau énergétique est de ~ 0,35 A.
- Dans le cas des multicouches, le courant nécessaire à l'initiation des micro-initiateurs de type P est de 0,25 et de 0,3 A dans le cas des micro-initiateurs de type G.

Nous rappelons que notre but était ici de vérifier l'initiation de la nanothermite, d'où la réalisation d'un dispositif sur substrat pyrex simple. Il est évident qu'à terme, il sera nécessaire de

produire ces matériaux sur d'autres types de substrat tels que des membranes de type SiO_2/SiN_x par exemple, qui permettront de bien meilleures performances thermiques [10].

2.3. Propagation de la réaction après initiation

Nous cherchons ici à vérifier la propagation de la réaction après initiation ce qui témoignerait de la forte exothermicité et réactivité de la nanothermite. Pour cela, nous avons adapté les supports qui ont servi à réaliser l'initiateur et nous avons déposé des bandes de matériaux énergétiques de plusieurs centimètres de long et de 1 à 2 mm de large (cf. figure 72). Les lignes d'or permettant par la suite la découpe des puces ont été recouvertes d'un nitrure de silicium de 300 nm d'épaisseur (ce recouvrement a lieu lors de l'étape 3 : réalisation de la couche isolante en nitrure de silicium), cf. figure 72.

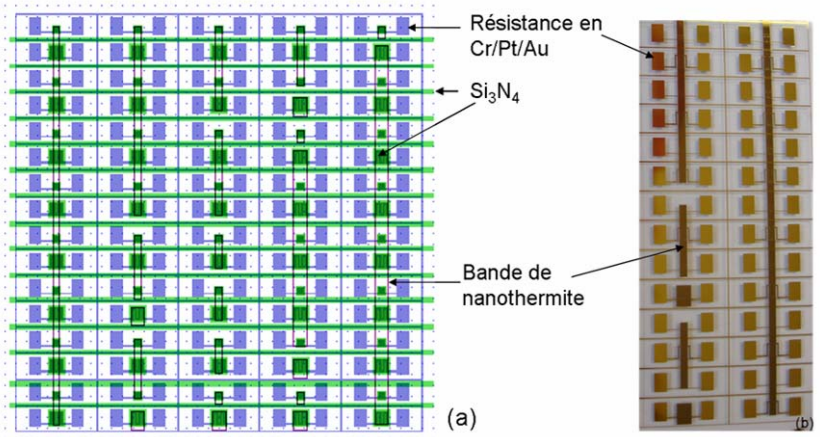


Figure 72. Dispositif permettant le contrôle de la propagation du matériau énergétique (a) schéma d'une plaquette compète de pyrex. (b) photographie permettant la visualisation des différentes longueurs de bande de nanothermite

C'est pourquoi ils n'ont pas pu être réalisés avec la nanothermite sous forme de nanofils qui se fissure sur ces longueurs. La nanothermite sous forme de multicouches, constituée d'un empilement de 10 nanofeuillets de 100 nm chacun (échantillon de type D, cf. tableau 11, chapitre II) a été testée.

Après initiation sous 0,35 A, la réaction s'est propagée sur 1 à 2 centimètres (cf. figure 73). On constate que dans chaque cas la réaction s'arrête sur une ligne d'or. La couche de nitrure de silicium semble trop mince pour limiter les pertes thermiques qui entraînent l'arrêt de flamme. Ce test illustre bien l'importance de la contribution des pertes thermiques sur l'entretien de la combustion des matériaux énergétiques en couches minces.

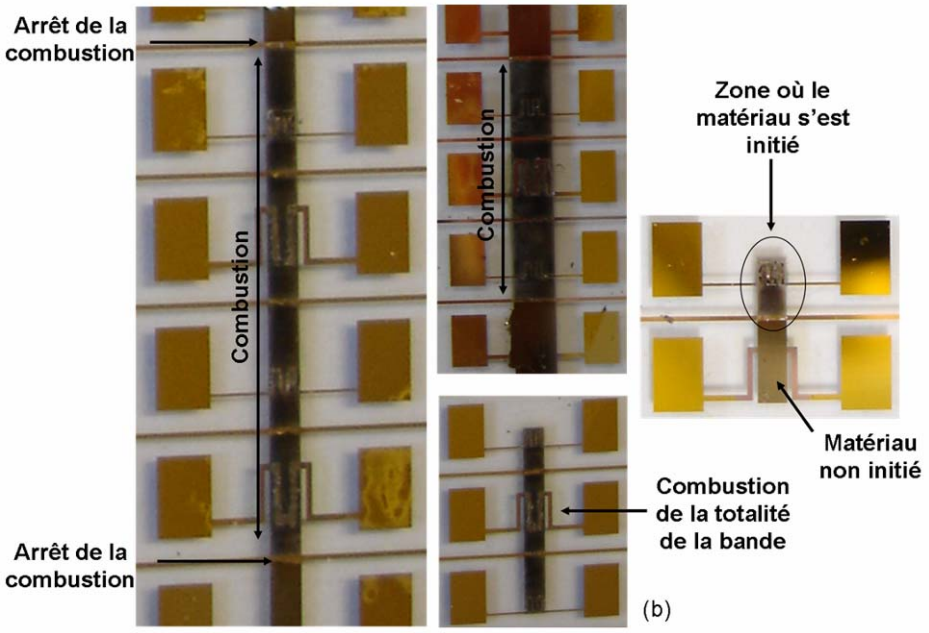


Figure 73. Propagation de la combustion du matériau énergétique sur 1 à 2 centimètres. (a) pendant la combustion, (b) : après combustion

Cette expérience a montré d'une part la capacité de ce matériau à avoir une combustion auto-entretenue même en couche mince et d'autre part l'importance de la nature du substrat sur la propagation de la réaction. Des tests plus précis, en utilisant une caméra rapide, sont prévus afin

de déterminer les conditions spécifiques et optimales qui permettront une réaction exothermique auto-entretenue de façon reproductible.

3. Caractérisation de l'amorçage d'un propergol

Un des domaines d'applications visé par ce type de matériau et pour lequel nous avons été sollicité par des industriels militaire (propulseurs) et civil (airbags), est le micro-amorçage. Nous avons alors réalisé des tests d'amorçage de matériaux énergétiques secondaires tels que des propergols. L'idée est de montrer que la nanothermite intégrée sur puce est capable d'initier un second matériau énergétique. Ces tests permettront alors de mettre en évidence l'avantage de ce type de micro-initiateurs constitués de nanothermites. Le dispositif et le matériau énergétique sont fabriqués intégralement par des technologies de la microélectronique industrialisables ce qui permet de réduire le risque lié à la manipulation de produits dangereux. Nous proposons donc ici de :

1. Valider l'initiation d'un propergol au contact de la nanothermite 1D ou 2D (nanofils ou multicouches)

2. Evaluer la distance à partir de laquelle la nanothermite 2D ne pourra plus initier le propergol en regard. Pour cela nous avons conçu et mis au point un dispositif constitué d'un support PCB (Printed Circuit Boarded) et du « micro-initiateur à nanothermite ».

3.1. Description de l'expérience et du montage

Une fois les micro-initiateurs à nanothermite réalisés, le substrat en pyrex est découpé à la scie diamantée en composants individuels (dimensions 8 mm x 2,5 mm, cf. figure 74) puis montées sur des circuits de tests électriques: l'idée est de faire varier la distance séparant la nanothermite du propergol de 0 (contact) à quelques mm et de tester l'initiation du propergol afin de déterminer la distance maximale d'initiation.

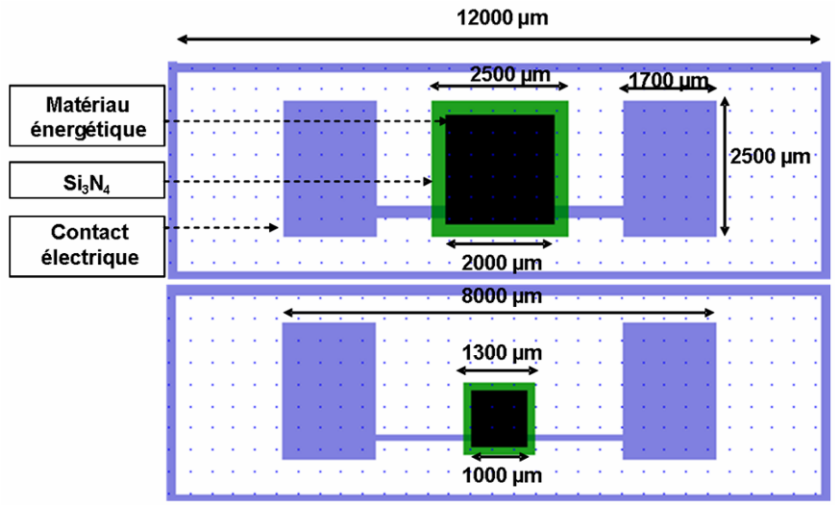


Figure 74. Schéma des deux puces. Vue de dessus

Pour réaliser cette expérience, nous avons positionné tout d'abord le propergol directement au contact de la nanothermite et avons initié la nanothermite par effet Joule sous un créneau de courant de 0,35 A pendant 1s. Nous avons testé deux propergols que nous avions à disposition: un matériau « double base » constitué principalement de nitrocellulose et de nitroglycérine et le polyazoture de glycidyle appelé PAG.

Ensuite, la puce est reportée par collage sur un PCB et nous avons utilisé le dispositif schématisé à la figure 75 (la photographie est présentée à la figure 76) pour permettre de faire varier la distance nanothermite/propergol.

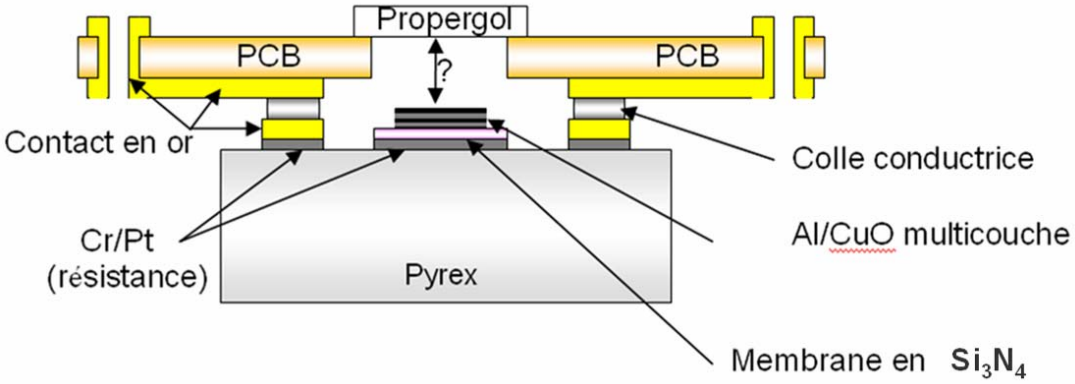


Figure 75. Véhicule test – Schéma du dispositif d'initiation de propergol à distance

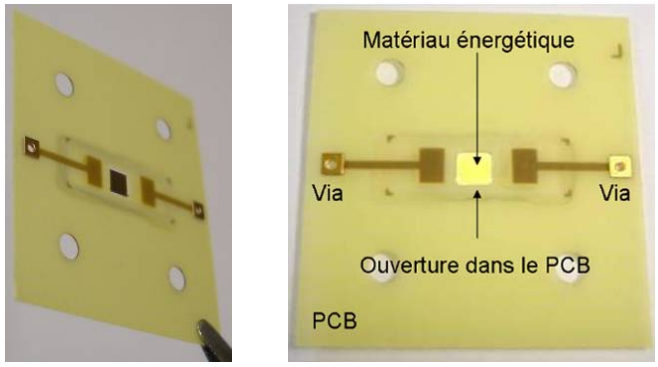


Figure 76. Photo du PCB (en résine époxy) utilisé pour la réalisation du véhicule test. Intégration de l'initiateur sur puce (vue de dessus)

Le propergol est découpé de telle sorte qu'il puisse tenir juste au dessus de la cavité du PCB en vis-à-vis de la nanothermite. L'épaisseur du PCB définit à la dizaine de micromètres près la distance nanothermite/propergol (il faut également tenir compte des épaisseurs d'or…). Les vias permettent la prise de contact sur la face avant ou arrière du PCB. La couronne de silicone[26] autour de la puce pyrex permet de rendre le système étanche (cf. figure 77). Nous utilisons une colle conductrice de type H20E[27] afin de relier les plots de la résistance (sur pyrex) aux contacts du PCB (réticulation à 60°C pendant 24 h ou 90°C pendant 3 h).

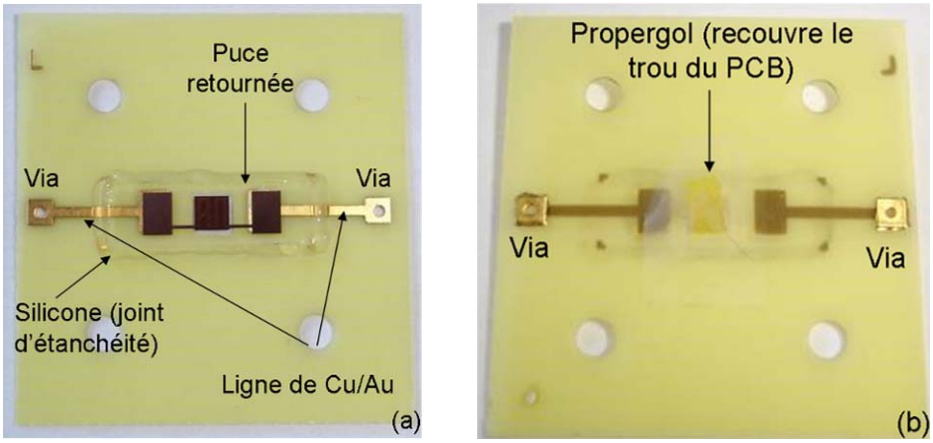


Figure 77. (a): intégration de l'initiateur sur puce (vue de dessous). (b) : positionnement du propergol(vue de dessus)

[26] Colle loctite 5248 : produit d'étanchéité monocomposant constitué d'un silicone thixotrope qui polymérise par exposition aux UV et à l'humidité.
[27] Colle conductrice H20E : colle constituée d'argent et d'une matrice epoxy, spécialement conçue pour le collage de puces dans les applications micro et optoélectroniques.

La dimension du trou central du PCB est fonction de la surface de la nanothermite déposée sur les initiateurs: soit 1mm^2 ou 4 mm^2 (cf. figure 74).

L'épaisseur des PCB choisis varie de 151 µm à 1,6 mm (soit : 151, 250, 510 et 1600 µm) ce qui fixe donc les distances d'initiation entre la nanothermite et le propergol.

3.2. Résultats

3.2.1. Initiation au contact

Au contact (cf. figure 78), 100 % des tests d'amorçage sont positifs : les nanothermites 1D et 2D de 4 mm^2 initient le propergol (cf. figure 79). Les initiateurs possédant 1 mm^2 de nanothermite ne parviennent pas à initier le matériau (Il est possible que la surface de la nanothermite ne soit pas assez grande et donc la quantité d'énergie libérée pas suffisante pour initier le propergol).

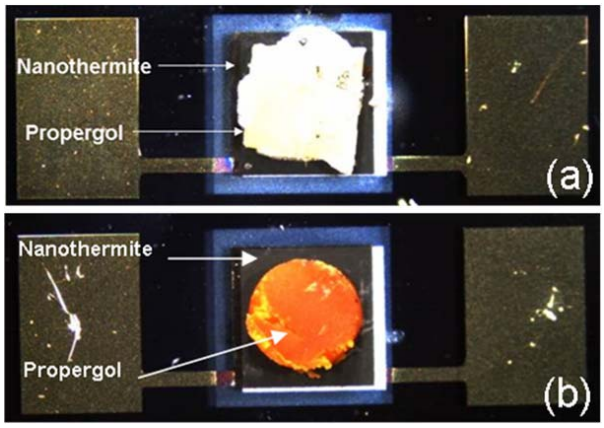


Figure 78. Propergol au contact de la nanothermite avant initiation de type a : double base. B : PAG

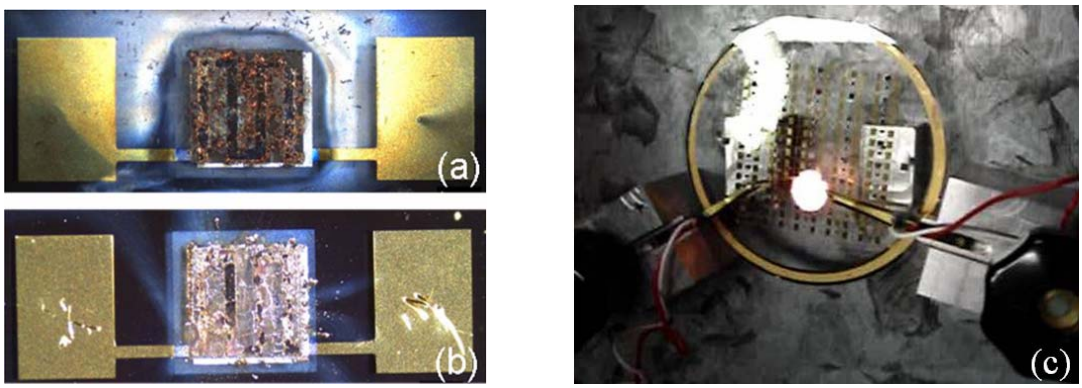


Figure 79. Initiation d'un propergol double base au contact de la nanothermite. (a et b) :après initiation. (c) : pendant initiation

3.2.2. Initiation à distance

Nous avons éloigné le propergol du micro-initiateur de type G au moyen d'un véhicule test sur PCB (cf. figure 75). Seule la nanothermite sous forme de multicouche a été testée ici car elle est facile à manipuler sans crainte de décollement du matériau lors des multiples étapes d'assemblage.

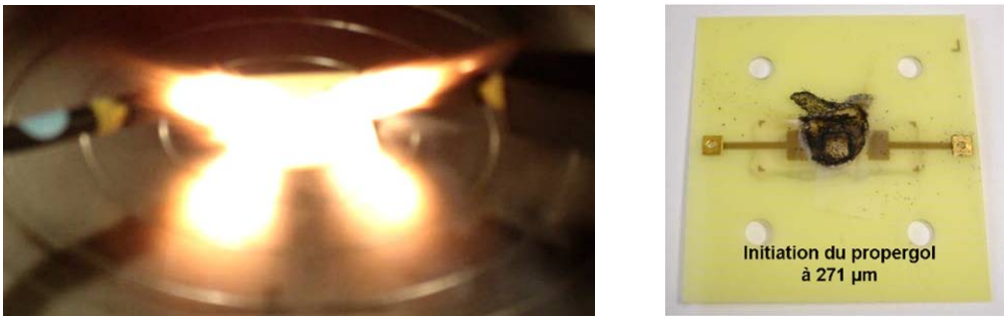


Figure 80. (a) : initiation du propergol par la nanothermite. (b) : état du dispositif après initiation

Les résultats (cf. figure 80) montrent que jusqu'à une épaisseur de PCB de 151 µm, le propergol est initié en combustion par la nanothermite. En revanche, pour une épaisseur de PCB supérieure à 151 µm, la nanothermite de 2 µm d'épaisseur ne parvient pas à initier le propergol. Sans doute, l'énergie dégagée par la nanothermite n'est pas suffisante pour permettre l'initiation du propergol. En tenant compte de l'épaisseur moyenne de la bicouche Cr/Pt (167 nm), de la

membrane en nitrure (436 nm), de l'épaisseur de la colle conductrice (34 µm), des contacts en or sur le PCB (81µm) et sur le micro-initiateur en pyrex (765 nm) ainsi que de la thermite (2 µm), la distance maximale qui permet à la nanothermite d'initier le propergol est de l'ordre de ***270 µm*** à ± 10 µm.

Ce résultat n'est pas générique, il dépend de :

1. la quantité de nanothermite. Si l'application nécessite une plus grande distance d'initiation, il faudrait envisager d'augmenter l'épaisseur de la nanothermite sur l'initiateur pour avoir une plus grande quantité d'énergie dégagée sur une même surface. Cette solution, qui reste à valider, est largement envisageable en raison d'une faible contrainte dans le matériau multicouche (< 50 MPa).
2. la nature du propergol. Chaque matériau énergétique présente des caractéristiques d'initiation spécifiques. Ces tests sont donc nécessaires pour chaque application nécessitant un propergol différent.
3. l'environnement. Les tests que nous effectuons se font sous air et donnent donc des résultats différents de ceux qui pourraient être réalisés sous atmosphère confinée [11].

Pour résumer, l'objectif de cette expérimentation a été validé. La nanothermite 2D développée au laboratoire est capable d'initier un propergol au contact mais aussi à une distance de 270 µm environ. Nous avons testé ici la décomposition en combustion au moyen d'un propergol double base. D'autres tests seront entrepris dans les mois qui suivent dans le cadre d'une thèse qui va débuter sur la micro-initiation et la microdétonation (phénomène de détonation se produisant à l'échelle des microsystèmes).

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu réaliser et comparer trois types d'échantillon :

- Un échantillon sous forme de nanofils
- Un matériau multicouche nanostructuré de type C (cf. tableau 11 chapitre II)
- Un matériau multicouche microstructuré de type F (cf. tableau 11 chapitre II)

Nous retiendrons que

- Dans le cas des nanofils d'Al/CuO, la libération d'énergie se fait en deux temps, avant la température de fusion de l'aluminium (1,1 kJ/g) et après (1,4 kJ/g). Soit un total de 2,5 kJ/g.

- Dans le cas d'un matériau nanostructuré, la température de réaction est de l'ordre de 743 K. La libération de chaleur se fait en un seul coup, avant la température de fusion de l'aluminium. La quantité de chaleur dégagée est de 1,2 kJ/g. Cette réaction semble équivalente à la première réaction exothermique déclenchée dans le cas des nanofils ce qui laisse envisager une réaction aux interfaces.

- Dans le cas d'un échantillon microstructuré, la réaction se produit en deux temps : un dégagement de chaleur vers 793 K avant la fusion de l'aluminium (0,7 kJ/g) et un second après la température de fusion de l'aluminium (1,3 kJ/g). Le second dégagement de chaleur est similaire à celui des nanofils. Ce comportement similaire laisse penser que la seconde réaction à plus haute température se produit dans le volume du matériau.

En ce qui concerne la stoechiométrie des réactifs, ce facteur ne semble pas très influent sur la quantité de chaleur dégagée pour ce type de matériau.

Nous avons également constaté qu'il était préférable de recouvrir la nanothermite par une couche d'Al en surface. Cette couche en s'oxydant va permettre de protéger le materiau de l'environnement exterieur limitant ainsi les initiations non désirées.

Un dispositif d'initiation pyrotechnique a été mis au point pour permettre l'initiation du matériau énergétique sur puce en pyrex.

Nous avons validé la combustion soutenue des multicouches nanostructurées d'Al/CuO. Cependant, celle-ci est très sensible à la nature du substrat car très sensible à l'environnement (pertes thermiques…).

Pour terminer, nous avons évalué la capacité des multicouches nanostructurées d'Al/CuO à pouvoir initier un second matériau énergétique de type propergol. La distance maximale d'initiation entre la nanothermite et le propergol étant de ~ 270 ± 10 µm. Nous avons donc montré qu'il était possible de réaliser des micro-initiateurs de façon collective.

Chapitre IV

STABILITE DE LA NANOTHERMITE :

VERS UNE MAITRISE DES COUCHES BARRIERES

Introduction

Lors du dépôt d'Al/CuO par pulvérisation cathodique, il se crée une zone de transition à l'interface dont la composition, la géométrie et la structure atomique impactent directement la stabilité et l'initiation du matériau. Lorsque l'on réduit les dimensions des structures jusqu'à l'échelle nanométrique, on observe un comportement très différent des matériaux massifs [1,2] : la part de cette zone de transition, également appelée « couche barrière », sur la totalité de la couche devient alors prépondérante. Ainsi, la caractérisation, la compréhension puis la maîtrise de ces zones de transition ou couches barrières prend un intérêt stratégique pour fiabiliser et piloter l'actionnement des dispositifs. Dans ce chapitre, nous faisons le choix de lancer quelques pistes préliminaires pour la compréhension de la formation de ces couches barrières d'interface. Nous pensons qu'ils pourront, à terme, nourrir des travaux de modélisation plus ambitieux qui devront :

- traduire toute la complexité des mécanismes fondamentaux de croissances pertinents dans la formation des interfaces.

- simuler la croissance à l'échelle atomique pour évaluer l'impact des paramètres procédé (pression, température…) sur la structuration de l'interface.

- enfin, simuler l'initiation et la combustion des couches formées.

Pour cela, il faudra faire appel à la simulation multi-échelle. L'avantage de ce procédé de modélisation, qui n'a jamais été mis en œuvre dans le cadre des matériaux énergétiques, est qu'il permet de fournir des informations à chaque échelle de mesure, depuis les mécanismes microscopiques à une échelle très locale (chimie des interactions), jusqu'à la structuration mesoscopique ou macroscopique de la matière. La combinaison de tous ces moyens de modélisation permet ainsi d'avoir une approche plus réaliste et plus précise de tous les phénomènes physico-chimiques mis en jeu et de leurs impacts respectifs sur le comportement final des dispositifs.

Afin d'initier ces travaux de grande ampleur, nous aborderons ici deux voies d'étude sur la formation des interfaces :

- Sur le plan théorique, une étude permettra d'appréhender les mécanismes élémentaires du dépôt d'un système modèle Al/Ni. Le modèle qui sera utilisé ici a été choisi pour représenter la première étape du dépôt PVD de matériaux bimétalliques de type Al/Ni sous forme d'un empilement de couches minces alternées. Ainsi, nous nous proposons d'examiner le comportement, adsorption et pénétration dans les premières couches atomiques, d'un atome de Ni déposé sur une surface d'Al (111) et d'un atome d'Al sur une surface de Ni (111). Ces calculs qui permettent de mieux comprendre le comportement des atomes aux interfaces, feront partie d'une base de données physico-chimique pour des modélisations à des échelles plus globales, comme des modèles mesoscopiques par exemple, qui seront à même de simuler le comportement des matériaux aux interfaces lors du dépôt de multicouches.

- Sur le plan expérimental, nous proposons d'utiliser un procédé de dépôt par ALD qui va nous permettre de déposer avec une grande précision (nanométrique à atomique) les couches qui vont former l'interface. Nous bénéficions, dans ce travail, de moyens de caractérisation infrarouge « *in situ* » qui vont nous permettre de caractériser et comprendre avec précision les processus élémentaires de la croissance de l'interface.

Nous observons en pratique que les échantillons ayant des épaisseurs de couches alternées, CuO et Al, inférieure à 100 nm sont instables : les couches s'initient pendant la manipulation des échantillons, à température ambiante. Par exemple, tous les échantillons de type A (cf. tableau 11 chapitre II) réagissent spontanément à température ambiante sans pouvoir déterminer quels sont les stimuli extérieurs qui les déclenchent.

La figure 81 illustre une initiation qui s'est produite lors de la prise en main de la plaquette de silicium sur laquelle était déposé le matériau nanostructuré.

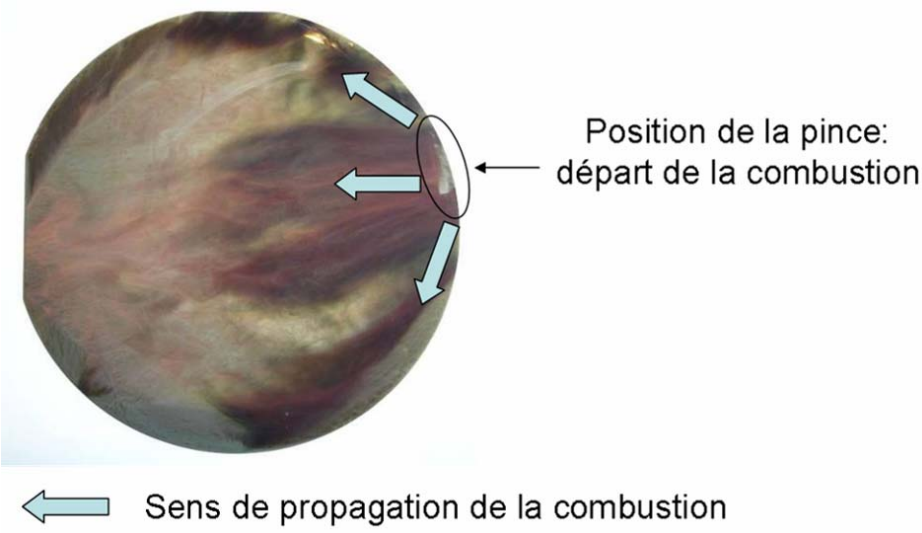


Figure 81. Initiation intempestive d'un échantillon multicouche nanostructuré d'Al/CuO sur substrat Si/résine

Deux hypothèses connexes pourraient expliquer ce phénomène :

1. L'action de l'oxygène de l'air. La couche de surface, trop mince ou potentiellement inhomogène dans certains cas (épaisseur moyenne inférieure à 100 nm), ne peut empêcher la diffusion de l'oxygène provenant de l'atmosphère, ce qui provoque des points chauds et donc des points d'initiation responsables du déclanchement de la combustion. Si la couche de surface est le CuO, nous avons vu dans le chapitre II et III que le dépôt était colonnaire et qu'il était possible de détecter la présence de vides entre les colonnes (cf. figure 45, chapitre II), ce qui crée des canaux de diffusion pour l'oxygène.

2. L'instabilité des interfaces. Nous avons abordé dans le chapitre III la notion de diffusion aux interfaces et de couche barrière. Comme nous pouvons le voir sur la figure 82, les interfaces entre Al et CuO ne sont pas nettes et abruptes. Nous observons une zone de transition amorphe dont le rôle sur les caractéristiques de diffusion de la matière et l'impact sur la réactivité du matériau énergétique sont inconnues, particulièrement lorsque l'on réduit les dimensions, ce qui représente un sujet de recherche émergent dans le domaine de la nanostructuration de matériaux énergétiques. La composition de cette couche mince ainsi que son épaisseur (quelques nanomètres d'après la figure 82) ne sont pas maîtrisées et de manière générale peu abordées en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu et de leur caractérisation difficile.

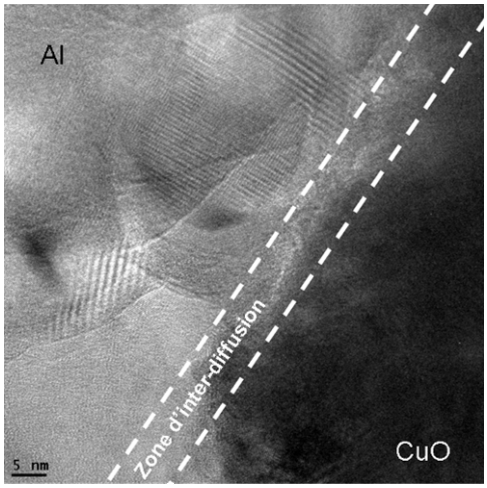


Figure 82. Observation TEM de l'interface Al/CuO

Nous nous proposons ici d'explorer le second point. Nous pensons qu'il est important de pouvoir caractériser, comprendre et contrôler cette zone, déterminer sa composition afin de régler et calibrer les paramètres de dépôt pour obtenir des conditions optimales d'initiation. Pour ce faire, nous proposons deux embryons d'étude: une approche théorique fondée sur l'établissement de modèles atomistiques simples qui permettent de comprendre le comportement des atomes aux interfaces lors du dépôt et une approche technologique reposant sur la réalisation d'une couche barrière que nous qualifierons de « nano-contrôlée ».

1. Développement d'outils pour la maîtrise des nanomatériaux énergétiques : modélisation atomistique

Dans un premier temps, nous souhaitons ici apporter les premiers éléments théoriques à l'origine d'une démarche de modélisation de plus grande ampleur fondés sur la compréhension des mécanismes élémentaires de croissances des films ultra minces des empilements de matériaux énergétiques. Dans le reste de cette section, nous traiterons d'un système que nous considérons comme « modèle », le couple Al/Ni, car il présente l'intérêt d'être supporté par un grand nombre de données de caractérisation dans la littérature [3-15]. Le deuxième intérêt plus relatif aux aspects de simulation est que ce système bimétallique permet d'éviter la complexité potentielle de la chimie des phénomènes d'oxydation / réduction inhérents aux systèmes oxyde/métal tel le CuO/Al étudié expérimentalement. On espère simplifier ainsi la tâche de mise en forme des mécanismes élémentaires aux seules réactions de diffusion et faciliter les efforts sur les aspects de méthodologie multi-échelle. Notons que le couple Al/Ni possède aussi un intérêt technologique car c'est un matériau énergétique compatible avec les technologies de la microélectronique et qui peut être utilisé pour des applications telles que la réalisation de microfusibles ou de microsoudures [16] par exemple. Le système Ni/Al libère 7 kJ/cm^3 (soit ~ 1kJ/g) lors de la formation de l'alliage AlNi.

.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de partir sur ce que nous appellerons un « cas d'école ». Ce modèle de simulation du dépôt Al/Ni doit nous permettre, après examen des mécanismes microscopiques gouvernant la croissance, de mettre en œuvre toute une hiérarchie de modèles propres à simuler les divers paramètres clefs du contrôle des matériaux énergétiques afin de pouvoir les maîtriser pour des intégrations sécurisées dans des microsystèmes. La modélisation a pour objectif :

- l'optimisation, en cours de croissance, de la formation de la couche barrière

- l'optimisation des conditions nominales d'initiation et de combustion.

Plusieurs équipes travaillent sur l'étude de la réaction exothermique qui a lieu entre Al/Ni lors de la formation de l'alliage AlNi [3,4]. Il est question bien souvent de déterminer les différentes étapes conduisant à la formation du produit final c'est-à-dire à la détermination des différentes phases chimiques [4,5]. Deux équipes très dynamiques et actives sur le sujet, Strachan *et al.* et Weihs *et al.*, travaillent plus précisément sur l'étude du comportement du matériau énergétique Al/Ni déposé par PVD sous forme de multicouches à l'initiation. La première équipe étudie l'effet d'un choc sur la réaction produisant l'alliage et l'influence des trous sur l'initiation et sur les vitesses de propagation des réactions chimiques [6,7]. Ainsi, il a été montré que la présence de vide dans les couches favorise le mélange entre Al et Ni et permet donc d'accélérer l'initiation et la propagation de la réaction exothermique. La seconde équipe évalue les réactions aux interfaces (phénomènes de diffusion, nature des composés formés…) [8,9], la vitesse de propagation en fonction de plusieurs paramètres tels que l'état des interfaces entre Al et Ni [10,11] et l'influence des pertes thermiques sur la propagation de la réaction exothermique [12]. Il en ressort entre autres l'idée qu'il existe une zone de diffusion aux interfaces Al/Ni qui a un impact sur les propriétés de la réaction exothermique telles que la chaleur et la vitesse de réaction. En augmentant l'épaisseur de cette zone de mélange on réduit la vitesse de réaction. Cette réduction est d'autant plus marquée que les couches minces d'Al et de Ni sont fines (< 25 nm) [11]. Les pertes thermiques diminuent la vitesse de propagation du front de combustion et les pertes par conduction ont un impact plus important sur cette perte de vitesse que les pertes par radiation [12].

Ainsi, plusieurs équipes telles que celle de P. Vashishta, T. P. Weihs ou encore A. Strachan travaillent sur l'initiation, la combustion et la propagation de la réaction exothermique à des échelles de mesures mesoscopiques au moyen, par exemple, de modèles empiriques continus [11] ou en utilisant la dynamique moléculaire [6,7,17]. En revanche, il existe un réel manque d'information sur le dépôt et la structuration du matériau. Les études théoriques citées ci-dessus s'appuient sur des systèmes modèles parfois très éloignés des structures expérimentales produites. Or ce point est très important car il joue un rôle majeur sur le comportement du matériau à l'initiation. Une autre voie alternative de recherche, qui nous intéresse ici, tente à constituer les modèles à l'échelle atomique qui auront pour objectif de produire les structures d'interfaces pertinentes, en rapport avec les procédés expérimentaux de fabrication des dispositifs. Ceci est

possible dans une approche multi-échelle dont la finalité pourra être de réaliser des simulations à l'échelle atomique des procédés de dépôt PVD. Pour ce faire, la première exigence réside dans la compréhension des interactions mises en jeu lors de la formation des interfaces, au cours des procédés technologiques de dépôt, afin, dans un second temps, de définir des modèles comportementaux de la croissance de ces couches. Ces modèles devront répondre à la double exigence de donner les structures d'interface à l'échelle atomique relatives aux conditions expérimentales de dépôt et d'intégrer les aspects d'échauffements locaux propres au dépôt de ce type de matériaux (exothermicité des réactions élémentaires). C'est l'objectif général de notre groupe de travail au laboratoire de proposer une hiérarchie d'outils de simulation dédiés aux matériaux nano-énergétiques, à leur optimisation afin de les rendre plus stables dans le temps, plus sûrs et plus performants. Dans cette ligne d'action que nous nous fixons, nous présenterons ici les calculs préliminaires des interactions fondamentales qui peuvent se produire lors du dépôt PVD de multicouches Ni/Al.

Dans ce qui suit, nous étudions l'adsorption et la pénétration potentielle d'un atome de Ni sur une surface d'Al (111) et inversement. Le modèle utilisé ici a été choisi pour représenter le stade initial du dépôt Al sur Ni (et Ni sur Al): c'est pourquoi nous étudions le comportement d'un atome isolé sur une surface, tout en gardant à l'esprit que la complexité des phénomènes associés à la présence de plusieurs atomes déposés localement pourra affecter les résultats exposés ici. Nous avons calculé les chemins réactionnels pour l'adsorption et la pénétration des atomes de Ni et Al, en position substitutionnelles et interstitielles, sur les surfaces (111) d'Al et Ni respectivement et jusqu'à la seconde couche de la sub-surface[28] de chaque matériau. Nous allons voir comment ces calculs préliminaires apportent déjà des idées importantes qui permettent de comprendre sous un angle nouveau le dépôt de multicouches d'Al/Ni.

[28] Sub-surface : Constituée des premières couches atomiques situées juste au dessous de la couche de surface.

1.1. Méthode de calculs

Les calculs quantiques ont été réalisés dans le cadre de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT : density fonctional theory - cf. annexe 7), à l'aide du logiciel "Vienna Ab-initio Simulation Package " (VASP) [18]. Dans ces calculs, l'approximation de la densité locale (en anglais : Local Density Approximation - LDA) a été associée à des pseudopotentiels « ultra doux » de type Vanderbilt pour la description des ions [19]. Le substrat a été modélisé par une tranche constituée de 6 couches de 16 atomes, représentant la surface (111) de la structure cristallographique cubique face centrée (cf. figure 83a et 83b). Comme nous l'avons indiqué précédemment, deux systèmes différents ont été testés : Ni/Al(111) et Al/Ni(111), avec des paramètres de maille cfc minimisés de 3,98 Å et 3,42 Å, respectivement[29]. La cellule dans laquelle est définie la tranche de matériau comprend 10 Å de vide situé au dessus de la tranche afin d'éviter les interactions d'une boîte à une autre (cf. figure 83). Les conditions périodiques sont ensuite appliquées à la super-cellule[30] dans les trois directions de l'espace. L'épaisseur de la tranche est choisie afin de reproduire les effets du matériau massif. La dernière couche est fixée pendant les calculs de relaxation. La dimension de la tranche est choisie pour éviter les interactions entre les atomes adjacents provenant des cellules périodiques. Pour déterminer la base d'ondes planes, des tests de convergence ont été effectués. Ils ont permis d'obtenir les paramètres de calcul optimaux tels que l'énergie de cut off (qui définie la base d'ondes planes) et le maillage de points k de la zone de Brillouin. L'énergie de cut off est de 242 eV et le maillage de points k optimal est un maillage de type Monkhorst-Pack 2x2x1 [20].

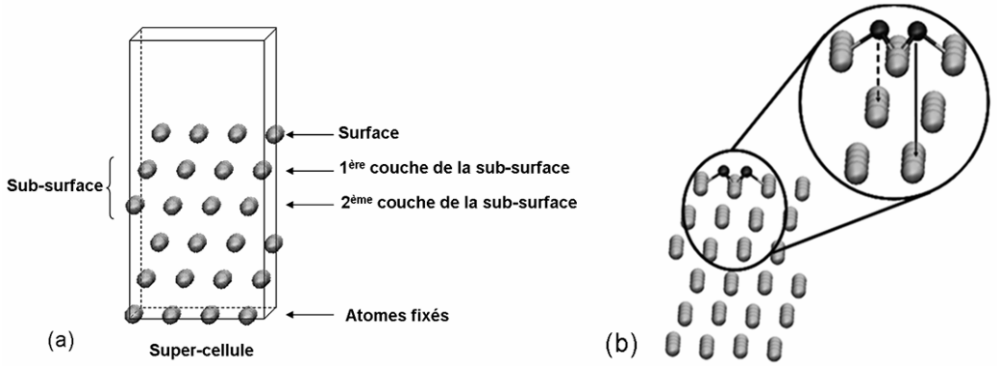


Figure 83. (a) Vue de profil de la "super-cellule" périodique Ni(111) ou Al (111): 6 couches de 16 atomes métalliques représentés en gris clair. (b) Les sites d'adsorption cfc et hexagonal sont représentés en noir. Les lignes continues et en pointillées montrent la différence entre ces deux sites

[29] Valeurs expérimentales (Handbook) : Paramètre de maille d'Al : 4,049 Å et Ni : 3,52 Å. VASP sous estime donc les paramètres de maille d'Al et Ni.
[30] Super-cellule : boîte de simulation à laquelle sont appliquées les conditions aux limites périodiques.

Pour déterminer la position des états de transition ainsi que les énergies des barrières d'activation, nous avons utilisé une "drag method". Il s'agit d'une pénétration forcée de l'atome de Ni, par exemple, via une contrainte appliquée selon l'axe normal à la surface. En général, les pas sont de 0,1 Å selon l'axe z. Pour chaque étape, nous avons fixé cette coordonnée et effectué un calcul de géométrie (et de minimisation de l'énergie totale). Nous avons stoppé les calculs lorsque l'état de transition était dépassé. Cela se traduit par un changement de signe de la composante en z de la force appliquée à l'atome contraint. Nous supprimons alors la contrainte et relançons un calcul de minimisation de l'énergie totale pour conduire le système à un minimum local.

En considérant les symétries de la face (111) de la structure cfc, trois sites différents, représentés sur la figure 84, peuvent être considérés comme sites d'adsorption potentiels : (1) un site épitaxial qui permet la construction d'une nouvelle couche de surface (111) en suivant la maille cfc : on parlera de site cfc portant la lettre L sur le schéma de la figure 84, (2) un site qui n'est pas une position du réseau cfc mais qui correspond à une faute d'empilement à la surface du substrat : on parlera de site hexagonal indiqué par la lettre A (anti-site) sur le schéma de la figure 84 (3) un site que nous appellerons « bridge » car il se trouve entre les deux sites cités précédemment, indiqué par la lettre D (dihèdre) sur la figure 84.

Notons ici que dans un premier temps, nous avons réalisé des calculs avec deux logiciels différents afin de déterminer quel était l'outil de calcul qui était le mieux approprié pour décrire ce système. Ainsi, nous avons utilisé deux logiciels : un logiciel utilisant une base d'onde plane (calcul périodiques : VASP) comme décrit ci-dessus et le second utilisant une base localisée (Turbomole). Nous avons calculé les états d'adsorption sur ces deux modèles de calcul. La figure 84 est un schéma, vue de dessus, de la surface (111) que nous avons étudié avec ces deux logiciels : VASP (délimitée par une ligne en continue) et Turbomole (délimitée par une ligne en pointillés). Les atomes de la couche de surface sont représentés par des cercles, ceux de la première couche de la sub-surface par des carrés et ceux de la seconde couche de la sub-surface par des triangles. Les positions de l'atome adsorbé sont: un site hexagonal correspondant à un anti-site (A); un site cfc (L) et un site dièdre (D) situé entre L et A que nous appellerons « bridge ».

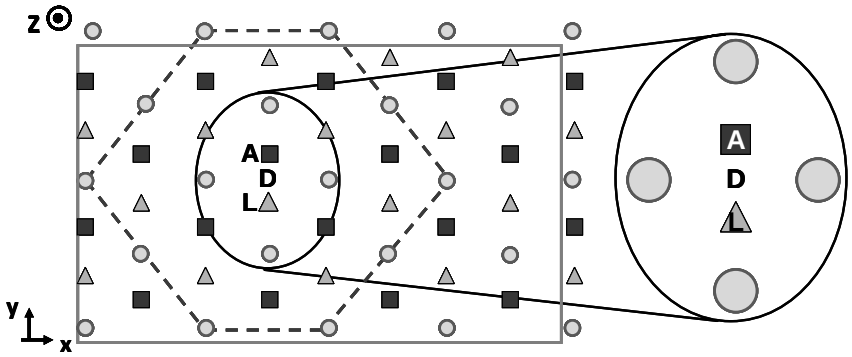


Figure 84. Position des atomes du réseau et sites d'adsorption (ronds : atomes de surface, carrés : atomes de la deuxième couche, triangles : atome de la troisième couche)

Nous soulignerons ici quelques résultats intéressants de cette étude dont les détails sont rassemblés dans la référence [21]:

- Afin d'obtenir un résultat cohérent et plus proche de la réalité nous avons dû imposer des contraintes au système de façon réfléchi. Ainsi, nous avons figé les atomes de la couche inférieure pour se rapprocher des conditions du matériau massif et éviter un système sans contrainte qui interagit très fortement avec l'atome de Ni (distorsion du système, cf. figure 85a) et un gain maximum d'énergie de 8,71 eV. Nous avons pris également en considération les effets que peuvent causer les bords du système. Cette approche a réduit l'effet de distorsion et modifié l'énergie potentielle de surface donnant lieu à des interactions spécifiques (cf. figure 85b).
- Pour terminer, nous soulignerons qu'il est nécessaire de prendre énormément de précautions lors de l'utilisation de Turbomole afin de simuler des surfaces métalliques. Ce logiciel est réservé généralement aux calculs de structure électronique sur des molécules. Un logiciel permettant la réalisation de calculs périodiques est donc plus approprié dans ce cas.

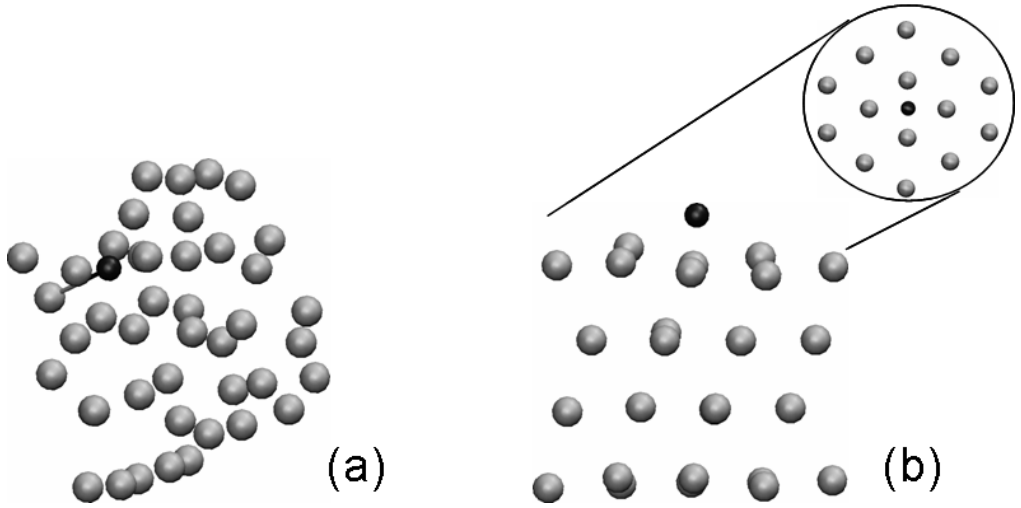


Figure 85. Adsorption d'un atome de Ni sur une surface d'Al - calcul avec le logiciel Turbomole. (a) surface libre, sans contrainte (b) les atomes de la couche inférieure et des bords de la surface sont fixés pour le calcul de relaxation. L'atome de Ni est représenté en noir et les atomes d'Al en gris

Pour la suite de ce chapitre nous effectuerons donc uniquement des calculs périodiques. Nous allons examiner dans la suite du chapitre l'adsorption et l'incorporation d'un atome de Ni à la surface et sub-surface d'Al et inversement.

1.2. Résultats

1.2.1. Adsorption et incorporation d'un atome de Ni dans la surface Al(111)

1.2.1.1. Adsorption

Le chemin réactionnel associé à l'adsorption d'un atome de Ni puis sa pénétration dans la surface de Al(111) est présenté sur la figure 86. ΔE_{S1} et ΔE_{S2} indiquant les variations d'énergie dans le cas des sites substitutionnels dans les couches 1 et 2 de la sub-surface.

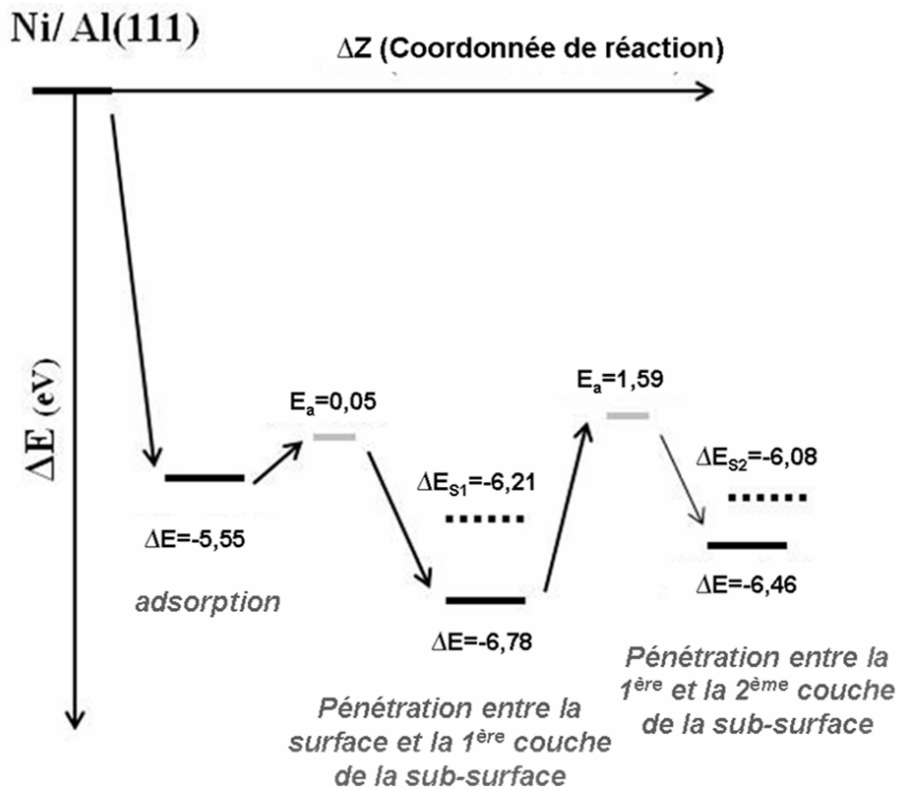


Figure 86. Chemin réactionnel associé à l'adsorption et incorporation d'un atome de Ni sur une surface et dans la sub-surface d'Al(111)

La référence énergétique du diagramme considère l'atome de Ni sans interaction avec la surface (L'atome de Ni est à l'infini, sans interaction avec la surface). Pour l'adsorption, on teste toutes les possibilités potentiellement stables à la surface (sites bridge, cfc, hexagonal). Le site le plus stable obtenu est l'adsorption de l'atome de Ni sur un site hexagonal (cf. figure 87). Dans cette première position relaxée, l'atome de nickel est à la même hauteur que les atomes d'aluminium qui constitue la première couche de surface (111). Ce phénomène est dû à l'interaction qui intervient avec un atome de la première couche de la sub-surface : déplacement vers le haut, en direction du site hexagonal supérieur pendant la minimisation d'énergie (cf. figure 87) [21]. C'est cette interaction qui probablement favorise la stabilité du site hexagonal (site A) en comparaison du site de réseau cfc qui n'est pas stable et dont la minimisation s'achève par une géométrie de type site A. La première partie de ce chemin réactionnel est très exothermique, avec un gain en énergie de 5,55 eV (cf. figure 86) qui provient essentiellement de la grande réactivité de l'atome.

Nous noterons que dans le cas du Bridge (site D), l'énergie d'adsorption est grande avec 5,48 eV mais le niveau de symétrie de cette position fait que l'atome de Ni reste au dessus de la surface entre les deux sites A et L. Ainsi, ce site est stable de part ca valeur en énergie d'adsorption mais il n'est certainement pas le plus stable cinétiquement de part le niveau de symétrie.

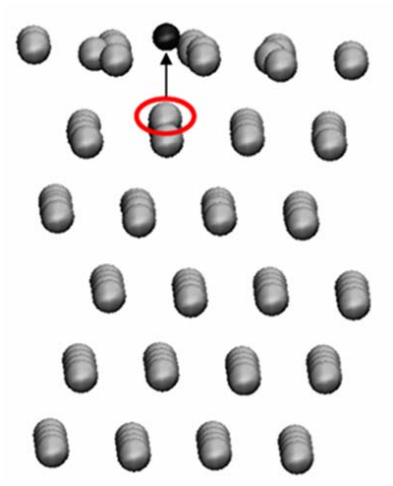


Figure 87. Adsorption d'un atome de Ni sur la surface d'Al en site hexagonal (vue de profil de la super- cellule) L'atome de Ni est représenté en noir et les atomes d'Al en gris

1.2.1.2. Pénétration dans la sub-surface

En considérant maintenant la pénétration de l'atome de Ni dans la sub-surface d'Al, nous observons une première barrière d'énergie de 0,05 eV (cf. figure 86). Passé cette barrière, le système se stabilise : l'atome de Ni pénètre et se place en dessous de la surface d'Al. Un atome d'Al est alors éjecté de sa position initiale vers l'extérieur de la surface pour former une structure qui s'apparente à une position de « dumbbell[31] » avec l'atome de Ni maintenant positionné sous la couche de surface (cf. figure 88). Cette migration augmente encore la stabilité énergétique du système de 1,23 eV (- 6,78 globalement par rapport à la référence, cf. figure 86).

[31] Dumbbell : Occupation d'un site du réseau par deux atomes. Les deux atomes sont alors situés de part et d'autre du site concerné.

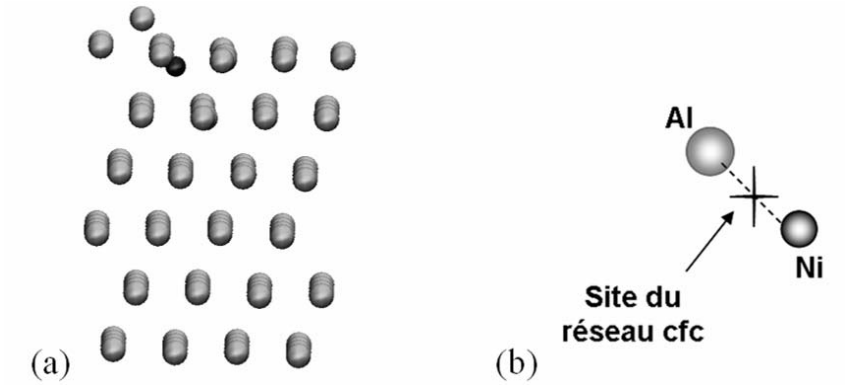


Figure 88. (a) : Pénétration de l'atome de Ni dans le réseau d'Al : formation d'un « dumbbell ». (b) : Description d'un « Dumbbell ». L'atome de Ni est représenté en noir et les atomes d'Al en gris

En poursuivant la « drag méthod », c'est-à-dire en poussant plus loin la pénétration de l'atome de Ni, celui-ci rencontre une seconde barrière énergétique plus importante, cette fois avec 1,59 eV. Une fois cette barrière passée, l'atome de nickel se stabilise entre la première et la seconde couche de la sub-surface d'Al. L'atome de Ni est alors en position interstitielle, le réseau constitué d'atomes d'Al dans leur position cristalline gonfle autour de l'atome de Ni (cf. figure 89a). Bien que la configuration interstitielle soit proche de la surface, elle est d'un point de vue structurel similaire à la géométrie qu'aurait le système dans le cas d'un atome de Ni en interstitiel dans un bloc massif d'Al (cf. figure 89b). Il est donc possible de conclure que l'on converge rapidement vers les caractéristiques du matériau massif.

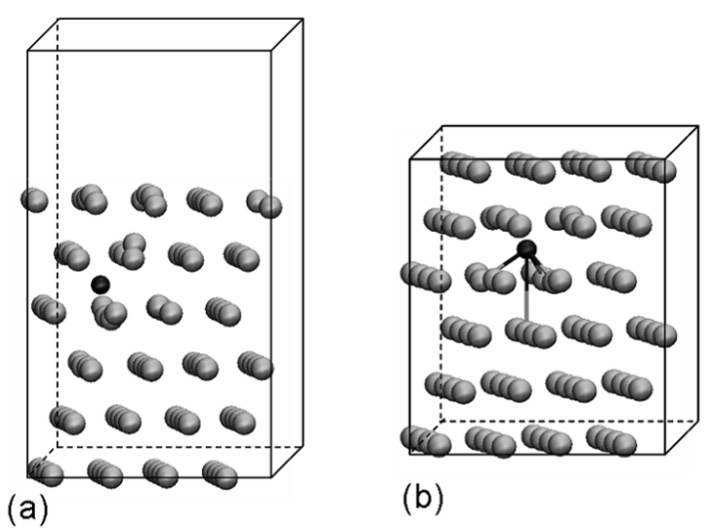


Figure 89. Equivalence des structures comprenant les sites interstitiels de Ni (a) : dans la sub-surface d'Al. (b) et dans l'Al massif. L'atome de Ni est représenté en noir et les atomes d'Al en gris

Cependant, cette dernière partie du chemin réactionnel est endothermique avec une perte d'énergie de 0,32 eV (cf. figure 86). Afin d'établir la pertinence de ce chemin de pénétration, nous avons testé d'autres arrangements structurels locaux : en particulier, les sites substitutionnels dans la première et la deuxième couche de la sub-surface d'Al. L'atome d'Al qui est substitué et remplacé par un atome de Ni est repositionné à surface du substrat (cf. figure 90). Les énergies résultantes ΔE_{S1} et ΔE_{S2} sont systématiquement plus grandes : de 0,57 et 0,38 eV respectivement, que celles obtenues pour un atome de Ni en positions interstitielles (cf. figure 86). Nous retenons donc que le mode de diffusion du nickel est donc un mode de diffusion via des sites interstitiels.

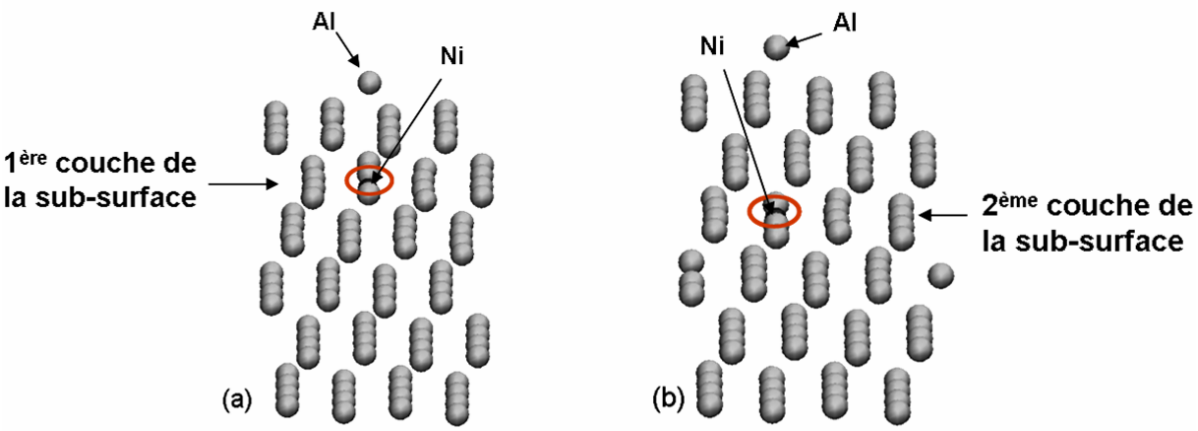


Figure 90. Après relaxation du système a : Ni en position substitutionnelle dans la première couche de la sub-surface et b : Ni en position substitutionnelle dans la seconde couche de la sub-surface. L'atome de Ni est représenté en noir et les atomes d'Al en gris

Si nous examinons le chemin réactionnel optimal identifié, nous notons que la pénétration de l'atome de Ni dans la seconde couche de la sub-surface d'Al présente une barrière en énergie conséquente de 1,59 eV. En toute rigueur, ceci implique que lors du dépôt de nickel, il n'y a pas, dans les premiers stades de la croissance d'inter-diffusion au-delà de la couche de surface strictement. Cette réaction ne pourra être cinétiquement activée que par une température supérieure à la température de fusion de l'aluminium qui est pour le matériau massif autour de 660°C. Nous pensons que cette transition, inhibée dans la phase d'Al solide, va nécessiter d'abord une fusion de l'aluminium, au moins localement à la surface ou l'interface. Donc, ce procédé de fusion locale et recristallisation promue par la température et une topographie de surface/interface potentiellement défectueuse atomiquement, peut être accompagné par une phase de

transformation d'une structure cfc (liée au réseau d'Al) en une structure de type CsCl[32] (liée au réseau de l'alliage NiAl) qui stabilisera la réaction. A basse température, ce processus est gelé, et, en raison des valeurs données par les calculs DFT, l'inter-diffusion est normalement limitée à la première couche de la sub-surface.

1.2.2. Adsorption et incorporation d'un atome d'Al dans la surface Ni(111)

Nous considérons maintenant l'adsorption et la pénétration d'un atome d'Al à la surface (111) et dans la sub-surface de Ni. Le diagramme énergétique associé est présenté sur la figure 91. (ΔE_i indique la variation d'énergie dans le cas d'un site interstitiel situé entre la 2ème et 3ème couche de la sub-surface d'Al).

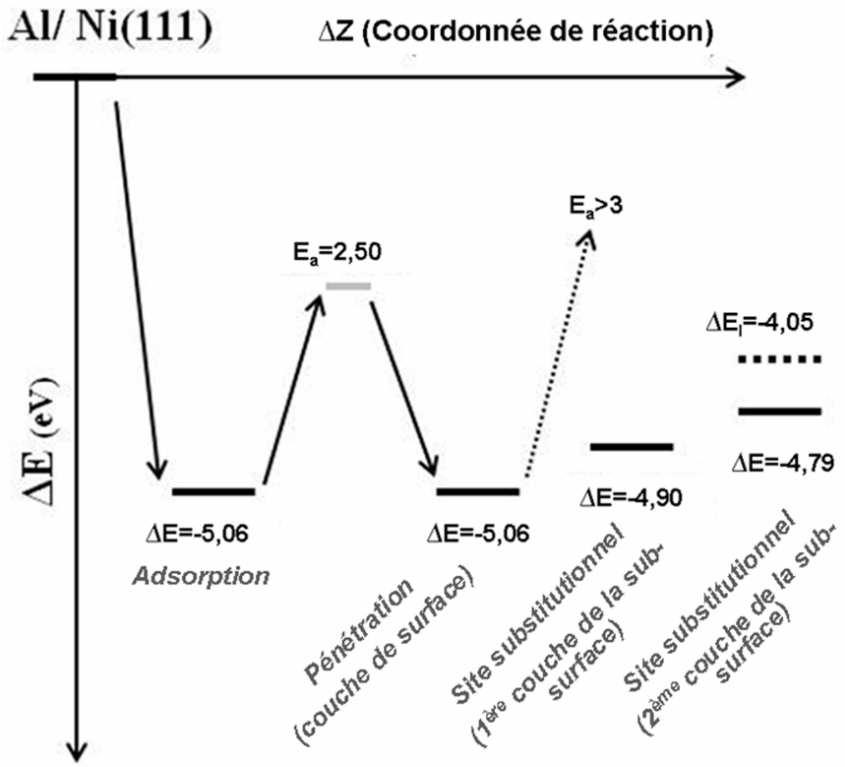


Figure 91. Chemin réactionnel associé à l'adsorption et incorporation d'un atome de Ni sur une surface et dans la sub-surface d'Al(111)

[32] Structure de type CsCl : il s'agit de deux cubiques simples décalés de (½ ½ ½)

1.2.2.1. Adsorption

Nous noterons dans un premier temps que l'adsorption d'un atome d'Al à la surface de Ni est aussi exothermique que le cas inverse (un atome de Ni sur une surface Al) avec un gain énergétique comparable de 5,06 eV (cf. figure 91) qui provient essentiellement de la grande réactivité de l'atome isolé. D'un point de vue de la géométrie, en revanche, la position de l'atome d'Al adsorbé à la surface est très différente. Le site d'adsorption est cette fois ci un site cubique face centrée (cfc) et l'atome d'Al se stabilise à une certaine distance de la surface, à 1,78 Å (cf. figure 92) alors que dans le cas précédent, l'atome de nickel s'adsorbait presque dans la couche de surface et interagissait avec la sous-couche. Il faut souligner le fait que l'atome d'Al possède un rayon atomique plus grand que l'atome de Ni ce qui explique en partie sa difficulté à pénétrer le réseau de Ni. Le site hexagonal dans ce cas est instable.

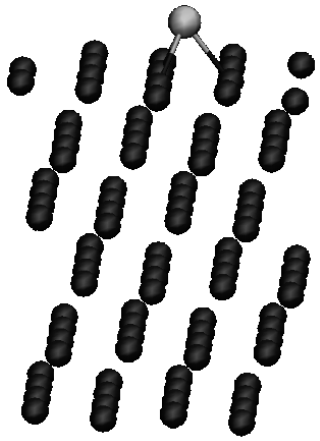


Figure 92. Adsorption d'un atome d'Al sur la surface de Ni à 1,78 Å de la surface – site cfc. L'atome d'Al est représenté en gris et les atomes de Ni en noir

En ce qui concerne la pénétration de l'atome d'Al dans la sub-surface de Ni(111), les géométries et énergies sont également très différentes du cas précédent. La première barrière en énergie calculée est de 2,5 eV, ce qui est très différent et bien plus haut que la barrière presque inexistante dans le cas de la pénétration d'un atome de Ni dans la première couche de la sub-surface d'Al (cf. figure 87). Le dépassement de cette barrière substantielle permet l'incorporation de l'atome d'Al dans la surface de Ni en position substitutionnelle cette fois. Un atome de Ni est alors déplacé hors de la surface à une distance de 0,85 Å (cf. figure 93). A ce stade, l'atome d'Al

reste en surface et n'a donc pas encore véritablement pénétré dans le réseau de Ni. Le gain d'énergie dans ce cas est nul.

Figure 93. Adsorption d'un atome d'Al sur la surface de Ni - position substitutionnelle (l'atome de Ni se trouve à 0.85 Å de la surface) – l'atome d'Al est représenté en gris et les atomes de Ni en noir

1.2.2.2. Pénétration dans la sub-surface

A partir de la position adsorbée, nous avons réalisé une « drag-method » qui ne nous a pas permis d'aboutir à une configuration raisonnablement stable. Une estimation du chemin réactionnel indique que l'énergie d'activation devrait être supérieure à 3 eV. En l'absence d'un chemin réactionnel fiable, nous avons calculé les énergies totales des systèmes dans lesquels l'atome d'Al est directement placé en position interstitielle ou substitutionnelle. Nous avons constaté que les sites substitutionnels étaient métastables. Les réactions de pénétration sont endothermiques et s'accompagnent de pertes en énergie de 0,16 eV et 0,27 eV pour l'insertion de l'atome d'Al dans la première et la seconde couche de la sub-surface, respectivement (cf. figure 91). Les positions interstitielles, quant à elles, sont toutes instables dans la première et la seconde couche de la sub-surface. Elles tendent, après minimisation de l'énergie, à un site substitutionnel (cf. figure 94a). Plus profondément dans les couches, entre la seconde et la troisième couche de la sub-surface, une configuration de l'atome d'Al dans un site interstitiel peut être stabilisée. Cependant, cette configuration n'est pas favorable énergétiquement et présente un excédent d'énergie de 0,74 eV, cf. figure 94b et 91 (ligne en pointillée, ΔE_i).

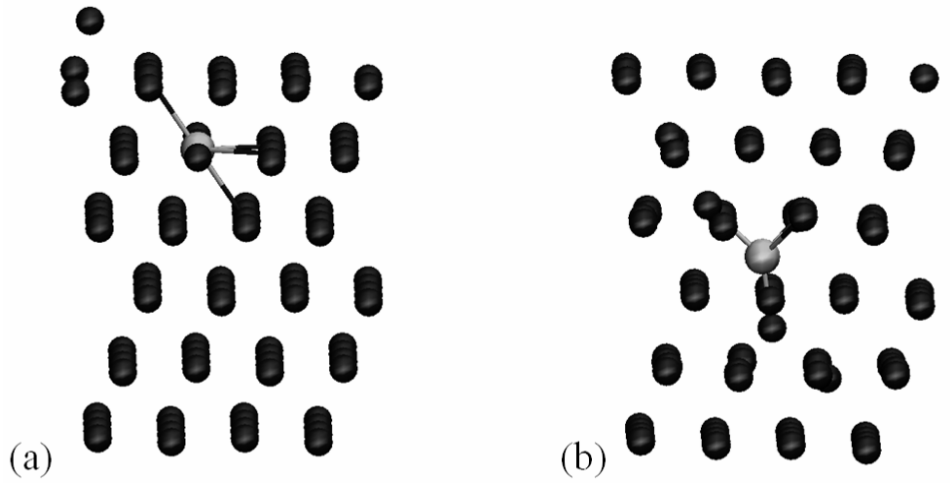


Figure 94. (a) : Position interstitielle instable qui tend après minimisation à un site substitutionnel. (b) : Position interstitielle stable entre la seconde et la troisième couche de la sub-surface. L'atome d'Al est représenté en gris et les atomes de Ni en noir

Les tableaux 18 et 19 rassemblent les résultats (énergie et géométrie du système) obtenus dans le cas de l'adsorption de l'atome à la surface.

Système	Al(111)	Ni(111)
site du réseau cfc (L)	5,55	5,06
site hexagonal (A)	5,55	5,06
site "bridge" (D)	5,48	/

Tableau 18. Récapitulatif des résultats d'énergie d'adsorption obtenus pour les deux systèmes Ni/Al(111) et Al/Ni(111)

Système	Al(111)	Ni(111)
site du réseau cfc (L)	site hexagonal dans la surface d'Al	site L à 1,78 Å de la surface
site hexagonal (A)	site hexagonal dans la surface d'Al	instable
site "bridge" (D)	au dessus de la surface entre les sites A et L	/

Tableau 19. Récapitulatif des résultats d'adsorption obtenus pour les deux systèmes Ni/Al(111) et Al/Ni(111) : position relative à la surface.

Les tableaux 20 et 21 rassemblent les résultats (énergie et géométrie du système) obtenus dans le cas de l'étude faite sur l'incorporation de l'atome dans la 1ère et 2nde couche de la sub-surface respectivement : distinction des sites interstitiels et substitutionnels.

Système	Al(111)	Ni(111)
Energie d'activation (eV)	0,05	2,5
Gain d'énergie (eV)	1,23	0
Position de l'atome	dumbbell	site substitutionnel

Tableau 20. Récapitulatif des résultats d'incorporation obtenus pour les deux systèmes Ni/Al(111) et Al/Ni(111) dans la première couche de la sub-surface

Système	Al(111)	Ni(111)
Energie d'activation (eV)	1,59	> 3 eV
Gain d'énergie (eV)	-0,32	/
Position de l'atome	site interstitiel	/

Tableau 21. Récapitulatif des résultats d'incorporation obtenus pour les deux systèmes Ni/Al(111) et Al/Ni(111) dans la seconde couche de la sub-surface

En résumé, sur la base stricte des calculs DFT effectués, nous avons constaté que la pénétration d'un atome de Ni dans une sub-surface d'Al suivait un chemin réactionnel exothermique avec de faibles barrières d'activation, la pénétration étant limitée à la première couche de la sub-surface pour de basses températures. En revanche, la pénétration d'un atome d'Al dans une sub-surface de Ni présente des barrières d'activation importantes empêchant totalement l'inter-diffusion.

De plus, les modes de pénétration sont différents : par les sites interstitiels pour la pénétration de l'atome de Ni dans Al et par les sites substitutionnels pour la pénétration de l'atome d'Al dans Ni, tout en gardant à l'esprit que dans ce dernier cas, l'énergie d'activation requise pour la pénétration de l'atome d'Al est élevée et impossible dans des conditions normales de procédé.

Nous pouvons conclure que l'inter-diffusion des systèmes multicouches Al/Ni est di-symétrique à la fois sur le plan du profil énergétique, mais aussi au niveau des modes de diffusion [22]. On s'attend ici à ce que l'inter-diffusion puisse se produire seulement à des températures nominales où la fusion locale de l'aluminium, au voisinage des défauts aux surfaces/interface puisse opérer à une transformation de phase des films. Ces résultats indiquent que en l'absence de conditions spécifiques et contrastées pour les dépôts d'Al et Ni, l'obtention d'interfaces similaires lors de dépôts Al/Ni et Ni/Al sera difficile ce qui rend aléatoire le contrôle et la maîtrise de la stabilité du matériau énergétique constitué d'un empilement de nanofeuillets.

2. Développement d'une couche barrière nano-contrôlée par procédé ALD

Les travaux qui suivent ont été réalisés dans le cadre d'un financement accordé par le « Partner University Fund » (PUF) « MOMA » au sein de l'équipe du professeur Y. J. Chabal, de l'Université du Texas à Dallas (UTD).

L'objectif et l'originalité scientifique de ce travail reposent sur le développement spécifique d'une couche barrière par procédé ALD pour les matériaux de type Al/CuO. Ceci doit permettre, en principe, un contrôle en épaisseur, homogénéité et composition qui soit suffisamment précis pour permettre l'initiation du matériau énergétique sur demande en évitant les initiations non désirées. Le matériau qui a été choisi pour servir de couche barrière est l'alumine car c'est un matériau proche de la composition supposée de la couche barrière native des dépôts PVD de CuO/Al. En effet, nous supposons la présence d'alumine à l'interface car nous avons vu que l'aluminium devait s'oxyder en surface lors du dépôt d'une couche de CuO en raison de la présence d'oxygène dans le plasma (cf. figure 45, chapitre II).
Au-delà de l'idée de création d'une couche barrière contrôlée, l'avantage de ce travail réside aussi dans l'expertise et les moyens de caractérisation « *in situ* » disponibles au sein de l'équipe de Y. Chabal.

2.1. Moyens et procédés

Pour la création d'une couche barrière, un appareillage ALD (Atomic Layer Deposition) a été mis à disposition au cours de ce séjour. Cet appareillage est couplé avec une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier[33] (FTIR*) « in situ »*. Le couplage de ces deux équipements permet de caractériser chimiquement, au fur et à mesure de la croissance, la formation de cette couche barrière (cf. figure 95).

[33] Spectromètre Thermo Nicolet 6700 muni d'un détecteur MCT-B (mercury cadmium telluride)

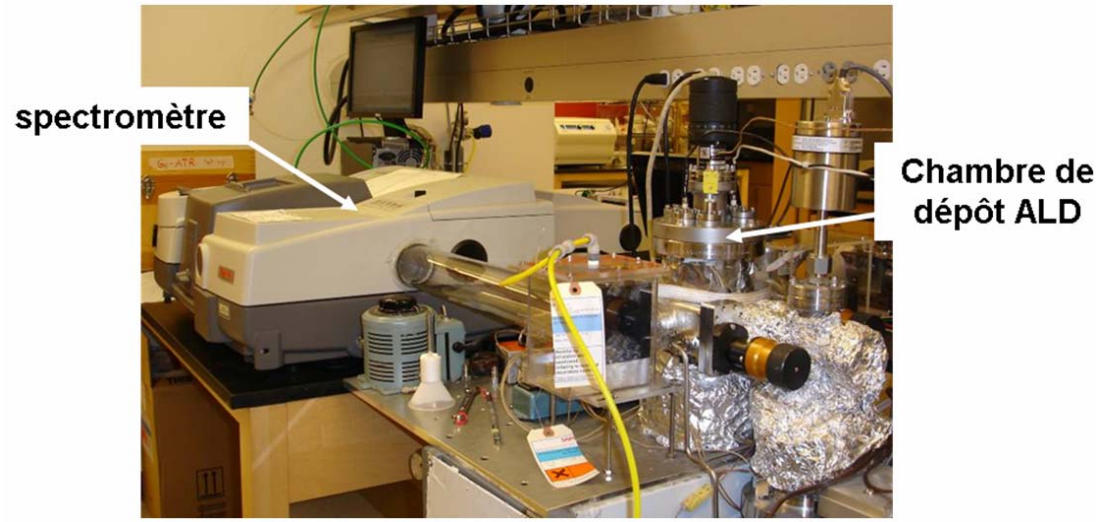


Figure 95. Procédé de dépôt par ALD couplé à une analyse par spectroscopie FTIR

Avant d'exposer le procédé de dépôt d'une couche atomique d'alumine par ALD, nous allons décrire brièvement le fonctionnement d'une analyse FTIR. Le principe de cette analyse est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Il permet de remonter aux fonctions chimiques présentes dans le matériau par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Un spectromètre à transformée de Fourier mesure les longueurs d'onde et les intensités d'absorption du matériau. Le spectromètre est constitué d'une source assurant l'émission d'un faisceau infrarouge et d'un interféromètre de Michelson (cf. figure 96). Le faisceau infrarouge issu de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va pouvoir décomposer le faisceau en ses composantes de Fourier. Le faisceau modulé est orienté vers l'échantillon où se produisent les absorptions. Le faisceau IR provenant de l'échantillon est transformé en signal électrique puis converti en spectre par transformée de Fourier [23].

L'analyse FTIR est réalisée pour deux positions de l'échantillon afin d'exciter tous les modes de vibration:

- L'échantillon est perpendiculaire au faisceau IR
- L'échantillon décrit un angle généralement de ~ 70° (appelé angle de Brewster). Cet angle permet de recueillir une intensité de signal IR maximale.

On recueille dans un premier temps l'intensité lumineuse transmise par le substrat qui servira de référence. On réalise ensuite une analyse FTIR qui nous permet d'obtenir l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon (substrat + adsorption TMA par exemple) notée I. Nous utilisons ensuite l'équation de l'absorbance:

$$A = \log\left(\frac{Io}{I}\right) \qquad (13)$$

avec A : l'absorbance, Io l'intensité lumineuse de référence. Cela revient à soustraire le logarithme de l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon au logarithme de l'intensité lumineuse de référence.

On peut donc détecter les liaisons qui apparaissent et disparaissent à la surface du substrat (par rapport à la référence). Il est important de noter qu'un pic dirigé vers le haut indique un gain, c'est-à-dire la formation de liaisons à la surface de l'échantillon. Un pic dirigé vers le bas indique une perte, des liaisons sont rompues. Si on réalise plusieurs cycles d'exposition il est important de se référer au spectre précédent (étape réalisée juste avant).

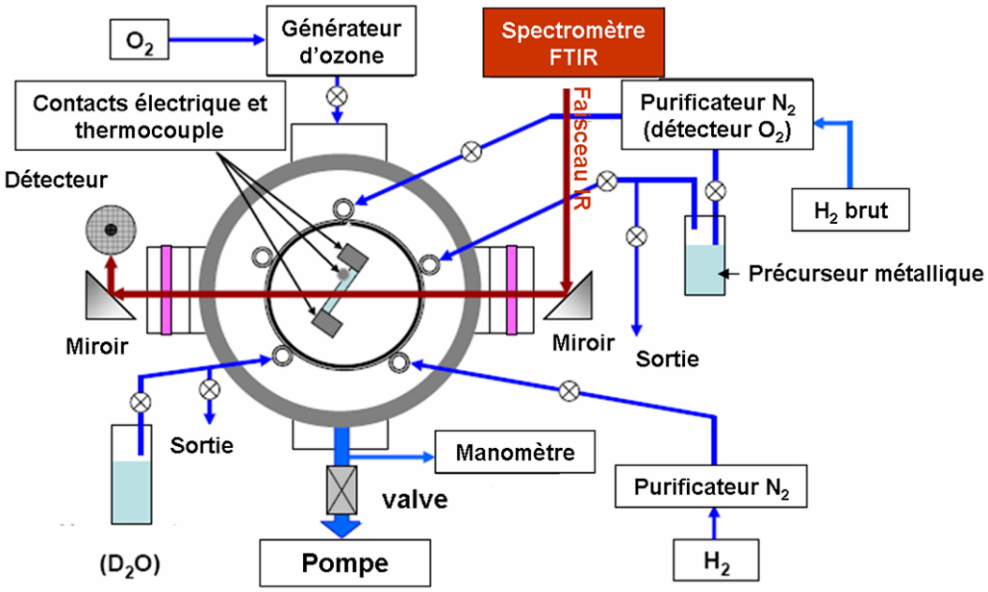


Figure 96. Schéma de fonctionnement du couplage FTIR/ALD [24]

Le procédé de dépôt d'une couche atomique d'alumine (Al_2O_3) par ALD est le suivant :

- Analyse par spectroscopie FTIR de l'échantillon de départ. On a vu que cette mesure permet de connaître l'intensité lumineuse transmise par le substrat qui nous servira de référence.

- Chauffage du substrat à la température souhaitée pour l'exposition du précurseur. Un thermocouple positionné sur le substrat permet de contrôler la température (cf. figure 96).

  Exposition du substrat au précurseur : triméthylaluminium (TMA). On a alors adsorption du précurseur à la surface de l'échantillon (le temps d'exposition, le flux de gaz et la température du substrat sont optimisés pour avoir un recouvrement maximum et une bonne adsorption à la surface de l'échantillon). Par spectroscopie FTIR, on peut détecter à la surface de l'échantillon (à partir de la courbe décrivant l'absorbance en fonction du nombre d'onde) la présence des liaisons Al-C (à ~ 1210 cm^{-1}) et C-H (autour de 3000 cm^{-1}) qui sont caractéristiques de cette adsorption [25].

- L'arrivée de gaz dans la chambre est coupée, la chambre est purgée par un flux d'azote et la température est ramenée à 60 °C (température optimale pour l'analyse FTIR). Toutes les analyses FTIR qui sont réalisées dans cette étude seront faites à 60°C.

- Exposition de l'échantillon à l'eau deutérée (D_2O) : les liaisons Al-CH_3 sont rompues (à ~ 1210 cm^{-1}) et on a formation de liaisons Al-O en surface (à ~ 810 cm^{-1}). On a alors formé une couche atomique d'alumine à la surface du substrat. L'eau deutérée permet de différencier les atomes d'hydrogène en provenance des précurseurs de ceux en provenance des molécules d'eau.

- la chambre est purgée et la température est ramenée à 60 °C pour permettre une analyse FTIR qui sera représentative de la couche déposée après oxydation de la surface de l'échantillon.

Nous voyons ci-dessus que pour vérifier l'adsorption du TMA à la surface de l'échantillon et la création de l'alumine après passage du D_2O, une analyse FTIR est réalisée après chaque cycle de TMA et D_2O. Cette analyse nous permet, dans le cas idéal, de voir le séquençage des réactions chimiques propres à l'ALD : stabilisation des complexes Al-CH_3 et CH_3 (via les signatures infrarouge des liaisons Al-C et C-H) après exposition au TMA et formation des liaisons Al-O après exposition au D_2O avec disparition des pics associés aux liaisons Al-C et C-H.

L'inconvénient de ce procédé de dépôt réside dans le fait qu'une élévation de la température d'une centaine de degrés Celsius (~ 150 °C) est nécessaire pour obtenir une bonne adsorption du TMA à la surface du substrat. Aussi, après avoir déterminé quels étaient les modes de vibration du CuO, nous avons identifié quelle était la température maximale que pouvait supporter l'oxyde de cuivre avant de se dégrader.

2.2. Résultats

2.2.1. Détermination des modes de vibration du CuO

Pour obtenir les modes de vibration de l'oxyde de cuivre créé par pulvérisation nous avons réalisé une mesure IR sur un substrat de silicium dopé n (100) poli double face (ayant subit la même préparation que les échantillons de CuO analysés : nettoyage acétone, EDI) que nous avons considérée comme la référence. Ensuite, une mesure a été effectuée sur un échantillon possédant le même type de substrat mais avec un dépôt de CuO de 100 nm d'épaisseur à sa surface. Par soustraction des spectres, nous avons obtenu les modes de vibration du CuO (cf. figure 97). On observe trois pics positifs à : ~ 507, 517 et 590 cm^{-1}. Ces valeurs correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature [26]. Aucun pic de vibration correspondant à l'oxyde de cuivre Cu_2O, normalement localisé vers 623 cm^{-1} [27], n'est visible.

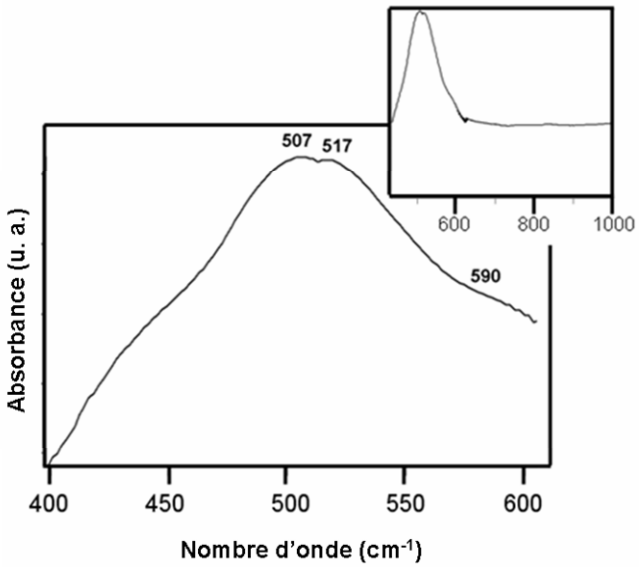


Figure 97. (Rappel de la figure 43) Spectre d'absorption IR par transmission d'une couche mince de CuO (100 nm) déposée par pulvérisation magnétron cathodique réactive en utilisant comme référence un substrat de silicium vierge. (Fenêtre de gauche : focalisation sur la gamme 400 – 600 cm^{-1}. la fenêtre de droite montre une gamme de nombre d'onde plus étendue pour le même échantillon.)

2.2.2. Etude de la tenue en température de l'oxyde de cuivre (II) - CuO

Dans un premier temps nous avons voulu déterminer la température maximale que pouvait supporter l'oxyde de cuivre déposé par pulvérisation réactive sans se détériorer. Le dépôt d'alumine par ALD se faisant à des températures supérieures à 100°C, il est important de connaître cette donnée. Pour cela nous avons effectué des recuits de 1 minute à 100 – 150 – 200 et 300°C. Après chaque recuit, une analyse spectroscopique FTIR (à 60°C) nous indique l'évolution de l'état des liaisons chimiques de la surface du substrat, cf. figure 98. Nous noterons ici que pour le calcul de l'absorbance, la référence correspondra à l'étape qui aura été faite juste avant, c'est-à-dire que pour déterminer l'absorbance après recuit à 200°C par exemple, on utilisera pour intensité lumineuse de référence le spectre FTIR obtenu à 150°C.

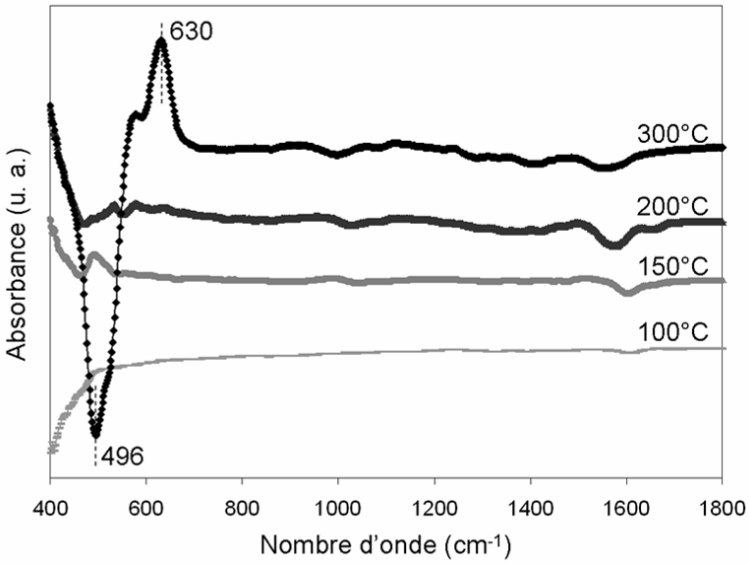


Figure 98. Analyse FTIR de l'évolution d'un échantillon d'oxyde de cuivre de type CuO(II) après recuits à 100 – 150-200 et 300°C.

A 100°C, on n'observe aucun changement par rapport à la référence de l'échantillon ce qui indique la stabilité de la couche déposée à cette température. Après un recuit à 150°C, nous constatons l'apparition d'un pic d'absorption à 496 cm^{-1} : ce pic peut-être attribué à une cristallisation de l'oxyde de cuivre CuO. Pour des recuits à une température supérieure à 200°C, alors que l'on distingue la perte de l'oxyde de cuivre (II), très visible sur le spectre à 300°C, on note l'apparition d'un pic d'absorption à 630 cm^{-1} qui correspond à la formation du Cu_2O. Donc, l'oxyde de cuivre (II) - CuO est réduit en oxyde de cuivre (I) – Cu_2O.

Ainsi, à partir de 150°C, nous pouvons considérer que l'oxyde de cuivre se modifie et se réduit (Cu_2O). Nous retenons donc qu'il est important de travailler à plus basse température.

2.2.3. Dépôt d'alumine par ALD

Pour le dépôt du TMA, nous choisissons finalement d'opérer à une température de 60°C (également température d'acquisition des spectres). En effet, après un cycle de TMA et D_2O à 60°C, nous observons que des réactions chimiques de décomposition et d'oxydation du précurseur ont lieu à la surface de l'échantillon (cf. figure 99). Les résultats indiquent la

croissance d'un large pic « double », 697-810 cm^{-1}, que l'on peut interpréter comme le résultat de la décomposition du précurseur à la surface. Sans autre preuve, nous l'attribuons aux liaisons CuO-Al pressenties. Mais l'interprétation d'un double-pic est une question posée nécessitant l'apport de spectres théoriques calculés pour une assignation plus précise. Des calculs préliminaires semblent valider l'hypothèse de pics associés à des vibrations des liaisons O-Al et Al-CH_3 combinées. Nous obtenons également une signature très nette et bien connue des dépôts d'alumine par ALD pour les applications des matériaux « high-k[34] » associée aux groupes méthyl à 1250 cm^{-1}. Nous observons également des pics à plus haute fréquence, 1400-1500 cm^{-1}, que nous devrons attribuer à l'aide de calculs théoriques. Après exposition au D_2O, nous constatons que l'aire globale des pics caractérisant la perte des groupes CH_3 relatifs aux liaisons Al-C et C-H est plus petite que celle caractérisant leur apparition lors du cycle lié à l'exposition au TMA. Cela prouve que toutes ces liaisons ne sont pas efficacement oxydées lors de la phase d'oxydation par l'exposition au D_2O. Ces résultats témoignent de la complexité de l'interaction du substrat avec le précurseur.

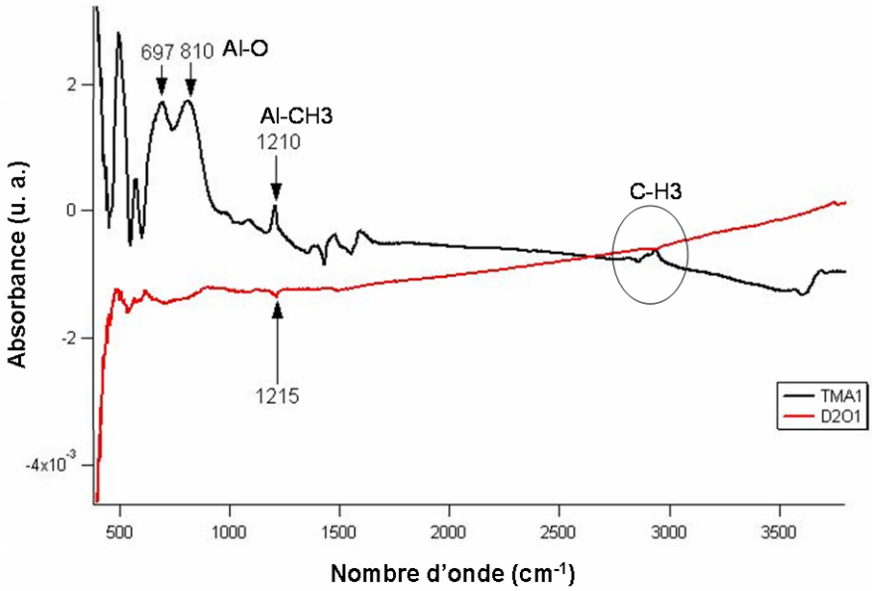


Figure 99 : analyse d'un échantillon d'oxyde cuivre par spectroscopie FTIR après exposition de TMA (1er cycle) et de D_2O (1er cycle) à 60°C

[34] Matériaux high-k : matériaux utilisés en microélectronique à haute permittivité.

Après plusieurs dépôts d'alumine de quelques couches atomiques, nous nous sommes rendu compte que l'intensité du pic « double » dont nous avons fait référence précédemment diminuée au cours des cycles ce qui témoigne d'une interaction TMA/substrat qui diminue au fur et à mesure que le dépôt se fait et que l'on s'éloigne de la surface. Ainsi, nous avons cherché à déterminer à partir de combien de cycles de TMA cette interaction devenait minime et la surface saturée. Nous avons pour cela supprimé les cycles de D_2O et nous nous sommes concentrés uniquement sur les cycles d'exposition au TMA. Dans ce cas, nous avons étudié l'influence de 3 paramètres :

- le temps d'exposition d'un cycle TMA. Nous avons cherché à voir si le temps d'exposition lors du premier cycle de TMA (1ère adsorption à la surface) avait une influence sur l'interaction entre TMA/substrat (changement d'intensité du double pic sur le spectre FTIR).

- La température d'exposition au précurseur. Dans ce travail, le paramètre de température d'exposition aux précurseurs a également été étudié : de 30°C, température ambiante, à 150°C, température limite au-delà de laquelle le CuO se dégrade. L'idée ici était de voir si l'interaction TMA/substrat était également possible et visible à basse température.

- le nombre de cycles de TMA. Nous avons tenté de déterminer quel était le temps critique au delà duquel le précurseur n'interagissait plus avec l'oxyde de cuivre (saturation des sites réactionnels de la surface initiale) en faisant varier le nombre de cycles de TMA de 1 à 5.

La figure 100 donne les résultats d'une analyse par spectroscopie FTIR après un cycle de TMA de 1 et 2 secondes. Nous constatons que les spectres sont sensiblement les mêmes. Les réactions de décomposition des précurseurs TMA sur la surface de CuO se produisent donc rapidement et le paramètre du temps d'exposition de la phase d'exposition au TMA n'a pas d'influence significative sur l'adsorption du précurseur à la surface du substrat.

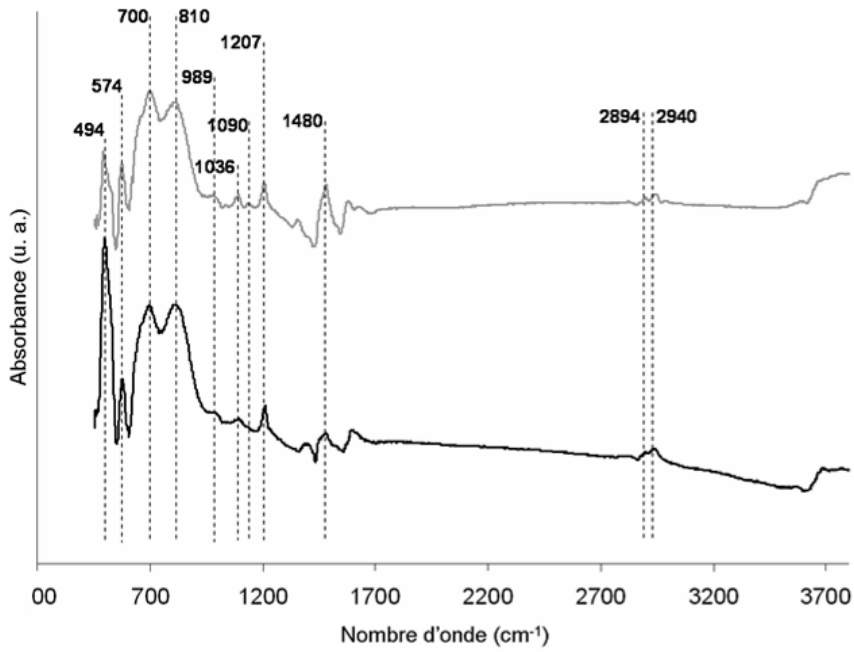


Figure 100. Analyse par spectroscopie FTIR de l'échantillon de CuO après exposition de 1s (courbe grise) et 2s (courbe noire) au TMA

Nous avons alors réalisé plusieurs cycles de dépôt de TMA sur des échantillons identiques mais à des températures différentes de 25, 60 et 150°C. Tout d'abord, d'après la figure 101, nous voyons que l'adsorption du précurseur (correspondant au premier cycle d'exposition au TMA) est possible à basse température 30-60°C (détection des liaisons $Al\text{-}CH_3$ (1207 – 1210 cm^{-1}) et $C\text{-}H_3$ (vers 2894 – 2940 cm^{-1}) qui sont caractéristiques de l'adsorption du précurseur, cf. figure 101). A plus haute température, on ne distingue pas de variation significative (même pics détectés, seul leur intensité est différente). Certains autres modes de vibration, déjà évoqués, sont visibles et restent à identifier. Des calculs, réalisés au moyen du logiciel Turbomole, sont en cours de réalisation au LAAS par J.-M. Ducéré afin de permettre l'identification de ces pics.

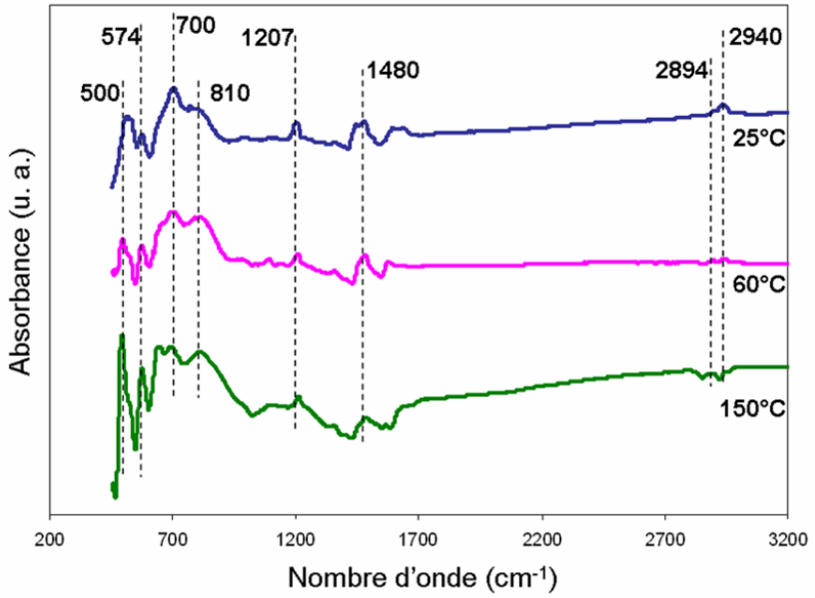


Figure 101. Analyse par spectroscopie FTIR d'échantillons ayant subit une première exposition au TMA à différentes températures (25, 60 et 150°C)

En réalisant plusieurs cycles successifs d'exposition au TMA, nous constatons tout d'abord que l'interaction entre le substrat d'oxyde de cuivre et le précurseur gazeux (TMA) diminue au cours des cycles (cf. figure 102 pour la croissance d'alumine à 60°C). Au-delà de quelques cycles de TMA (3 - 4 dans le cas d'une croissance d'alumine à 60°C, mais ce chiffre dépend des conditions expérimentales choisies : température du substrat – temps d'exposition) la réaction entre le substrat et le précurseur semble s'estomper très fortement. La figure 102 représente plusieurs cycles de TMA avec une température d'exposition de 60 °C. On remarque que les pics liés à la décomposition du précurseur demeurent visibles durant 3 cycles d'exposition. Ce résultat laisse à penser que des sites Cu-O demeurent accessibles au TMA. On peut se poser la question de la pénétration d'atomes d'aluminium après décomposition complète du TMA. Dans cette mesure, les CH_3 peuvent migrer à la surface et se combiner en éthane lors d'une phase d'hydrolyse régénérant ainsi des groupements réactifs à la surface de l'échantillon pour les cycles de TMA suivants. Au-delà d'un certain temps d'exposition, la couche d'interface est formée et le dépôt d'alumine à proprement parlé peut débuter. Afin de valider ces scénarios, plusieurs travaux sont envisagés :

1. déterminer les spectres théoriques et les fréquences associées aux pics potentiels de CH_3 sur Cu ou O.

2. calculer les réactions de décomposition du TMA à la surface pour compléter l'analyse FTIR.

3. on envisage de déposer directement une couche mince d'Al sur la surface de CuO tout en pratiquant le même type de mesure par spectroscopie IR pour tenter de voir la possibilité de pénétration de l'aluminium.

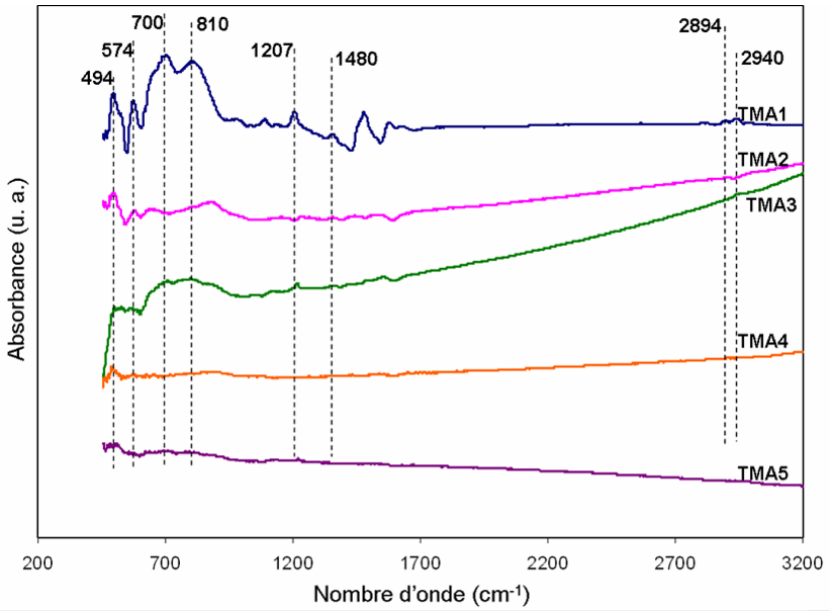


Figure 102. Analyse par spectroscopie FTIR d'un échantillon après chaque exposition au TMA à 60°C

D'après les résultats préliminaires, le procédé de dépôt optimal présente les caractéristiques suivantes :

- température d'exposition évaluée à 60°C
- Premier cycle de TMA : temps d'exposition de 1s (l'interaction entre précurseur et substrat est la plus forte au cours de la première exposition. Il est donc nécessaire de limiter le temps d'exposition)

- Plusieurs cycles d'exposition au TMA (de 1 à 3 s) sont nécessaires pour saturer la surface de l'échantillon (à partir du quatrième cycle, nous avons constaté que l'interaction précurseur/substrat diminue nettement)
- la phase d'oxydation n'a pas pu être étudiée en détail, mais nos résultats semblent montrer que la température de 60°C est trop faible pour oxyder efficacement la couche déposée.

Ce travail nous semble être d'un intérêt capital pour mieux appréhender la stabilisation des matériaux énergétiques. Nous avons pu étudier la formation d'une couche barrière en alumine. Cependant, le comportement de ces matériaux durant les dépôts par ALD n'est pas ordinaire. Contrairement à la majorité des substrats utilisés en ALD, l'oxyde de cuivre réagit avec le précurseur (TMA) à basse température (30 - 60°C). Un temps d'exposition de 1s suffit pour obtenir une adsorption du TMA sur l'oxyde de cuivre. Plusieurs cycles de TMA sont nécessaires pour avoir une surface « saturée » et une couche qui puisse assurer le rôle de couche barrière. Les prochaines étapes doivent permettre de comprendre, fabriquer et finalement contrôler l'efficacité de la couche barrière ainsi créée. Il faudra également inclure la modélisation des interactions décrites expérimentalement par la caractérisation IR pour chercher des mécanismes précis non encore déterminés par nos travaux préliminaires, et enfin, la réalisation d'un échantillon pour un test par DSC afin d'évaluer l'effet d'une telle interface sur les caractéristiques et performances énergétiques du matériau.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté d'entreprendre un travail de recherche préliminaire spécifique pour mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques responsables de la formation des couches barrières.

Dans un premier temps, à l'aide de modèles atomistiques, nous avons voulu calculer les interactions qui ont lieu lors des premiers stades de la croissance de nanofeuillets Al/Ni. Nous y observons que le dépôt présente un profil asymétrique. L'étude de l'adsorption et la pénétration des atomes d'Al et de Ni respectivement dans Ni(111) et Al(111) montre que le dépôt de Ni suit un chemin exothermique : pénétration associée à de faible barrière d'activation. En revanche, le dépôt d'Al sur Ni(111) suit un chemin endothermique accompagné de barrières d'activations élevées.

La pénétration de Ni et d'Al suivent des voies différentes : par des sites interstitiels pour le nickel et substitutionnels pour l'aluminium. Cette différence de comportement à cette étape de dépôt prouve que des conditions de dépôts différentes pourraient être requises pour permettre une croissance adéquate des interfaces Ni/Al et Al/Ni lors de dépôts multicouches. A la vue des diagrammes énergétiques, on remarque qu'une fusion locale aux interfaces est nécessaire pour permettre la formation de couches barrières aux interfaces qui soient étendues au-delà de la monocouche. Cette compréhension basique constitue une première étape cruciale pour le contrôle des procédés de dépôts spécifiques des films d'Al et de Ni qui ont un impact sur le déclanchement de l'initiation et sur la stabilité du matériau. Nous pensons qu'à terme cette information élémentaire va motiver des travaux plus importants sur la réalisation d'un modèle mésoscopique qui permettrait d'illustrer le comportement intégral des interfaces Ni/Al et Al/Ni en fonction des paramètres technologiques tels que la température de dépôt ou la pression des gaz [28].

Dans un deuxième temps, nous avons proposé de produire et caractériser la croissance d'une couche barrière. Pour ce faire, nous avons déposé par procédé ALD une couche d'alumine sur un substrat de CuO. Cette couche d'alumine permet en principe un dépôt couche par couche et également un suivi de l'état de la croissance en cours de dépôt. Nous avons alors constaté que le

CuO que nous produisons interagit fortement avec le précurseur gazeux responsable de la formation de la couche d'alumine. La décomposition du précurseur est observée à une température de 60°C.

Pour envisager l'obtention d'une couche barrière il est alors nécessaire de réaliser plusieurs cycles de TMA afin de s'affranchir des interactions du substrat avec le gaz et de pouvoir réaliser une couche barrière. Le temps d'exposition du précurseur et la température du substrat sont diminuées, autour de 1s et entre 30 et 60°C. Cependant, des travaux plus poussés en modélisation et caractérisation sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels qui se produisent à l'interface.

CONCLUSION GENERALE

Avec le développement des MEMS de nouveaux défis technologiques sont apparus : l'objectif est d'accroître les fonctionnalités et l'autonomie des microsystèmes tout en réduisant les volumes et les coûts de fabrication. Pour répondre aux exigences énergétiques, notre idée fondamentale est de répartir les besoins entre de multiples sources embarquées adaptées aux objectifs d'application. C'est dans ce contexte là que se positionne notre travail.

Née au LAAS en 1995 avec la thèse de C. Rossi, la micropyrotechnie a depuis lors montré son intérêt dans de multiples projets dont les applications sont militaires (armement) et civiles (aérospatial, automobile…). D'abord illustrée par une technologie simple : un film épais de propergol reporté sur un initiateur de type résistance, il s'est imposé de développer cet axe de recherche en mettant au point des nouveaux matériaux énergétiques spécifiques, compatibles avec les technologies microsystèmes de telle manière que les PYROMEMS puissent être complètement réalisés en salle blanche par des voies de fabrication collectives.

La contribution de ce travail de thèse a eu pour objectifs :

1. Le développement de procédés technologiques basés sur l'élaboration de nouveaux matériaux en microélectronique, les matériaux énergétiques. Ces procédés devaient être compatibles avec les microsystèmes afin de permettre l'intégration de ces matériaux énergétiques sur puce. Nous nous sommes alors orientés sur la recherche et la mise au point de matériaux composites nanostructurés Al/CuO au moyen de procédés basés sur la PVD.

2. La mise en place d'outils théoriques préliminaires pour comprendre les mécanismes réactionnels aux interfaces ayant lieu lors d'un dépôt de matériaux composites par PVD.

Les résultats encourageants de ces travaux, rassemblés dans les chapitre II à IV, témoignent de l'intérêt de ces choix.

Dans le **chapitre I**, nous avons rappelé le contexte dans lequel est née la micropyrotechnie : nous avons montré l'intérêt d'employer des ***matériaux énergétiques dans des microsystèmes :*** ce sont des sources d'énergie puissantes susceptibles d'être embarquées, en réponse au problème d'autonomie des systèmes d'armement, de propulsion, d'initiation dans les airbags… Pour situer l'intérêt de ces matériaux dans le domaine du micro-amorçage, nous avons fait un tour d'horizon des matériaux et procédés d'intégration compatibles avec les technologies de la microélectronique, ce qui nous a permis de choisir la thermite Al/CuO dont les constituants sont couramment utilisés en microélectronique et dont le potentiel volumique énergétique avoisine ceux des meilleurs composites traditionnels (par exemple l'ADN/Al) avec 21kJ/cm^3.

En matière de procédé d'élaboration et d'intégration, nous avons exploré deux procédés de dépôt qui permettent la réalisation de nanostructures à une et deux dimensions :

- un procédé basé sur l'oxydation thermique du cuivre qui permet la croissance auto-organisée de nanofils de CuO recouverts par une couche mince d'aluminium dépôsée par PVD.
- un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique réactive qui permet l'empilement de nanofeuillets alternés d'Al et de CuO.

Le **chapitre II** a été consacré à la description de ces deux procédés d'élaboration de la nanothermite Al/CuO et de leur optimisation. Dans ce chapitre, notre ambition a été de montrer qu'il est possible de produire de façon collective avec les technologies de la microélectronique des matériaux énergétiques sur puce. Nous réalisons ainsi l'objectif d'une intégration qui réduit les risques liés à la manipulation de produits dangereux, en utilisant des technologies courantes qui éviteraient une manipulation directe des matériaux énergétiques.

On retiendra de ces deux procédés que :

- le procédé permettant la nanostructuration à 1D (nanofils) est un procédé simple et reproductible qui assure une bonne intimité entre l'oxydant et le réducteur. Il donne lieu à la croissance de nanofils de quelques micromètres de long et dont le diamètre avoisine les 150 - 250 nm. En revanche, le procédé d'oxydation du cuivre s'effectue à 450°C pendant 5 heures ce qui engendre d'une part des fissurations et des décollements

du matériau pour des surfaces angulaires supérieures à 1mm^2 et d'autre part une compatibilité difficile de ce procédé avec d'autres étapes technologiques qui doivent supporter des conditions difficiles (450°C pendant 5 heures).

- Le second procédé, qui permet la réalisation de multicouches d'Al/CuO (chaque monocouche ayant une épaisseur comprise entre 25 nm et 1000 nm) par pulvérisation cathodique réactive, permet un meilleur contrôle de la structure et du volume de matériau énergétique. Il permet des énergies stockées plus importantes et des ouvertures vers des applications plus diverses: militaire, civile, aérospatiale…

Dans les deux cas, ces procédés ont permis la réalisation et l'intégration de nanothermites sur puce.

Le **chapitre III** a présenté la caractérisation énergétique des nanothermites ainsi élaborées. Nous avons vérifié dans ce chapitre que :

- les matériaux élaborés ont de bonnes performances énergétiques, même si la chaleur de réaction n'est pas égale à la chaleur théorique.
- l'initiation de ces nanothermites soit possible par point chaud (chauffage localisé)
- Les nanothermites sont capables d'initier un autre matériau énergétique de type propergol placé au contact ou distant de ~ 270 ± 10 µm dans un environnement non confiné (à pression atmosphérique et température ambiante).

Une première observation est que la quantité de chaleur dégagée dans chacun des cas : nanofils ou multicouches est de l'ordre de 1,2 kJ/g. Nous avons également observé que: la libération d'énergie dans le cas d'un matériau multicouche nanostructuré est monocoup et a lieu à une température inférieure à la température de fusion de l'aluminium (743 K). Ce point n'avait encore jamais était observé pour ce type de matériau (Al/CuO). Les études publiées mentionnent une réaction exothermique en deux temps: libération d'une partie de l'énergie avant la fusion de l'aluminium vers 793 K et libération du reste de la chaleur après fusion de l'aluminium.

Nous avons aussi validé la combustion soutenue et avons constaté que celle-ci était très sensible à la nature du substrat (en raison des pertes thermiques). Pour terminer, nous avons vérifié

que la nanothermite en couche mince était capable de jouer le rôle d'amorce en évaluant la distance maximale entre la nanothermite et le propergol : ~ 270 ± 10 µm.

Ainsi, sur le plan technologique, nous avons montré qu'il était possible de réaliser de façon collective des micro-initiateurs fonctionnels à base de nanothermite Al/CuO. Nous avons donc répondu à la problématique de départ qui était de développer et d'intégrer par le biais de technologies courantes de la microélectronique des matériaux énergétiques sur puce de façon nanostructuré pour répondre au besoin de miniaturisation des MEMS et d'augmentation de leur réactivité en augmentant l'intimité des réactifs.

Dans le **chapitre IV**, nous nous sommes concentrés sur les effets d'interfaces dans les matériaux multicouches. Nous avons proposé deux approches pour tenter de comprendre et interpréter les mécanismes d'inter-diffusion qui ont lieu entre deux couches de matériaux réactifs. Nous avons abordés le problème suivant deux aspects :

1. une approche théorique ayant pour objectif la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui se produisent aux interfaces. Pour cela, nous avons entrepris une étude des mécanismes d'inter-diffusion par des calculs *ab initio*. Nous avons utilisé le matériau Al/Ni comme matériau « modèle » pour réaliser ces calculs.
2. une approche technologique. Nous avons tenté de créer une couche barrière nano-controlée en alumine par procédé ALD

Avec l'approche théorique, l'idée est de mettre en place des outils de compréhension pour permettre à terme d'accompagner les développements technologiques. C'est ainsi que nous avons choisi un matériau « modèle » dont le comportement est bien connu de la littérature : le couple bi-métallique Al/Ni. L'étude de l'adsorption et de la pénétration des atomes d'Al et de Ni respectivement dans Ni(111) et Al(111) ont montré que le dépôt présentait un profil asymétrique, c'est-à-dire que d'une part, le dépôt de Ni suit un chemin exothermique où la pénétration de l'atome de Ni est associée à de faible barrière d'activation. En revanche, le dépôt d'Al sur une surface de Ni suit un chemin endothermique accompagné de barrières d'activations élevées.

D'autre part, nous avons noté que la pénétration de Ni se fait par des sites interstitiels et celle d'Al par des sites substitutionnels. Ainsi, lors de l'élaboration de multicouches, des conditions de dépôts différentes et spécifiques sont nécessaires pour permettre une croissance similaire aux interfaces Ni/Al et Al/Ni.

Dans l'approche expérimentale, nous avons déposé par procédé ALD une couche atomique d'alumine sur une surface de CuO : il a été observé que le substrat (CuO), contrairement à la majorité des substrats utilisés en ALD, interagit avec le précurseur gazeux (TMA) servant pour le dépôt d'alumine. Dans ce cas, un dépôt à basse température (30-60°C) avec un temps d'exposition de 1s suffit pour avoir adsorption du TMA sur le CuO. Une épaisseur de quelques couches atomiques semble donc nécessaire pour avoir une surface « saturée » et une couche qui puisse assurer le rôle de couche barrière.

En résumé, ce travail, financé par la DGA, a permis de mettre au point une technologie nouvelle basée sur la PVD permettant l'intégration des nanothermites Al/CuO sur puce pour la réalisation de micro-amorces. Ces travaux initiés au LAAS en 2007, ont donné naissance à une terminologie spécifique « nanoenergetics-on-a-chip », repris par l'équipe américaine de P. Vashishta en 2009. Aujourd'hui, cette technologie ouvre le champ à de nombreuses applications dont le micro-amorçage, la micropropulsion, la microfluidique, la microsoudure, la nanobiochimie… Des acteurs industriels, déjà nombreux, se sont révélés intéressés par nos travaux comme Nexter Munitions, la SNPE, Autoliv, Roxel, le CNES ou encore Philip Morris pour apporter, des solutions innovantes et performantes à leur micro-initiateur aujourd'hui constitué d'un fil chaud et d'une pastille de matériau primaire[35] ou secondaire[36]. Dans cet esprit là, M. Bahrami va poursuivre ces travaux de thèse afin de finaliser les caractérisations des nanothermites et si possible leur conférer une stabilité. Parallèlement, F. Severac explore une technologie basée sur l'auto-assemblage de nanoparticules d'Al et de CuO par l'intermédiaire de

[35] *Explosifs primaires : matériaux faciles à initier - peu stable et dangereux qui conduisent directement à un régime de détonation. Utilisés en grande partie comme détonateur pour initier des explosifs secondaires. Leur célérité est en général inférieure à 5000 m/s [20].*

[36] *Explosifs secondaires : Plus difficile à initier (énergie d'initiation plus importante que pour les primaires). Leur célérité de détonation est plus grande : 10 000 m/s au maximum. Ils sont également plus performants ce qui leur évite le statut d'initiateur et leur confère la place de charge pyrotechnique secondaire dans les chaînes pyrotechniques [20].*

brins d'ADN. Ce travail, orienté vers les biotechnologies, donnera accès à de nouvelles applications en bionanotechnologie.

La recherche dans ce domaine technologique n'en est qu'à ces débuts. Nous espérons que demain les nanotechnologies et bionanotechnologies permettront d'intégrer des matériaux énergétiques maîtrisés aux fonctionnalités spécifiques voir même multifonctionnels. Le but ultime serait d'être capable de travailler les matériaux à l'échelle atomique pour leur conférer des propriétés « sur-mesure ».

ANNEXES

Annexe 1

	X. Jiang (2002)	L.S. Huang (2004)	M. Kaur (2006)	Chang Fu Dee (2006)	K. Zhang (2007)
Dépôt	substrat Cu	feuille de Cu évaporé	feuilles de Cu (10 x 10 x 1 mm)	câble de Cu (diamètre : 125 µm - longueur : 1 cm)	Cu évaporé / Cu électrodéposé (favorable à la croissance de nanofils) - (0,5 - 1µm)
Motifs	grilles, feuilles et câbles	aucun	aucun	aucun	motifs (aide à l'uniformité et la verticalité des nanofils et reduit les contraintes dans les couches)
Atmosphère	air	O_2	O_2	air humide (favorable à la croissance des nanofils). Autre test : azote	air - autre test : N_2 / O_2 (200 sccm / 50 sccm)
Vitesse de montée en température (T)	montée en température immédiate - à $P_{atmosphérique}$	/	6°C/min	/	/
T_{palier} (°C) pour une croissance optimale des nanofils	400 - 700°C (avant 400°C peu de nanofils - après 700°C pas de nanofils)	400 - 750°C (> 800 - 900°C : peu ou pas de nanofils)	600 - 700°C (> 800°C : pas de nanofils)	sous air humide : 400 - 500°C. Sous azote : 500°C	400 - 500°C (< 350°C : pas de nanofils. > 550°C : peu de nanofils)
Temps de recuit	4 h (vitesse de croissance de 3 µm/h)	variable (de quelques 10^{aines} de min à 20 h)	variable (15 min - 4 h - 22 h)	variable (1 - 9 h)	4 h
Technique de refroidissement	/	refroidissement à l'air	refroidissement à l'air	/	refroidissement non forcé pour éviter les contraintes dans les couches
Forme du dépôt après recuit	nanofils	l'orientation est fonction de T - (décollement d'une couche d'épaisseur : 10µm)	La surface de la couche devient vallonée + nanofils	air humide: nanofils (contraintes importantes) azote: pas de nanofils	air: nanofils non verticaux. Sous N_2/O_2 : nanofils verticaux et repartition non uniforme - La contrainte est fonction de l'épaisseur de Cu (+ le Cu est épais + il y a génération de contrainte)
Densité des nanofils	fonction de T	fonction de T	fonction de T	/	fonction de T. La densité augmente avec l'epaisseur de Cu
Diamètre moyen après recuit	fonction de T (30 - 100nm). Le diamètre diminue quand T augmente	fonction de T (70 - 100 nm)	une 100^{aine} de nm	sous air humide : 30 - 160 nm	fonction de T (30 - 80 nm)
Longueur des nanofils	fonction du temps d'oxydation	fonction du temps d'oxydation (+ le temps est long + la longueur augmente)	fonction du temps d'oxydation. Pour un temps très long les nanofils sont branchés	39 µm (sous air humide)	/
Structure cristallographique	bicristal (111) le long de l'axe des nanofils - CuO monoclinique	bicristal: plan {111} et {110} // à l'axe des nanofils - CuO monoclinique. (Couche décollée : Cu_2O dessous, CuO et Cu_2O dessus)	croissance préférentielle selon la direction [010]. (Ramifications: le long de la direction [210])	Cu et O	bicristal - CuO monoclinique (nanofils). Cu_2O (film mince avec peut-être du CuO). Sous N_2/O_2 : CuO (nanofils et film mince)

Récapitulatif des résultats issus de la littérature

	J. Hansen (2008)	N. Chopra (2007)	A. K. Srivastava (2004)	C. H. Xu (2004)
Dépôt	substrat de Cu pur ou comprenant du CuO ou Cu_2O	substrat (tranche): Al_2O_3(15-20nm)/Cu(40-100nm)/Al_2O_3(15-20nm)	feuille de cuivre (épaisseur: 0,1 mm)	feuille de cuivre (épaisseur: 0,1 mm)
Motifs	aucun	motifs carrés	aucun	aucun
Atmosphère	Ar-O_2 (10% à 100% de O_2)	air	O_2 (variation du flux: air, 35 à 500 ml/min)	Air humide (P = 1 atm et flux d'air humide = 4 ml/min)
Vitesse de montée en T	50°C/min	/	/	50°C/min
T_{palier} (°C) pour une croissance optimale des nanofils	500°C	400°C	500°C	400-700°C
Temps de recuit	150 min	variable	30 min	4h
Technique de refroidissement	sous gaz inerte	/	/	/
Forme du dépôt après recuit	la verticalité des nanofils dépend de P_{O2}. (+ P_{O2} augmente + les nanofils gagnent en verticalité)	nanofils	nanofils	nanofils courbés et droits
Densité des nanofils	fonction de P_{O2}. (+ P_{O2} augmente + la densité augmente)	/	fonction du flux d'O_2. (flux optimale: 150 ml/min)	fonction de T. La densité diminue quand T augmente
Diamètre moyen après recuit	fonction de P_{O2}. (le diametre diminue avec P_{O2})	20-30 nm	une 100^{aine} de nm - Ne semble pas être influencé par le flux d'O_2	50-400nm (le diamètre augmente avec T)
Longueur des nanofils	fonction de P_{O2} (La longueur diminue avec P_{O2})	fonction du temps d'oxydation (1nm/min)	fonction du flux O_2	1-15µm (la longueur augmente avec T)
Structure cristalographique	L'orientation du cristal dépend de la nature et de l'orientation cristallographique du substrat	CuO monoclinique. Croissance suivant la direction [010]	CuO	bicristal de CuO

Récapitulatif des résultats issus de la littérature

Annexe 2

Fissuration et décollement de la nanothermite sous forme de nanofils

Pour mieux comprendre l'influence de l'épaisseur de la couche de cuivre sur la longueur des nanofils plusieurs échantillons de cuivre déposés par évaporation thermique d'épaisseurs différentes (50, 150, 300 et 750 nm) ont été étudiés par microscopie électronique à balayage. Cette étude dans un premier temps nous permet de mieux percevoir le processus de croissance des nanofils. On observe un gonflement des grains constituants le métal. Puis il y a formation de nanofils avec une répartition d'abord inhomogène à la surface. (cf. figure 1)

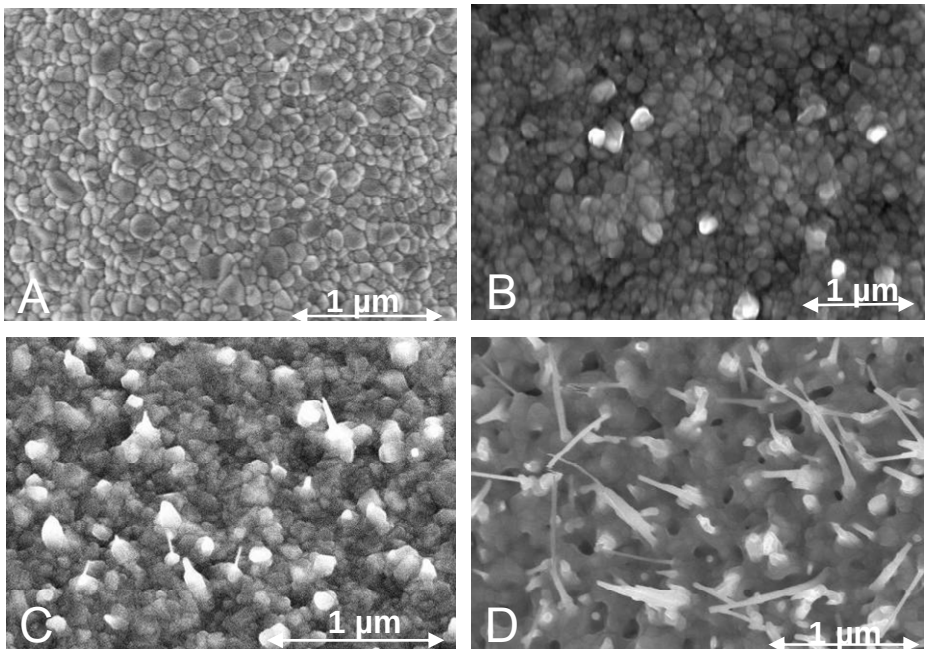


Figure 1. Surface d'un film de Cu déposé par évaporation thermique après oxydation thermique. A : 50nm de Cu. B : 150 nm de Cu ; C : 300 nm de Cu. D : 750 nm de Cu.

A partir de 300 nm d'épaisseur de cuivre on commence à voir quelques nanofils (cf. figure 1). Ainsi, on peut qualifier cette épaisseur de « critique », c'est-à-dire en dessous de laquelle on ne doit pas avoir assez de matière pour obtenir des nanofils. La longueur est donc fonction de la quantité de cuivre déposée. Plus l'épaisseur de la couche est importante, plus la longueur des fils l'est aussi. Cependant, à partir d'une certaine quantité de cuivre, cette relation n'est plus dominante. Lorsque l'épaisseur de la couche de cuivre est proche du micromètre, la longueur des nanofils n'est plus restreinte par la quantité de cuivre qui est abondante mais elle est controlée par

le temps d'oxydation à 450°C. En effet, pour des échantillons de Cu électrodéposé de 1 et 2 µm oxydés dans les mêmes conditions, la longueur moyenne des nanofils est comprise dans les deux cas entre 2 et 10 µm (La distribution des longueurs des nanofils n'est pas homogène), cf. figure 2.

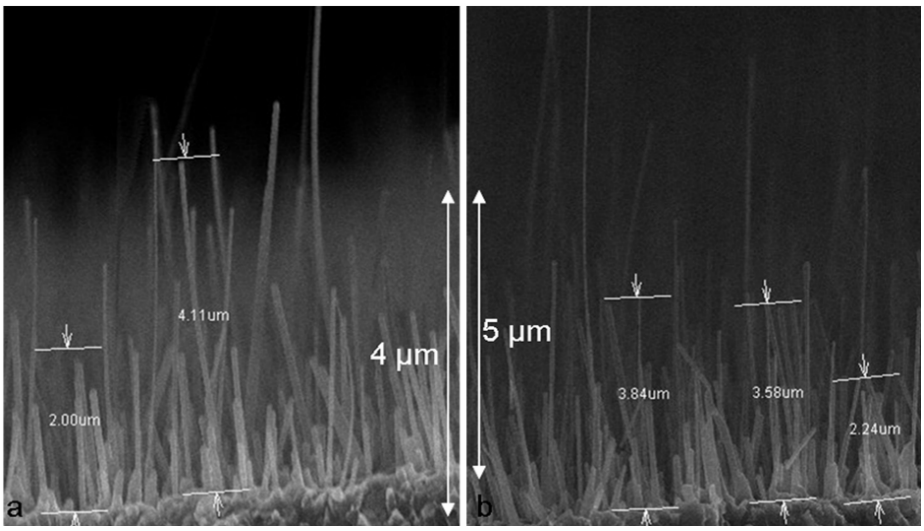


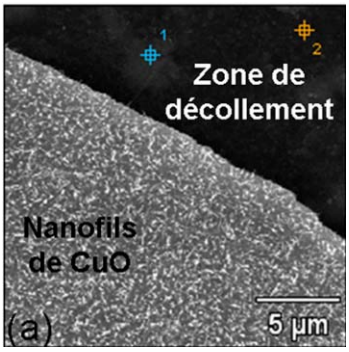
Figure 2. Oxydation d'une couche mince de cuivre d'épaisseur(a) : 1µm. (b) : 2 µm

Annexe 3

Fissuration et décollement de la nanothermite sous forme de nanofils

Nous avons constaté que pour des surfaces de matériau énergétique supérieures à 1mm^2, ce dernier n'adhérait pas et se décollait du substrat.

Il est possible que le décollement vienne d'une non adhésion du titane oxydé par le traitement thermique sur le substrat de silicium. Pour vérifier cette hypothèse nous avons déposé une couche mince de titane de 50 nm d'épaisseur (motif carré) sur le substrat de silicium et nous lui avons fait subir le même cycle thermique que pour le cuivre (450°C pendant 5 h). Aucune fissuration ou décollement de la couche de titane n'a été observé. Donc cette hypothèse peut-être écartée. Une analyse par dispersion d'énergie de RX (en anglais : Energy-dispersive X-ray - EDX) sur un échantillon dont la couche superficielle oxydée s'est décollée, nous a indiqué la présence d'atomes de titane sur le substrat, ce qui corrobore l'hypothèse précédente (cf. figure 1).



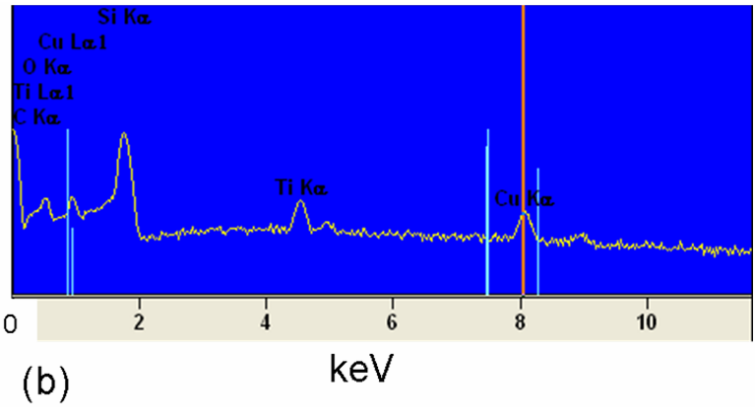


Figure 1. Analyse EDX d'un échantillon de CuO oxydé par traitement thermique. (a) : zone de mesure : zone de décollement. (b): analyse EDX. Spécification des éléments détectés

Il reste à considérer les interfaces suivantes : TiO_x/CuO_x et CuO/Cu_2O. Afin de connaître à quel niveau d'interface le décollement a lieu nous avons décidé d'analyser par DRX le substrat et la couche superficielle du matériau décollée après oxydation d'une couche mince de cuivre de 700 nm. Visuellement, il est encore possible de distinguer la couleur cuivrée sur le substrat. La couche superficielle retirée est de couleur noire caractéristique de l'oxyde de cuivre CuO. L'analyse par DRX a confirmée la présence de cuivre uniquement sur le substrat (cf. figure 2b). Cela laisse sous-entendre que le décollement s'effectue entre le cuivre et l'oxyde de cuivre.

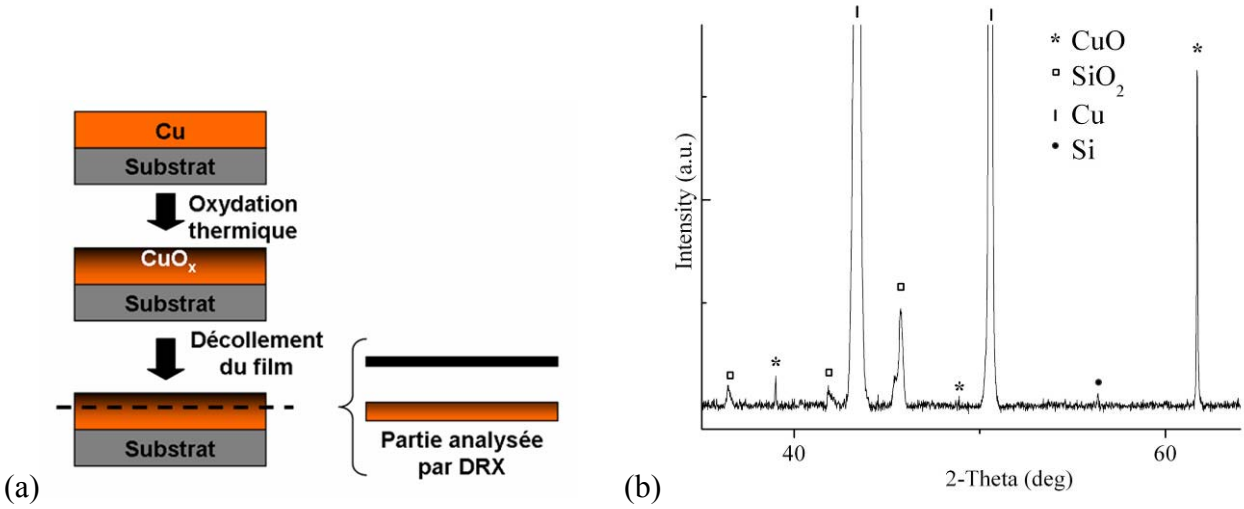


Figure 2. (a) : Indentification de la partie analysée par DRX. (b) : Analyse par DRX du substrat après décollement d'une couche de CuO réalisée par oxydation thermique

Cette hypothèse a été renforcée par les travaux de B. J. Hansen *et al.* [1] qui ont également souligné qu'un problème du mécanisme d'oxydation VS transformant le cuivre en nanofils d'oxyde de cuivre est que le désaccord de maille est trop important entre le cuivre et la couche d'oxyde qui s'y forme. On observe alors un faible contact entre les nanofils et le substrat. Pour remédier à ce problème l'équipe de B. J. Hansen a utilisé des substrats à base de CuO et Cu_2O. Une idée, pour les expériences future dans ce domaine, serait de réaliser des substrats de CuO par pulvérisation cathodique et de déposer une couche de cuivre afin de faire croître des nanofils par oxydation thermique.

[1] B. J. Hansen, Ganhua Lu, and Junhong Chen, *Direct Oxidation Growth of CuO Nanowires from Copper-Containing Substrates*, Journal of Nanomaterials, **2008**, Article 830474, 1 – 7 (2008)

Annexe 4

DSC - ATD

Le principe de ces techniques repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique entre l'échantillon à analyser et une substance inerte qui constitue la référence. En analyse thermique différentielle (ATD), les flux de chaleur transmis à l'échantillon et à la référence sont identiques et la grandeur mesurée est la différence de température entre l'échantillon et la référence. Lors de l'analyse DSC, on mesure la différence entre les puissances électriques nécessaires pour maintenir l'échantillon et la référence à une température identique. Seule l'analyse DSC, qui mesure une différence d'énergie, permet une évaluation quantitative (enthalpie) des chaleurs de réactions.

L'analyse DSC

Nous avons utilisé un appareil SETARAM modèle DSC 111G qui nous a permis de balayer une gamme de température de 300 K à 1000 K avec une vitesse de 5 K/min. La masse d'échantillon utilisée était comprise entre 1 et 3 mg. Nous avons utilisé des nacelles en alumine, la référence étant constituée par une nacelle vide. L'atmosphère contrôlée était constituée d'un flux d'azote (pureté de 99,999%).

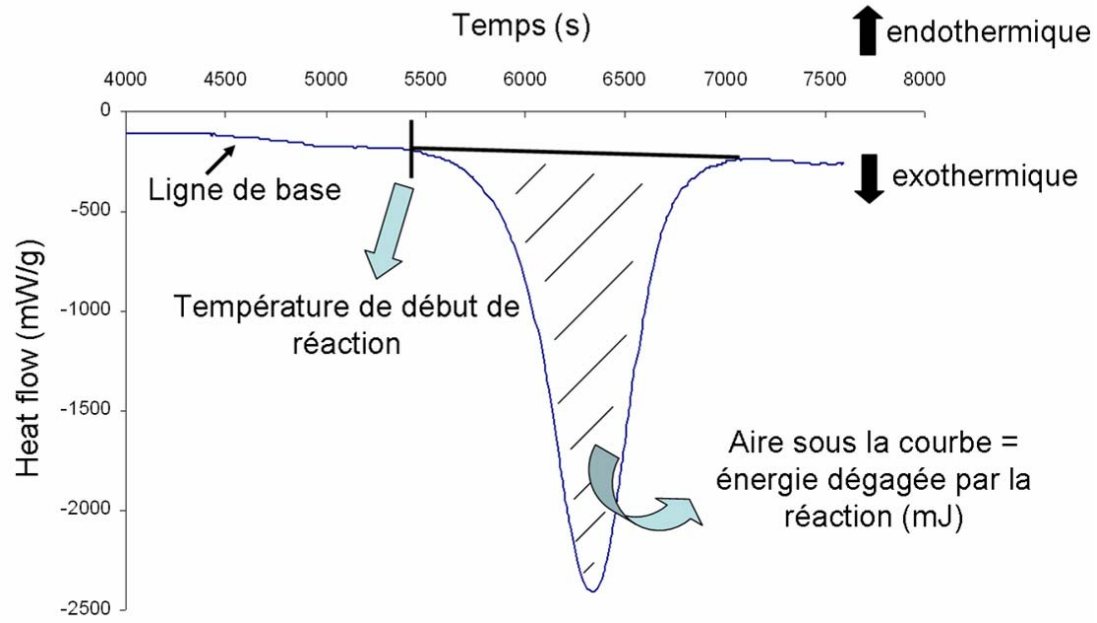


Figure 1. Exemple de diagramme obtenu par DSC

L'analyse ATD

Nous avons utilisé un appareil SETARAM TAG92 qui nous a permis le balayage en température de 300 K à 1473 K avec une vitesse de chauffe de 5 K/min. L'atmosphère était également constituée d'azote (pureté de 99,999%) et les nacelles étaient en platine. La masse d'échantillon utilisée était comprise entre 2 et 10 mg.

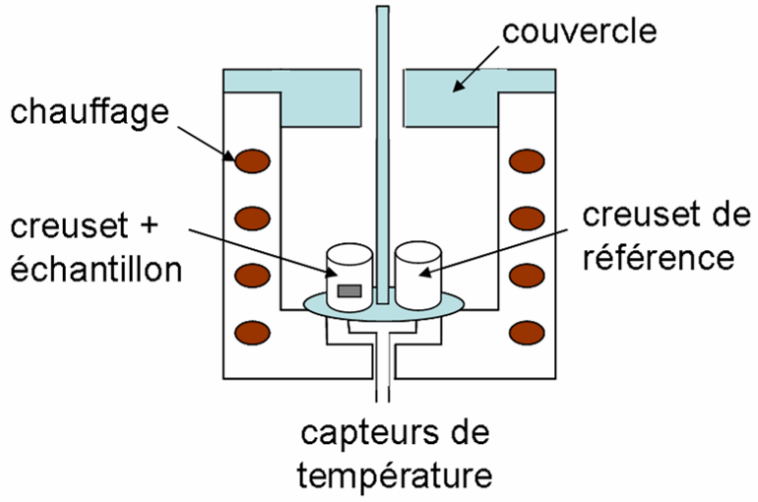
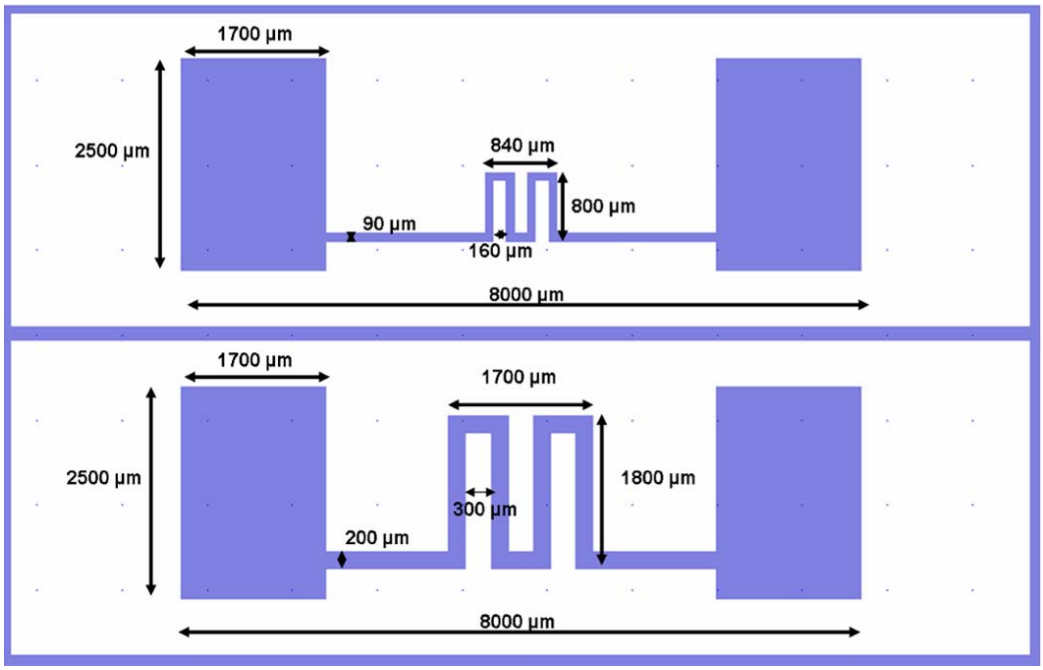


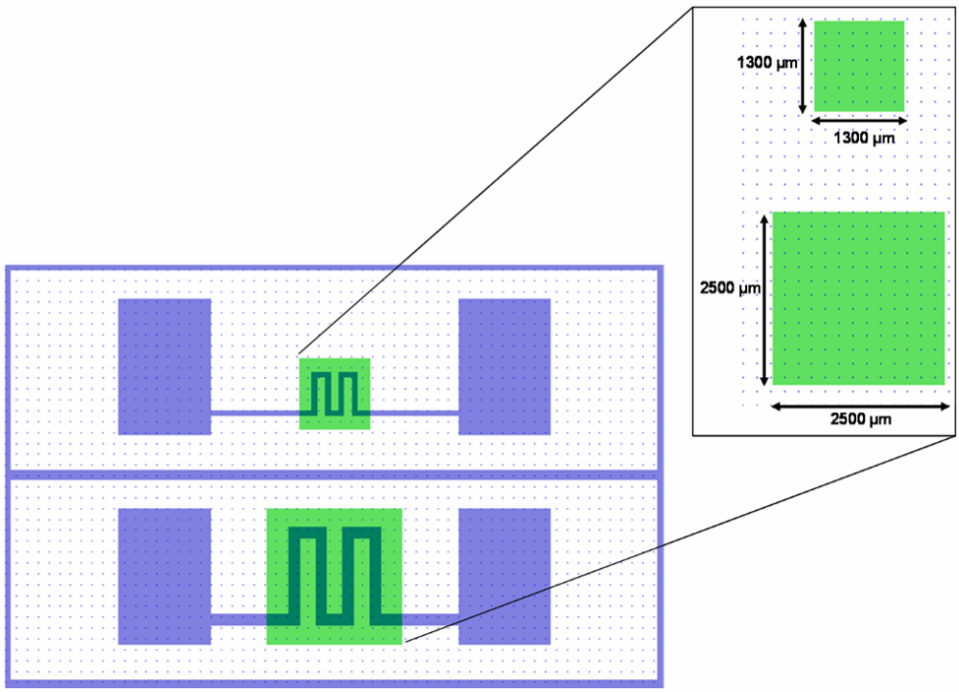
Figure 2. Schéma du principe de fonctionnement de l'analyse ATD

Annexe 5

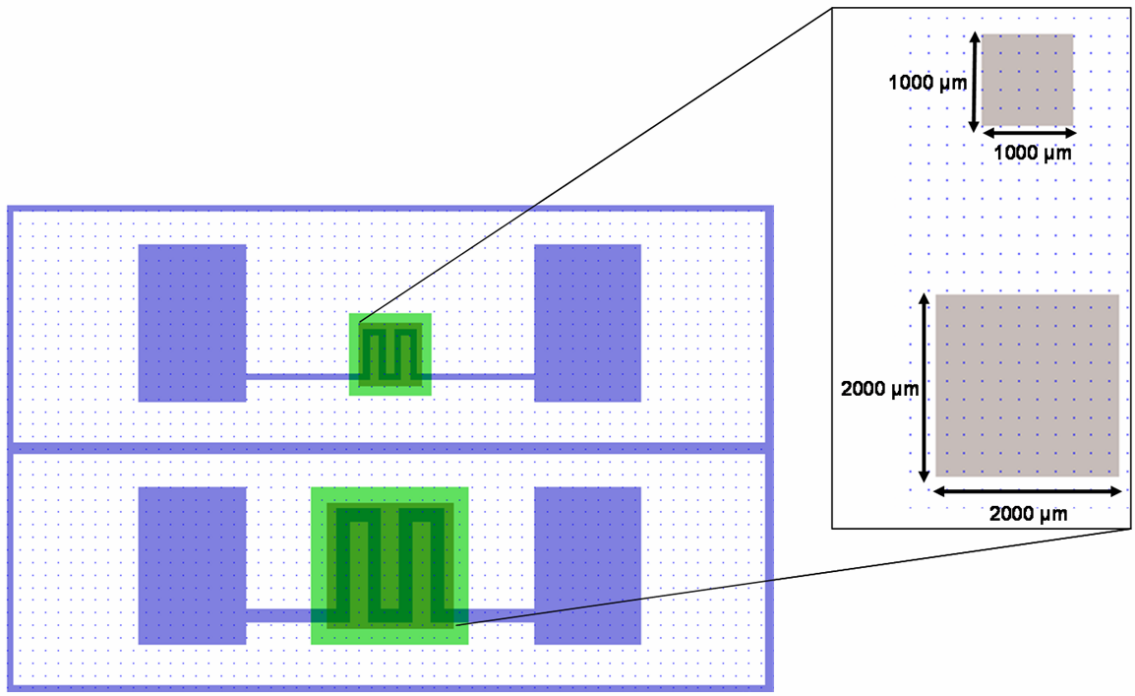
Masque 1



Masque 2 et 3



Masque 4 (et 5 dans le cas de nanofils)



Annexe 6

Calcul des résistances en Ω/□

Nous avons souhaité réaliser des résistances qui permettraient d'initier 1 et 4 mm^2 de nanothermite de quelques micromètres d'épaisseur. Pour cela, nous avons envisagé de réaliser des résistances en serpentins qui recouvriraient un maximum de surface de la nanothermite tout en gardant une valeur proche dans les deux cas. Des résistances en serpentins ont été conçues et fabriquées en platine et chrome. Leurs épaisseurs ont été calibrées afin d'avoir la contrainte la plus faible. La longueur des serpentins a été déterminée afin d'obtenir des résistances de valeur proches mais de surface de chauffe différente ce qui permet de recouvrir une grande surface de nanothermite. Cela nous permet de voir l'influence de la puissance surfacique sur l'initiation et de déterminer la meilleure façon d'initier la nanothermite pour permettre une propagation de la réaction dans tout le matériau.

Dans le cas de la résistance permettant l'initiation de 1 mm^2 de nanothermite, le serpentin peut être divisé en carrés d'aire 90*90 µm (cf. figure 1a). Dans le cas de la résistance permettant l'initiation de 4 mm^2 de nanothermite, le serpentin peut se diviser en carrés d'aire 200*200 µm (cf. figure 1b).

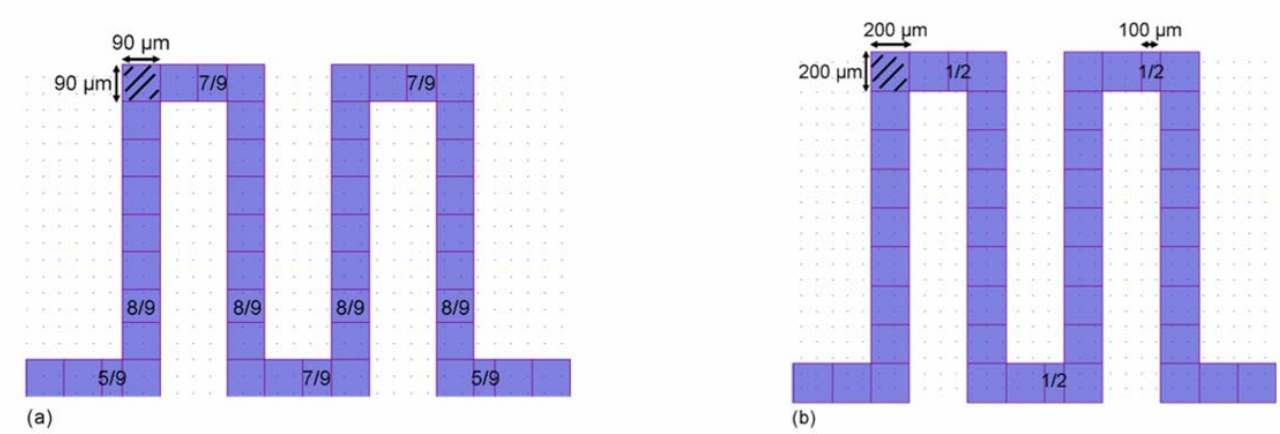


Figure 1. Division du serpentin des résistances en carrés (a) : résistance P. (b) : résistance G

	Résistance P	Résistance G
Nombre de carrés	45,5	40,98

Tableau 1. Nombre total de carrés compris dans les serpentins de chaque résistance (P et G)

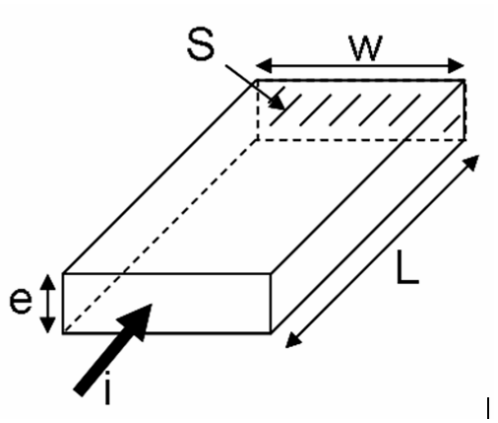
On veut calculer la résistance équivalente dans les serpentins constitués de Cr/Pt soit:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_{Pt}} + \frac{1}{R_{Cr}} \quad (1) \qquad \Leftrightarrow \qquad R_{eq} = \frac{R_{Cr} \times R_{Pt}}{R_{Cr} + R_{Pt}} \quad (2)$$

Il nous faut donc déterminer les valeurs de R_{Cr} et R_{Pt}.

Pour le calcul de ces résistances, on utilise alors la formule suivante :

$$R = \rho \times \frac{L}{S} = \rho \times \frac{L}{e \times W} = \frac{\rho}{e} \times \frac{L}{W} \quad (3)$$



Avec : R : la valeur de la résistance en Ω
L : longueur de la résistance en m
e : épaisseur de la couche considérée en m
W : largeur de la couche considérée en m
S : surface traversée par le courant i en m^2
ρ : résistivité en Ω.m

On définit la résistivité de feuille ρ_f en Ω/□ telle que :

$$\rho_{fi} = \frac{\rho_i}{e_i} \quad (4)$$

où i est l'élément considéré (Pt - Cr) et N le nombre de carrés tel que $N = \frac{L}{W}$ (5)

On a alors dans le cas d'un carré « standard »:

$$R_1 = \rho_f \times N \quad (6)$$

et dans le cas d'un carré constituant un angle avec R_i la valeur de la résistance i en Ω :

$$R_2 = \rho_f \times 0{,}56N \qquad (7)$$

Donc : $R_{Cr\ ou\ Pt} = R_1 + R_2$ (8)

Nous avons alors effectuée une dizaine de mesures de résistivité des couches minces de Cr et Pt afin d'obtenir une valeur moyenne de chacune des couches déposée au moyen d'un dispositif de mesure à 4 pointes. Cette technique comprend deux paires d'électrodes : une destinée à l'injection du courant dans la couche mince et l'autre pour mesurer la tension. En utilisant la formule suivante on en déduit alors ρ la résistivité (en ς.cm) :

$$\rho = 4{,}53 \times \frac{U}{I} \times e \qquad (9)$$

Avec U et I la tension et l'intensité du courant traversant la couche et e l'épaisseur de la couche du matériau (en cm). Le coefficient 4,53 est caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts) dans le cas où les 4 pointes sont alignées et équidistantes sur une couche considérée comme infinie.

Cela nous permet de déterminer ρ_f de chacun des deux métaux. Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

	Pt	Cr
ρ en μΩ.cm	24	94
epaisseur de la couche mince (cm)	0,0000120	0,0000020
ρf en μΩ/□	2000000	47000000
ρf en Ω/□	2	47

Tableau 2. Résistivités de feuille de chaque élément : Cr et Pt

On peut alors calculer R_{Pt} et R_{Cr} :

	Résistance P	Résistance G
Nombre de carrés	45,5	40,98
R(Pt) en Ω	91	82
R(Cr) en Ω	2139	1926
Req en Ω	87	79

Tableau 3. Résistance équivalente pour chacune des résistance P et G

On obtient ainsi une valeur théorique de 87 Ω pour la résistance P et de 79 Ω pour la résistance G.

Expérimentalement, on trouve 69 Ω et 66 Ω respectivement ce qui reste proche des valeurs attendues (avec une erreur cependant de 20 %).

Cette différence peut être due à différents facteurs : Les épaisseurs de Pt et Cr ne sont pas reproductibles et difficiles à mesurer sur une résistance car ces deux éléments sont déposés successivement dans une même chambre de dépôt sans coupé le vide. Ainsi, on ne peut découpler les deux couches. La mesure d'épaisseur au profilomètre optique se fait sur l'addition des deux couches. Il serait nécessaire de réaliser une coupe et une observation de la tranche au MEB afin de réaliser une estimation réelle des épaisseurs de chaque coupe.

Annexe 7

Eléments de théorie de la fonctionnelle de la densité

La description des matériaux à l'échelle atomique fait appel, dans notre cas, à des modèles de calcul quantique *ab initio* fondés sur la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi$$

avec : $\widehat{H}$ l'opérateur Hamiltonien, Ψ : la fonction d'onde et E : l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien qui décrit le système s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_n + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-n} + \widehat{V}_{n-n} \qquad (1)$$

avec $\widehat{H}$: l'Hamiltonien du système, $\widehat{T}_e$: l'opérateur d'énergie cinétique pour les électrons, $\widehat{T}_n$: l'opérateur d'énergie cinétique pour les noyaux, $\widehat{V}_{n-n}$: opérateur décrivant la répulsion noyaux – noyaux, $\widehat{V}_{e-e}$: l'opérateur décrivant la répulsion électrons-électrons et $\widehat{V}_{e-n}$: l'opérateur décrivant l'attraction électrons-noyaux.

Afin de simplifier cette équation, *l'approximation de Born-Oppenheimer* (connue également sous le nom d'approximation adiabatique) est utilisée. Dans cette approximation on considère que comme la masse des noyaux est très grande devant celle des électrons la vitesse des noyaux est très faible, négligeable devant celle des électrons, ce qui permet de considérer la position du noyau dans ce cas comme constante. Résoudre l'équation de Schrödinger revient à résoudre le comportement des électrons dans un réseau de noyaux fixes. L'équation devient alors :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{ext} \qquad (2)$$

avec $\widehat{V}_{ext}$ le potentiel extérieur crée par les noyaux.

Une autre hypothèse consiste à considérer que les électrons restent dans leur état fondamental (de plus basse énergie). Ainsi, lorsque l'on résout l'équation de Schrödinger on détermine la fonction d'onde et l'énergie à l'état fondamental du système.

Cependant, à l'exception de systèmes simples tels que les atomes hydrogénoides, il n'est pas possible de résoudre cette équation analytiquement sans faire certaines approximations. Deux approches sont alors possibles : (1) les méthodes utilisant la fonction d'onde Ψ et (2) les méthodes fondées sur la densité électronique. On parlera dans ce dernier cas de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Ayant utilisé des logiciels Turbomole et VASP qui ont une approche DFT, nous traiterons ici uniquement le second point.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est fondée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier démontre que l'état fondamental d'un système à N électrons en interaction et soumis à un potentiel extérieur est entièrement décrit par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le deuxième postule l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité électronique F_{HK} telle que :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + E_{ext} \quad (3)$$

avec E_{ext} l'énergie due à un potentiel extérieur.

Le problème réside dans le fait que la résolution de l'équation de Schrödinger nécessite de connaître la fonctionnelle F_{HK}, à l'heure actuelle inconnue. Pour rendre le problème soluble, Kohn et Sham ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de même densité :

$$F_{HK} = T_0 + E_H + E_{xc} \qquad (4)$$

avec T_0 : l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, E_H : l'énergie Coulombienne classique en champ moyen dit de Hartree, E_{xc} : la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, c'est-à-dire la correction aux modèles du champ moyen et des électrons sans interaction. Cette fonctionnelle est elle aussi inconnue. Il est donc nécessaire de l'approximer. Les approximations les plus utilisées en science des matériaux sont : *l'Approximation de la Densité Locale ou Local Density Approximation (LDA)* et *l'Approximation du Gradient Généralisé ou Generalized Gradient Approximation (GGA)*.

Nous traiterons ici uniquement de la fonctionnelle LDA que nous avons choisi pour nos calculs. Dans ce cas, l'énergie d'échange - corrélation dépend uniquement de la densité électronique en chaque point du système où elle est considérée comme un gaz homogène d'électrons.

Dans le modèle de Kohn et Sham la densité électronique est décrite en termes d'orbitales mono-électroniques:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \Phi_i(\vec{r}) \times \Phi_i(\vec{r}) \qquad (5)$$

avec $\Phi_i(\vec{r})$ les fonctions d'onde de chaque particule i qui sont également les N solutions de plus basse énergie de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Phi_i = E_i\Phi_i \quad (6)$$

où $\hat{H}$ est l'Hamiltonien qui correspond à la fonctionnelle E :

$$\hat{H} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \qquad (7)$$

Afin d'obtenir une solution numérique, les orbitales sont exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions de base choisies en adéquation avec le système à décrire. Dans le cas de molécules, on utilise généralement des bases de gaussiennes localisées sur les atomes. Dans le cas de systèmes étendus, on utilise généralement des bases d'ondes planes délocalisées sur la cellule de simulation.

La résolution de ce problème nécessite la résolution d'une équation de Schrödinger d'un système de particules sans interaction entre elles par l'intermédiaire d'un processus de calcul itératif dans lequel une densité d'essai permet de construire l'hamiltonien correspondant et de déduire ensuite les fonctions d'onde correspondantes. Ces dernières permettant de construire une nouvelle densité électronique et ainsi de suite. Ce procédé est reconduit jusqu'à ce que l'on ait convergence de la densité électronique. On obtient pour terminer l'énergie totale du système à l'état fondamental.

Dans le cadre de ce travail, pour nos calculs, nous avons utilisé deux logiciels en particulier : Turbomole et VASP.

Turbomole est un logiciel qui permet le calcul de structure électronique sur des molécules. Nous avons vu que dans le cas de surfaces métalliques il était très difficile d'obtenir des résultats cohérents en raison de nombreux facteurs tels que les effets de bords, la fixation de contraintes dans les couches inférieures du système… Cependant, ce logiciel permet de déterminer aisément les modes de vibrations des liaisons des molécules et nous a donc aidé dans l'interprétation des spectres IR obtenus par FTIR.

VASP est un logiciel qui permet de faire des calculs sur des systèmes périodiques. Il permet donc de traiter les volumes et les surfaces de matériaux. Ici le système est décrit par une super-cellule répétée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Pour une meilleure précision des calculs, il est important de régler les paramètres suivant : l'énergie de coupure (énergie cinétique maximale des ondes planes) qui dépend de la nature des atomes, la base d'onde plane et le maillage de points K nécessaire aux intégrations numériques dans la zone de Brillouin.

L'utilisation d'ondes planes nous amène à utiliser des pseudopotentiels (de type « Ultra doux ») afin de limiter l'énergie de coupure. Un pseudopotentiel est propre à un atome spécifique. Il permet de décrire l'interaction entre les électrons de valence[37] et le système constitué du noyau et des électrons de cœur[38]. Ainsi, le pseudopotentiel représente le potentiel que créeraient les électrons de cœur dont la participation aux liaisons interatomiques est faible.

[37] Les électrons de valence : loin du noyau, ils participant fortement aux liaisons chimiques.
[38] Les électrons de cœur : proches du noyau et fortement liés au noyau, ils sont peu sensibles à l'environnement et par conséquent ne participent que faiblement aux liaisons interatomiques.

Références bibliographiques

Introduction générale

1. Dossier de presse : *Les nouvelles sources d'énergie miniatures pour applications nomades*, 21/05/2008. CEA Saclay / Siège

2. T. Sharma, T. Hu, A. Gopal, M. Stoller, K. Lin, R. S. Ruoff, M. Ferrari and X. Zhang, *Nanoporous silica as membrane for implantable ultra-thin biofuel cells*, pages 522-525, Proceedings Power MEMS (2009)

3. P. X. Gao, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, *Nanowire Piezoelectric nanogenerators on Plastic Substrates as Flexible Power Sources for Nanodevices*, Adv. Mater. **19**(1), 67–72 (2007)

4. http://www2.cnrs.fr/presse/communique/346.htm

5. http://www.ixarm.com/Le-POS-et-les-domaines

6. B. Multon et J.-M. Peter, Synthèse de la Journée d'Études SEE Clubs 13 et 11, du 1er février 1996 au CNAM Paris, *Le stockage de l'énergie électrique moyens et applications*, Revue 3E.I n°6, 59-64 (1996)

7. C. Rossi, doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, *Conception et réalisation d'un système de réhydratation pour patch transdermique à partir de micro actionneurs pyrotechniques* (1997)

8. J. C. Hinshaw and R. J. Blau, patent, WO 95/04672, *Thermite compositions for use as gas generants* (1995)

9. G. Ardila Rodriguez, S. Suhard, C. Rossi, D. Esteve, P. Fau, S. Sabo-Etienne, A. Françoise Mingotaud, M. Mauzac and B. Chaudret, *A microactuator based on the decomposition of an energetic material for disposable lab-on-chip applications: fabrication and test*, J. Micromech. Microeng. **19**, 015006 (2009)

10. K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni and N. Mauran, *A Nano Initiator Realized by Integrating Al/CuO-Based Nanoenergetic Materials with a Au/Pt/Cr Microheater*, J. Microelectromech. Syst. **17**(4), 832 (2008)

11. J. J. Granier, M. L. Pantoya, *Laser ignition of nanocomposite thermites*, Combust. Flame **138**, 373–383 (2004)

12. S. H. Fischer and M. C. Grubelich, Conference: 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, CA, 27-31 July (1998)

13. C. Rossi, *Nano matériaux énergétiques : perspectives d'intégration dans les microsystèmes,* Technique de l'ingénieur, NM 5 050, 1–18 (2008)

14. C. Rossi, *La micropyrotechnie sur silicium et l'intégration microsystèmes*, habilitation à Diriger des Recherches (2006)

15. A. Mitsos, I. Palou-Rivera, PI. Barton, *Alternatives for micropower generation processes*, Ind. Eng. Chem. Res. **43**, 74–84 (2004)

16. SNPE matériaux énergétiques, groupe SNPE, *A propos des matériaux énergétiques*, http://www.materiaux-energetiques.com/PDF/fr/a-propos-des-materiaux-ernegetiques.pdf

17. H. Laucht, H. Bartuch and D. Kovalev, *Silicon initiator, from the idea to functional tests*, in Proc. 7th Int. Symp. and Exhib. Sophisticated Car Occupant Safety Syst., Karlsruhe, Germany, pp. 12–16, November 29 – December 01 (2004)

18. John W. Hetrick, US Patent, 2649311, *Safety cushion assembly for automotive vehicles*, (1953)

19. C. Rossi, D. Estève and C. Mingués, *Pyrotechnic actuator: a new generation of Si integrated actuator*, Sensors and Actuators 74, 211–215 (1999)

20. G. A. Ardila Rodriguez, doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, *Conception, simulation et réalisation d'un micro actionneur à base de matériau énergétique pour l'actionnement microfluidique* (2008)

Chapitre I : De la micropyrotechnie à la nano-énergétique sur puce : état de l'art et problématique

1. Y.-C. Tai and R. S. Muller, *Frictional Study of IC-Processed Micromotors*, Sensors and Actuators, A21-A23, 180-83 (1990)

2. Y.-C. Tai and R.S. Muller, *IC-processed electrostatic synchronous micromotors*, Sensors and Actuators, **20**, 48-56 (1989)

3. D. Estève, BARMINT project for promoting standards in microsystem integration NATO Advanced Research Workshop on MCM with integrates sensors, Budapest, Hongrie, may 18-20 (1995)

4. D. Estève, C. Rossi, A. Akheyar, *Technology for dimensional mastering in biomedical Microsystems* 18th IEEE Engineering in medicine and biology society conference, Amsterdam, Pays-Bas, October 31 – November 03 (1996)

5. Z. Sbiaa, H. Camon, D. Estève, *Thermopneumatical micropump and microvalves for medical analysis system* SPIES's 1996 Symposium on micromachining and microfabrication, Austin, USA, October 14-16 (1996)

6. http://cap.ee.imperial.ac.uk/~pdm97/powermems/

7. B. Multon et J.-M. Peter, Synthèse de la Journée d'Études SEE Clubs 13 et 11, du 1er février 1996 au CNAM Paris, *Le stockage de l'énergie électrique moyens et applications*, Revue 3E.I n°6, pp.59-64 (1996)

8. J.-M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, Nature **414**, 359-367 (2001)

9. M. Armand, J.-M. Tarascon, *Building better batteries*, Nature, **451**, 652-657 (2008)

10. S. Bacquet, H. Rouault, H. Lhermet, E. Crochon, H. Lignier, S. Martinet, M. Martin, L. Sourgen, *PEACPocket : a technological demonstrator for future multimedia smart card*, Joint sOc-EUSAI conference, Grenoble, october 2005

11. D.V. Ragone, *Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles*, Mid-Year Meeting of the Society of Automotive Engineers, Detroit, MI, May 20–24 (1968)

12. H. Gualous, R. Gallay et A. Berthon, *Utilisation des supercondensateurs pour le stockage de l'énergie embarquée : applications transport,* http://www.garmanage.com/atelier/root/public/Contacting/biblio.cache/REE-final.pdf

13. G. A. Ardila Rodriguez, doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, *Conception, simulation et réalisation d'un micro actionneur à base de matériau énergétique pour l'actionnement microfluidique* (2008)

14. C. Rossi, doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, *Conception et réalisation d'un système de réhydratation pour patch transdermique à partir de micro actionneurs pyrotechniques* (1997)

15. C. Rossi, D. Estève and C. Mingués, *Pyrotechnic actuator: a new generation of Si integrated actuator*, Sensors and Actuators **74,** 211–215 (1999)

16. C. Rossi, D. Estève, Pierre Temple-Boyer and G. Delannoy, *Realization, characterization of micro pyrotechnic actuators and FEM modelling of the combustion ignition*, Sensors and Actuators A **70,** 141-147 (1998)

17. J. Wang, O. Knio and T. P. Weihs, US Patent, 2005/0082343A1, *Method of joining using reactive multilayer foils with enhanced control of molten joining materials*, April 21 (2005)

18. G. A. Ardila Rodriguez, S. Suhard, C. Rossi, D. Estève, P. Fau, S. Sabo-Etienne, A. F. Mingotaud, M. Mauzac and B. Chaudret, *A microactuator based on the decomposition of an energetic material for disposable lab-on-chip applications: fabrication and test*, J. Micromech. Microeng. **19,** 015006 (2009)

19. D. S. Stewart, "Miniaturization of explosive technology and microdetonics," in Proc. 21st ICTAM, Varsaw, Poland, Aug. 15–21 (2004)

20. A. Bezmelnitsyn, R. Thiruvengadathan, S. Barizuddin, D. Tappmeyer, S. Apperson, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, P. Redner, M. Donadio, D. Kapoor and S. Nicolich, *Modified Nanoenergetic Composites with Tunable Combustion Characteristics for Propellant Applications,* Prop. Explos. Pyrotech. **35**(4), 384–394, (2010)

21. S. Gangopadhyay, R. Shende, S. Apperson, S. Bhattacharya and Y. Gao, U. S. Patent No. 7608478, On-chip igniter and method of manufacture, October 27 (2009)

22. S. Tanaka, R. Hosokawa, S. Tokudome, K. Hori, H. Saito, M. Watanabe, and M. Esashi, *MEMS-based Solid Propellant Rocket Array Thrusters with Electrical Feed through*, Transactions of the Japan Society for aeronautical and space Science, **46**, 47-51 (2003)

23. H. Pezous, doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, *Conception et intégration en technologie MEMS d'une micro amorce sécurisée* (2009)

24. A. A. Norton and M.A. Minor, *Pneumatic Microactuator Powered by the Deflagration of Sodium Azide*, J.Microelectromech. Syst. **15**(2), 344-354 (2006)

25. H. Laucht, H. Bartuch and D. Kovalev, *Silicon initiator, from the idea to functional tests*, in Proc. 7th Int. Symp. and Exhib. Sophisticated Car Occupant Safety Syst., Karlsruhe, Germany, pp. 12–16, November 29 – December 01 (2004)

26. K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni and N. Mauran, *"A nano initiator realized by integrating Al/CuO – based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater",* J. Microelectromech. Syst. **17**(4), 832 (2008)

27. L. E. Fried, M. Riad Manaa, P. F. Pagoria and Randall L. Simpson, *Design and Synthesis of Energetic Materials*, Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 291-321 (2001)

28. J. W. Tringe, A. E. Gash and T. W. Barbee, *Substrate Effects in Electrical Initiation of Nanolaminate Thin Films*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **896**, 0896-H03-06, November 28 - 30 (2005)

29. D. Teasdale, V. Milanovic, P. Chang, K. Pister, K. Bohringer, Microrocket for smart dust, Smart Mater. Struct. **10**(6), 1145-1155 (2001)

30. W. Lindsay, D. Teasdale, V. Milanovic, K. Pister, and C.F. Pello, *Thrust and Electrical Power from Solid Properllant Microrockets*, Technical Digest of the 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2001), Piscataway, USA, pp. 606-610 (2001)

31. B. W. Asay, S. F. Son, J. R. Busse, and D. M. Oschwald, *Ignition Characteristics of Metastable Intermolecular Composites*, Prop. Explos. Pyrotech. **29**(4), 216-219 (2004)

32. R. Zaharieva and S. Hanagud, *Synthesis and Characterization of Dual Functional Energetic Structural Materials*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **896**, 0896-H01-02, November 28 - 30 (2005)

33. J. Cochran, J. Clark, D. McDowell, T. Sanders and N. Thadhani, *Linear Cellular Alloys in Lightweight Steels and Composites: Fabrication, Quasi-static and Dynamic Properties*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **896**, 0896-H02-01, November 28 - 30 (2005)

34. D. Eakins and N. Thadhani, *Role of Constituent Configuration on Shock-Induced Reactions in a Ni+Al Powder Mixture*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **896**, 0896-H06-04, November 28 - 30 (2005)

35. L. Ferranti and N. N. Thadhani, *Dynamic Impact Characterization of Epoxy-Cast Al+Fe2O3 Mixtures*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **896**, 0896-H06-05, November 28 - 30 (2005)

36. S. Apperson, S. Bhattacharya, Y. Gao, S. Subramanian, S. Hasan, M. Hossain, R. V. Shende, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor and S. Nicolich, *On-Chip Initiation and Burn Rate Measurements of Thermite Energetic Reactions,* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **896**, 0896-H03-02, November 28 - 30 (2005)

37. R. V. Shende, S. Subramaniam, S. Apperson, S. Hasan, S. Bhattacharya, Y. Gao, M. Hossain, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor and S. Nicolich, *Self-assembled Ordered Energetic Composites of CuO Nanorods and Nanowells and Al Nanoparticles with High Burn Rates*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **896**, 0896-H01-05, November 28 - 30 (2005)

38. A. S. Tappan, A. M. Renlund, G. T. Long, S. H. Kravitz, K. L. Erickson, W. M. Trott, M. R. Baer, *Microenergetic processing and testing to determine energetic material properties at the mesoscale*, 12th International Detonation Symposium, San Diego, California, August 11 - 16th (2002)

39. A.S. Tappan, G.T. Long, B. Wroblewski, J. Nogan, H.A. Palmer, S.H. Kravitz, A.M. Renlund, *Patterning of Regular Porosity in PETN Microenergetic Material Thin Film*, 32nd International Pyrotechnics Seminars, Karlsruhe, Germany, pp. 134, June 28-July 1 (2005)

40. A. Tappan, G. Long, A. Renlund and S. Kravitz, *Microenergetic Materials - Microscale Energetic Material Processing and Testing*, 41st AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno Nevada, January 6-9 (2003)

41. D.A. Koninck, U. Bley, V. Gass, D. Briand, N. F. Rooij, Pyromems igniter based on a temperature gradient: concept, fabrication and characterization, Proceedings Power MEMS, pages 108-111 (2009)

42. D. Briand, Phuong Quyên Pham, N. F. de Rooij, *Reliability of freestanding polysilicon microheaters to be used as igniters in solid propellant microthrusters,* Sensors and Actuators A **135**(2), 329–336 (2007)

43. P. Broyer *et al.*, ElectroActive Lab on Card, Journées Nationales du Réseau de Recherche en Micro et Nano Technologies, Cassis, 11-13 octobre 2004, France

44. K. L. Zhang, S. K. Chou, S. S. Ang and X. S. Tang, *A MEMS-based Solid Propellant Microthruster with Au/Ti Igniter*, Sensors and Actuators A, **122**(1), 113-123 (2005).

45. K. Takahashi, H. Ebisuzaki, H. Kajiwara, T. Achiwa, K. Nagayama, *Design and Testing of Mega-Bit Microthruster arrays*, NanoTech 2002 - "At the Edge of Revolution", AIAA conference, Houston, Texas, 9-12 September 2002

46. A. Chaalane, doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, *Microsystème de propulsion a propergol solide sur silicium : application au controle d'assiette de micro-drone* (2008)

47. http://skoh.hei.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=171%3Ales-pictogrammes&catid=53%3Apictogrammes&Itemid=95&limitstart=4

48. D. Mathieu, S. Beaucamp, *Matériaux énergétiques*, Technique de l'ingénieur, AF 6 710, (2004)

49. http://www2.cnrs.fr/presse/communique/348.htm, communiqué de presse, Matériaux énergétiques et nouvelles technologies, (2003)

50. J. C. Hinshaw and R. J. Blau, patent, WO 95/04672, *Thermite compositions for use as gas generants* (1995)

51. Groupement français de combustion: http://www.gfcombustion.asso.fr/index.php?item=glo&page=glossaire.php&langue=fr

52. SNPE matériaux énergétiques, groupe SNPE, A propos des matériaux énergétiques, http://www.materiaux-energetiques.com/PDF/fr/a-propos-des-materiaux-ernegetiques.pdf

53. L. L. Wang, Z. A. Munir, Y. M. Maximov, *Review Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials*, J. Mater. Sci. **28**, 3693-3708 (1993)

54. X. Moghrabi, Recherche documentaire : Étude de brevets, IFI 2003 Juin 2000

55. R.W. Armstrong, B. Baschung, M. Samirant, D.W. Booth, *Enhanced Propellant Combustion with Nanoparticules*, Nano letters, **3**(2), 253-255 (2003)

56. H. Blanchard, C. Perut, *Composite composition for solid propellants including a ferrocene derivative and a submicronic aluminum charge, solid propellants, and load*, WIPO Patent Application WO/2010/061127 (2010)

57. G. V. Ivanov and F. Tepper, *Activated aluminium as a Stored Energy Source for propellants*, Proceedings of the 4th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion, Stockholm, Sweden, p. 636-44, 27-28 mai (1996)

58. M.M. Mench, C. L. Yeh and K. K. Kuo, *Propellant Burning Rate Enhancement and Thermal Behavior of Ultrafine Aluminum Powders (Alex)*, Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, p. 30/1, 30 june – 3 july 1998

59. M. Kokonou, K.P. Giannakopoulos, I.E. Gunduz, K. Fadenberger, C. Rebholz, C.C. Doumanidis, *Reactive bimetallic Al/Ni nanostructures for nanoscale heating applications fabricated using a porous alumina template*, Microelectron. Eng. **86**, 836–839 (2009)

60. P. Politzer and J. S. Murray, *Theoretical and computational chemistry*, Elsevier, *Energetic Materials, Part 2. Détonation, Combustion*, (2003)

61. Bruno Lebret, *Nanotechnology into applications, Energetic nanomaterials: towards technological breakthrough*, CLEFS CEA – No.52 (2005)

62. http://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/novel-eneregtic-materials.htm, Novel Energetic Materials

63. M. E. Brown, S. J. Taylor, and M.J. Tribelhorn, *Fuel-oxidant Particle Contact in Binary Pyrotechnic Reactions*, Prop. Explos. Pyrotech. **23**, 320-327 (1998)

64. C. Rossi, Nano matériaux énergétiques : perspectives d'intégration dans les microsystèmes, Technique de l'ingénieur, NM 5 050, 1 – 18, (2008)

65. http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM104B/pdf/thermo-2.pdf

66. M. L. Pantoya and J. J. Granier, *Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: nano versus Micro Composites*, Prop. Explos. Pyrotech. **30**(1), 53 (2005)

67. J. J. Granier, M. L. Pantoya, *Laser ignition of nanocomposite thermites*, Combustion and flame **138**, 373 – 383 (2004)

68. C. Rossi, K. Zhang, D. Estève, P. Alphonse, P. Tailhades, and C. Vahlas, Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review, J. Microelectromech. Syst. **16(**4), 919 (2007)

69. C. Rossi, A. Estève and P. Vashishta, Editorial, *Nanoscale energeticmaterials*, J. Phys. Chem. Solids **71**(2010) 57–58

70. F. Shimojo, A. Nakano, R. K. Kalia; P. Vashishta, *Enhanced reactivity of nanoenergetic materials: A first-principles molecular dynamics study based on divide-and-conquer density functional theory*, Appl. Phys. Lett. **95**(4), 043114 - 043114-3 (2009)

71. S. H. Fischer and M. C. Grubelich, Conference: 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, CA, 27-31 July (1998)

72. E. Darque-Ceretti, B. Monasse, *Assemblage des matériaux par collage*, Technique de l'ingénieur, (2008)

73. H. Goldschmidt, Iron Age **82**, 232 (1908)

74. L. M. Surhone, M. T. Timpledon, S. F. Marseken (Ed.), βetascript publishing, *Nano-Thermite oxidizer, Exothermic Reaction, Reducing Agent, Reactive Material, Thermite, Iron Oxide, Aluminium, Nanoparticle*, (2010).

75. T. M. Tilloston, A. E. Gash, R. L. Simpson, L. W. Hrubesh, J. H. Satcher Jr., and J. F. Poco, *Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies*, J. Non-Cryst. Solids **285**, 338-345 (2001)

76. K. B. Plantier, M. L. Pantoya, and A. E. Gash, *Combustion waves speeds of nanocomposites A l/Fe_2O_3 : the effetcs of Fe_2O_3 particle synthesis technique*, Combust. Flame **140**, 299-309 (2005)

77. F. Shimojo, A. Nakano, R. K. Kalia, and P. Vashishta, *Enhanced reactivity of nanoenergetic materials: A first-principles molecular dynamics study based on divide-and-conquer density functional theory*, Appl. Phys. Lett. **95**(4), 043114 - 043114-3 (2009)

78. L. Menon, S. Patibandla, K. Bhargava Ram, S.I. Shkuratov, D. Aurongzeb, M. Holtz, J. Berg, J. Yun, and H. Temkin, *Ignition Studies of Al/Fe_2O_3 Energetic Nanocomposites*, Appl. Phys. Lett., **84**(23), 4737-4737 (2004)

79. D. Prentice, M.L. Pantoya, and B. J. Clapsaddle, *effect of Nanocomposite Synthesis on the combustion Performance of a Ternary thermite*, J. Phys. Chem. B, **109**, 20180 – 20185 (2005)

80. K. C. Walter, D. R. Pesiri, and D. E. Wilson, *Manufacturing and Performance of nanometric Al/MoO_3 Energetic Materials*, J. Propul. Power **23**(4), 645- 650 (2007)

81. B. S. Bockmon, M. L. Pantoya, S. F. Son, B. W. Asay, and J. T. Mang, *Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites*, J. Appl. Phys. **98**, 064903 (2005)

82. M. Schoenitz, S. Umbrajkar, and E. L. Dreizin, *Kinetic Analysis of Thermite Reactions in Al-MoO_3 Nanocomposites*, J. Propul. Power **23**(4), 683 (2007)

83. K. Moore, M. L. Pantoya, *Combustion of Environmentally Altered Molybdenum Trioxide Nanocomposites*, Prop. Explos. Pyrotech. **31(**3), 182-187 (2006)

84. S. F. Son, B. W. Asay, T. J. Foley, R. A. Yetter, M. H. Wu, and G. A. Risha, *Combustion of Nanoscale Al/MoO_3 Thermite in Microchannels*, J. Propul. Power **23**(4), 715-721 (2007)

85. J. Sun, M. L. Pantoya, S. L. Simon, *Dependence of size and size distribution on reactivity of aluminum nanoparticles in reactions with oxygen and MoO_3*, Termochim. Acta **444**, 117-127 (2006)

86. V. E. Sanders, B. W. Asay, T. J. Foley, B. C. trappan, A. N. Pacheco, and S. F. Son, *Reaction Propagation of Four Nanoscale Eneregtic Composites (Al/MoO_3, Al/WO_3, Al/CuO, and Bi_2O_3),* J. Propul. Power **23**(4), 707 (2007)

87. Y. Liu, X. Fan, M. Zhang, and X. Qin, *Chemical Reaction of In-situ Processing of $NiAl/Al_2O_3$ Composite by Using thermite Reaction*, Journal of Wuhan university of technoligy – Mater. Sci. Ed. **20**(4), 90 (2005)

88. K. Zhang, C. Rossi, P. Alphonse, C. Tenailleau, S. Cayez, J. -Y. Chane-Ching, *Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **94**(4), 957-962 (2008)

89. K. Zhang, C. Rossi, P. Alphonse and C. Tenailleau, *Synthesis of NiO nanowalls by thermal treatment of Ni film deposited onto a stainless steel substrate,* Nanotechnol. **19**, 155605 (2008)

90. K. Zhang, C. Rossi and G.A. Ardila Rodriguez, *Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate*, Appl. Phys. Lett. **91,** 113117 (2007).

91. J. Y. Malchi, T. J. Foley, and R. A. Yetter, *Electrostatically Self-Assembled Nanocomposite Reactive Microspheres*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **1**(11), 2420-2423 (2009)

92. K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko and T. P. Weihs, *Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry*, J. Appl. Phys. **94**(5), 2915-2922 (2003)

93. K. J. Blobaum, A. J. Wagner, J. M. Plitzko, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother and T. P. Weihs, *Investigating the reaction path and growth kinetics in CuOx/Al multilayer foils*, J. Appl. Phys. **94**(5), 2923-2929 (2003)

94. N. A. Manesh, S. Basu and R. Kumar, *Experimental flame speed in multi-layered nano-energetic materials*, Combust. Flame, **157**(3), 476-480 (2010)

95. K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, and V. Conédéra, *CuO Nanowires Grown from Cu Film Heated Under a N_2/O_2 Flow*, J. Nanosci. Nanotech. **8**, 1–5 (2008)

96. S. M. Umbrajkar, M. Schoenitz, E. L. Dreizin, *Exothermic reactions in Al–CuO nanocomposites*, Thermochim. Acta **451**, 34 – 43 (2006)

97. Dr. Andrzej, W. Miziolek, *Nanoenergetics: An Emerging Technology Area of National Importance*, The Amptiac Newsletter, **6(**1), 43 – 49 (2002)

98. R. J. Harrach, *Estimates on the ignition of high-explosives by laser pulses*, J. Appl. Phys., **47**(6), 2473 - 2482 (1976)

99. J. T. DeSena and K. K. Kuo, *Evaluation of Stored Energy in Ultra. ne Aluminum Powder Produced by Plasma Explosion*, J. Propul. Power 15(6), 794 (1999)

100. C.E. Aumann, G.L. Skofronick, and J.A. Martin, *Oxidation behavior of aluminum nanopowders*, J. Vac. Sci. Technol. B, 13(3), 1178-1183 (2009)

101. A. L. Ramaswamy, P. Kaste, A. Miziolek, B. Homan, S. Trevino, and M. A. O'Keefe, *Weaponization and Characterization of Nanoenergetics, Defense Applications of Nanomaterials*, LBNL-51670 (2003)

102. E. L. Dreizin, M. Schoenitz, *Nano-Composite Energetic Powders Prepared by Arrested Reactive Milling*, US. Patent Application 20060053970, 16 March 2006

103. M. Schoenitz, T. S. Ward, E. L. Dreizin, *Fully dense nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling*, Proceedings of the Combustion institute **30**, 2071-2078 (2005)

104. A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher Jr. , L. W. Hrubesh, and R. L. Simpson, *New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors,* J. Non-Cryst. Solids **285**, 22 – 28 (2001)

105. T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh, R. L. Simpson, R. S. Lee, R. W. Swansigner and L. R. Simpson, *Sol-gel processing of energetic materials*, J. Non-Cryst. Solids **225,** 358-363 (1998)

106. J. D. Ferguson, K. J. Buechler, A. W. Weimer, and S. M. George, *SnO_2 Atomic Layer Deposition on ZrO_2 and Al Nanoparticules: Pathway to Enhanced Thermite Materials,* Powder Technology, **156**(2-3), 154-163 (2005)

107. Aimé Richardt, Anne-Marie Durand, *Le vide, les couches minces, les couches dures*, édition In fine (1994)

108. T. A. Vine, S. Tinston, and R. Fairhutst, *Application of Physical Vapor Deposition to the Manufacture of Pyrotechnics*. Proceedings of the 28th International Pyrotechnics Seminar, Adelaide, Australia, p. 725, 4-9 nov. 2001.

109. C. J. Morris, B. Mary, E. Zakar, S. Barron, G. Fritz, O. Knio, T. P. Weihs, R. Hodgin, P. Wilkins, C. May, *Rapid initiation of reactions in Al/Ni multilayers with nanoscale layering*, J. Phys. Chem. Solids **71**, 84-89 (2010)

110. A. B. Mann, A. J. Gavens, M. E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, and T. P. Weihs, *Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils*, J. Appl. Phys. **82**(3), 1178 (1997)

111. E. Besnoin, S. Cerutti, Omar M. Knio, and T. P. Weihs, *Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils*, J. of Appl. Phys. **92(**9), 5474 (2002)

112. S. Jayaraman, A. B. Mann, M. Reiss, T. P. Weihs, O. M. Knio, *Numerical Study of the Effect of Heat Losses on Self-Propagating Reactions in Multilayer Foils*, Combust. Flame **124**, 178–194 (2001)

113. J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham, S. J. Spey, and M. E. Reiss, O. M. Knio, M. Powers and M. Whitener, T. P. Weihs, Room-temperature soldering with nanostructured foils, Appl. Phys. Lett. **83**(19), 3987 – 3989 (2003)

114. J. S. Safrany, *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'ingénieur, M1630

115. Frederic V. Mikulec, Joseph D. Kirtland, Michael J. Sailor, *Explosive Nanocrystalline Porous Silicon and Its Use in Atomic Emission Spectroscopy*, Adv.Mater. **14**(1), 38 – 41 (2002)

116. D. Kovalev, V. Yu. Timoshenko, N. Kunzner, E. Gross, and F. Koch, *Strong Explosive Interaction of Hydrogenated Porous Silicon with Oxygen at Cryogenic Temperatures*, Phys. Rev. Lett. **87**(6), 068301-1 – 068301-4 (2001)

117. H. Bartuch, D. Clément, D. Kovalev, H. Laucht, *Silicon initiator, from the idea to functional tests*, Proc. 7th Int. Symp. and Exhib. Sophisticated Car Occupant Safety Syst, 12–16 (2004)

118. A. Hofmann, H. Laucht, D. Kovalev, V.Yu. Timoshenko, J. Diener, N. Kunzner, and E. Gross, *Explosive Composition and its Use*, US Patent, Patent No.: 0072502 A1, 2005.

119. W. Churaman, L. Currano et C. Becker, Initiation and reaction tuning of nanoporous energetic silicon, J. Phys. Chem. Solids **71**, 69-74 (2010)

120. S. M. Arnold and S. Eloise Koonce, *Filamentary Growths on Metals at Elevated Temperatures*, J. Appl. Phys. **27**, 964 (1956)

121. B. Zong, Y. Wu, G. Han, B. Yang, P. Luo, L. Wang, J. Qiu, and K. Li, *Synthesis of Iron Oxide Nanostructures by Annealing Electrodeposited Fe-Based Films*, Chem. Mater. **17**, 1515-1520 (2005)

122. S. Eloise Koonce and S. M. Arnold, *Metal Whiskers*, J. Appl. Phys. **25**, 134 (1954)

123. S. Eloise Koonce and S. M. Arnold, *Growth of Metal Whiskers*, J. Appl. Phys. **24**, 365 (1953)

124. K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, P. Alphonse and J.Y. Chane-Ching, *Synthesis of large-area and aligned copper oxide nanowires from copper thin film on silicon substrate*, Nanotechnol. **18**(27), 275607 (2007)

125. Xuchuan Jiang, Thurston Herricks, and Younan Xia, *CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air*, Nano Letters, **2**(12), 1333-1338 (2002)

126. L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi, *Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method*, J. Cryst. Growth **260**, 130–135 (2004)

127. S. Apperson, R. V. Shende, S. Subramanian, D. Tappmeyer, and S. Gangopadhyay, Z. Chen, K. Gangopadhyay, P. Redner, S. Nicholich and D. Kapoor, *Generation of fast propagating combustion and schock waves with copper oxide/aluminium nanothermite composites*, Appl. Phys. Lett. **91,** 243109 (2007)

128. R. Shende, S. Subramanian, S. Hasan, S. Apperson, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor , S. Nicolich, W. Balas, *Nanoenergetic Composites of CuO Nanorods, Nanowires, and Al-Nanoparticles*, Prop. Explos. Pyrotech. **33**(2), 122 (2008)

129. S. Subramaniam, S. Hasan, S. Bhattacharya, Y. Gao, S. Apperson, M. Hossain, R. V. Shende and S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor and S. Nicolich, *Self-assembled nanoenergetic composite*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **896** (2006)

130. S. H. Kim and M. R. Zachariah, *Enhancing the Rate of Energy Release from NanoEnergetic Materials by Electrostatically Enhanced Assembly*, Adv. Mater. **16**(20), 1821–1825 (2004)

131. A. Prakash, A. V. McCormick, and M. R. Zachariah, *Aero-Sol-Gel Synthesis Nanoporous Iron-Oxide Particles: A Potential Oxidizer for Nanoenergetic Materials*, Chem. Mater. **16**, 1466-1471 (2004)

132. A. Prakash, A. V. McCormick, and M. R. Zachariah, *Synthesis and Reactivity of a Super-Reactive Metastable Intermolecular Composite Formulation of Al/$KMnO_4$*, Adv. Mater. **17**(7), 900-903 (2005)

133. A. Prakash, A. V. McCormick, and M. R. Zachariah, *Tuning the reactivity of Energetic Nanoparticles by creation of a Core-Shell Nanostructure*, Nano Letters, **5**(7), 1357-1360 (2005)

134. F. Severac, C. Rossi, A. Bancaud, A. Estève, *Toward energetic materials nanostructuration through DNA directed nanoparticles self assembly*, NanoSEA 2010, Cassis (France), 28 Juin - 2 Juillet 2010

135. P. Pennarun, doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, *Conception et intégration d'un micro-initiateur sécurisé à base de micro-interupteurs pyrotechniques sur silicium* (2006)

136. H. Pezous, C. Rossi, M. Sanchez, F. Mathieu, X. Dollat, S. Charlot, L. Salvagnac, V. Conédéra, *Integration of a MEMS based Safe Arm and Fire device*, Sensors and Actuators A, **159**(2), 157-167 (2010)

137. H. Pezous, C. Rossi, M. Sanchez, F. Mathieu, X. Dollat, S. Charlot, V. Conédéra, *Fabrication, assembly and tests of a MEMS-based safe, arm and fire device*, J. Phys. Chem. Solids, **71**(2), 75-79, (2010)

Chapitre II : Elaboration de matériaux énergétiques sur silicium

1. K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, P. Alphonse and J.Y. Chane-Ching, *Synthesis of large-area and aligned copper oxide nanowires from copper thin film on silicon substrate*, Nanotechnol. **18**, 275607 (2007)

2. B. J. Hansen, Ganhua Lu, and Junhong Chen, *Direct Oxidation Growth of CuO Nanowires from Copper-Containing Substrates*, J. Nanomater. **2008**, Article 830474, 1 – 7 (2008)

3. R. Haugsrud, *The influence of Water Vapor on the Oxidation of Copper at Intermediate Temperatures*, J. Electrochem. Soc. **149**(1), B14-B21 (2002)

4. A. K. Srivastava, P. Tiwari, A. Kumar, R. V. Nandedkar, *Growth of copper oxide nanorods*, Curr. Sci. **86**(1), 21-23 (2004)

5. Chang Fu Dee, Muhammad Yahaya, Muhamad Mat Salleh and Burhanuddin Yeop Majlis *Synthesis and Characteriztion of Cuo Nanowires*, ICSE2006 Proc. 2006, Kuala Lumpur, Malaysia

6. M. Kaur, K. P. Muthe, S. K. Despande, Shipra Choudhury, J. B. Singh, Neetika Verma, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, *Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper*, J. Cryst. Growth **289** 670-675 (2006)

7. N. Chopra, B. Hu, and B. J. Hinds, Selective growth and kinetic study of copper oxide nanowires from patterned thin-film multilayer structures, J. Mater. Res. **22**(10), 2691-2699 (2007)

8. X. Jiang, T. Herricks, and Y. Xia, *CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air*, Nano Lett. **2**(12), 1333-1338 (2002)

9. L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi, *Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method*, J. Cryst. Growth **260**, 130–135 (2004)

10. C.H. Xu, C.H. Woo, S.Q. Shi, *Formation of CuO nanowires on Cu foil,* Chem. Phys. Lett., **399,** 62–66 (2004)

11. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*, Appl. Phys. letters, **4**(5), 89 (1964)

12. Y.–L. Chueh, M.–W. Lai, J.–Q. Liang, L.–J. Chou, and Z.L. Wang, *Systematic Study of the Growth of Aligned Arrays of a-Fe_2O_3 and Fe_3O_4 Nanowires by a Vapor–Solid Process*, Adv. Funct. Mater. **16**, 2243–2251 (2006)

13. Y. W. Zhu, T. Yu, F. C. Cheong, X. J. Xu, C. T. Lim, V. B. C. Tan, J. T. L. Thong and C. H. Sow, *Large-scale synthesis and field emission properties of vertically oriented CuO nanowire films*, Nanotechnol. **16**, 88-92 (2005)

14. Vanessa F.C. Lins, Erik S. Cecconello, and Tulio Matencio, *Effect of the Current Density on Morphology, Porosity, and Tribological Properties of Electrodeposited Nickel on Copper*", J. Mater. Eng. Perform. **17,** 741–745 (2008)

15. S. H. Fischer, M. C. Grubelich, *Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals*, Proceedings of 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, California, USA, 27-31 July, 1998.

16. K. Zhang, C. Rossi and G. A. Ardila Rodriguez, *Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate*, Appl. Phys. Lett. **91**, 113117 (2007)

17. K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, and V. Conedera, *CuO Nanowires Grown from Cu Film Heated Under a N_2/O_2 Flow*, J. Nanosci. Nanotech. **8**, 1–5 (2008)

18. D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot, *Propriétés du cuivre et de ses alliages*, Techniques de l'ingénieur, M4640

19. Jacques Dalla Torre, doctorat de l'université Paul Sabatier de Toulouse*, Simulation à l'échelle atomique de la croissance de films minces*, thèse, année 2000

20. J. Dalla Torre, G. H. Gilmer, D. L. Windt , R. Kalyanaraman, F. H. Baumann, P. L. O'Sullivan, J. Sapjeta, T. Diaz de la Rubia, M. Djafari Rouhani, *Microstructure of hin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic simulations,* J. Appl. Phys. **94**(1), 263-271 (2003)

21. M. Petrantoni, C. Rossi, V. Conédéra, D. Bourrier, P. Alphonse, C. Tenailleau, *Synthesis process of nanowired Al/CuO thermite*, J. Phys. Chem. Solids **71**, 80–83 (2010)

22. K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko and T. P. Weihs, *Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry*, J. Appl. Phys. **94**(5), 2915-2922 (2003)

23. K. J. Blobaum, A. J. Wagner, J. M. Plitzko, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother and T. P. Weihs, *Investigating the reaction path and growth kinetics in CuO_x/Al multilayer foils*, J. Appl. Phys. **94**(5), 2923-2929 (2003)

24. N. A. Manesh, S. Basu and R. Kumar, *Experimental flame speed in multi-layered nano-energetic materials*, Combust. Flame, **157**(3), 476-480 (2010)

25. C. Vallée, Introduction aux plasmas froids (1ère partie), cours de 3ème année, Polytech'Grenoble (2005)

26. A. Jagminas, J. Kuzmarskyte and G Niaura, *Electrochemical formation and characterization of copper oxygenous compounds in alumina template from ethanolamine solutions*, Appl. Surf. Sci. **201**, 129-137 (2002)

27. Yong Cai Zhang, Jing Yuan Tang, Gen Lin Wang, Ming Zhang and Xiao Ya Hu, *Facile synthesis of submicron Cu_2O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor*, J. Cryst. Growth **294**, 278–282 (2006)

28. J. A. Thornton, *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, J. Vac. Sci. Technol. **11**, 666 (1974)

29. Aimé Richardt, Anne-Marie Durand, *Le vide, les couches minces, les couches dures*, édition In fine (1994)

30. G. Gerald Stoney, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, **82**(553), 172-175 (May 6, 1909)

Chapitre III : caractérisation des performances énergétiques – validation de la capacité à initier d'autres matériaux énergétiques

1. M. Petrantoni, C. Rossi, L. Salvagnac, V. Conédéra, A. Estève, P. Alphonse, C. Tenailleau and Y. J. Chabal, Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro, J. Appl. Phys. 108(8) (2010)

2. S. H. Kim and M. R. Zachariah, Enhancing the Rate of Energy Release from NanoEnergetic Materials by Electrostatically Enhanced Assembly, Adv. Mater. 16(20), 1821–1825 (2004)

3. J. Sun, S. L. Simon, *The melting behavior of aluminum nanoparticles*, Thermochim. Acta **463**, 32–40 (2007)

4. K. Zhang, C. Rossi and G. A. Ardila Rodriguez, *Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate*, Appl. Phys. Lett. **91**, 113117 (2007)

5. M. Petrantoni, C. Rossi, V. Conédéra, D. Bourrier, P. Alphonse, C. Tenailleau, *Synthesis process of nanowired Al/CuO thermite*, J. Phys. Chem. Solids **71**, 80–83 (2010)

6. K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko and T. P. Weihs, *Deposition and characterization of a self-propagating CuO_x/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry*, J. Appl. Phys. **94**(5), 2915-2922 (2003)

7. K. J. Blobaum, A. J. Wagner, J. M. Plitzko, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother and T. P. Weihs, *Investigating the reaction path and growth kinetics in CuOx/Al multilayer foils*, J. Appl. Phys. **94**(5), 2923-2929 (2003)

8. Z. X. Yan, J. H. Wu, S. Ye, and D. Hu, X. D. Yang, *Shock-induced thermal behavior of aluminum nanoparticles in propylene oxide*, J. Appl. Phys. 101, 024905 (2007)

9. K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni and N. Mauran, *A nano initiator realized by integrating Al/CuO – based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater,* J. Microelectromech. Syst. **17**(4), 832 (2008)

10. C. Rossi, *La micropyrotechnie sur silicium et l'intégration microsystèmes*, habilitation à Diriger des Recherches (2006)

11. C. Rossi, D. Esteve, C. Mingues, *Pyrotechnic actuator: a new generation of Si integrated actuator*, Sensors and Actuators **74**, 211–215 (1999)

Chapitre IV: stabilité de la nanothermite : vers une maîtrise des couches barrières

4. J. Sun, S. L. Simon, *The melting behavior of aluminum nanoparticles*, Thermochim. Acta **463**, 32–40 (2007)

2. M. Petrantoni, C. Rossi, L. Salvagnac, V. Conédéra, A. Estève, P. Alphonse, C. Tenailleau and Y. J. Chabal, Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro, J. Appl. Phys. **108**(8) (2010)

3. T. S. Dyer, Z. A. Munir, and V. Ruth, The combustion synthesis of multilayer NiAl systems, Scripta Metall. Mater. **30**(10), 1281 – 1286 (1994)

4. X. Qiu, R. Liu, S. Guo, J. H. Graeter, L. Kecskes, and J. Wang, *Combustion Synthesis Reactions in Cold-Rolled Ni/Al and Ti/Al Multilayers*, Metall. Mater. Trans. A, **40A**, 1541 – 1546, (2009)

5. R. Pretorius, R. De Reus, A. M. Vredenberg and F. W. Saris, *Use of the effective heat of formation rule for predicting phase formation sequence in Al-Ni systems*, Materials letters, **9**(12), 494 – 499 (1990)

6. S. Zhao, T. C. Germann, A. Strachan, *Atomistic simulations of shock-induced alloying reactions in Ni/Al nanolaminates*, J. Chem. Phys. **125**, 164707 (2006)

7. S. Zhao, T. C. Germann, and A. Strachan, *Molecular dynamics simulation of dynamical response of perfect and porous Ni/Al nanolaminates under shock loading*, Phys. Rev. B **76**, 014103 (2007)

8. E. Besnoin, S. Cerutti, Omar M. Knio, and T. P. Weihs, *Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils*, J. of Appl. Phys. **92(**9), 5474 (2002)

9. J. C. Trenkle, L. Koerner, M. W. Tate, S. Gruner, T. P. Weihs, T. C. Hufnagel, *In-situ X-ray Diffraction of Phase Transformations in Nanostructured Reactive Multilayer Foils*, SRMS-5 Conference, Chicago July 30- Aug.2, 2006.

10. A. B. Mann, A. J. Gavens, M. E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, and T. P. Weihs, *Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils*, J. Appl. Phys. **82**(3), 1178 (1997)

11. A. J. Gavens, D. Van Heerden, A. B. Mann, M. E. Reiss, and T. P. Weihs, *Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils*, J. of Appl. Phys., **87**(3), 1255 (2000)

12. S. Jayaraman, A. B. Mann, M. Reiss, T. P. Weihs, O. M. Knio, *Numerical Study of the Effect of Heat Losses on Self-Propagating Reactions in Multilayer Foils*, Combust. Flame **124**, 178–194 (2001)

13. R. Knepper, G. Fritz, and T. P. Weihs, *Controlling the shape of Al/Ni multilayer foils using variations in stress*, Mater. Research Society symposia proceedings, **23**(7), 2009-2016 (2008)

14. R. D. Torres, T. R. Strohaecker, J. J. Moore and G. R. Edwards, Joining NiAl using simultaneous combustion synthesis and pressure, Scripta Metall. Mater. **30**, 463-468 (1994)

15. C. Kim and Y-C. Chung, *First-Principles Calculations of Atomistic Behaviors in Ni/Al (001) and Al/Ni (001) System*, Japan. J. Appl.Phys. **44**(7B), 5700-5702 (2005)

16. J. Wang, O. Knio and T. P. Weihs, US Patent, 2005/0082343A1, *Method of joining using reactive multilayer foils with enhanced control of molten joining materials*, April 21 (2005)

17. S. Zhao and T. C. Germann, A. Strachan, J. Propul. Power **23**, 693-697 (2007)

18. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59** 1758 (1999)

19. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990)

20. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B, **13**, 5188-5192 (1976)

21. M. Petrantoni, A. Hemeryck, J.-M. Ducéré, A. Estève, C. Rossi, M. DjafariRouhani, D. Estève, G. Landa, *Periodic boundary versus quantum cluster approaches in the simulation of a nanoenergetic metallic model-system: Ni/Al(111) surface reactions*, J. Phys. Chem. Solids **71** (2010) 130–133

22. M. Petrantoni, A. Hemeryck, J. M. Ducéré, A. Estève, C. Rossi, M. Djafari Rouhani, D. Estève, and G. Landa, *Asymmetric diffusion as a key mechanism in Ni/Al energetic multilayer processing: A first principles study*, J. Vac. Sci. Technol. A **28(6)**, L15-L17 (2010)

23. http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf

24. J. Kwon, M. Dai,M. D. Halls,E. Langereis,Y. J. Chabal, and R. G. GordoṇIn *Situ Infrared Characterization during Atomic Layer Deposition of Lanthanum Oxide*, J. Phys. Chem. C **113**, 654–660 (2009)

25. M. M. Frank, Y. J. Chabal, M. L. Green, A Delabie, B. Brijs, G. D. Wilk, M.-Y. Ho, E. B. O. da Rosa, I. J. R. Baumvol and F. C. Stedile, *Enhanced initial growth of atomic-layer-deposited metal oxides on hydrogen-terminated silicon*, Appl. Phys. Lett. **83**(4), 740-742 (2003)

26. A. Jagminas, J. Kuzmarskyte and G Niaura, *Electrochemical formation and characterization of copper oxygenous compounds in alumina template from ethanolamine solutions*, Appl. Surf. Sci. **201**, 129-137 (2002)

27. Yong Cai Zhang, Jing Yuan Tang, Gen Lin Wang, Ming Zhang and Xiao Ya Hu, *Facile synthesis of submicron Cu_2O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor*, J. Cryst. Growth **294**, 278–282 (2006)

28. A. Hemeryck, M. Petrantoni, A. Esteve, C. Rossi, M. Djafari Rouhani, G. Landa, D. Esteve, *A mesoscopic model of the intermixing during nanoenergetic materials processing*, J. Phys. Chem. Solids **71**, 125 (2010)