



HAL
open science

Modélisation multiéchelle de la structuration des interfaces dans les nanothermites multicouches Al/CuO déposées en phase vapeur

Cloé Lanthony

► **To cite this version:**

Cloé Lanthony. Modélisation multiéchelle de la structuration des interfaces dans les nanothermites multicouches Al/CuO déposées en phase vapeur. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2014. Français. NNT: . tel-00979648

HAL Id: tel-00979648

<https://theses.hal.science/tel-00979648v1>

Submitted on 16 Apr 2014

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Présentée et soutenue par :

Le

Titre :

Unité de recherche :

Directeur(s) de Thèse :

Rapporteurs :

Autre(s) membre(s) du jury :

Remerciements

À l'issue de cette grande et unique aventure qu'est la thèse, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des personnes ayant contribué de près ou de loin à son bon déroulement...

... Aux directeurs successifs du LAAS pendant ces trois années, Raja Chatila, Jean-Louis Sanchez et Jean Arlat, pour m'avoir accueilli au sein du LAAS.

... Aux membres du jury, qui ont accepté de venir juger et valider mon travail en ce jour pluvieux de janvier. Un grand merci aux rapporteurs, Olivier Politano et Guy Tréglià, qu'ils sachent que j'ai particulièrement apprécié les excellents rapports qu'ils ont produits à propos de mon travail. Merci également à Corinne Dufaure-Lacaze et Éric Lafontaine, pour s'être déplacés et avoir aussi permis des échanges intéressants allant de la DFT à l'industrialisation des matériaux énergétiques.

... À tous ceux qui ne liront jamais ces lignes mais qui ont ma gratitude pour avoir facilité les tâches administratives associées au bon déroulement de la thèse : Marie Estruga, Brigitte Cyrille, Camille Cazeneuve, Christian Berty, Dominique Daurat.

... À tous les membres passés et présents de l'équipe N2IS/ thème NII pour l'accueil, les échanges humains et scientifiques toujours fructueux entre les gens de domaines très divers que comprend cette équipe. Je suis persuadée que la multi-disciplinarité est ce qui fait la force de N2IS, et j'espère que cela restera vrai pour longtemps encore.

... À mes anciens maîtres de stages, Jean-Sébastien Filhol, Cédric Descamps et Martial Boggio-Pasqua, car j'ai appris les fondements de la chimie numérique grâce à eux, des applications les plus fondamentales à l'industrie. Cela a contribué à compléter mes études, certes, mais surtout à m'ouvrir l'esprit à plusieurs domaines scientifiques et à divers contextes de travail.

... À mes directeurs de thèse, Alain Estève, Mehdi Djafari-Rouhani, Carole Rossi et Anne Hémerlyck, qui ont su m'entourer efficacement pendant plus de trois ans, dans une complémentarité qui m'aura laissée bouche bée plus d'une fois. Quelle chance j'ai eue de tomber sur vous quatre ! Le génie modeste de Mehdi, la rigueur de Carole, l'enthousiasme sans faille d'Alain, la grande humanité d'Anne, tous ces ingrédients ajoutés à une passion partagée pour le même sujet m'ont tirée vers l'avant et ont fait de ma thèse une expérience très riche autant qu'efficace sur le plan scientifique !

Merci à Mehdi d'avoir toujours été disponible pour répondre à mes questions, même les plus stupides à mon sens, qui m'ont valu plus d'un « mais non Cloé, enfin tu sais bien qu'il n'y a pas de question bête ! » avant d'obtenir une réponse parfois alambiquée, souvent très longue, mais toujours très pertinente et complète. Mehdi, tu auras été le dernier professeur de mes longues études, merci à toi d'avoir continué à m'apprendre autant de choses.

Merci à Alain de m'avoir portée tout au long de cette thèse, depuis le jour où nous nous sommes rencontrés pour la première fois dans la cour du LAAS et où tu m'as si bien vendu le sujet que j'ai voulu signer tout de suite, jusqu'à cette soutenance qui a tant tardé à arriver, en passant par tous les hauts et les bas propres à la thèse et liés à mon caractère... Tu as eu l'intelligence de me faire confiance dès le départ, tu m'as appris à suivre certaines de mes intuitions, à écouter celles des autres pour ensuite mener des discussions scientifiques parfois animées et toujours constructives. Tu as eu la sagesse de me laisser tantôt travailler en autonomie, ce qui a contribué à me donner confiance, tantôt de me guider de façon plus précise, et de me rassurer lorsque je perdais pieds dans une mare de doutes et/ou de peurs. Surtout la dernière année, pour l'étape tant redoutée de la rédaction, qui a été si particulière pour moi car associée à un vécu personnel difficile.

Merci à Anne qui, dans cette fameuse dernière année, a été d'une aide salutaire à certains moments pénibles, personnellement ou professionnellement. J'ai partagé avec toi autant mes peines que mes victoires, tu as toujours été là à chacune d'elles et tu m'as permis de bien profiter des réussites que m'a amenée la thèse, à prendre du recul sur ce qui m'arrivait, en somme. Tu as été comme une amie pendant cette thèse, même si par la suite nos âges et nos situations différentes vont probablement nous séparer, toi à qui je souhaite une superbe carrière au LAAS et peut-être ailleurs, et moi qui m'envole vers de nouveaux horizons.

Finalement, merci à vous quatre, qui m'avez donné la chance de faire plusieurs communications pendant ces 3 ans, Nice, Belfast, Nantes, Boston et enfin les Doctoriales, autant grâce à des moyens financiers qu'à la confiance que vous m'avez accordée pour présenter mes propres travaux devant diverses communautés. Cela m'a permis de confirmer ma passion pour l'échange, la transmission des savoirs et le contact humain qui guident aujourd'hui mon projet professionnel.

... À mes collègues de fortune ou de galère, en particulier ceux qui ont commencé leur thèse en même temps que moi et dans la même équipe... Mes chers Mehdi et Guillaume, cette thèse n'aurait pas été la même sans vous ! Que de rires à la cantine ou à la machine à café, lors des pauses interminables passées au soleil des mois de juillet et d'août, quand le labo est vide et que l'ambiance est détendue ! À ces soirées passées juste tous les trois, à parler de choses et d'autres, à critiquer un peu les « chefs » évidemment, à balancer des blagues pourries et/ou grivoises ("casse-dédi" spéciale à Guillaume), et à tous ces hauts et ces bas que nous avons partagés de façon très forte puisque nos parcours étaient presque synchro. De la petite déprime du début de la 3^{ème} année, à la comparaison de l'avancement des chapitres, et du serrage de coudes pour l'étape ultime, la préparation de la soutenance. Grands moments pour chacun d'entre nous...

... À tous les autres, car le groupe de thésards et post-docs de N2IS a comporté plusieurs autres trublions, je pense à Cédric, Ilyès, Jean-Marie, Adrien pour ma première année, à Ana, Sébastien, Ludo, Marc, et enfin Théo et Mathilde, les deux derniers arrivés dans le groupe « matériaux énergétiques », mais qui ont déjà su trouver leur place dans ce groupe très soudé ! Je me suis fait des copains et des amis au LAAS, quelle chance j'ai décidément !

Merci à Jean-Marie, qui occupe une case intermédiaire entre encadrant et collègue, puisque tu as alternativement joué le rôle de conseil scientifique très avisé ("monsieur Wikipédia"), surtout pendant l'année où le bureau A9c fût le notre, et de déconneur parmi les autres, à toujours placer un bon mot au moment idoine, à l'instar de cette phrase même (oui, parce que « callipyge » et « insecte xylophage » c'est difficile à placer dans des remerciements... Ah ben non, en fait c'est fait!).

Merci à Georges enfin, avec qui j'ai partagé un bureau pendant les deux années restantes et avec qui je n'ai pas moins rigolé. Jojo, physicien au grand cœur qui a su faire une exception pour la chimiste que je suis ! Toujours présent pour, au choix, déboguer un ordinateur qui n'en fait qu'à sa tête, répondre à des questions d'ordre scientifique ou administratif, raconter une bonne blague, ou en répéter inlassablement de moins bonnes à base de « faut pas chercher Mehdi à quatorze heures »... Heureusement, je suis bon public et j'apprécie le comique de répétition, nous y avons donc tous les deux trouvé notre compte !

... À tous ceux qui, dans ma vie personnelle, ont été présents pendant ces trois ans, et en particulier à ceux qui étaient présents le jour J.

Merci aux membres de ma famille, de ma belle-famille et à mes amis qui ont essayé maintes fois de comprendre ce que je faisais, « mais ça consiste en quoi une thèse dans la pratique ? », « Réexplique-moi, les matériaux sur lesquelles tu travailles, ils servent à quoi déjà ? », j'ai vécu cet intérêt comme une preuve de votre affection, car au fond je sais bien que les nanothermites, comment dire... Partager ma passion avec vous a été super, je recommencerai lorsque j'aurai un nouvel emploi, qui, j'espère, me passionnera autant que la thèse !

Mention spéciale à ma grande sœur Alix qui a mis un point d'honneur à comprendre ce que je faisais tout au long de mes études alors qu'elle ne fait plus de sciences depuis longtemps.

Mention encore plus spéciale à ma Mômman car c'est elle qui m'a donné la chance d'arriver jusque-là. Parce qu'elle a cru en moi, qu'elle m'a poussée tout au long de mes études, jusqu'à ce jour de grande fierté qu'a été la soutenance de thèse.

Merci à mon ami Thomas, mon « calculateur préféré », qui lors de nos virées dans Bordeaux ou Toulouse s'est aussi intéressé à ce que je faisais, de son œil habitué au calcul appliqué à la physique,

ce qui a donné lieu à des cours très particuliers sur l'équation de Schrödinger, la DFT ou les matériaux énergétiques conduisant à des digressions fort intéressantes sur la propulsion des lanceurs de satellites, se muant ainsi en un cours de physique appliquée... Tout ceci dans le périmètre immédiat de sushis ou de hamburgers, de bière ou de whisky de qualité. Parce que bon, c'est pas parce qu'on est des scientifiques qu'on va commencer à se prendre au sérieux !

Merci à mon amie Marion, qui a pu comprendre mieux que personne toutes les étapes traversées pendant une grosse partie de la thèse, pour les avoir vécues à peine un an auparavant. Pour m'avoir remonté le moral quand c'était dur, pour t'être toi aussi réjouie de mes victoires, pour m'avoir « coachée » lorsque c'était nécessaire, à coups de « non mais ça c'est normal ne t'inquiète pas ! Allez courage c'est le dernier chapitre/la dernière ligne droite avant l'envoi du manuscrit / avant la soutenance ! ». J'ai l'impression que tu as revécu ta dernière année de thèse à travers moi, et cette énorme solidarité m'a rassurée, m'a touchée...

Enfin, le dernier mais pas des moindres, celui pour qui les mots vont me manquer tellement sa place dans ma vie est importante. Celui avec qui j'ai TOUT partagé, depuis l'année où nous avons eu la chance de nous rencontrer, à la fac de Montpellier il y a 10 ans de ça. Rémy, si je suis docteure aujourd'hui c'est aussi grâce à toi et je veux que ceci reste gravé dans les pages de ce manuscrit. Parce que les études et la thèse ont été un ensemble de choses, d'étapes, de gens que j'ai tous remerciés ici mais tu es le seul qui a vraiment tout vécu, des sauts de joies aux pires moments, et qui m'a toujours soutenue sans faille même quand tu ne comprenais pas ma détresse. Parce que l'année 2013 a été difficile pour plein de raisons, mais que même dans les injustices de la vie nous avons su nous serrer les coudes et être plus forts ensemble, tous mes remerciements ne suffiront pas...

Finalement, je ne le dirai jamais assez : quelle chance j'ai eue, et pourvu que ça dure !

Dans ces dernières lignes, je m'adresse au futur thésard ou stagiaire curieux qui lira peut-être ceci : comme tu l'as vu dans ces 4 pages impudiques, cette thèse a été l'aventure la plus importante de ma jeune vie. J'ai mis toute ma passion et mon énergie à rédiger ce manuscrit, alors puisses-tu le respecter, le lire de façon attentive et en tirer le meilleur bénéfice, ou au moins ne pas l'utiliser pour caler le pied d'une table bancale...

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre 1 : problématique et enjeux de la thèse	12
I. LE CONTEXTE : LES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES.	12
A. DÉFINITION ET HISTORIQUE	12
B. LA RÉVOLUTION LIÉE À LA NANOSTRUCTURATION	13
<i>1. Le besoin de miniaturisation pour l'intégration</i>	<i>13</i>
<i>2. Les principales formes physiques synthétisées</i>	<i>15</i>
C. INTÉRÊTS ÉNERGÉTIQUE ET TECHNOLOGIQUE DES NANOTHERMITES	16
<i>1. Pourquoi les multicouches nanométriques ?</i>	<i>16</i>
<i>2. Pourquoi les thermites ?</i>	<i>19</i>
II. LES NANOTHERMITES MULTICOUCHES AL/CuO	22
A. HISTORIQUE ET CONTEXTE AU LAAS	22
<i>1. Jusqu'au choix du couple Al/CuO</i>	<i>22</i>
<i>2. Description du procédé de fabrication par PVD</i>	<i>23</i>
B. CONSÉQUENCE DE LA MINIATURISATION : LA PROBLÉMATIQUE DES COUCHES BARRIÈRES	26
<i>1. Leur formation inévitable lors du dépôt</i>	<i>26</i>
<i>2. Leur influence sur la réactivité du matériau</i>	<i>27</i>
C. LES QUESTIONS POSÉES FACE À CE VERROU TECHNOLOGIQUE	28
<i>1. Pourquoi maîtriser la formation des couches barrières ?</i>	<i>28</i>

2. Comment comprendre leur formation pendant le dépôt ?	29
III. LES APPROCHES NUMÉRIQUES EXISTANTES	31
A. LES MODÈLES CONTINUS	31
B. LES CALCULS À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE	35
1. La dynamique moléculaire	35
2. Les calculs statiques et leur utilisation	39
C. LES MODÈLES DE TYPE MONTE-CARLO CINÉTIQUE	40
IV. CONCLUSION : LA MODÉLISATION MULTIÉCHELLE COMME RÉPONSE AUX QUESTIONS	42
Chapitre 2 : méthodologies	45
I. LES APPORTS DE LA MODÉLISATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE PAR DFT	46
A. LA THÉORIE : PRINCIPE DE LA DFT	46
1. Les équations	46
<i>a) Schrödinger et le problème à n-corps</i>	46
<i>b) Hohenberg, Kohn, Sham et la théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	47
2. Outils de résolution de l'équation fonctionnelle de la densité	49
<i>a) Les fonctionnelles</i>	49
<i>b) Les pseudo-potentiels</i>	50
B. LA PRATIQUE : UTILISATION DU CODE VASP	50
1. Recherche de minima d'énergie	50
2. Recherche de chemins réactionnels	56
3. Paramètres utilisés dans la thèse	57

II. LA SIMULATION À L'ÉCHELLE MÉSOSCOPIQUE	59
A. LA THÉORIE : PRINCIPE D'UNE SIMULATION DE TYPE MONTE-CARLO CINÉTIQUE	59
<i>1. Monte-Carlo à l'équilibre</i>	<i>59</i>
<i>2. Monte-Carlo résolu en temps</i>	<i>60</i>
B. LA PRATIQUE : CONSTRUCTION DU SIMULATEUR	62
<i>1. L'algorithme de base</i>	<i>62</i>
<i>2. Implémentation des mécanismes</i>	<i>64</i>
III. DÉMARCHE GÉNÉRALE ADOPTÉE PENDANT LA THÈSE	66
Chapitre 3: calculs à l'échelle atomique	69
I. DÉPÔT D'ESPÈCES MOLÉCULAIRES SUR AL(111)	69
A. INTERACTION CUO/AL(111)	69
B. INTERACTION O2/AL(111)	72
II. DÉPÔT DE CUIVRE ATOMIQUE SUR AL	75
A. MIGRATION ET REGROUPEMENT DE SURFACE	75
B. PÉNÉTRATION DANS LA SURFACE	78
III. DÉPÔT D'OXYGÈNE ATOMIQUE SUR AL	80
A. PHASE D'ADSORPTION	80
<i>1. Effets de groupe</i>	<i>80</i>
<i>2. Adsorption ou insertion ?</i>	<i>83</i>
B. PHASE D'OXYDATION	87

1. Mécanisme de nucléation	87
2. Oxydation jusqu'à 2 MC d'oxygène	92
IV. CO-DÉPOT DE CUIVRE ET OXYGÈNE SUR AL	97
A. RÉACTIVITÉ DU CUIVRE VIS-À-VIS DE L'OXYDE	97
B. RÉACTIVITÉ DE L'OXYGÈNE DANS UNE ZONE RICHE EN CUIVRE	101
1. Construction de la surface « AlCu »	101
2. Adsorption d'oxygène et oxydation jusqu'à 2 MC	103
Chapitre 4 : simulateur Monte-Carlo cinétique Al/CuO	108
I. FONCTIONNEMENT GÉNÉRAL DE COCOA	108
A. LE RÉSEAU	109
B. LES MÉCANISMES IMPLÉMENTÉS	111
C. LA GESTION DU TEMPS	113
1. Cas général : mécanismes avec barrière	113
2. Cas particulier : mécanismes sans barrière	114
D. RÉCAPITULATIF	116
II. L'EXPLOITATION DES SIMULATIONS	119
A. LES FICHIERS DE SORTIE	119
B. ANALYSE XPS ET SUIVI DES ÎLOTS DE CUIVRE	120
C. SUIVI DE LA TAILLE ET COMPACTITÉ DES ÎLOTS D'OXYGÈNE	121
D. RÉPARTITION DES TYPES D'ÉVÉNEMENTS	122
E. CONSTRUCTION D'UN FILM	123

III. RÉSULTATS ET VALIDATION PRÉLIMINAIRE	123
A. DÉPÔT D'OXYGÈNE	123
<i>1. Plan d'expérience</i>	<i>123</i>
<i>2. Résultats de simulation</i>	<i>125</i>
B. DÉPÔT DE CUIVRE	132
<i>1. Plan d'expérience</i>	<i>132</i>
<i>2. Résultats de simulation</i>	<i>133</i>
C. CO-DÉPÔT DE CUIVRE ET OXYGÈNE	136
<i>1. Plan d'expérience</i>	<i>136</i>
<i>2. Résultats de simulation</i>	<i>136</i>
Conclusion générale	141
Références bibliographiques	146
ANNEXE 1 : Liste des types d'occupations et des mécanismes dans COCOA	156
ANNEXE 2 : Traitement de la migration rapide du cuivre dans COCOA	159
ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA	161

Introduction générale

En matière de nouvelles technologies, de l'électronique pure à la microinformatique en passant par les microsystèmes, le monde actuel est dans une course perpétuelle à la miniaturisation. Cette volonté d'aller vers le « toujours plus petit » se pose donc également pour ce qui concerne les sources d'énergie. Leur miniaturisation ouvre des voies nouvelles de microsources dites « embarquées », intégrées aux systèmes afin d'assurer leur portabilité et leur autonomie. Citons le développement des sources d'énergie primaires entraînant une réaction secondaire à plus grande échelle, par exemple le déclenchement très rapide d'un système de gonflage d'airbag d'une automobile en cas de collision, où l'impact engendre une réaction en chaîne amenant finalement à l'injection de gaz dans les coussins. Un autre exemple est celui de la mise à feu de dizaines de tonnes de combustible solide (propergol) contenu dans les boosters des lanceurs de type Ariane, où cette réaction très énergétique et à très grande échelle peut être initiée par la combustion simultanée de plusieurs petites sources d'énergie situées en des points stratégiques des réservoirs.

Dans ce contexte, les matériaux énergétiques, jusqu'alors utilisés à des fins de démolition, d'artillerie et de feux d'artifice, se sont avérés être les premiers candidats pour mener les études visant à miniaturiser les dispositifs classiques. La reconversion de ces matériaux de base s'est largement nourrie de l'essor des nanomatériaux au cours du XX^{ème} siècle, quand la maîtrise de la structuration de la matière à l'échelle nanométrique a été rendue possible par le développement de technologies de fabrication et caractérisation nouvelles. Ainsi, de nombreuses équipes de recherche et d'industriels se sont intéressées aux nanothermites dans le but de mettre au point des micro-sources d'énergies applicables à différents domaines.

Les nanothermites sont composées d'un oxydant sous la forme d'un oxyde métallique et d'un réducteur, généralement l'aluminium. La nanostructuration de ces matériaux augmente considérablement leur surface de contact et donc leur réactivité. Leur intérêt applicatif est lié à une grande densité d'énergie, i.e la capacité de libérer une grande quantité d'énergie par la combustion d'une faible masse et/ou un faible volume de matériau. Fabriquées sous forme de couches successives par un procédé de dépôt en phase vapeur, elles offrent également une compatibilité avec les technologies de fabrication des microsystèmes. Ces caractéristiques les rendent idéales pour l'élaboration de sources d'énergie miniaturisées et ont mené à leur intégration dans les MEMS (*Micro ElectroMechanical Systems*) pour la mise au point de détonateurs et micro-initiateurs, donnant ainsi naissance à la micropyrotechnie pour le domaine spatial, aéronautique et automobile, secteurs forts d'innovations et de transferts technologiques.

Mais la miniaturisation de ces sources d'énergie solides et leur fabrication à l'échelle nanométrique rend désormais les phénomènes microscopiques déterminants. La proportion des interfaces entre les couches alternées de réactifs devient non négligeable devant les épaisseurs des matériaux massifs, ce qui leur donne un rôle à part entière dans la réactivité finale et plus généralement sur les propriétés thermiques (vieillessement, facilité d'initiation, vitesse de combustion, quantité d'énergie libérée). Cependant, malgré l'évolution spectaculaire des moyens de fabrication et de caractérisation, ces interfaces restent peu maîtrisées expérimentalement. En-deçà de certaines épaisseurs des multicouches, les matériaux produits deviennent instables et la reproductibilité chute considérablement. Cela permet de dégager un certain nombre de questions quant à la nature des couches d'interface, leur structuration, le rôle de certaines structures locales (défaut ponctuels ou étendus) sur les propriétés de stabilité du matériau. De fait, ces interfaces sont difficilement accessibles et analysables par les méthodes expérimentales actuelles, ce qui met en évidence le besoin impérieux d'une modélisation à l'échelle atomique prédictive permettant de comprendre puis d'anticiper tous les paramètres relatifs à leur formation.

Le travail sur les nanothermites existe depuis une quinzaine d'années au LAAS, et l'équipe d'expérimentateurs dirigée par Carole Rossi reste pionnière en matière de fabrication et d'analyse de matériaux multicouches. Cette structuration est, parmi diverses possibilités, optimale du point de vue du rendement énergétique et de son contrôle puisque l'on peut ajuster les épaisseurs de couches successives avec précision et ainsi jouer sur la surface de contact entre les composants. En effet toute intrication des réactifs optimise les échanges de matière par diffusion atomique, moteurs de la réaction de combustion à l'origine du dégagement d'énergie. Le procédé PVD (*Physical Vapor Deposition*) est une technique très couramment utilisée dans le domaine, elle offre un compromis idéal entre vitesse de dépôt et contrôle des épaisseurs déposées. C'est en outre une technique compatible avec les technologies de fabrication en micro et nanosystèmes. Le LAAS possède cet équipement et de nombreuses caractérisations de couches très utiles pour la validation de calculs ont pu être effectuées.

Dans le même temps, un savoir-faire concernant la modélisation multiéchelle pour le dépôt de divers types de matériaux a été développé au sein de la même équipe. L'intérêt de cette approche est d'avoir accès aussi bien à des données fondamentales de la chimie des interactions se produisant pendant les procédés d'élaboration, qu'à la simulation de ces procédés à l'échelle atomique, permettant mieux qu'aucun moyen expérimental d'investigation de comprendre et prédire la formation des interfaces.

Dans ces travaux de thèse, notre ambition est d'utiliser la modélisation à l'échelle atomique afin de comprendre les mécanismes chimiques entrant en jeu lors du dépôt PVD de matériaux

énergétiques de type Al/CuO en nanocouches empilées. Le premier enjeu est d'expliquer puis de prédire la formation et le vieillissement des interfaces au contact des couches successives en termes de composition et structure, cette nanostructuration influençant fortement les propriétés finales du matériau. Dans ce cadre, **le but à terme est de mettre au point un outil de simulation du dépôt grâce à ces connaissances de base des mécanismes chimiques élémentaires. Ce simulateur, basé sur une technique de Monte-Carlo cinétique, se veut *in fine* prédictif et devra permettre de moduler les conditions de fabrication du matériau selon ses propriétés finales fixées par un cahier des charges.** Pour mener à bien ce travail de modélisation, nous utiliserons comme modèle le couple Al/CuO étant donné son intérêt pour les applications futures en nanoénergétique et le nombre florissant de travaux expérimentaux le concernant, ce qui multipliera la possibilité de comparaisons et facilitera la validation de nos résultats.

Cette thèse s'inscrit dans une dynamique à long terme de l'équipe du LAAS mettant en synergie modélisation-simulation et expérience : les travaux majoritairement expérimentaux de Marine Petrantoni (doctorat soutenu en 2010) ont permis le lancement de trois nouvelles thèses à sa suite. Cela inclut les présents travaux en modélisation des procédés des matériaux énergétiques, qui se situent en amont de la fabrication des nanothermites multicouches Al/CuO, ainsi que deux thèses expérimentales menées en parallèle, qui traitent de l'utilisation de ce matériau, depuis l'étude des performances selon les conditions de dépôt jusqu'à l'intégration dans des systèmes embarqués (sujets de Mehdi Bahrami et Guillaume Taton). De la même façon, cette thèse sera le point de départ de travaux ultérieurs, qui approfondiront ou réutiliseront certains des résultats obtenus, ceci afin d'accéder à une meilleure compréhension du procédé de dépôt et à une version plus avancée du simulateur (thèse de Mathilde Guiltat).

Cette dynamique de travail est soutenue financièrement par plusieurs organismes. Notamment, cette thèse a été cofinancée par la DGA (Délégation Générale de l'Armement) pour son intérêt dans la maîtrise des matériaux et dispositifs utilisés dans le domaine militaire. La mise au point d'un outil innovant permettant la compréhension du dépôt de matériau doit permettre, à terme, de maîtriser son élaboration et donc ses propriétés en termes de sensibilité, de réactivité/stabilité, des caractéristiques indispensables à l'application au domaine de l'armement et la défense.

Ce rapport de thèse s'articule en quatre chapitres.

Le premier expose un état de l'art concernant les nanothermites, et particulièrement les multicouches Al/CuO. Nous y exposerons les différentes techniques de fabrication existantes et les formes physiques associées, les buts technologiques poursuivis, l'état de la compréhension issue des données de caractérisation sur l'arrangement physique ainsi que la composition chimique des

couches. Ceci nous permettra d'identifier clairement la problématique à traiter, les questions posées par la communauté. Nous dresserons également un état de l'art en matière de modélisation de ces matériaux afin de cerner les besoins méthodologiques en relation avec la problématique générale sur l'accompagnement de la filière technologique Al/CuO multicouche.

Le second chapitre est théorique. Nous y exposons la théorie utilisée pour le calcul à l'échelle atomique, depuis l'équation de Schrödinger à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), communément employée de nos jours pour toutes sortes de calculs de propriétés chimiques. Nous détaillons aussi notre utilisation du code commercial VASP mis à disposition, pour rechercher des configurations thermodynamiquement stables ou chercher des états de transition afin de hiérarchiser la cinétique des processus chimiques identifiés. Ensuite, la technique du Monte-Carlo Cinétique est expliquée de façon générale afin de mieux comprendre comment fonctionnera le simulateur du dépôt de matériau. Enfin la méthode de travail adoptée pendant la thèse est détaillée dans le but de montrer en quoi consiste la démarche multiéchelle dans la pratique et de visualiser les liens entre les résultats exposés dans les deux chapitres suivants.

Les résultats des calculs DFT sont présentés et commentés dans le chapitre trois. Dans cette thèse seul le dépôt d'oxyde de cuivre sur l'aluminium est considéré, celui d'aluminium sur la surface CuO a été mis de côté pour cette étude. En effet nous avons jugé la mise en œuvre des calculs plus complexe dans la mesure où la structure électronique et les propriétés magnétiques de ce matériau rendent les calculs avec VASP très coûteux en temps, alors que la surface d'aluminium est un système classique très largement étudié autant par la DFT que par l'expérience, nous fournissant de nombreux travaux de références auxquels comparer nos futurs résultats.

En revanche le dépôt de cuivre atomique, puis de l'oxygène atomique, et enfin le dépôt simultané des deux espèces sur une surface d'aluminium sont étudiés. Nous mettons en évidence les phénomènes physiques propres au dépôt sur une surface : les effets de groupe des atomes adsorbés, la migration, l'insertion dans le substrat ; mais aussi d'autres phénomènes particuliers comme l'oxydation ou l'insertion en masse du cuivre dans l'aluminium.

Le quatrième et dernier chapitre explique le fonctionnement du programme COCOA (*Codeposition Of Copper, Oxygen and Aluminum*) qui simule le dépôt d'oxygène et de cuivre atomiques sur une surface d'aluminium, grâce aux connaissances apportées par le calcul et exposées dans le précédent chapitre. Nous y exposons la liste des réactions chimiques prises en compte dans le simulateur en expliquant nos choix. Enfin, nous comparons les résultats de sortie du simulateur avec des références externes, théoriques et expérimentales, afin de valider son fonctionnement sur

ses trois aspects : dépôt d'oxygène seul, de cuivre seul puis de Cu et O simultanément sur l'aluminium.

En conclusion de ce rapport de thèse, nous ferons un rappel du sujet traité et des résultats obtenus autant à l'échelle atomique que grâce à notre simulateur, puis nous tenterons de faire un point sur les réponses concrètes apportées à la problématique. Nous soulèverons enfin les questions qui restent à traiter, afin d'avoir une vision de ce qui pourrait être fait dans l'avenir pour compléter ces travaux.

Chapitre 1 : problématique et enjeux de la thèse

Ce chapitre présente un historique des matériaux énergétiques afin de comprendre l'intérêt qui leur a toujours été porté avant d'en arriver aux récentes études plus poussées sur les nanothermites déposées en multicouches. Celles-ci sont devenues intéressantes lorsque les moyens de fabrication ont permis de maîtriser la nanostructuration de la matière et ont rapidement ouvert toute une gamme d'applications pour la micropyrotechnie. C'est ainsi que les nanothermites arrangées en multicouches et composées du couple Al/CuO particulièrement ont été étudiées au LAAS pour leur future intégration dans les microsystèmes en vue de fabriquer des micro-initiateurs. Après avoir introduit les nanothermites, leur miniaturisation dans le cadre des dépôts multicouches, nous indiquons la problématique technologique liée à leur mode de fabrication. La contrepartie d'une miniaturisation intensive des couches déposées est le rôle grandissant des phénomènes microscopiques sur les caractéristiques énergétiques finales du matériau par le biais de la formation de couches de mélange aux interfaces entre les composants réactifs.

Ce chapitre introductif se termine par un état de l'art des diverses méthodes de simulation numérique appliquées aux matériaux énergétiques. Nous y voyons la variété des méthodes existantes selon les phénomènes concernés, des modèles continus pour étudier la combustion du matériau jusqu'aux modèles à l'échelle atomique pour comprendre la chimie de surface lors du dépôt de matière.

En guise de conclusion, nous indiquons la démarche adoptée afin de répondre aux questions soulevées lors de l'exposé de l'état de l'art du domaine aussi bien au niveau des technologies que des besoins en modélisation des matériaux énergétiques nanostructurés.

I. LE CONTEXTE : LES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES.

A. DÉFINITION ET HISTORIQUE

La notion de matériau « énergétique » existe depuis très longtemps, principalement sous la forme de matériaux explosifs, le plus ancien exemple étant la poudre à canon utilisée en Chine depuis le XII^{ème} siècle. Ce terme regroupe simplement tous les matériaux ayant la capacité de libérer

de l'énergie lorsqu'ils sont soumis à un stimulus. Ce stimulus peut être de diverses natures physiques : thermique, électrique, optique, et provoque une réaction chimique très exothermique grâce au mélange des composants du matériau, la chaleur alors dégagée étant un produit de la réaction.

Depuis cette époque et jusqu'à la moitié du XX^{ème} siècle, les applications des matériaux énergétiques sous forme de poudres restent tournées vers l'artillerie, la pyrotechnie de divertissement (les feux d'artifice) et la démolition, ce qui implique que la réaction d'initiation de la poudre noire est assez bien maîtrisée, au moins la connaissance du rapport quantité de matière/énergie libérée.

Une autre étape marquante du domaine est l'application à la soudure et la réparation de grosses pièces métalliques telles que des rails de chemin de fer grâce à la découverte des réactions aluminothermiques à la veille du XX^{ème} siècle (parfois surnommé « siècle de l'aluminium » [1]), par Hans Goldschmidt dès 1895 [2]. Elles consistent à utiliser un mélange d'aluminium et d'un oxyde métallique, à chauffer l'ensemble pour provoquer la réaction, et à utiliser le métal en fusion produit pour constituer le corps de la soudure [3, 4]. Dans ces premières réactions de type « thermite » c'est donc le produit physique qui est utilisé, le métal qui a changé de phase, et la chaleur libérée par la réaction n'est qu'un moyen de provoquer cette fusion. La soudure aluminothermique est une technique toujours d'usage, mais au fil du temps il a été envisagé de mettre à profit l'énergie libérée localement par la combustion de ces matériaux, et nous allons voir que c'est cette voie qui a ensuite été exploitée.

Les regards se sont à nouveau tournés vers les matériaux énergétiques lorsque les techniques de fabrication ont évolué vers l'échelle nanométrique et la nanoingénierie. Un premier brevet [5] publié en 1958 décrit pour la première fois une méthode de dépôt de films métalliques très minces (la pulvérisation cathodique). Cette découverte technologique ne tarde pas à être reprise dans plusieurs autres travaux [6-11] dans les années 1960-70, toujours appliqués aux matériaux magnétiques en général et à des fins d'amélioration de l'appareil. Dans le même temps d'autres techniques sont mises au point pour contrôler la structure de la matière à une échelle en deçà du micromètre [12-15]. Cette évolution parallèle de diverses techniques de fabrication a rendu possible la nanostructuration de la matière, ce qui a constitué un tournant dans l'histoire des matériaux. Dans la partie suivante nous traitons les conséquences de ce tournant technologique du point de vue des matériaux énergétiques.

B. LA RÉVOLUTION LIÉE À LA NANOSTRUCTURATION

1. Le besoin de miniaturisation pour l'intégration

La nanoingénierie offre la possibilité de maîtriser la composition et la structure de la matière

à l'échelle nanométrique. Cette évolution est tout à fait cohérente avec le besoin croissant de miniaturisation dans les secteurs industriels tels que l'automobile, le spatial ou l'aéronautique, en parallèle de l'essor des microsystèmes embarqués et autres MEMS (*Micro ElectroMechanical Systems*). Cette dénomination comprend les systèmes basés sur les technologies de la microélectronique et la microfabrication qui, historiquement, existent grâce aux nouvelles technologies à base de silicium. Ces dispositifs sont construits d'un seul bloc (sans besoin d'assemblage de plus petites pièces), ils contiennent toutes les parties servant à remplir leur fonction, ils sont donc de préférence autonomes en énergie, et communiquent avec l'extérieur par le biais de signaux électriques, magnétiques ou optiques [16, 17]. Typiquement, ce sont le plus souvent des micro-initiateurs et des micro-capteurs intégrés à des systèmes de taille supérieure, et une des difficultés réside dans le besoin de discrétion de ces dispositifs vis-à-vis du système auquel ils sont intégrés : il ne doivent perturber ni son fonctionnement ni sa structure physique (pas de courts-circuits électriques, d'interférences électromagnétiques, pas de fragilisation d'un matériau).

Les applications possibles sont nombreuses, mais une des plus connues est sans doute le déclenchement d'un airbag, où les MEMS impliqués sont un jeu d'accéléromètres, de capteurs d'impacts et de gyroscopes capables d'identifier la survenue d'une collision. Un signal est alors envoyé pour initier une réaction chimique libérant très rapidement une quantité suffisante de gaz pour gonfler les coussins dans l'habitacle. Cette série d'événements a été imaginée dès le début des années 70 avec le dépôt du premier brevet [18], puis le nombre de dépôts de brevets sur les airbags a été multiplié à partir de 1989, où chaque industriel y est allé de sa spécificité [19-22]. A cette époque, la nouvelle capacité à fabriquer des microsystèmes a donc répondu au besoin de miniaturisation pour l'intégration, ici l'embarquement de capteurs à bord d'une automobile.

Les capteurs de mouvements sont aussi utilisés pour la surveillance des structures (*Structure Health Monitoring*) [23-25] sous l'effet du vieillissement ou de contraintes dues à l'environnement (ailes d'avion et pales de réacteurs). Dans un autre registre, il existe aussi des dispositifs microfluidiques pour la microbiologie ou l'analyse chimique *in situ* (*lab-on-chip*) [26, 27], simples exemples parmi la longue liste de domaines d'applications concernés par les MEMS.

Dans le cas du stockage d'énergie chimique (*nanoenergetic-on-a-chip*) [28, 29], la maîtrise de la réactivité du matériau est aussi une condition *sine qua non* à son intégration. L'initiation inopinée du matériau énergétique n'est pas souhaitable pour des raisons évidentes de sécurité et de fiabilité. La manipulation de la micro-source d'énergie par un opérateur ne doit pas mettre sa santé en danger, il faut donc que celle-ci s'initie uniquement au moment voulu. De plus ces initiateurs sont à usage unique, la réaction n'étant pas réversible, et leur combustion prématurée en ferait de la matière perdue et pourrait engendrer le déclenchement involontaire d'un processus secondaire de grande ampleur. **D'où le besoin de contrôler la réactivité du matériau, i.e choisir le moment de son initiation mais aussi prédire la quantité d'énergie dégagée.**

C'est ce dernier point qui justifie les nombreuses recherches sur des formes physiques et des compositions chimiques diverses à donner aux matériaux énergétiques.

2. Les principales formes physiques synthétisées

À partir du moment où les techniques de nanostructuration de la matière ont émergé, le but des recherches menées sur les matériaux énergétiques a été d'étudier l'influence de ces techniques de fabrication sur la forme finale du matériau et sa réactivité.

Parlons tout d'abord des différentes formes physiques sous lesquelles peut se présenter un matériau énergétique, c'est-à-dire de quelles façons peut-on mettre en contact les réactifs. Dans le contexte exposé précédemment, seules les formes solides nous intéressent, puisqu'elles sont à destination d'intégration aux microsystèmes. L'exemple typique du pétrole raffiné (essence) en tant que carburant des moteurs à combustion équipant nos voitures d'aujourd'hui n'est donc pas pertinent ici. La variété des formes est bien plus grande en phase solide, puisque la densité de matière peut être largement modulée de façon à obtenir des matériaux plus ou moins compacts et poreux (voir schéma en figure 1).

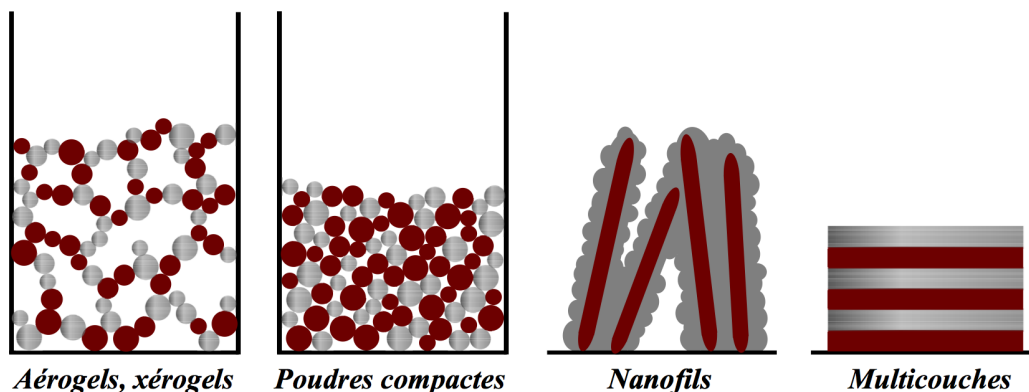


Figure 1 : les formes physiques les plus courantes schématisées

Les aérogels et xérogels sont peu denses et obtenus à partir de procédés sol-gel. Ces techniques aujourd'hui bien maîtrisées permettent d'avoir une structure réticulée et très aérée, donc très légère, et de ce fait plutôt fragile. Les composants du matériau énergétique peuvent constituer la structure elle-même [30, 31] comme schématisé sur la figure 1 ou peuvent être contenus dans les macropores d'une matrice de silice [32]. D'après la littérature, ce type de structuration permet aux réactifs d'être en contact sous forme nanométrique, ce qui augmente l'énergie de la réaction et optimise l'initiation du matériau. Cependant ces gels semblent peu compatibles avec la miniaturisation des sources d'énergies en vue d'une intégration aux microsystèmes, puisqu'ils sont associés à un volume total plus grand que pour des structurations plus denses, à quantité de matière égale.

Les poudres et les nanofils sont moyennement compacts, c'est à dire que les réactifs sont

bien mélangés et ont un bon contact physique mais la densité du matériau final n'est pas maximale et est fluctuante. En effet lors de la production de poudres par mécanosynthèse [33, 34] ou projection thermique [35], la densité finale dépendra de la taille des grains, répondant à une distribution gaussienne plus ou moins serrée autour de la taille voulue. De plus, cette forme physique est associée à une grande proportion d'interfaces par rapport au volume total de matière. Or, comme nous le verrons plus tard, le rôle de ces interfaces est déterminant pour la réactivité du matériau final.

Le procédé menant à l'élaboration de nanofils consiste à faire croître des fils à partir d'un des deux réactifs puis de les recouvrir d'un film de l'autre réactif. Ces nanoconstructions sont le plus souvent déposées par pulvérisation [36] ou par évaporation [37, 38]. Cette technique est efficace en termes de contact entre les composants, mais peut amener à la formation de défauts, telles des zones vides entre les nanofils (comme c'est le cas sur le schéma en figure 1). Un des inconvénients majeurs des nanofils ainsi fabriqués est l'impossibilité de les empiler sur plusieurs niveaux, la structure finale très rugueuse et irrégulière empêchant un nouveau cycle de dépôt/croissance de fils.

L'empilement de couches est associé à une densité et une surface de contact entre les réactifs maximisées. Cela lui confère beaucoup d'avantages que nous détaillerons dans la partie suivante, mais surtout une grande réactivité. Les multicouches peuvent être fabriqués par électrophorèse [39], par Atomic Layer Deposition (ALD) [40-42] ou par dépôt en phase vapeur (PVD), une technique que nous détaillerons par la suite et qui a l'avantage d'être compatible avec les techniques de fabrication classiques pour la microélectronique, ce qui facilite l'intégration aux MEMS.

C. INTÉRÊTS ÉNERGÉTIQUE ET TECHNOLOGIQUE DES NANOTHERMITES

1. Pourquoi les multicouches nanométriques ?

La maximisation de l'intimité entre les composants du matériau énergétique est le principal argument en faveur de l'arrangement en multicouches. Les lieux de contact entre les réactifs étant les points de départ de la réaction exothermique, la quantité d'énergie libérée par celle-ci dépend donc directement de cette surface totale de contact.

La question se pose alors de savoir en quoi les multicouches sont plus intéressantes que les poudres, qui sont aussi associées à une grande surface de contact entre les réactifs comme il a déjà été dit. De fait, il faut ajouter à cette caractéristique d'autres avantages tout aussi importants associés au procédé de fabrication des multicouches. En effet lors du dépôt de matière, la forme des

multicouches est facilement ajustable selon l'application visée et la réactivité voulue. D'une part le contact entre les réactifs est responsable de la naissance puis la propagation de la réaction (voir le schéma explicatif en figure 2a, tirée des travaux de T.P Weihs [43]), donc l'initiation du matériau énergétique. D'autre part sa composition en termes de quantité de matière régit son efficacité énergétique, définie comme le rapport entre la température nécessaire à l'initiation et la chaleur dégagée par la réaction. On peut ainsi paramétrer l'épaisseur et le nombre de couches de chaque composant pour définir l'épaisseur totale de matériau, afin de finalement maîtriser le rapport stoechiométrique des réactifs avec précision.

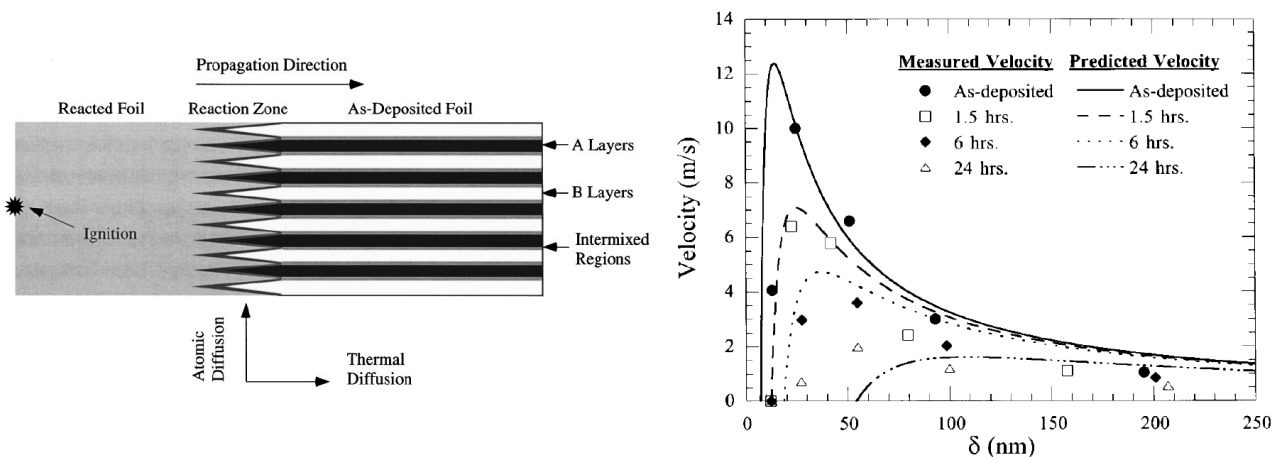


Figure 2 : lien entre structuration et réactivité des matériaux multicouches. Gauche : Schéma de la propagation du front de réaction. Droite : Tracé de la vitesse de propagation mesurée et simulée, en fonction de l'épaisseur des couches.

Les études sur les matériaux énergétiques sous forme de multicouches ont commencé dès 1990 avec des publications d'une équipe américaine sur des bicouches Al/Ni [44]. Ensuite un brevet en 1996 [45] concernant les structures multicouches en général met en évidence leurs caractéristiques physiques (vitesse de réaction, énergie libérée) et donc leur intérêt industriel. À la suite de cela les études sur les nanofeuillets bimétalliques Al/Ni fabriqués par *Atomic Layer Deposition* ou par pulvérisation venant d'équipes américaines se sont multipliées [43, 46-50], permettant de mieux comprendre le processus de combustion du matériau (voir figure 2a) et la dépendance du rendement énergétique et de la vitesse de réaction à sa structuration. Plus précisément en figure 2b est tracée la vitesse de combustion d'un nanofeuillet Al/Ni en fonction de l'épaisseur de ses couches ; sur ce graphe les ronds noirs sont les mesures expérimentales, et la courbe pleine associée est la prédiction par un modèle continu établi par l'équipe de T.P Weihs [43]. Ces données concernant la combustion du matériau « *as-deposited* », donc sans vieillissement ni recuit, montrent que la réactivité est maximisée lorsque les couches font entre 10 et 15nm d'épaisseur (ici δ est l'épaisseur d'une bicouche Al+Ni) mais que si ces dimensions sont réduites davantage, le matériau fabriqué devient instable.

Ces études ont donc mis en évidence non seulement la limitation actuelle liée à la miniaturisation ultime des couches, mais surtout l'avantage de la nanostructuration des multicouches pour l'optimisation du rendement énergétique du matériau par la diminution du temps de réaction. Ceci peut s'expliquer par une simple analogie avec les matériaux énergétiques monomoléculaires comme le TNT, où une seule molécule porte à la fois la fonction oxydante et la fonction réductrice. Ces espèces sont très énergétiques puisque les acteurs de la réaction sont immédiatement en contact, à l'échelle moléculaire [51, 52]. De la même façon pour les matériaux métalliques, la réaction est plus rapide si les réactifs sont rapidement mis en contact à l'échelle atomique. Cela vient appuyer le besoin de maximiser la surface de contact entre les composants du matériau. Et pour ce faire, il faut avoir recours à la nanostructuration comme le montre le schéma en figure 3 : pour deux matériaux structurés en multicouches à quantité de matériau et épaisseur totale constantes, la nanostructuration permet d'avoir un plus grand nombre de points de contact entre les réactifs. Dans l'hypothèse d'une interface parfaite où les matériaux sont intimement proches, l'interdiffusion entre les phases solides, moteur de la réaction, sera donc facilitée.

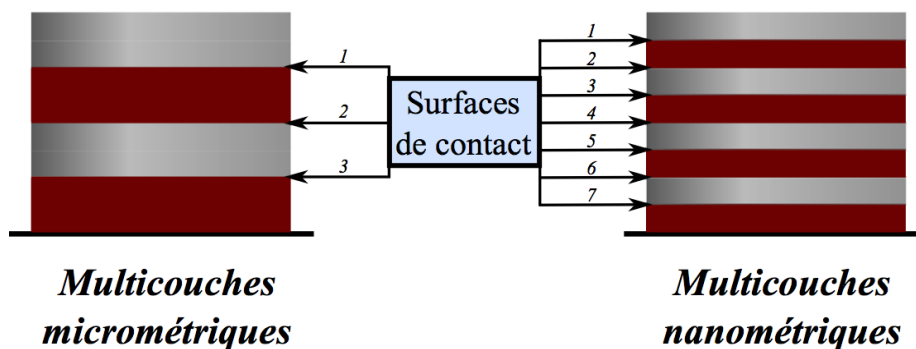


Figure 3 : schéma comparatif de multicouches micro et nanométriques à quantité de matériau et épaisseur totale égales.

Lorsque les travaux sur les multicouches se sont tournés vers les thermites, et le couple Al/CuO en particulier, les avantages apportés par la nanostructuration des couches ont été expérimentalement vérifiés par plusieurs équipes [53, 54]. Dans ces travaux les analyses thermiques de la combustion montrent que les échantillons microstructurés réagissent en deux temps (une première réaction exothermique au-dessous de la température de fusion de l'aluminium, puis une deuxième au-delà) en libérant globalement moins d'énergie que pour l'unique réaction très exothermique des échantillons nanostructurés. Dans ce dernier cas, la chaleur de réaction mesurée expérimentalement n'est jamais égale à la valeur théorique, elle se situe même en deçà des valeurs obtenues avec un matériau microstructuré. Ceci semble lié à la quantité de matière perdue dans les zones de mélange atomique aux interfaces qui sont en plus grand nombre et qui sont des zones énergétiques mortes.

Cet arrangement physique sous forme de multicouches nanométriques permet donc d'adapter

au mieux la réactivité du matériau final, intéressons-nous maintenant à sa composition chimique.

2. Pourquoi les thermites ?

La réaction de type thermite est définie comme impliquant un métal, le plus souvent l'aluminium (Al), et un oxyde métallique (MO). Ce combustible et cet oxydant vont donner lieu à une réaction d'oxydoréduction du type :



Avec ΔH l'enthalpie de réaction ou quantité de chaleur dégagée par cette combustion, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et le métal réduit M. Cette réaction hautement exothermique n'est pas réversible énergétiquement et mène de toutes façons à un mélange de produits gazeux et solides impossibles à remettre en contact pour opérer la réaction inverse.

L'exothermicité de la réaction confère aux matériaux énergétiques de type thermite une grande densité d'énergie. Le tableau 1 ci-dessous regroupe quelques exemples de chaleurs de réaction associées à divers couples de types bimétallique ou thermite d'après une référence complète datant de 1998 [51] et en comparaison à un explosif très connu, le trinitrotoluène ou TNT. Elles sont exprimées en valeur massique (kJ/g) dans la première colonne puis en valeur volumique (kJ/cm³) dans la dernière, nous donnant des informations complémentaires sur les caractéristiques des couples présentés. Il y a deux remarques à faire sur les valeurs répertoriées dans ce tableau :

1) Dans chaque catégorie, les composés sont triés par énergie de réaction volumique croissante, ce qui nous permet d'attirer l'attention sur le fait que l'énergie de réaction massique imposerait un ordre différent. Cependant les valeurs numériques des deux colonnes montrent que **les thermites sont toujours associées à des valeurs d'énergie supérieures aux bimétalliques**, en rapport massique comme volumique.

2) En comparaison au TNT, les thermites ont une chaleur de réaction massique légèrement plus basse. A l'opposé **la densité d'énergie volumique des thermites est deux à trois fois supérieure à celle du TNT.**

Type	Composé	Chaleur de réaction théorique	
		massique kJ/g	volumique kJ/cm ³
Bimétallique	Al/Cu	0,5	2,4
	Al/Co	1,3	6,6
	Al/Ni	1,4	7,1
	Al/Pt	0,9	10
Thermite	Al/Cu ₂ O	2	13
	Al/Fe ₂ O ₃	4	16
	Al/MoO ₃	5	18
	Al/MnO ₂	5	19
	Al/CuO	4	21
Organique	TNT	4,6	7,6

Tableau 1 : comparaison des chaleurs de réaction théoriques de plusieurs couples de type bimétallique, thermite et du TNT.

Cette grande densité d'énergie volumique est un des avantages les plus importants que présentent les thermites. En effet si l'on garde en tête la recherche d'intégration dans des microsystèmes, cela offre la possibilité d'embarquer un volume et une masse plus petits de matériau pour libérer la quantité d'énergie nécessaire. Ceci constitue une aubaine pour la mise au point de micro-initiateurs embarqués, qui répondent à un cahier des charges industriel autant en termes de taille et de poids que de rendement énergétique.

Remarque : notons dès à présent que ce tableau montre l'intérêt que présente le couple Al/CuO comparé aux autres composés, qu'ils soient bimétalliques ou de type thermite. Nous reviendrons sur celui-ci dans la partie II de ce chapitre.

Pour résumer cette partie, **le choix de travailler avec des thermites arrangées en empilement de nanocouches a été guidé par l'optimisation du rendement énergétique qu'offraient la chimie de ces matériaux ainsi que l'adaptabilité de leur fabrication en fonction de la réactivité voulue.** Dans la partie suivante, nous expliquerons pourquoi, parmi les nanothermites multicouches possibles, nos travaux portent sur le couple Al/CuO en particulier, avec

le contexte local au LAAS. Cela nous permettra de soulever des questions quant au lien entre la nanostructuration de ces matériaux, leur fabrication et leurs caractéristiques énergétiques finales.

II. LES NANOTHERMITES MULTICOUCHES Al/CuO

A. HISTORIQUE ET CONTEXTE AU LAAS

1. Jusqu'au choix du couple Al/CuO

Avant de concentrer ses recherches sur les matériaux énergétiques de type nanothermites Al/CuO, l'équipe de recherche s'est d'abord intéressée à l'élaboration de microsystèmes de type pyroMEMS très spécifiques tel un microsystème pyrotechnique d'injection transdermique de médicaments comme le relate le manuscrit d'habilitation à diriger des recherches de Carole Rossi datant de 2006 [55], ainsi que les travaux de thèse qui ont suivi sur la fabrication et l'intégration de systèmes de mise à feu grâce aux moyens technologiques disponibles au LAAS [56, 57].

Rapidement, les travaux de recherche se sont également tournés vers les matériaux avec l'ambition de répondre aux problématiques d'intégration des matériaux énergétiques intégrés à ces pyroMEMS. Outre les exigences de compatibilité avec les procédés de fabrication classiques des micro et nanotechnologies, la perspective d'une double maîtrise de la réactivité et du rendement des matériaux énergétiques embarqués ouvre la voie d'une conception « à façon », c'est-à-dire dirigée selon les performances voulues liées à une application particulière. À partir de là se sont développées des collaborations avec des industriels, et c'est dans ce contexte que s'est déroulée la thèse de Marine Petrantoni, rampe de lancement du travail de l'équipe sur les nanothermites Al/CuO.

En effet ses travaux ont apporté des preuves expérimentales confirmant l'intérêt de fabriquer les thermites sous la forme de multicouches plutôt que de nanofils [37, 58] et l'avantage de déposer des couches nano plutôt que microstructurées pour le rendement énergétique [53]. Ces résultats ont été obtenus pour le couple Al/CuO, le choix ayant été basé sur le double critère déjà évoqué d'un fort potentiel énergétique de ce composé et de l'avantage supplémentaire de sa compatibilité avec les technologies classiques d'élaboration des microsystèmes. Ainsi, en faisant ce choix, l'équipe du LAAS a pu s'appuyer sur les moyens technologiques classiques de sa salle blanche en matière de procédés de dépôt, particulièrement par PVD, procédé qui sera explicité en détails dans la sous-partie suivante.

Ainsi, l'utilisation du matériel nécessaire à la métallisation et au dépôt de matière en

chambre fermée à atmosphère contrôlée ont permis la mise au point d'un protocole expérimental de dépôt d'une nanothermite Al/CuO multicouches sur une résistance Au/Pt/Cr destinée à l'initiation par chauffage dû à l'effet Joule [59]. La micro-amorce ainsi obtenue a des caractéristiques de combustion à l'air libre tout à fait correctes par rapport à ce qui est attendu en théorie, et a une capacité vérifiée à initier un autre matériau réactif mis en contact plus ou moins intime avec l'amorce. Ceci consiste en une validation de principe de l'idée selon laquelle une très petite quantité de matériau énergétique peut servir à initier à son tour une réaction secondaire de plus grande ampleur.

Ces dernières années les travaux publiés sur le couple Al/CuO se sont multipliés venant des équipes américaines [60, 61] qui se sont intéressées à ce sujet en même temps que le LAAS, mais aussi d'équipes indiennes [62] ou chinoises [54, 63, 64]. Cette tendance montre bien l'intérêt grandissant porté à ce matériau en particulier, et conforte notre équipe dans sa stratégie de se positionner internationalement sur ce sujet.

2. Description du procédé de fabrication par PVD

Pour fabriquer les nanofeuillets Al/CuO, la pulvérisation cathodique réactive est la technique de choix. C'est une technique disponible et maîtrisée au LAAS et elle est largement utilisée dans la mesure où elle permet le contrôle précis de l'épaisseur des couches déposées. Le protocole expérimental de dépôt de nanocouches d'Al/CuO a été mis au point lors des travaux de thèse précédemment cités [58] à partir de précédents travaux sur Al/CuO effectués par une équipe américaine en 2003 [60, 61], qui concernaient le dépôt de couches micrométriques.

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique largement utilisée aujourd'hui du fait de son efficacité connue pour le dépôt maîtrisé de couches métalliques. Son fonctionnement est décrit ici de façon sommaire, avec l'appui de schémas de principes en figure 4, ce qui permet aussi de mieux comprendre et justifier la façon dont ont été menés les travaux de simulation constituant cette thèse. Le circuit électrique présent dans le bâti n'est pas représenté explicitement sur cette figure ; dans le plasma, les espèces en gris et en bleu correspondent respectivement aux atomes/molécules neutres et aux espèces chargées (ions et électrons). Un plasma est globalement neutre électriquement car composé de charges négatives (électrons) et positives (ions) en quantités égales.

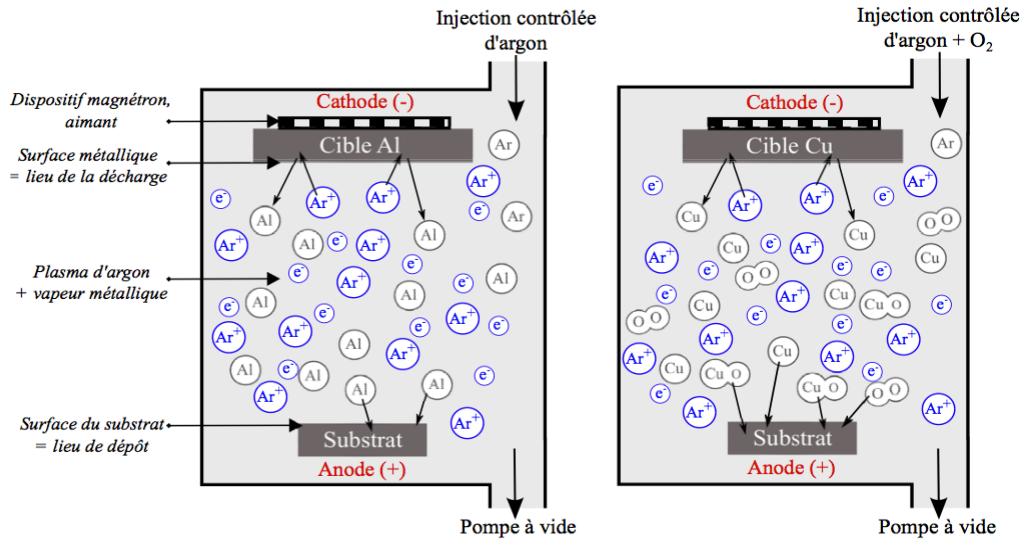


Figure 4 : schéma de principe du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. a) Dépôt d'Al ; b) Dépôt de CuO avec plasma réactif Ar+O₂.

Le dépôt d'aluminium est représenté en figure 4a, et celui de CuO séparément en figure 4b. Dans la pratique, le bâti de dépôt contient à la fois la cible métallique d'aluminium et celle de cuivre, avec un cache pour masquer l'une ou l'autre selon la couche à déposer, sachant que le vide est fait entre les phases de dépôt pour renouveler l'atmosphère du réacteur. La pulvérisation cathodique se fait en courant continu et se déroule en trois grandes phases :

1) *Création d'une vapeur métallique à partir d'une cible.* De l'argon gazeux est injecté dans le réacteur à flux contrôlé, qui va rapidement former un plasma d'argon sous l'effet d'un champ électrique de forte intensité appliqué entre la cible métallique (cathode) et le substrat (anode). Ainsi, les ions Ar⁺ formés vont être attirés par la cible métallique et la « pulvériser », ou créer une « décharge », i.e des atomes métalliques vont être détachés de la surface et se mélanger au plasma.

2) *Transport au sein d'un réacteur.* Dans le cas simple de l'aluminium, les atomes métalliques vont se déplacer au sein du plasma, jusqu'à atteindre le substrat. Dans le cas du cuivre, la pulvérisation est dite réactive car le cuivre est censé réagir avec le dioxygène mélangé à l'argon afin de former des molécules CuO qui vont ensuite atteindre le substrat.

3) *Condensation à la surface du substrat à recouvrir.* Pour la phase de dépôt d'aluminium, les atomes individuels vont simplement venir se déposer sur le substrat (figure 4a). Pour ce qui concerne la phase de dépôt CuO on doit considérer une phase gazeuse plus complexe incluant des molécules d'oxyde de cuivre déjà formées et des espèces dissociées avec des niveaux de charges différents telles que le cuivre métallique, ayant atteint le substrat sans avoir réagi avec de l'oxygène, ou encore l'oxygène lui-même (figure 4b), sous ses formes atomique et moléculaire. Les précédentes études expérimentales montrent que le déroulement du dépôt d'oxyde de cuivre est efficace malgré le fait qu'il ne soit pas connu en détail. En effet lors du dépôt d'Al, la formation

d'ions Ar^+ est connue, mais l'injection simultanée de dioxygène pour le dépôt de CuO peut donner lieu à la présence de diverses espèces chargées telles O_2^+ , O_2^- , O^+ , O^- en petites quantités, espèces qui ne sont pas représentées sur la figure 4b pour des raisons de clarté. Des études de la composition du plasma $\text{Ar}+\text{O}_2$ montrent que le taux de dissociation du dioxygène en oxygène atomique est très faible (moins de 1%) [65, 66], de fait la molécule d' O_2 va subir des excitations/désexcitations dues aux collisions dans le plasma qui sont énergétiques, mais pas suffisamment pour briser la liaison $\text{O}=\text{O}$. En présence de cuivre atomique, la situation est encore plus complexe.

En résumé, les phénomènes mis en jeu dans le plasma argon+dioxygène sont mal connus, mais ils donnent naissance à une couche de matériau caractérisé comme étant du CuO tant que la pression de dioxygène dans le réacteur est fixée à la bonne valeur.

Sur la figure 4 sont aussi schématisés : la pompe à vide, qui est un moyen de contrôler l'atmosphère dans le bâti autant pour faire le vide entre les dépôts de couches différentes que pour assurer le renouvellement du plasma d'argon pendant le procédé, ainsi qu'un aimant situé sous la cible métallique, faisant partie du dispositif magnétron. Ce dispositif un peu complexe n'est pas détaillé ici, son utilité est d'ajouter des lignes de champ autour de la cible métallique afin de faire circuler les électrons secondaires (émis lors de la décharge) près de la cible et d'augmenter son efficacité. En d'autres termes c'est un recyclage des produits de la décharge, permettant à celle-ci d'être accélérée en retour.

Lors de ce procédé de dépôt, il est possible de contrôler plusieurs paramètres : la température, le flux de chaque gaz ainsi que la pression totale dans le réacteur, le temps de dépôt, la puissance appliquée ainsi que la distance cible-substrat. Les précédents travaux au LAAS ont permis de déterminer quels étaient les paramètres optimaux pour le dépôt en matière de température, distance cible-substrat, flux gazeux et puissance, ce qui laisse la possibilité de faire varier le temps de dépôt. Le protocole expérimental ainsi mis au point peut être exploité de deux façons différentes :

1) dans la phase de recherche, on peut « jouer » sur les épaisseurs des différentes couches et sur les recuits post dépôt, afin d'étudier la réactivité du matériau et d'établir un lien entre la structuration et les propriétés résultantes.

2) dans la phase d'application par un industriel, une fois que ce lien est bien connu, il permet de savoir comment fabriquer la nanothermite en fonction des performances attendues, selon l'application visée et le cahier des charges associé.

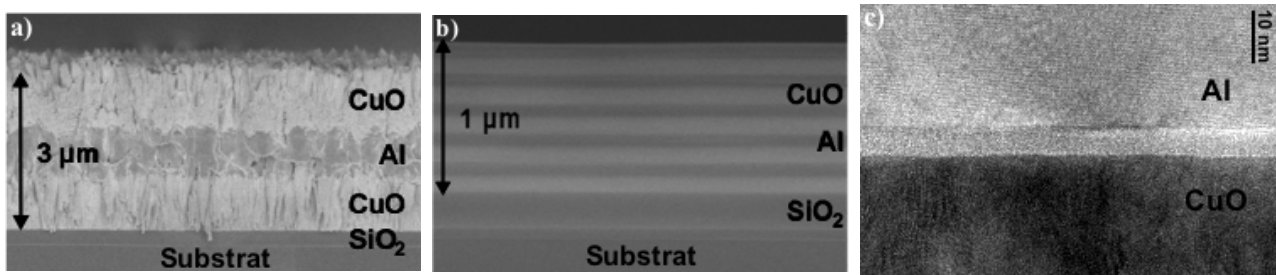
Cette démarche est pleinement valide si l'on est capable de comprendre totalement la façon dont le matériau est fabriqué en relation avec les conditions d'élaboration. Or nous verrons dans la partie suivante que le procédé et le matériau résultant sont parsemés de nombreuses

incompréhensions et incertitudes jouant un rôle non-négligeable sur les propriétés thermiques finales du matériau.

B. CONSÉQUENCE DE LA MINIATURISATION : LA PROBLÉMATIQUE DES COUCHES BARRIÈRES

1. Leur formation inévitable lors du dépôt

En figure 5 sont regroupées plusieurs images de nanothermites Al/CuO multicouches fabriquées au LAAS. Les figures 5a et 5b montrent respectivement des échantillons micro et nanostructurés afin d'illustrer nos propos concernant la variabilité des épaisseurs de couches et de l'augmentation de la surface de contact liée à la nanostructuration (source : thèse de Marine Petrantonni [58]). La figure 5c représente un grossissement au microscope électronique à transmission (MET) d'une zone d'interface pour Al déposé sur CuO dans un échantillon nanostructuré (image haute résolution effectuée au CIRIMAT à Toulouse).



*Figure 5 : images MET de nanothermites multicouches
a) microstructurée, b) nanostructurée; c) Grossissement de la zone d'interface Al sur CuO.*

Sur ces figures, nous remarquons d'abord que les couches nanométriques ont une structure cristalline plus ordonnée et régulière que les micrométriques, dans lesquelles de nombreux défauts sont visibles. On observe par exemple des joints de grains et une croissance colonnaire du CuO, qui n'interviennent pas lors du dépôt des couches nanométriques à cause d'une quantité de matière et d'un temps de dépôt plus petits.

À très fort grossissement, les images de microscopie électronique révèlent la présence d'une couche supplémentaire à l'interface entre Al et CuO ayant une structure physique et une composition chimique différentes de celles-ci. Des couches d'interface se forment aussi lorsque CuO est déposé sur Al, et quelles que soient les conditions de dépôt en termes de temps, température ou pression. La formation de ces interfaces, même à basse température, est intrinsèquement liée à la nature réactive des matériaux.

La formation d'une telle couche est donc inévitable mais pourra être variée suivant les procédés de fabrication utilisés et leur paramétrisation : pendant le dépôt en phase vapeur, les atomes mis en contact avec la surface vont d'abord s'y lier physiquement (adsorption) en provoquant un dégagement local d'une quantité d'énergie susceptible de donner lieu à des mécanismes tels que le mélange par pénétration de la surface ou l'oxydation, de façon localisée ou généralisée sur tout le substrat. Cela mène à une modification non-négligeable de la surface pendant le dépôt, entraînant la formation d'une couche de mélange, sur laquelle va ensuite se former le matériau voulu.

La dénomination de « couches barrières » est utilisée pour traduire leur rôle limitant sur la réactivité du matériau, puisque le moteur de la réaction de type thermité est l'interdiffusion des espèces au niveau atomique. Or la présence d'une couche supplémentaire à traverser pour mélanger les réactifs est contraire à ce qui était attendu en termes d'intimité et de surface de contact maximisées par l'arrangement en multicouches nanométriques, puisqu'en conséquence le matériau est stabilisé mais avec une densité d'énergie et une réactivité diminuées. Cependant on voit ici tout l'intérêt d'un contrôle des couches barrières d'une part pour pousser plus loin la miniaturisation des dispositifs tout en conservant un fort potentiel énergétique, mais aussi pour contribuer à l'élaboration de couches d'interface fonctionnelles permettant le contrôle des propriétés thermiques du matériau.

2. Leur influence sur la réactivité du matériau

Le problème des couches barrières est complexe puisqu'elles ont un rôle ambivalent dans le rendement énergétique du matériau. Celui-ci est calculé comme le rapport entre l'énergie libérée par la combustion de la nanothermite et l'énergie nécessaire à son initiation, sachant que cette dernière est dépendante du temps d'initiation. L'influence de ces couches sur le bilan thermodynamique de la réaction est double :

1) Chimiquement, les quantités restantes de réactifs sont moindres puisqu'une partie aura été consommée dans la formation de ces couches. En effet elles sont composées d'un mélange d'atomes d'aluminium, de cuivre et d'oxygène en proportions inconnues qui sont considérés comme ayant déjà réagi. Cela se traduit par une perte d'énergie libérée, celle-ci étant proportionnelle à la quantité de matériau réagi (rappel : la chaleur de réaction théorique s'exprime en kJ/g ou en kJ/cm³).

=> **Influence négative sur le rendement énergétique.** Il serait donc intéressant de diminuer l'épaisseur de ces couches et par-là même diminuer la quantité de matière stockée en leur sein et perdue pour la réaction, tout en n'altérant pas leur rôle de stabilisation du matériau.

2) Physiquement, ces interfaces constituent une barrière supplémentaire à traverser pour mettre les réactifs en contact et débiter la réaction. Cela augmente le temps d'initiation de la thermité et donc l'énergie nécessaire pour la provoquer. Dans le même temps, cela confère au matériau une stabilité qu'il n'aurait pas si les réactifs étaient directement en contact. L'arrangement en multicouches nanostructurées optimise si bien le contact entre les réactifs que l'instabilité de la thermité en est une contrepartie importante (rappel de la figure 2b).

=> **Influence ambivalente sur le rendement énergétique. Si les couches barrières ne sont pas assez épaisses, le matériau est instable et si elles le sont trop, le matériau devient inerte.** Dans un cas comme dans l'autre il devient donc impossible de répondre à un cahier des charges en matière de rendement énergétique. En tous les cas, l'homogénéité même des couches barrières est un verrou important dans l'optique d'une fiabilisation des matériaux énergétiques ultraminiaturisés, comme ce fut le cas dans la filière des transistors MOS.

C. LES QUESTIONS POSÉES FACE À CE VERROU TECHNOLOGIQUE

1. Pourquoi maîtriser la formation des couches barrières ?

Comme il a déjà été dit, l'utilisation des nanothermites multicouches Al/CuO en tant que sources d'énergie intégrées à des microsystèmes implique une totale maîtrise de leur réactivité, autant pour le moment de l'initiation que pour l'énergie libérée à réutiliser.

Or cette réactivité dépend, parmi plusieurs facteurs mais plus encore dans une optique d'ultraminiaturisation, de la forme des couches d'interfaces formées pendant la fabrication, i.e de leur épaisseur et de leur arrangement atomique détaillé. Il s'agit donc dans un premier temps de comprendre la dépendance de cette épaisseur à chaque facteur expérimental, sachant que les effets positifs ou négatifs des conditions de dépôt peuvent s'ajouter ou s'annuler, complexifiant ainsi le problème. Cette compréhension doit permettre d'établir un lien de cause à effet entre les conditions de dépôt et la forme des couches barrières (lien 1 sur la figure 6) en termes de dimensions et de structure atomique.

En parallèle, des études expérimentales ont pour but d'établir un lien entre ces caractéristiques de forme de ces couches et la réactivité associée pour le matériau final, indiquant quelle gamme d'épaisseur relative entre la barrière et le matériau est optimale pour telle réactivité (lien 2 sur la figure 6).

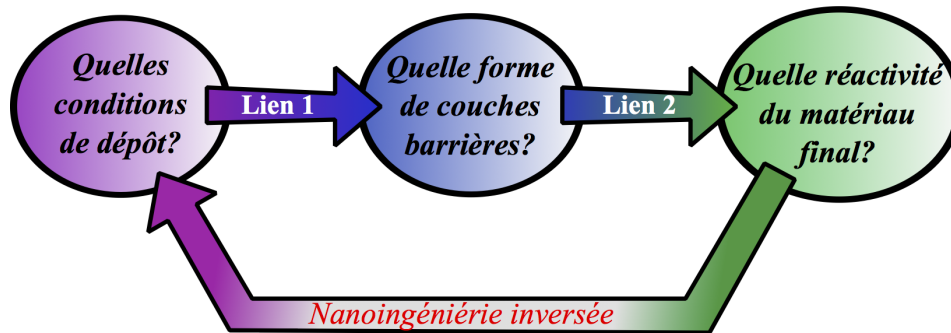


Figure 6 : principe de la nanoingénierie inversée.

Ainsi, la bonne connaissance de ces deux liens par l'étude et la recherche permettra de faire de l'ingénierie inversée, i.e établir d'abord un cahier des charges contenant les exigences en termes de réactivité du matériau, puis en déduire quelles conditions de fabrication sont nécessaires pour y répondre efficacement.

Cette démarche offre la **possibilité de pouvoir contrôler les caractéristiques énergétiques du matériau final en fonction de l'application visée, par la maîtrise de la formation des couches barrières « à façon »**, augmentant ainsi la fiabilité de ces nanothermites.

2. Comment comprendre leur formation pendant le dépôt ?

Maintenant que la problématique et les enjeux ont été exposés, il reste à identifier l'outil nécessaire à une telle recherche. Il s'agit de comprendre quels phénomènes entrent en jeu lors du dépôt de matière en phase vapeur afin d'en déduire la composition et la structure de la couche résultante.

Ce sont les réactions chimiques ayant lieu à la surface du substrat, lorsque les atomes de la phase gazeuse sont mis en contact avec le solide, qui déterminent cette composition chimique et par-là même cette structure finale. La succession d'événements menant à la formation d'une couche de mélange dépend de données thermodynamiques et cinétiques du système à un instant donné, en clair certaines réactions chimiques auront plus ou moins de chances de se produire sur le substrat selon l'état de celui-ci, i.e selon l'avancement du processus de dépôt/mélange.

Or les caractéristiques des réactions chimiques mises en jeu ne sont pas accessibles par l'expérience, puisque **l'on considère ici des échelles de taille et de temps trop petites pour les moyens technologiques actuels. L'accès à une description détaillée des phénomènes à l'échelle atomique et de la femtoseconde n'est possible qu'à travers la simulation numérique.** La figure 7 est une représentation classique de la hiérarchie des méthodes numériques existantes en termes de taille et de temps. Elle met en évidence la nécessité de travailler avec des méthodes différentes

selon les échelles étudiées, avec des recoupements entre les domaines puisque ces méthodes peuvent être utilisées ensemble afin de travailler sur des gammes de temps et de taille plus étendues.

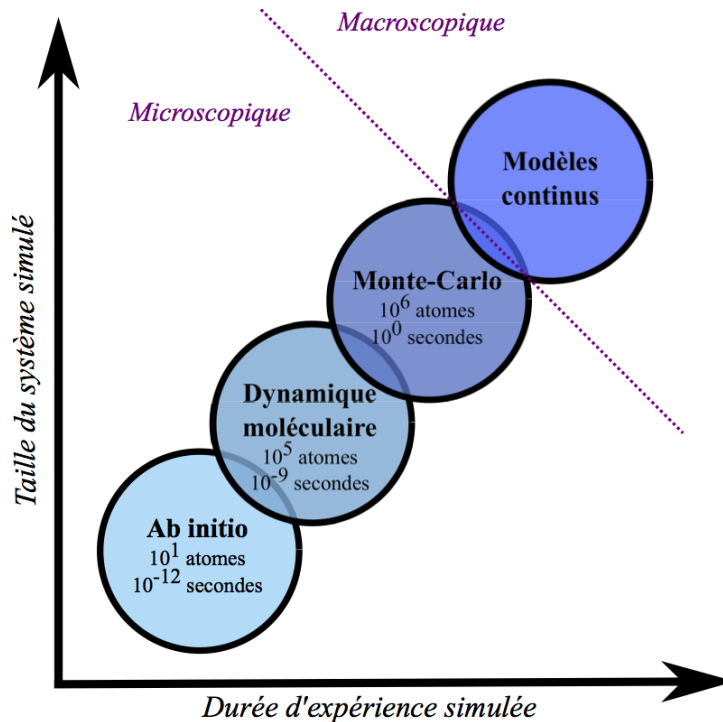


Figure 7 : Hiérarchie entre les méthodes de simulation numérique existantes en termes de taille et de temps simulés.

La modélisation permet de reconstruire des systèmes de façon simplifiée (des modèles) et de reproduire leur comportement de façon réaliste. Ceci nous donne accès à des données qui, une fois exploitées correctement, traduisent des phénomènes réels. Dans notre cas, il s'agit de travailler d'abord à l'échelle atomique (méthodes *ab initio* sur la figure 7) afin d'identifier les mécanismes élémentaires à la base du mélange précoce des espèces lors des premiers stades du dépôt. Cela apportera une compréhension phénoménologique associée à une caractérisation énergétique précise en termes de thermodynamique et cinétique afin de déterminer lesquels de ces mécanismes sont prépondérants.

La modélisation à l'échelle atomique est une première étape vers la compréhension globale de la formation des couches d'interface. En effet elle apporte l'avantage de pouvoir travailler à des petites échelles inaccessibles expérimentalement, mais si petites qu'une vue d'ensemble du processus de dépôt et la prévision d'une structure résultante sont impossibles. La démarche multiéchelle prend ici tout son sens puisque ces données acquises vont permettre d'établir un nouveau modèle (méthode de type Monte-Carlo) simulant le dépôt de matière à des échelles de taille et de temps supérieures, comparables cette fois à l'expérience.

Un état de l'art des différentes méthodes de modélisation et simulation appliquées à ce jour aux matériaux énergétiques est exposé dans la partie suivante. Il concernera d'abord les modèles continus généralement appliqués à l'étape de combustion des matériaux, puis les simulations à l'échelle atomique et enfin la technique de Monte-Carlo cinétique, qui nous intéresse plus particulièrement.

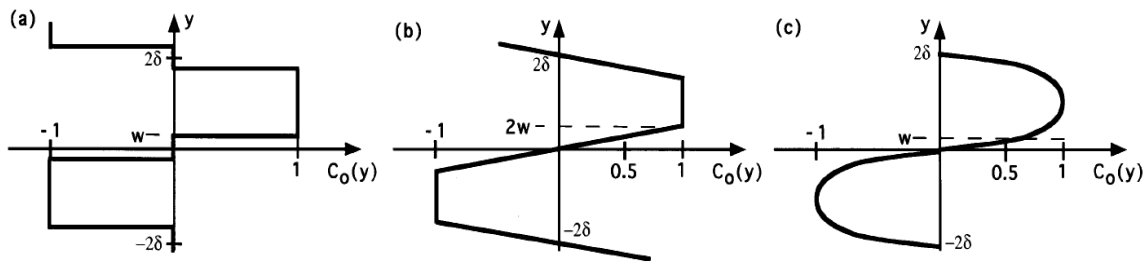
III. LES APPROCHES NUMÉRIQUES EXISTANTES

A. LES MODÈLES CONTINUS

Au début des années 1970 des modèles mathématiques sont mis au point afin de déterminer la vitesse de propagation du front de réaction au sein même des matériaux réactifs. Les premiers modèles sur les multicouches [67-70] considèrent le mélange de deux espèces métalliques via leur diffusion au travers d'une couche de produit formée par la réaction. Dans ces travaux le phénomène de propagation de la réaction est considéré avec un champ de vision assez petit, de manière localisée sur la zone de mélange. Le modèle ainsi mis au point simule la génération de chaleur aux interfaces, lieu de la réaction, puis la diffusion des réactifs au travers de la couche formée, en partant de l'hypothèse que la nouvelle phase est produite instantanément quand les composants entrent en contact. La conclusion de ces travaux est que **la réaction est limitée par la diffusion des espèces au travers de leur propre couche ainsi que de la couche formée après la réaction**. Cela est cohérent avec l'observation expérimentale montrant que l'augmentation des couches de réactifs jusqu'à un certain point peut inhiber la réactivité du matériau : les temps de diffusion et l'énergie nécessaire à ce phénomène deviennent trop grands et empêchent la réaction de se produire, résultat par ailleurs confirmé par d'autres travaux théoriques sur l'initiation du matériau [71].

Dans les années 1990 les modèles évoluent avec une représentation multiaxiale de la réaction [72, 73] (voir figure 2a) : l'axe de diffusion atomique et l'axe de propagation de la chaleur sont perpendiculaires. La vitesse de propagation est alors calculée grâce à des équations couplées comprenant la diffusion atomique entre les couches et la diffusion thermique le long de celles-ci.

Ceci marque le début d'une grande série de travaux reprenant ce principe, notamment par l'équipe américaine de T.P Weihs déjà citée. Rapidement on va intégrer à ces modèles la formation des couches de mélange aux interfaces pendant le dépôt, modifiant la propagation de la réaction lors de l'initiation [74] (1997). Plusieurs profils de composition possibles sont alors considérés pour le matériau multicouche, comme le montre l'image en figure 8 issue de cette référence.



*Figure 8 : différents profils de composition considérés dans le modèle analytique de la réf [74], liés au mélange pendant le dépôt. La composition varie différemment entre la couche de A pur ($C_0=-1$) et la couche de B pur ($C_0=1$).
a) Profil en marche ; b) profil linéaire et c) profil exponentiel.*

Remarque : précisons que dans ces travaux, plusieurs compositions possibles sont considérées en termes de rapport de quantités A/B selon l'endroit de la couche, mais que la structure elle-même de la couche (motifs cristallins, défauts, ...) n'est pas détaillée.

Les résultats de simulation de ce modèle analytique confirment que la présence d'un « pré-mélange » (pendant le dépôt) peut avoir des effets très visibles sur la vitesse de propagation de la réaction, principalement une baisse de la température finale du matériau causée par la perte de chaleur de réaction. De plus les couches d'interfaces peuvent modifier le gradient de diffusion des espèces entre les couches, provoquant ainsi un retard dans la vitesse de propagation, ce qui constituait alors une avancée importante dans la compréhension du rôle des couches de mélange. **Le rôle ambivalent de ces couches d'interface, évoqué précédemment, est alors confirmé puisque ce changement du gradient de diffusion interne confère au matériau sa stabilité, ce qui est une conséquence positive à mettre en parallèle à la baisse de réactivité.** Le modèle analytique ainsi mis au point est partiellement en accord avec les résultats expérimentaux mais attend d'être amélioré par des méthodes numériques afin de prendre en compte d'autres effets, par exemple la dissipation de chaleur dans l'environnement lors de la combustion.

La mise au point d'un modèle numérique par la même équipe se fait dans les années qui suivent (1999 [75]), modèle qui prend en compte les effets de rugosité de surface, l'inhomogénéité dans la composition et l'effet de la température ambiante lors de l'initiation. Il est appliqué aux matériaux bicouches Al/Ni puisque, parmi les bimétalliques, ce couple est parmi les plus énergétiques et est donc d'un grand intérêt applicatif, ensuite parce que les données expérimentales sont nombreuses sur cette composition, permettant la validation des résultats de simulation. Quantitativement ce modèle numérique prédit des vitesses de combustion supérieures à celles du modèle analytique, cependant **les conclusions qualitatives apportent une connaissance nouvelle sur le mode de combustion des multicouches.** Tout d'abord, la combustion est oscillatoire, avec une succession de phases d'accélération et d'arrêt induisant un mouvement pulsé du front de flamme, visible sur le produit final de la réaction. Ensuite la propagation de la réaction n'est pas

affectée par les inhomogénéités du matériau dans la mesure où la rugosité est inférieure à 5 % de l'épaisseur d'une couche et que la composition moyenne d'une couche varie de moins de 10 %. Enfin la vitesse de flamme moyenne augmente lorsque l'épaisseur des couches de mélange diminue et lorsque la température initiale augmente, ce qui est en accord avec les prédictions analytiques et les observations expérimentales.

Enfin les travaux de l'équipe de T.P Weihs publiés ces quatre dernières années montrent que le modèle numérique est sans cesse amélioré et correspond davantage aux observations expérimentales. L'effet de l'épaisseur des couches empilées, uniforme ou variable [49], ou encore du transport thermique au travers des couches de réactifs [46] sur la vitesse de propagation de la réaction sont désormais étudiés et connus. Dans un article très récent [48] il s'agit de mesurer l'énergie nécessaire à l'initiation du matériau en fonction de sa structuration (épaisseur des couches de réactifs et des couches de mélange) et de la méthode d'initiation (électrique, mécanique, thermique).

Ce que l'on peut retenir des travaux prolifiques de cette équipe américaine est la volonté persistante d'**expliquer le mode de combustion du matériau multicouche par sa structuration, de faire le lien entre la réactivité et la composition du matériau en prenant en compte notamment la présence de couches barrières**. Si l'on reprend la figure 6 précédemment expliquée, cette démarche participe à l'établissement du lien n°2, entre la forme des couches barrières et la réactivité induite du matériau. Tout cela est possible grâce à une compréhension poussée des mécanismes menant à la combustion du matériau (diffusion atomique, thermique, changements de phases lors de la réaction) et à leur traduction en termes mathématiques afin de mettre au point des modèles avancés capables de simuler ce phénomène physique complexe.

Tous les travaux cités dans cette partie concernent des matériaux multicouches bimétalliques, et principalement le couple Al/Ni. En effet les travaux de mise au point d'un modèle de combustion ont été essentiellement faits par cette équipe américaine, bien que ce ne soit pas exhaustif. D'autres recherches concernent les thermites Al/CuO, cependant c'est leur combustion sous forme de nanopoudres et nanofils qui est étudiée (équipe américaine de E.L. Dreizin [33, 34, 76]) en faisant appel à des mécanismes physiques différents des multicouches. Une équipe a mis au point un modèle de combustion de multicouches Al/CuO en reprenant certains points des modèles sur Al/Ni, en se concentrant sur la génération de chaleur lors de la réaction afin de simuler la perte thermique due au substrat en silice/silicium [77]. Les résultats obtenus en matière de vitesse de propagation de flamme et de profil thermique du substrat sont en accord avec leurs propres observations expérimentales [62].

À ce moment de l'étude, une question peut être soulevée : **pourquoi y a-t'il si peu de travaux théoriques sur le couple Al/CuO, et notamment sous forme de multicouches ?** Pour y

répondre, nous émettons l'hypothèse qu'il est plus complexe d'étudier le mélange et la réaction subséquente entre Al et CuO à cause d'une méconnaissance des divers mécanismes chimiques menant à cette réaction. En effet pour Al/Ni il est désormais admis qu'il y a une interdiffusion atomique menant à un changement de phase cristalline et à la production d'un alliage, en passant probablement par des phases liquides. Dans le cas d'Al/CuO la chimie est plus complexe, il y a aussi interdiffusion atomique mais les trois espèces en présence n'ont ni la même vitesse ni la même réactivité avec l'environnement rencontré lors de ce mouvement, de plus le diagramme de phase associé à la zone de réaction est bien plus complexe (voir référence [77]).

Nous supposons donc que cette complexité des mécanismes chimiques empêche la mise au point d'un modèle continu de combustion des nanothermites multicouches Al/CuO à l'échelle macroscopique. Voyons maintenant ce qu'il en est pour les simulations à l'échelle atomique.

B. LES CALCULS À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

Les modèles macroscopiques permettent principalement de simuler les phénomènes physiques liés à la combustion du matériau énergétique multicouche tels que la propagation du front de combustion, le dégagement de chaleur, l'énergie nécessaire à l'initiation. Ils simulent une combustion qui se déclenche en premier lieu aux interfaces avant de se propager sous l'effet de la diffusion de matière et de chaleur. Cependant il manque à ces modèles la vision microscopique des matériaux, c'est-à-dire leur structure et leur composition chimique pendant et après la réaction. Ce manque est comblé par de nombreuses études à l'échelle atomique ou microscopique, tels que des calculs DFT possiblement combinés à de la dynamique moléculaire, qui permettent d'avoir accès à d'autres types d'informations. Le fonctionnement de ces méthodes numériques est détaillé dans le chapitre 2 de cette thèse.

1. La dynamique moléculaire

Pour illustrer le propos et pour rester sur Al/Ni, voyons d'abord les travaux d'une équipe française sur l'évolution de la structure cristalline du bimétallique au cours de la réaction [78-80]. Les calculs de dynamique moléculaire (DM) utilisant des potentiels interatomiques issus de la DFT sont effectués sur une configuration en sandwich Ni/Al/Ni avec 11, 9 et 11 couches atomiques respectivement (voir figure 9a) et un défaut linéaire présent dans la couche d'Al, dû à la différence de paramètre de maille entre Ni et Al. Ces trois couches fines, répétées dans l'espace grâce aux conditions aux limites périodiques évitant tout effet de bord, vont permettre d'observer la réaction se produisant d'abord aux interfaces entre Al et Ni avant de se propager grâce à une interdiffusion

mutuelle des espèces, elle-même favorisée par la présence d'une zone vide dans la structure (voir figure 9b).

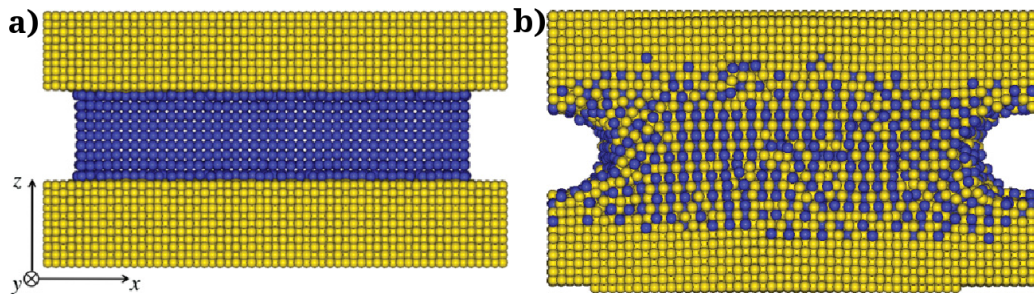


Figure 9 : a) état initial et b) final ($t = 6$ ns, $T = 600$ K) de la simulation de DM de la référence [78] du système Ni/Al/Ni en couches fines, avec présence d'un défaut linéaire sur les côtés. Les atomes de nickel et d'aluminium sont colorés en jaune et en bleu respectivement.

Les travaux de cette équipe mettent en évidence la formation et la croissance 3D de gros grains d'alliage NiAl au cours de la réaction, confirmés ensuite par des observations de microscopie électronique. Cela montre que **les échelles de taille et de temps typiques de la DM sont tout à fait adaptées à la compréhension des mécanismes de la réaction et à l'observation des microstructures résultantes**. Dans le déroulement de la réaction entre Al et Ni tel que relaté dans cette référence, les défauts structuraux jouent un rôle bien particulier puisque c'est aux bords du défaut linéaire d'origine que commence la réaction, avec la création de défauts ponctuels liés au mouvement d'atomes d'Al depuis la couche centrale vers la surface exposée de nickel et l'apparition temporaire d'une phase riche en nickel, Ni₃Al. Ces observations apportent une lumière nouvelle à propos du rôle des défauts sur le déroulement de la réaction, et donc la réactivité finale du matériau, que ces défauts se trouvent dans les couches pures de matériau ou dans les couches d'interface, et qu'ils soient présents à la fabrication ou formés ponctuellement pendant le processus.

D'autres travaux de DM combinée à la DFT concernent la réaction de type thermitique entre l'aluminium et l'oxyde de fer, Al/Fe₂O₃ [28, 81]. Cette fois encore on peut observer l'évolution du système multicouches en fonction du temps comme le montre la figure 10, où le passage de la configuration de départ sans défauts Al/Fe₂O₃/Al aux produits Al₂O₃/Fe/Al₂O₃ est bien distincte, bien que l'ordre cristallin ne soit évidemment pas parfait dans la structure finale. En regardant de plus près ces simulations faites à $T = 2000$ K, les chercheurs ont mis en évidence le rôle clé de l'oxygène dans l'initiation et la propagation de la réaction, par l'intermédiaire d'un mouvement de diffusion très rapide d'abord (les premières liaisons Al-O sont créées en 1 ps) puis plus lent dans un deuxième temps.

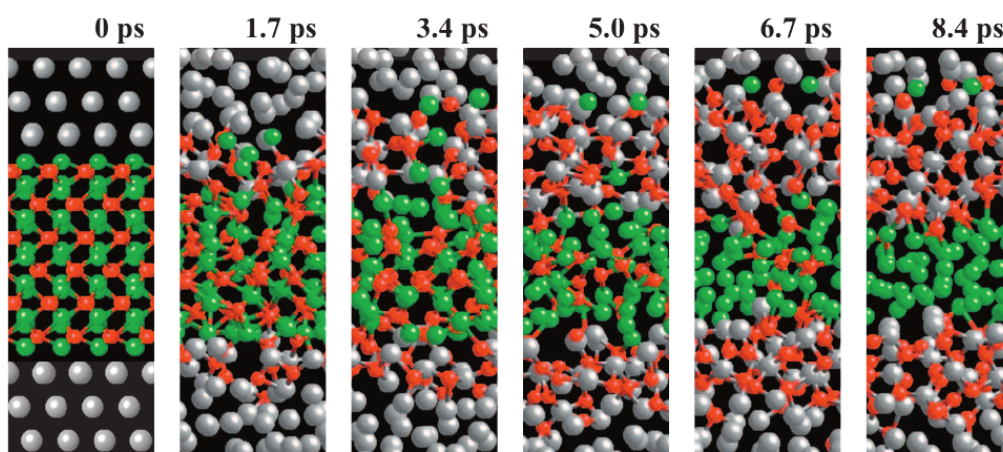


Figure 10 : évolution du système multicouches Al/Fe₂O₃/Al pendant la simulation de DM à T=2000K, par pas de 1,7ps, dans la référence [81].

Les atomes Al, Fe et O sont colorés respectivement en gris, vert et rouge.

Les atomes d'oxygène migrent grâce à un mouvement concerté avec l'aluminium, où un échange de place très rapide assure une grande mobilité à l'oxygène, de laquelle dépend la vitesse de réaction. Ainsi, ces travaux exploitent la connaissance de ce phénomène ainsi que l'étude de l'environnement chimique des atomes O pendant la réaction afin d'en déduire ingénieusement les temps et vitesse de réaction du matériau. Toutefois aucune information n'est apportée quant à la température du système pendant le processus et l'effet de la chaleur dégagée sur la cinétique de réaction. Donc cette fois encore **l'observation de mécanismes à l'échelle microscopique permet de lier la structure atomique à une réactivité, bien que ce modèle ne soit pas complet en termes de phénomènes physiques.** L'intérêt de cette étude réside dans la mise en évidence, pour la première fois dans le cadre des matériaux énergétiques multicouches, de phénomènes chimiques complexes dans un matériaux complexe, tel notre cas d'étude Al/CuO.

En résumé les travaux présentés dans cette partie présentent tous les mêmes inconvénients : ils ne comportent pas d'information thermodynamique ni cinétique, ce qui manque pour comprendre le rôle de la température instantanée sur la réaction. Citons un dernier exemple de simulation de type DM appliquée aux multicouches Al/Ni [82, 83] où, cette fois-ci, les simulations hors équilibre des mouvements des atomes permettent d'étudier la propagation d'une onde de choc et les changements de température locale associés à l'initiation de la réaction. On retrouve dans ces travaux le mouvement oscillatoire de la flamme et la formation de l'alliage NiAl consécutive. Ce cas particulier d'étude montre que ces techniques peuvent être utilisées pour modéliser des phénomènes physiques à une échelle supérieure, mais avec la conséquence directe de perdre l'information précise au niveau de la chimie et des structures atomiques d'interface qui gouvernent les propriétés aux basses dimensionnalités.

2. Les calculs statiques et leur utilisation

Nous avons vu que les calculs de DM nécessitent l'intégration de potentiels interatomiques calculés en amont, par exemple grâce à la DFT, ces deux techniques peuvent donc être liées. Cependant il existe d'autres façons d'utiliser les résultats donnés par la DFT, de les intégrer à d'autres types de modèles, comme nous allons le voir dans cette partie.

Les calculs DFT se font de façon statique, à $T = 0$ K et avec un nombre restreint d'atomes. Les travaux sur les matériaux énergétiques utilisant uniquement cette méthode de calcul sont peu nombreux dans la mesure où la communauté ne s'est pas intéressée aux structures détaillées en relation avec les procédés de synthèse. Bien que prédictifs, les calculs DFT sont également menés dans un cadre assez restrictif : d'après sa définition, cette théorie nous donne accès à des informations chimiquement très pertinentes mais à l'échelle atomique et sans notion explicite de temps. On peut les comparer à des résultats expérimentaux si ceux-ci permettent l'accès aux informations à l'échelle atomique, comme nous l'avons fait au LAAS en partenariat avec une équipe américaine disposant de moyens de caractérisation très précis [84]. Dans ce cas des calculs ont permis de comparer les phénomènes mis en jeu lors du dépôt d'aluminium pur par PVD sur une surface de CuO et le dépôt par ALD (*Atomic Layer Deposition*) par l'intermédiaire de molécules de TMA (TriMéthyl Aluminium), et d'établir un lien avec les structures et les réactivités résultantes, mesurées expérimentalement.

D'autres travaux effectués au LAAS montrent que les calculs DFT peuvent être utilisés de façon différente pour l'établissement d'un modèle quasi-1D de mélange entre une couche d'aluminium et une couche de nickel, en faisant le lien avec la théorie de l'état de transition [85–87]. Cela signifie que les barrières d'énergie obtenues par le calcul sont utilisées pour construire un modèle cinétique.

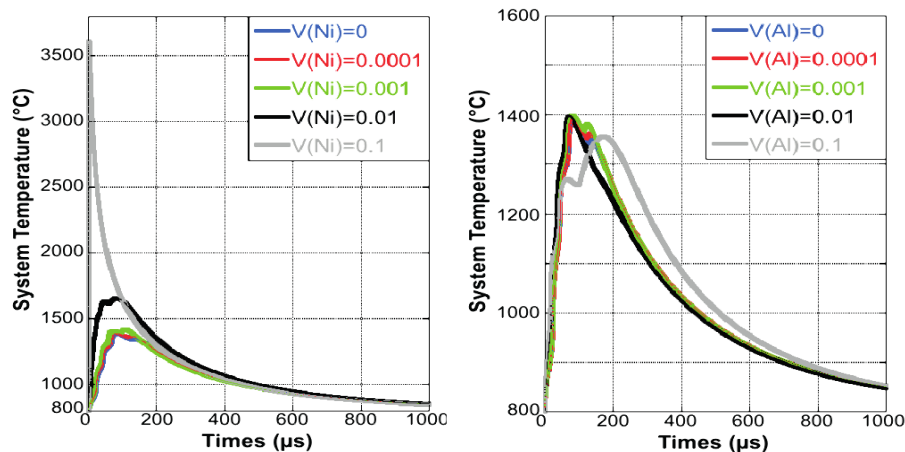


Figure 11 : Température du système en fonction du temps pour différentes proportions de lacunes seulement dans Ni (à gauche) et seulement dans Al (à droite), avec une température appliquée de 800°C[87].

Dans celui-ci, plusieurs couches métalliques virtuelles sont mises en contact et on suit numériquement l'évolution de leur composition au cours de la réaction. Dans le matériau déposé de façon idéale, la moitié des couches contiennent 100 % d'Al et la deuxième moitié, 100 % de nickel. Au cours de la réaction, c'est l'interdiffusion atomique et le mélange des espèces sur différentes épaisseurs qui est simulée, grâce à la connaissance énergétique des mécanismes menant à ce mélange : pénétration d'Al dans la maille de Ni par intercalation ou substitution, création et migration de lacunes et de paires de Frenkel. Les barrières d'énergies associées à tous ces mécanismes étant connues, on en déduit les vitesses de réaction caractéristiques menant, lorsqu'elles sont toutes intégrées dans le modèle, à une simulation assez efficace du processus d'initiation/propagation de la réaction dans le bimétallique. **On remarque qu'avec ce modèle l'étude du rôle des couches barrières, créées lors de la fabrication, est possible en modifiant la composition de base du matériau, et que celui-ci a permis de mettre en avant le rôle clé des défauts ponctuels dans la réactivité du matériau** (les lacunes déjà présentes à l'état initial dans le nickel assurent une grande réactivité, voir figure 11). Ici la démarche dite « bottom-up », interprétant des données à une petite échelle pour simuler des processus à des échelles de taille et de temps plus grandes, est efficace et montre l'intérêt de travailler à plusieurs échelles simultanément afin de combiner leurs avantages. Dans la partie suivante nous verrons un autre type de démarche multi-échelle : les simulations de type Monte-Carlo.

C. LES MODÈLES DE TYPE MONTE-CARLO CINÉTIQUE

Ces méthodes ont la particularité d'être intrinsèquement multiéchelles puisqu'elles consistent en l'implémentation de données chimiques ou physiques à l'échelle atomique dans un programme

afin de simuler un procédé macroscopique ; on parle de **modélisation mésoscopique pour expliciter le travail intermédiaire entre deux échelles extrêmes de taille et de temps**. Le nom de « Monte-Carlo » réfère à l'utilisation de nombres aléatoires au moment du tirage des événements occurrents, ce qui sera davantage détaillé dans le chapitre 2 de cette thèse. Enfin l'adjectif « cinétique » est explicite quant à l'interprétation de barrières d'énergie pour obtenir des vitesses de réaction. La méthode Monte-Carlo cinétique est donc résolue en temps et permet de simuler un processus expérimental de dépôt à l'échelle atomique.

Il est intéressant de voir la diversité dans la nature des mécanismes pris en compte pour la simulation, par exemple ceux-ci peuvent consister en des mécanismes simplifiés d'interactions atome-atome pour s'intéresser aux phénomènes physiques tels que la diffusion, la nucléation et croissance de grains en deux ou trois dimensions. Un tel modèle très simplifié permet de simuler le dépôt d'une phase mélangée $A_{0,5}B_{0,5}$ sur une surface A avec de simples forces d'interaction entre A et B qui régissent le comportement des atomes adsorbés selon leur voisinage et leur migration sur la surface A [88]. Il peut aussi contenir des informations plus détaillées sur les interactions entre atomes selon leur type et leur environnement immédiat, selon la couche où ils se trouvent ou s'il y a des lacunes à proximité [89], sachant qu'un tel modèle, en apparence plus évolué et donc plus efficace dans ses simulations, regroupe un plus grand nombre de données et risque de ne pas être exhaustif et de consommer davantage de temps pour une même simulation.

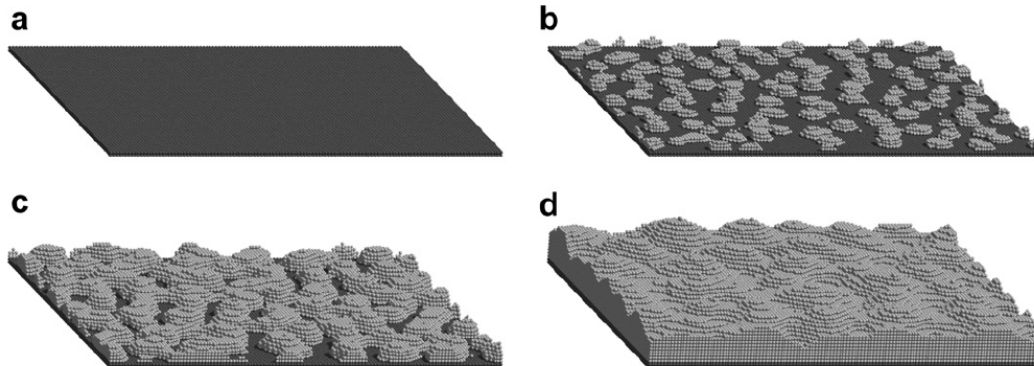


Figure 12 : différentes stades de simulation [90] d'un dépôt hétéroépitaxial avec formation de grains et d'une surface finale rugueuse.

Enfin, toujours concernant la diffusion atomique, un article regroupe plusieurs types d'études possibles par le biais de la diffusion en 2D et 3D [90] : la migration et le regroupement de lacunes menant à la formation de pores dans le matériau, la croissance de grains et l'homogénéisation du matériau, l'hétéroépitaxie menant à la formation de grains pendant le dépôt et à une grande rugosité de la surface finale (voir figure 12), et enfin le dépôt d'un film polycristallin avec et sans agent de raffinage, montrant le rôle de celui-ci dans la structure finale des grains. Dans tous ces exemples, les forces de liaisons sont assez simplifiées, par exemple pour la simulation visible en figure 12 il est établi que les liaisons entre atomes déposés sont deux fois plus fortes que les liaisons atome-substrat, ce qui mène inévitablement à ce comportement en croissance multicouches.

Si la quasi-totalité des exemples de la littérature en matière de Monte-Carlo cinétique correspondent à des processus physiques de surface tels que la croissance, la diffusion ou l'agrégation, on compte très peu d'études où les processus de surface sont caractérisés par des réactions chimiques complexes et multiples. D'une part ces processus sont difficiles d'accès par les techniques de calcul DFT, d'autre part leur traduction dans un cadre phénoménologique de type Monte-Carlo cinétique basé sur réseau est également une tâche compliquée. Mais en réalité, rien rigoureusement ne s'oppose à ce que les mécanismes pris en compte dans la simulation puissent aussi être des réactions chimiques bien identifiées associées à des barrières d'énergie précises obtenues par des calculs DFT. Typiquement, des modèles ont été mis au point pour simuler la croissance d'oxydes divers sur silicium (perovskites [91], oxyde d'hafnium HfO_2 [92, 93], alumine Al_2O_3 [94]) ou encore son oxydation [95]. La diffusion atomique peut aussi être étudiée de façon plus précise, en regardant le comportement d'un atome en particulier sur une surface de diamant par exemple, avec et sans défauts ponctuels, afin de montrer leur rôle ralentisseur sur la migration de surface [96]. Les modèles concernant le diamant peuvent aussi reproduire sa fabrication par un procédé de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [97, 98] en ayant étudié en amont les différentes réactions possibles lorsque le carbone est déposé sur le substrat.

En résumé et quelle que soit l'application visée, la motivation de ce type de travaux est toujours la même : simuler la croissance de couches minces sur un substrat pour reproduire l'expérience et ensuite pouvoir observer les phénomènes prépondérants à l'échelle atomique, liés à une structure résultante. On retrouve ici notre lien n°1 précédemment discuté sur la figure 6 : la volonté de comprendre comment la structure finale du matériau découle de sa fabrication. **En outre on en déduit que la modélisation multiéchelle de type Monte-Carlo cinétique est tout à fait adaptée, dans sa démarche et dans ses résultats, à notre problématique : établir ce fameux lien entre la formation des couches barrières entre les couches d'Al et CuO et les phénomènes ayant lieu à l'échelle microscopique durant leur fabrication.**

IV. CONCLUSION : LA MODÉLISATION MULTIÉCHELLE COMME RÉPONSE AUX QUESTIONS

La construction de simulateurs de type Monte-Carlo cinétique est une compétence forte de l'équipe du LAAS depuis plusieurs années. Cela a permis de confirmer l'efficacité d'une telle méthode pour des applications variées, aux frontières des possibilités du Monte-Carlo puisqu'à ce jour l'équipe développe essentiellement des simulateurs impliquant des phénomènes d'oxydation, qui sont des processus chimiques complexes, que nous avons déjà vus dans la partie précédente.

Dans l'historique de l'équipe, deux sujets de thèse ont ouvert la voie des travaux

multiéchelles : d'abord celui de Jacques Dalla Torre [99], qui concernait la croissance de films minces. Cela comprend le dépôt de films métalliques en général dans ses stades primaire et avancé, mais aussi l'hétéroépitaxie de semiconducteurs tels GaSb sur GaAs. Le deuxième sujet est celui d'Alain Estève [100], intitulé « modélisation et simulation multi-niveaux de l'oxydation thermique du silicium Si(100) : de l'échelle atomique au continuum ». Ces travaux ne concernent donc pas un dépôt de matière par PVD mais l'oxydation d'une surface, ce qui a montré la possibilité d'étudier les oxydes en général qui sont très importants dans le domaine de la microélectronique, le titre explicitant bien la volonté de faire le lien entre les échelles atomique et macroscopique.

Chronologiquement, c'est ensuite sur le dépôt d'oxydes à forte permittivités que l'effort de Monte-Carlo cinétique s'est porté, avec la thèse de Guillaume Mazaleyrat [101] portant sur le dépôt des oxydes d'aluminium et d'hafnium sur silicium. Il a en particulier posé les premières bases d'un simulateur (nommé HIKAD) adapté à ce procédé particulier qu'est le dépôt par ALD de HfO_2 . Dans ce cas pour faire croître une couche de HfO_2 sur un substrat de silicium, il faut d'abord mettre celui-ci en présence de molécules de HfCl_4 qui vont s'adsorber. Ensuite l'ensemble va subir plusieurs étapes d'hydrolyse afin de remplacer les atomes de chlore par de l'oxygène et ainsi oxyder *in situ* l'hafnium et construire l'oxyde couche par couche. Une deuxième thèse a été conduite sur le sujet (Cédric Mastail [102]) afin de reprendre et améliorer de façon significative le simulateur de croissance d'oxyde d'hafnium et le mettre de manière encore plus directe en relation avec des observations expérimentales [92-94].

Entre temps, Anne Hémercyck a aussi repris dans sa thèse les travaux sur l'oxydation du silicium, améliorant à son tour le programme OXCAD avec nombre de calculs DFT et de mécanismes supplémentaires implémentés afin de reproduire et d'expliquer des résultats d'expérience de façon innovante [95, 103].

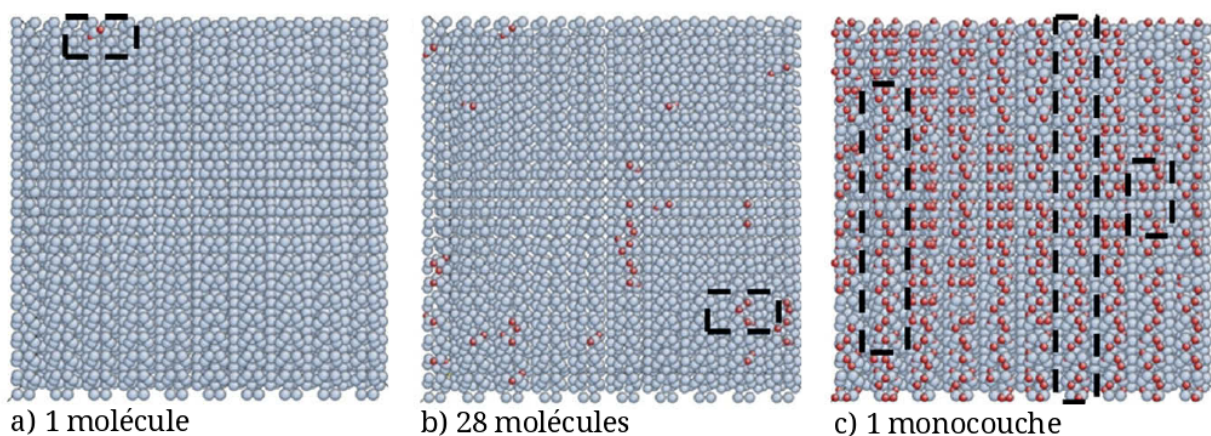


Figure 13 : Trois vues de dessus d'un substrat de silicium à des étapes successives d'oxydation, d'après la référence [103]. Les atomes de Si et O sont en bleu et en rouge respectivement.

Sans rentrer davantage dans les détails sur le contenu de ces thèses, nous voyons ici que

l'équipe de modélisation des matériaux du LAAS a bel et bien acquis un vrai savoir-faire en matière de modélisation multiéchelle, mais qui n'a jusque-là jamais concerné les matériaux énergétiques. Or comme il était expliqué au début de ce chapitre, les travaux de l'équipe sur les thermites ont aussi révélé un fort potentiel ces dernières années, de façon parallèle et sur le plan expérimental, menés par des personnes différentes. **Ainsi, la nouveauté de la présente thèse est de mettre en synergie la stratégie de travail sur les nanothermites Al/CuO et le savoir-faire en modélisation multiéchelle afin d'apporter une pierre à l'édifice vers la maîtrise totale de la réactivité des matériaux énergétiques nanostructurés.**

Les méthodes utilisées pour arriver à ces fins sont détaillées dans le chapitre 2, nous y verrons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que les principes de base d'une simulation Monte-Carlo cinétique. Nous y décrirons aussi la démarche de travail adoptée pendant la thèse afin de tirer un plein parti de la complémentarité de ces méthodes de calcul à des échelles différentes.

Enfin les résultats obtenus à l'échelle atomique et à l'échelle mésoscopique seront exposés et commentés respectivement dans les chapitre 3 et 4 de ce manuscrit.

Chapitre 2 : méthodologies

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) a fait ses preuves et s'est très largement démocratisée depuis son établissement dans les années 60. Elle a conquis de nombreux secteurs non seulement académiques mais aussi industriels qui en font une méthode universelle de choix pour étudier la matière à l'échelle de la chimie des interactions entre atomes, molécules et surfaces/interfaces. Ses développements multiples dans de nombreuses directions de recherche permettent un équilibre dynamique fort entre une large communauté de théoriciens, qui œuvre à pousser toujours plus loin les fonctionnalités de la DFT, et la recherche appliquée pour des secteurs aussi variés que la chimie des matériaux, la biologie, la microélectronique ou les nanotechnologies.

Sa puissance réside dans son degré prédictif pour un large éventail de composés couvrant l'essentiel du tableau périodique des éléments et permettant l'étude de systèmes très variés : molécules, surfaces, interfaces, nano-objets, avec des environnements chimiques hétérogènes, organique, inorganique ou biologique. L'autre grande réussite de la DFT est d'avoir permis un couplage fort à des méthodes de modélisation plus empiriques où le degré prédictif était largement entravé par une méconnaissance de la chimie des interactions. Ce couplage permet de répondre à des questions aussi complexes que celles posées par les phénomènes d'auto-assemblage, de modélisation de systèmes complexes et multi-échelle, comme la formation d'interfaces ou encore la modélisation de l'ADN depuis un fragment de double hélice jusqu'au nucléosome.

Dans ce chapitre, après avoir vu l'historique de la construction de cette théorie, nous verrons comment mener un calcul en utilisant le code commercial VASP pour la recherche d'états stables et d'états de transition. Les résultats obtenus peuvent être interprétés en termes de chimie de surface, tant pour la thermodynamique que pour la cinétique.

Enfin nous exposerons les principes généraux d'une simulation de type Monte-Carlo cinétique. Son fonctionnement pratique sera décrit par un algorithme de base très général et applicable à divers cas d'étude, puis nous discuterons du choix et de la méthode d'implémentation des réactions chimiques dans le programme en tant que mécanismes et futurs événements.

I. LES APPORTS DE LA MODÉLISATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE PAR DFT

A. LA THÉORIE : PRINCIPE DE LA DFT

1. Les équations

a) Schrödinger et le problème à n-corps

En 1924 et avec le doctorat de Louis de Broglie [104] apparaît la notion de fonction d'onde, une fonction basée sur la dualité onde-corpuscule de l'électron et exprimant l'état quantique d'un système en fonction du jeu de positions de ses électrons. Celle-ci est une fonction complexe, qui peut dépendre du temps, et correspond à la densité de probabilité de présence d'une particule (proton, photon, électron) au point r lorsqu'elle est multipliée par sa fonction conjuguée :

$$\|\Psi(r)\|^2 = \iiint \Psi(r) \Psi^*(r) dx dy dz$$

Ainsi, l'intégration de cette expression sur la totalité de l'espace est égale à 1. **La fonction d'onde seule peut être vue comme l'amplitude de probabilité de présence de la particule au point r .**

L'équation qui permet de calculer la fonction d'onde d'un système a été établie par Erwin Schrödinger en 1926 [105] et s'exprime comme suit dans sa version indépendante du temps :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$$

$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$ étant la fonction d'onde totale du système
 \vec{r}_i et \vec{R}_i respectivement les coordonnées des électrons
et du noyau de l'atome i , (i allant de 1 à N) et E l'énergie totale du système.

Elle fait intervenir les positions de tous les électrons et noyaux composant les N atomes du système au travers de la fonction d'onde. L'opérateur Hamiltonien contient les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, mais aussi des potentiels d'interaction électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron. **Cette équation peut donc en théorie décrire n'importe quel système et relier sa configuration en un instant donné à son énergie totale.** Cependant elle est trop complexe pour être résolue de façon analytique et nécessite d'être simplifiée.

Dans cette optique, l'approximation de Born-Oppenheimer (1927 [106]) consiste à se baser sur un constat simple : la masse des protons et des neutrons, constituants des noyaux atomiques, est environ 1800 fois plus grande que celle des électrons. On peut en déduire que les noyaux se

déplacent de façon bien plus lente, et même les considérer comme immobiles comparés aux mouvements très rapides des électrons. Cela a pour conséquence de changer les variables \vec{R}_i en paramètres R_i (des constantes), et d'obtenir une fonction d'onde qui ne dépend plus que des mouvements des électrons \vec{r}_i . On obtient alors l'équation modifiée suivante :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_i, R_i) = E \Psi(\vec{r}_i, R_i)$$

Cette équation décrit ainsi un problème à n-corps, soit n électrons associés chacun à 3 coordonnées de l'espace, ce qui constitue encore un système composé d'un trop grand nombre de variables. Elle reste insoluble en l'état pour décrire des systèmes contenant plus d'un électron (atome d'hydrogène et hydrogénoïdes).

b) Hohenberg, Kohn, Sham et la théorie de la fonctionnelle de la densité

En 1964 [107], Hohenberg et Kohn ont l'idée de remplacer les coordonnées électroniques par la densité électronique, une grandeur physique très explicite correspondant à la présence d'électrons à un endroit de l'espace. Ici on retourne le problème : au lieu de considérer les électrons un par un avec leurs positions respectives, **le nuage électronique devient une entité à part entière et la densité associée décrit la répartition électronique en ne dépendant que de trois variables : les coordonnées x, y et z d'un point de l'espace (problème à 3 variables)**. Cette nouvelle entité de densité électronique s'écrit $\rho(r) = 2 \sum_i |\Psi_i(r)|^2$ et :

- est définie en tout point, strictement positive, et normée ;
- s'annule à des distances infinies du noyau ;
- connaît des points d'annulation aux noyaux (impossibilité physique pour un électron de se trouver à un endroit de l'espace déjà occupé par le noyau).

Les théorèmes associés à la densité électronique sont les suivants :

1- « Pour tout dispositif de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, ce potentiel et donc l'énergie totale du système sont des fonctions uniques de la densité électronique $\rho(r)$. »

2- « L'énergie de l'état fondamental peut être obtenue par une méthode variationnelle : la densité électronique qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamental. »

Ces théorèmes stipulent que mathématiquement **la densité électronique suffit à décrire le système et à obtenir son énergie, et ainsi est née la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT** (acronyme anglophone *Density Functional Theory*).

L'équation de Kohn-Sham [108] est la nouvelle expression de l'énergie totale E_{TOT} en fonction de la

densité électronique $\rho(r)$:

$$E_{TOT} = E_{cin}[\rho(r)] + E_{e-ion}[\rho(r)] + E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

Avec E_{cin} l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions,
 E_{e-ion} l'énergie classique d'interaction électrostatique entre électrons et noyaux atomiques
 $E_{Hartree}$ l'énergie classique d'interaction électrostatique des électrons
 et E_{xc} l'énergie d'échange-corrélation.

L'énergie d'un système dans une configuration donnée peut ainsi être calculée à partir de données physiques connues telles que les caractéristiques des particules en présence (charge et masse de l'électron) grâce aux trois premiers termes apparaissant ici. L'énergie d'échange-corrélation est la seule qui n'est pas connue précisément. En mettant au point cette équation, messieurs Kohn et Sham ont eu l'intention de minimiser les contributions inconnues à l'énergie totale en les regroupant dans ce terme, petit en valeur devant les autres. Il n'en reste pas moins que cette énergie doit être déterminée avec la plus grande précision puisqu'elle a un rôle essentiel dans l'établissement des liaisons chimiques.

Au-delà des simples interactions électrostatiques entre les charges négatives de tous les électrons, considérées dans le terme $E_{hartree}$, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} représente l'interaction des électrons deux à deux grâce à deux effets physiques liés à la nature de l'électron :

- **l'échange** : il est lié au spin de l'électron au travers du principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons de même spin ne peuvent se trouver en un même point de l'espace au même moment. Cela modifie la probabilité de présence d'un électron autour d'un autre électron, en fonction de leurs spins respectifs.
- **la corrélation** : c'est la répulsion coulombienne existant entre deux particules chargées négativement. Là encore la probabilité de trouver un 2^{ème} électron dans le voisinage d'un 1^{er} est modifiée, et cela induit la présence d'un « trou d'échange-corrélation », c'est-à-dire une densité électronique négative dans un certain rayon autour de chaque électron du système, comme le schématise la figure 14 :

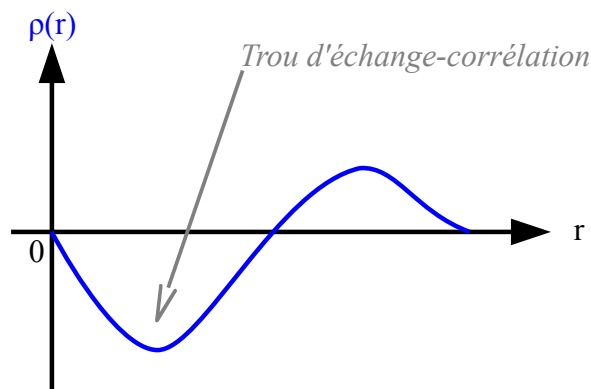


Figure 14 : forme schématique de la densité de probabilité d'un 2^{ème} électron au voisinage d'un 1^{er} électron placé à l'origine des axes.

Ces effets doivent donc être décrits de la façon la plus précise et simple possible afin d'approcher au mieux l'énergie totale associée à une configuration d'un système sans alourdir à nouveau la procédure de calcul et perdre ainsi les avantages de l'utilisation de la densité électronique. **Ainsi, la DFT n'est pas une méthode approximative mais bien une méthode exacte de calcul de l'énergie totale si l'énergie d'échange-corrélation est exacte.** De plus elle n'est basée sur aucun paramètre empirique mais bien sur une description précise du système considéré, ce qui justifie son appellation de méthode de calcul « *ab initio* », signifiant « depuis le début, à partir de rien ».

Dans la partie suivante nous exposons deux outils essentiels à la description de ces effets physiques ayant lieu dans le gaz d'électrons, indispensables pour faire des calculs basés sur la DFT.

2. Outils de résolution de l'équation fonctionnelle de la densité

a) Les fonctionnelles

Afin de déterminer la valeur du terme d'échange-corrélation, la densité électronique peut être décrite de différentes façons par des « fonctionnelles », associées à diverses répartitions du gaz d'électrons dans l'espace et diverses interactions inter-électrons.

La plus simple d'entre elles est la LDA ou *Local Density Approximation*, considérant un gaz d'électrons totalement homogène autour du noyau atomique. La densité électronique est alors constante, et ce cas en apparence très simpliste s'applique efficacement à de nombreux systèmes, notamment les métaux où les noyaux métalliques « baignent » dans un gaz d'électrons métalliques très mobiles. Cette fonctionnelle a ensuite été affinée pour obtenir la GGA [109] ou *Generalized Gradient Approximation*, où $\rho(r)$ n'est plus homogène et présente des variations, ce qui a été démontré comme efficace pour la description des solides [110, 111].

À partir de ces fonctionnelles basiques se sont développées des fonctionnelles dites hybrides, mêlant un gradient de densité électronique et une certaine proportion d'échange de type Hartree-Fock entre les électrons (B88 [112], PW91 [113, 114], LYP [115], PBE [116]). Celles-ci sont largement utilisées de nos jours de par leur grande efficacité en termes de précision et rapidité des calculs. De plus elles permettent d'étudier une grande diversité de systèmes : des métaux, surfaces métalliques, semi-conducteurs, des molécules organiques ou inorganiques, ou encore des systèmes basés sur le carbone (diamant, feuillets de graphène, nanotubes) avec leur chimie particulière.

b) Les pseudo-potentiels

Les pseudo-potentiels permettent simplement de réduire le nombre d'électrons pris en compte dans la densité électronique totale afin de l'alléger et ainsi faciliter le calcul. Cela est possible grâce la nature des orbitales électroniques autour du noyau atomique. Les électrons de cœur, situés sur des orbitales très concentrées autour du noyau, ne participent pas à la chimie du système puisqu'une liaison chimique est basée sur le recouvrement d'orbitales périphériques menant à la mise en commun d'électrons. Ces derniers sont appelés électrons de valence, et c'est leur répartition dans l'espace qui sera prise en compte dans la fonction $\rho(r)$. Au-delà d'un certain rayon de coupure r_c propre à chaque atome, le pseudo-potentiel va donc reproduire le comportement des électrons de valence et la chimie ainsi induite, tout en allégeant la partie numérique.

À son tour, cette approximation a fait ses preuves et est largement utilisée de nos jours pour la mise en œuvre de calculs DFT. Concernant les métaux, les pseudo-potentiels à partir d'ondes planes ont fait leurs preuves pour modéliser ce type de système.

Pour information, d'autres méthodes hors-DFT appelées « tous électrons » se sont développées afin d'étudier des systèmes nécessitant une description plus précise de l'interaction électronique, mais les calculs deviennent alors plus lourds et significativement plus longs, justifiant le fait que ces méthodes soient utilisées avec parcimonie. Pour de plus amples informations concernant les aspects théoriques de la DFT et son utilisation, le lecteur peut se référer à l'article très complet en référence n°[117].

B. LA PRATIQUE : UTILISATION DU CODE VASP

1. Recherche de minima d'énergie

Afin d'obtenir des données thermodynamiques sur un système et ainsi en déduire sa réactivité, il faut rechercher des états stables. Pour un système donné, chaque configuration (chaque jeu de positions atomiques) est associée à une énergie totale résultant des interactions entre tous les atomes du système. Cette énergie peut être considérée comme une énergie potentielle du système atomique, dans la mesure où nous supposons les atomes immobiles. Certaines de ces configurations engendrent des interactions énergétiquement plus favorables que d'autres et correspondent ainsi à des puits de potentiel, des minima locaux que l'on cherche à retrouver par le calcul. Sur la figure 15, un chemin de réaction est schématisé avec deux états stables A et B correspondant à des configurations et des énergies totales différentes. La différence d'énergie entre ces deux états, ΔE , est nommée enthalpie de réaction car c'est la quantité d'énergie perdue ou gagnée par le système

lorsqu'il suit respectivement le chemin dans le sens 1 (endothermique) ou le sens 2 (exothermique). C'est la valeur de ΔE qui va être recherchée en comparant des états stables afin de voir lequel est le plus favorable, et donc dans quel état le système préférera se trouver naturellement (ici l'état A).

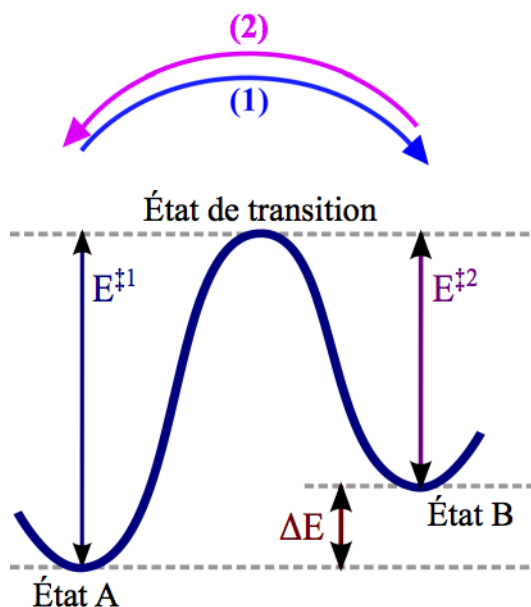
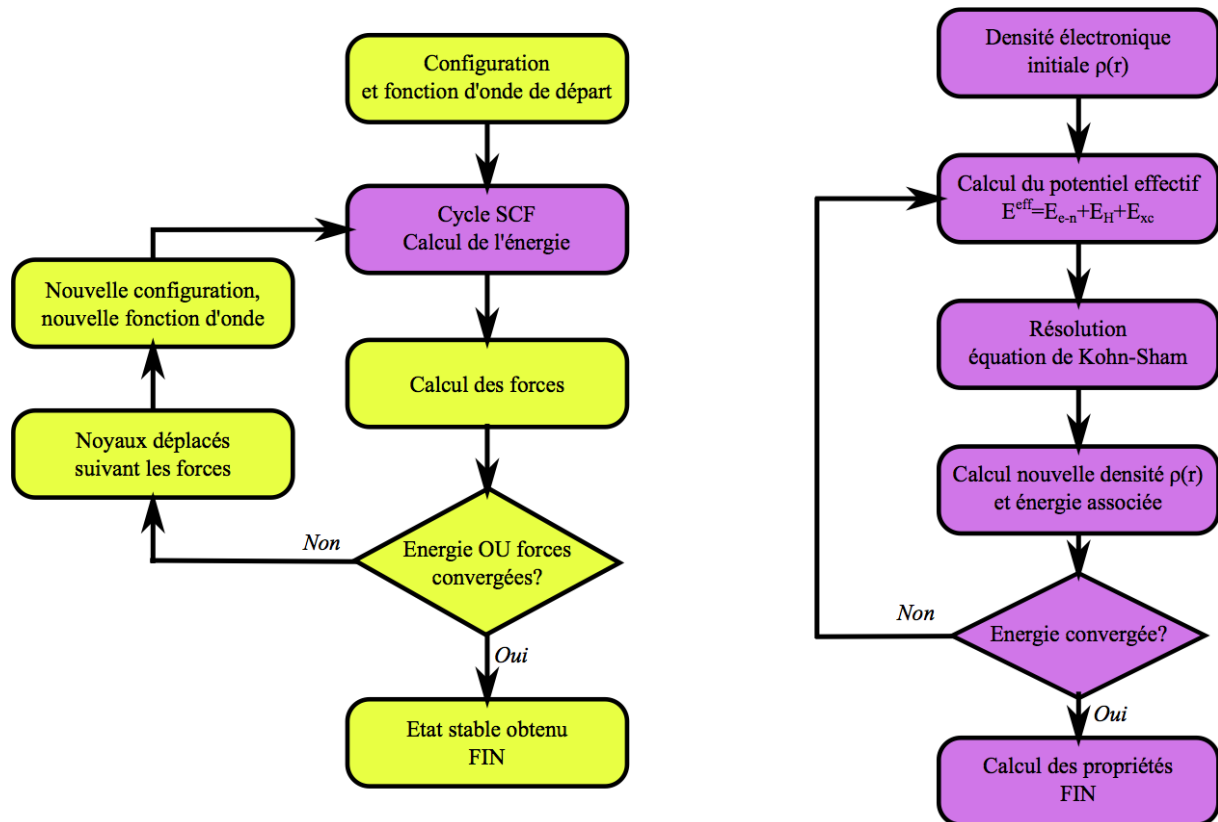


Figure 15 : schéma général d'un chemin réactionnel entre deux états A et B avec barrière d'énergie.

C'est un algorithme comportant deux boucles imbriquées qui est suivi pour optimiser la géométrie par minimisation de l'énergie dans VASP [118–121]. Celles-ci sont représentées sur la figure 16, la première (en jaune) pour la modification de la géométrie en suivant les forces exercées sur les atomes (**étape de relaxation**), qui est suivie tant que l'énergie totale n'est pas convergée. La deuxième boucle (en rose) correspond au **cycle SCF (Self-Consistent Field) de calcul d'énergie du système dans une configuration et avec une densité électronique données**, à chaque étape de la relaxation. En résumé, la première boucle concerne le mouvement des noyaux atomiques et la seconde, celui des électrons composant le système au travers de la densité électronique.



*Figure 16 : algorithme d'optimisation de géométrie par minimisation de l'énergie.
Gauche : boucle de relaxation ; droite : cycle SCF.*

Ainsi, au départ du calcul une fonction d'onde d'essai est définie afin de décrire grossièrement la répartition des électrons autour d'ions (noyaux atomiques) fixés dans l'approximation de Born-Oppenheimer. **La boucle SCF permet d'associer en sortie une énergie et une densité électronique associées à cette configuration.** Ensuite un calcul des forces exercées sur les noyaux atomiques est fait et permet de voir si le système est dans sa configuration optimale : si la valeur de l'énergie ou celles des forces calculées dans cette itération sont très proches des valeurs calculées à l'itération précédente, alors on considère que l'énergie est minimisée et le système dans un état stable. Si la convergence n'est pas atteinte, alors **l'étape de relaxation consiste à déplacer les atomes selon les forces exercées sur eux à l'intérieur du système afin de tendre vers une géométrie optimisée où les forces sont négligeables.** Enfin, une nouvelle fonction d'onde est associée à cette nouvelle configuration, puis une nouvelle densité électronique décrit la répartition des électrons autour des noyaux fixes pour calculer l'énergie du système et ainsi de suite. Lors de tout calcul d'optimisation de géométrie par minimisation de l'énergie, le seuil de convergence peut être modifié par l'utilisateur selon le degré de précision voulu (valeur par défaut dans VASP : 10^{-4} eV). Ainsi, en sortie d'un calcul nous obtenons une géométrie correspondant à un état stable associé à une énergie donnée en électron-volts (eV).

En pratique, l'action de « lancer un calcul » va donc consister à rentrer dans VASP une configuration de départ approximative se rapprochant au mieux de ce que l'on veut observer, afin de

commencer l'optimisation au plus près de l'état stable recherché et ainsi guider la minimisation de l'énergie vers le minimum local le plus proche.

2. Recherche de chemins réactionnels

Une fois qu'un certain nombre d'états stables sont identifiés, permettant la compréhension de la réactivité du système, des calculs peuvent être menés pour relier certains d'entre eux et avoir ainsi connaissance du chemin réactionnel dans son ensemble. Nous utiliserons pour cela la méthode NEB (*Nudged Elastic Band*) mise au point par une équipe de l'Université d'Austin au Texas [122–124] et implémentée dans VASP.

Les étapes de cette méthode de calcul sont schématisées en figure 17. Il s'agit d'abord de créer un certain nombre « d'images », i.e des configurations intermédiaires aux deux états préalablement obtenus par optimisation de géométrie. Cette création (quatre images sur la figure 17a) consiste simplement en une interpolation des coordonnées atomiques pour suivre grossièrement le chemin entre les deux points initial et final. Ensuite ces configurations sont optimisées avec la contrainte de rester toutes équidistantes sur le chemin réactionnel, de façon équivalente en physique classique à des billes reliées par des ressorts ayant tous la même constante de raideur et la même élongation (voir figure 17b). Les états intermédiaires sont ainsi équitablement répartis avec souvent une troncature du chemin réactionnel dans sa partie la plus importante : le haut de la barrière. Afin d'obtenir une valeur précise de sa hauteur, l'étape suivante consiste à déterminer quelle image est la plus proche de l'état de transition et de la forcer à remonter la pente d'énergie potentielle (« *climbing image* » ou image montante, figure 17c). Enfin, le résultat nous donne un chemin de réaction plus ou moins précis selon le nombre d'images créées (figure 17d), avec un état de transition clairement identifié et son énergie qui permet de calculer les barrières d'activation de la réaction dans ses deux sens possibles.

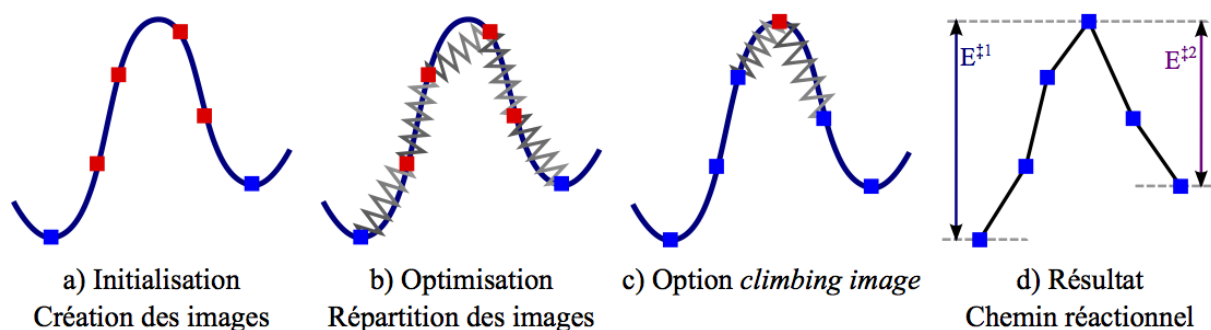


Figure 17 : fonctionnement de la méthode NEB pour obtenir la hauteur d'une barrière.

Les configurations fixées et en cours d'optimisation sont représentées par des carrés bleu et rouge respectivement.

Remarque : Il faut évidemment réfléchir au nombre d'images à créer pour la NEB en termes de besoins au niveau de la précision et du temps de calcul.

Ce sont les valeurs des barrières d'énergies E^\ddagger qui nous permettent ensuite de faire de la cinétique. En effet, d'après la loi d'Arrhénius pour la cinétique chimique, la constante de vitesse d'une réaction s'exprime $k = A \cdot \exp\left(\frac{-E^\ddagger}{k_B T}\right)$, avec A le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence, k_B la constante de Boltzmann égale à $1,381 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹ et T la température du système en Kelvin. Cette formule permet de savoir combien de temps mettra le système avant de franchir la barrière d'énergie, et la présence d'une exponentielle donne un rôle prédominant à la valeur de cette barrière.

Dans cette thèse, lors de la première phase d'étude de la réactivité d'une surface nous allons donc exploiter les données thermodynamiques fournies par VASP et comparer plusieurs états stables grâce aux énergies totales qui leur sont associées.

3. Paramètres utilisés dans la thèse

La version utilisée de VASP au LAAS est la 5.2, et nous avons fait le choix d'utiliser la fonctionnelle hybride GGA-PBE [116] avec la méthode des PAW (*Projected Augmented Waves* [125, 126]) pour la base d'ondes planes représentant le système ; c'est ce qui est généralement utilisé pour décrire et étudier les surfaces d'aluminium [127, 128]. En effet la GGA a fait ses preuves en ce qui concerne les surfaces métalliques au détriment de la LDA [129, 130] et pour définir les ondes planes, une énergie dite de « cut-off » de 400 eV a été utilisée, ce qui est conforme aux recommandations d'utilisation de VASP, qui conseillent de prendre l'énergie maximale parmi les espèces utilisées. Ici l'oxygène a une énergie de cut-off de 400 eV, donc pour des raisons de cohérence dans notre étude, tous les calculs sont exécutés avec la même valeur.

La surface d'aluminium a été créée selon le plan cristallographique (111) du métal massif, donnant lieu à un réseau hexagonal de type cubique faces centrées (CFC). La boîte de simulation contenant l'aluminium est orthorhombique (vue décalée en figure 18a) et possède les dimensions suivantes : $11 \cdot 10 \cdot 25$ Å³. Elle contient 6 couches de 16 atomes, la plus basse est tout en bas de la boîte de simulation et les positions de ses atomes sont fixées afin de reproduire le comportement du matériau massif et simuler la présence d'une infinité d'autres couches atomiques au-dessous. Cette démarche est habituelle lorsque l'on étudie la réactivité d'une surface, cependant la profondeur de la première couche fixée ainsi que le nombre d'atomes sur la surface dépendent du type de mécanismes considérés. Notre système offre ainsi la possibilité d'étudier des mécanismes en profondeur autant que des phénomènes qui s'étendent sur les deux dimensions de la surface. La couche supérieure est en contact avec environ 15 Å de vide, ce qui est suffisant pour faire du dépôt sans craindre la présence d'interactions avec le bas de la boîte répétée dans la direction z. En effet

les conditions aux limites périodiques permettent de répéter artificiellement la boîte de simulation dans les trois directions de l'espace afin d'avoir une surface très grande et d'éviter les effets de bords.

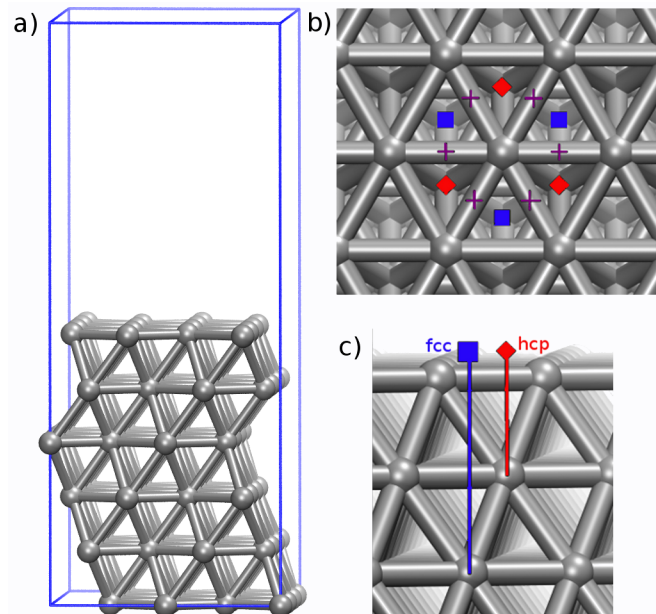


Figure 18 : a) boîte de simulation contenant le slab d'aluminium ; Places des sites fcc (bleu), hcp (rouge) et bridge (mauve) sur la surface, b) vue de dessus et c) vue de côté.

Étant données les symétries de la surface de type (111), des sites d'adsorption remarquables peuvent être identifiés ; ils sont visibles sur les figures 18b et 18c. Tout d'abord le premier site triangulaire nommé **fcc**, pour *face-centered cubic*, correspond à l'empilement normal pour continuer à construire la structure de type CFC, i.e une succession de couches ABCABC. Ainsi un adsorbat situé sur un site fcc se trouve à la verticale d'un atome métallique situé deux couches en-dessous de la surface. Ensuite le site nommé **hcp**, pour *hexagonal close packing*, est triangulaire aussi et correspond à une faute d'empilement puisqu'une structure de type hexagonal compact est une succession de couches ABAB. Dans ce cas un adsorbat en hcp se situe à la verticale d'un atome de la sous-couche. Enfin le site **bridge** visible sur la structure hexagonale de la surface en figure 20b est métastable et consiste en un état intermédiaire entre fcc et hcp. Ceci explique son caractère peu stable puisqu'un adsorbat dans cette position n'est lié qu'à deux atomes de surface au lieu de trois pour les sites triangulaires.

Après avoir vu la théorie et les détails des simulations menées à l'échelle atomique de façon générale puis appliquée à cette thèse, la partie suivante traite de l'échelle mésoscopique et du Monte-Carlo cinétique. Les résultats obtenus par ces méthodes de modélisation à l'échelle atomique sont présentés dans le chapitre 3.

II. LA SIMULATION À L'ÉCHELLE MÉSCOPIQUE

A. LA THÉORIE : PRINCIPE D'UNE SIMULATION DE TYPE MONTE-CARLO CINÉTIQUE

1. Monte-Carlo à l'équilibre

La méthode Monte-Carlo doit son nom à l'utilisation de nombres aléatoires, en référence aux jeux de hasard pratiqués dans les nombreux casinos de la ville du même nom, et a été mise au point en 1949 [131] par Metropolis. Au départ elle concerne des systèmes composés d'un très grand nombre de particules à l'état d'équilibre. L'évolution d'un tel système ne pouvant être étudiée en fonction du devenir de chaque particule, c'est l'ensemble des particules qui est traité de façon statistique. Ainsi, les nombres aléatoires sont utilisés pour échantillonner une distribution de probabilités sur les états possibles du système.

De façon très simple, une valeur d'acceptance est associée à chaque évolution possible du système, en fonction de la valeur de ΔE définie précédemment, par :
$$Acceptance = \text{Min} \left\{ 1, \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \right\}$$
, accordant ainsi un plus gros poids statistique aux configurations favorables thermodynamiquement. Ainsi, pour $\Delta E > 0$ le mouvement est toujours accepté, alors que pour $\Delta E < 0$ le mouvement est accepté uniquement si le nombre aléatoire tiré est supérieur à l'acceptance. On comprend ici que le signe et la valeur de ΔE sont déterminants quant à la probabilité pour qu'une évolution soit acceptée. Cette méthode de Métropolis permet de reproduire l'évolution naturelle d'un système thermodynamique vers l'équilibre en reconstruisant la distribution de ses états possibles (échantillonnage de l'espace des configurations).

2. Monte-Carlo résolu en temps

Le principe consiste en l'application de l'algorithme de Métropolis aux événements rares. Cette méthode est tout particulièrement dédiée à des systèmes hors équilibre telle une croissance d'un matériau sur un substrat où la quantité de matière varie avec le temps. Pour cela il ne faut plus considérer la grandeur thermodynamique ΔE pour le calcul de probabilité d'une possible évolution du système, mais la hauteur de barrière E^\ddagger correspondant à l'énergie totale maximale atteinte par le système pendant cette évolution. Cette énergie d'activation permet de prévoir l'évolution du système hors d'équilibre au travers de la cinétique du processus considéré. C'est donc une évolution de configuration hiérarchisée par le temps qui est opérée, plutôt qu'un échantillonnage de l'espace des

configurations, pour la recherche d'états d'équilibre d'un système.

Chaque évolution possible du système correspond au mouvement d'un ou plusieurs atomes, pendant que tous les autres atomes gardent leurs positions. On définit ainsi un mécanisme élémentaire. Celui-ci va être associé à une probabilité d'occurrence caractéristique, soit une probabilité d'observer ce mécanisme au cours du temps, calculée grâce à la loi d'Arrhénius :

$$\lambda_i = \nu \exp\left(\frac{-E_i^\ddagger}{k_B T}\right)$$

ν étant la fréquence de tentative, ici égale à 10^{13} s^{-1}
 E_i^\ddagger étant la barrière d'énergie associée au mécanisme i , en eV
 k_B la constante de Boltzmann égale à $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$
 T la température en Kelvins

Cette formule indique que la probabilité est de la même dimension que la fréquence de tentative, soit en s^{-1} . Cette dernière a pour rôle de pondérer le terme exponentiel et de donner l'échelle de temps caractéristique des phénomènes observés, ici 10^{-13} s pour des réactions chimiques. La probabilité calculée est donc liée au temps nécessaire pour réaliser un mécanisme.

Une fois ces données cinétiques regroupées, il s'agit de les utiliser afin de construire une simulation de type Monte-Carlo cinétique réaliste vis-à-vis d'un processus expérimental. Dans ce cas, l'usage des nombres aléatoires intervient au moment du calcul des temps d'occurrence de chaque mécanisme. En effet au lieu d'associer à chaque événements le temps moyen $t = \frac{1}{\lambda}$, les temps d'occurrence sont calculés comme suit : $t = \frac{1}{\lambda} \ln(z)$ avec z un nombre aléatoire* compris entre 0 et 1.

Ainsi l'intervention d'un nombre aléatoire z dans le calcul du temps d'occurrence permet de pondérer la probabilité des mécanismes et d'empêcher une simulation « linéaire » où seuls les mécanismes les plus probables peuvent être réalisés. **De cette façon, chaque réaction a une chance d'arriver, même les mécanismes ayant une plus haute énergie d'activation. Cela permet de mener une simulation correcte physiquement en ne laissant pas de côté des mécanismes qui, dans la réalité, contribuent à l'évolution du système, même en se produisant moins fréquemment que les autres.**

En résumé, dans le langage propre au Monte-Carlo cinétique un **mécanisme** correspond à une réaction chimique ou un mouvement d'atome(s) en général, associé à une valeur de barrière d'activation. Un **événement** est un mécanisme associé à un site et à un temps d'occurrence calculé à partir de l'énergie d'activation, de la température et d'un nombre aléatoire z comme expliqué précédemment.

Voyons maintenant la mise en pratique de cette théorie du Monte-Carlo cinétique avec la

structure générale du programme sous forme d'algorithme afin de bien comprendre le déroulement de la simulation, et quelques considérations sur le choix des mécanismes à implémenter.

** Remarque :* en réalité il est bien connu que nos ordinateurs ne sont capables de générer que des séries de nombres pseudo-aléatoires, de sorte que deux simulations lancées successivement donneront exactement les mêmes résultats car basés sur les mêmes calculs de temps. Cela doit être pris en compte dans l'établissement et la validation du simulateur, et peut en fait constituer un atout puisque cela offre la possibilité de tester l'influence des différents paramètres de départ sur l'évolution de la simulation au cours du temps. Cependant pour la phase de validation du simulateur et la comparaison de ses résultats en sortie à des données expérimentales, nous prendrons soin de générer des séries changeantes de nombres aléatoires, ceci afin de répondre au principe de base de représentation statistique de l'évolution du système.

B. LA PRATIQUE : CONSTRUCTION DU SIMULATEUR

1. L'algorithme de base

Le fonctionnement de base du simulateur Monte Carlo cinétique (noté KMC pour *Kinetic Monte-Carlo*) est représenté en figure 19 puis décrit plus en détails par la suite.

Le simulateur commence par une phase d'initialisation. De façon très générale, cette phase sert à :

- lire les données d'entrée du programme concernant entre autres les **dimensions du substrat**, la **température de dépôt**, la **pression partielle de la phase gazeuse**, le **temps maximum de simulation** et le nombre maximum d'événements réalisables.
- Construire le substrat sous forme d'un tableau à deux dimensions, où les indices des cases du tableau correspondent aux coordonnées cartésiennes des sites disponibles sur la surface, selon les **dimensions du substrat** obtenues en entrée du programme. Ces cases sont remplies par des nombres correspondant à des types d'occupation, permettant au programme de savoir quels atomes sont présents sur chaque site.
- Définir les voisins de chaque site en prenant en compte la forme du substrat (maille carrée, hexagonale ou autre) et les conditions aux limites périodiques. Ainsi le programme est capable de faire migrer un atome d'un site vers son voisin.
- Initialiser le tableau des temps d'occurrences associés à chaque site du substrat à la valeur du **temps maximum de simulation**.

- Tirer une première arrivée d'atome sur un site de surface choisi aléatoirement et avec un temps calculé en fonction de la **pression partielle de la phase gazeuse** et de la **température**.

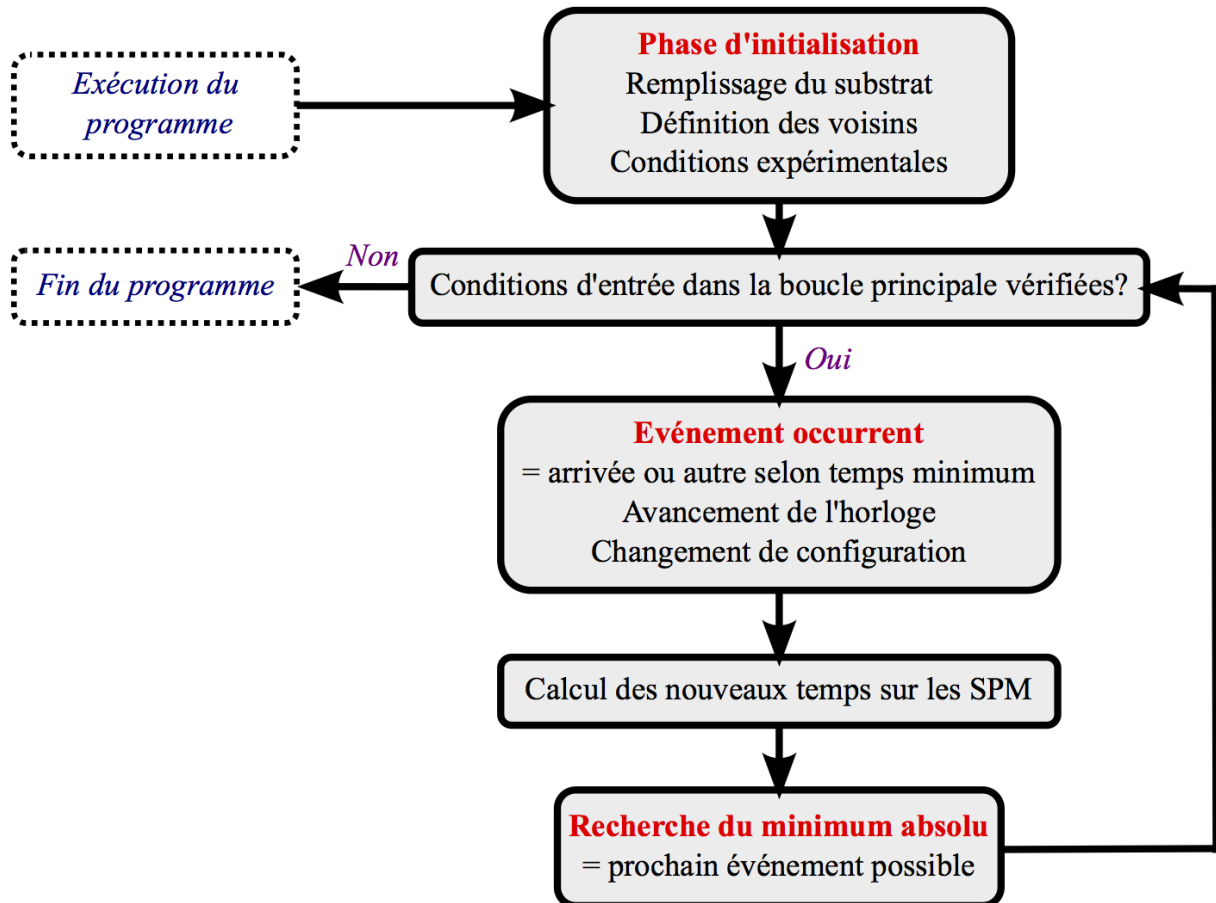


Figure 19 : schéma de principe du fonctionnement d'un simulateur KMC.

Une fois l'initialisation terminée, le programme est prêt à rentrer dans la boucle principale correspondant au dépôt de matière. Cette boucle est suivie tant que le temps maximum de simulation ET tant que le nombre maximum d'événements n'ont pas été atteints. Cette double condition permet d'avoir deux portes de sorties et offre plusieurs démarches possibles à l'utilisateur. Cela permet par exemple de simuler un dépôt d'un temps voulu en surestimant volontairement le nombre maximum d'événements imposé à la simulation.

Cette boucle principale va permettre à l'événement le plus proche dans le temps de se produire (événement le plus rapide, stocké dans un calendrier), grâce à la succession des étapes suivantes :

- ◆ Comparaison des temps d'une possible arrivée ou d'un autre type d'événement.

- ◆ Le plus rapide des deux se réalise, on avance l'horloge avec ce temps minimum.
 - ➔ Si on a une arrivée, on en tire une nouvelle avec un site et un temps.
- ◆ La configuration du système est changée en fonction de l'événement produit.
- ◆ On liste les **sites à probabilité modifiée (SPM)** où de nouveaux mécanismes deviennent possibles ou d'autres mécanismes deviennent interdits.
- ◆ Calcul des temps d'occurrence de ces nouveaux mécanismes sur tous les SPM, on ne garde que le temps minimum associé à un événement sur chaque SPM.
- ◆ Recherche du temps minimum absolu sur tout le substrat, gardé en mémoire avec le site et le mécanisme.
- ◆ Nouvelle comparaison du prochain temps d'arrivée et de ce temps minimum pour l'occurrence d'un autre événement, et ainsi de suite.

L'utilisation des SPM dans cet algorithme permet de recalculer des temps d'occurrence sur un nombre restreint de sites, ce qui contribue à optimiser le temps total d'exécution du programme. On remarque qu'avoir défini une première arrivée avant même d'entrer dans cette boucle principale induit que le premier événement sera forcément une arrivée, un dépôt d'atome sur le substrat, ce qui est indispensable pour que d'autres mécanismes deviennent possibles tant que l'on travaille avec un substrat pur en entrée du programme. Ce ne sera plus forcément le cas si l'on procède à un recuit ou à une reprise d'une ancienne simulation.

2. Implémentation des mécanismes

Parlons justement du choix des mécanismes implémentés dans le simulateur. Pour répondre aux lois thermodynamiques, **seules les réactions exothermiques ($\Delta E < 0$), donc favorables à l'évolution du système, sont gardées dans un premier temps. Ensuite un deuxième tri est fait sur les valeurs des barrières d'énergies calculées.** En effet même si l'intérêt du Monte-Carlo est d'augmenter la probabilité des mécanismes ayant les barrières les plus hautes, la loi d'Arrhénius nous indique qu'à partir d'une certaine valeur de barrière, les mécanismes sont trop peu probables et ne méritent donc pas d'être implémentés (voir le tableau 2 à titre d'exemple). De façon générale on peut considérer qu'un temps de l'ordre de la seconde est déjà trop long pour une réaction à l'échelle atomique, et que la très faible probabilité associée ne sera pas compensée par l'utilisation du nombre aléatoire. On peut comprendre que les mécanismes ayant une barrière au-dessus de 0,75 eV ne soient pas implémentés, au moins dans un premier temps.

Valeur de la barrière (eV)	Valeurs moyennes des temps d'occurrence (s)
0,25	10^{-8}
0,50	10^{-4}
0,75	10^0
1,00	10^5

Tableau 2 : ordre de grandeur des temps d'occurrence en fonction de la valeur de la barrière d'activation, calculé en tant qu'inverse de la probabilité, avec $v = 10^{13} s^{-1}$ et $T = 300 K$.

Lorsqu'un mécanisme est implémenté dans le simulateur, cela signifie qu'il doit être décrit dans ses moindres détails à plusieurs endroits du programme. D'abord on décrit **sous quelles conditions chaque réaction est possible**, ainsi dès que la configuration du système change sur un site donné, les mécanismes qui deviennent possibles sont associés à un temps d'occurrence avant d'effectuer un tri et de garder l'événement le plus rapide sur ce site. Cela est possible grâce à **la valeur de la barrière d'activation associée auparavant à chaque mécanisme**. Ensuite, les conséquences de la réalisation de chaque mécanisme sont prédéfinies par **une liste de SPM et un changement de configuration**. En effet la variété des réactions possibles sur une surface engendre une grande variété dans le nombre de SPM à considérer, allant de l'unique site où s'est passée la réaction à tous ses premiers voisins dans la même couche atomique ou encore dans les trois directions de l'espace. Quant au changement de configuration, là aussi il est propre à chaque mécanisme et **il s'agit en pratique de changer l'occupation du ou des sites concernés par la réaction**, afin que le programme sache ce qui a changé dans le système et en déduise quels nouveaux mécanismes sont possibles sur ces sites, afin de boucler la boucle.

Nous détaillons la structure complète du simulateur appliqué au dépôt de CuO sur un substrat d'aluminium, avec les particularités du système et la chimie implémentée, ainsi que les résultats de simulation et leur validation expérimentale dans le chapitre 4.

III. DÉMARCHE GÉNÉRALE ADOPTÉE PENDANT LA THÈSE

Maintenant que les principes des méthodes DFT et Monte-Carlo cinétique ont été démontrés, voyons comment nous avons combiné les deux méthodes dans la pratique afin de mener à bien une étude multiéchelle cohérente.

La synthèse bibliographique exposée dans le premier chapitre a permis de cerner le sujet et d'identifier les enjeux de la thèse autant pour les matériaux énergétiques que pour la modélisation. Par la suite, deux phases de travail se sont succédées avec une période de superposition. **En effet, comme le montre le schéma en figure 20, la modélisation multiéchelle exige de suivre une méthode assez rigoureuse au niveau de l'ordre des étapes et constitue un travail itératif.**

D'abord les calculs DFT sont menés afin d'étudier la réactivité de CuO sur une surface d'aluminium. Ensuite on garde les réactions que l'on estime représentatives de la chimie de surface, qui deviennent des « mécanismes » lorsqu'elles sont associées à des valeurs de barrières d'énergie et implémentées dans le simulateur Monte-Carlo cinétique. On peut alors exécuter le programme et interpréter ses résultats en matière de pertinence des mécanismes, c'est à cette étape que l'on fait un premier tri, par exemple en supprimant les mécanismes polluants au niveau du temps de simulation. Ensuite vient l'étape inévitable à tout travail de modélisation : la validation des résultats de simulation, où l'on va comparer nos observations à des travaux expérimentaux et ainsi vérifier que la chimie de surface représentée est correcte, réaliste. C'est la deuxième étape de tri, où l'on peut ajouter/enlever des réactions qui sont en trop ou qui manquent pour reproduire les résultats observés dans les travaux de référence.

Enfin, les configurations finales données par les simulations sont observées de près afin d'identifier des nouveaux environnements liés à l'évolution de la surface pendant le dépôt et des nouvelles réactions possibles qui n'ont pas été envisagées jusque-là. On reprend alors les calculs DFT pour étudier ces nouveaux cas et ainsi suivre la méthode itérative qui mène à l'amélioration du simulateur, vers une modélisation de plus en plus réaliste physiquement. Cependant, dans un souci de clarté, nous exposons les résultats obtenus en DFT et Monte-Carlo cinétique dans deux chapitres respectifs.

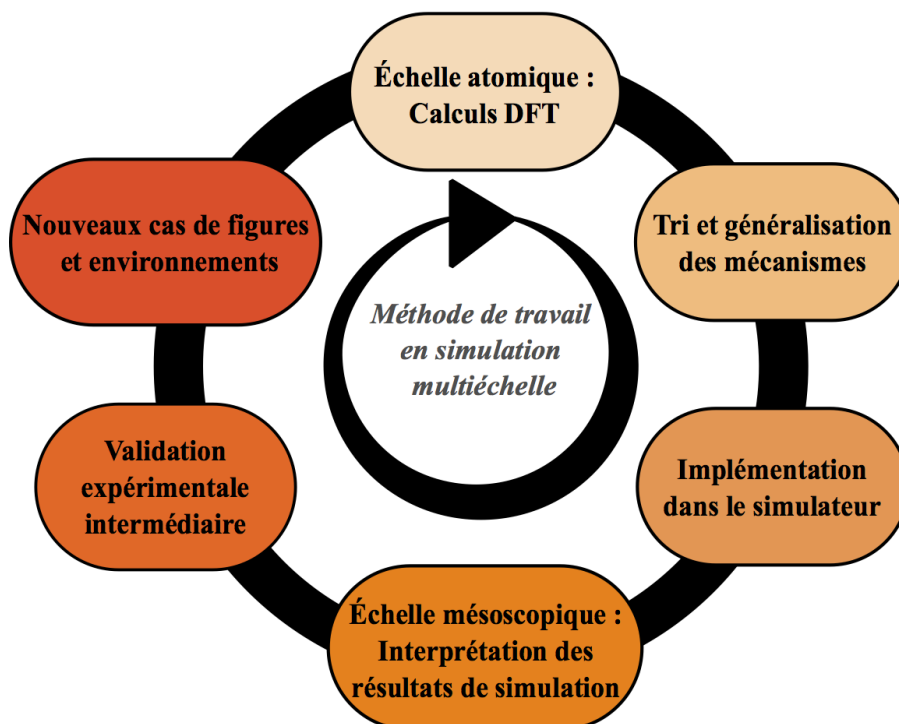


Figure 20 : schéma représentant les étapes à suivre pour le travail de simulation multiéchelle, à lire dans le sens horaire en partant de l'échelle atomique.

La première phase de travail, correspondant aux calculs à l'échelle atomique résultats d'une campagne de calcul intensif via la méthode DFT, est exposée dans le chapitre 3 de cette thèse. Nous y montrons les réactions étudiées et les résultats obtenus, avec une comparaison à d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

La seconde phase de travail est l'écriture du programme de base pour le Monte-Carlo et l'intégration des mécanismes et est présenté dans le 4^{ème} et dernier chapitre de cette thèse. Le fonctionnement du simulateur y est davantage détaillé, ainsi que le tri effectué sur les mécanismes jusqu'à sa validation expérimentale en l'état.

Chapitre 3: calculs à l'échelle atomique

Dans notre démarche de modélisation multiéchelle de la formation des couches d'interfaces lors de la fabrication des nanothermites multicouches Al/CuO, la première étape est de comprendre, caractériser et quantifier les données thermodynamiques et cinétiques des réactions de surface ayant lieu sur le substrat pendant le procédé de dépôt. Le procédé expérimental utilisé, comme décrit dans le premier chapitre de la thèse, implique la présence d'espèces variées dans la phase gazeuse : CuO, O₂, espèces atomiques, etc. Pour cela, le logiciel VASP est utilisé pour faire des calculs à l'échelle atomique basés sur la DFT, comme il a été expliqué dans le chapitre précédent. Ce chapitre débute par une étude des processus d'adsorption des espèces moléculaires sur le substrat d'aluminium. Nous verrons que les résultats obtenus nous invitent à conduire séparément des calculs sur le comportement d'atomes de cuivre et d'oxygène respectivement sur la surface avant d'étudier la co-déposition cuivre-oxygène. Les résultats seront donc exposés selon le plan suivant :

- Interaction de CuO et O₂ sur Al(111) ;
- Interaction du cuivre seul sur Al(111) ;
- Interaction de l'oxygène atomique sur Al(111) ;
- Effets du co-dépôt de cuivre et oxygène sur Al(111).

I. DÉPÔT D'ESPÈCES MOLÉCULAIRES SUR AL(111)

A. INTERACTION CUO/AL(111)

En premier lieu c'est l'adsorption de la molécule d'oxyde de cuivre CuO sur la surface d'aluminium qui est considérée. Celle-ci est déposée de façon parallèle à la surface avec les atomes de Cu et O situés au-dessus de sites triangulaires puis bridge, à environ 3 Å de hauteur, afin de laisser la possibilité à la molécule de se réorienter pour mieux s'adapter aux paysages de potentiels à la surface.

Une adsorption dissociative est observée dès que les atomes se trouvent à la verticale des sites réactifs fcc et hcp (configuration initiale du calcul en figure 21a), résultant en l'adsorption d'un atome Cu et d'un atome O comme le montre la figure 21b où l'oxygène est en fcc et le cuivre en bridge entre le 2^{ème} et le 3^{ème} voisin ($d_{Cu-O} = 3,7 \text{ \AA}$). Cette configuration finale est associée à la plus grande énergie d'adsorption soit -7,0 eV, contre -6,6 eV lorsque l'oxygène se positionne sur un site hcp. Cette différence de 0,4 eV correspond à celle existant entre les énergies d'adsorption de O en fcc et en hcp, le cuivre étant dans les deux cas en position bridge à la même distance.

En revanche c'est une chimisorption partiellement dissociative qui est observée lorsque la molécule est placée au-dessus de deux sites bridge (cf figure 21c et 21d). Dans ce cas, les atomes se stabilisent à 2,4 Å de la surface et à 1,79 Å l'un de l'autre au lieu de 1,66 dans l'état fondamental de la molécule en phase gazeuse. Sous cette forme la molécule est quasiment dissociée, dans un état métastable, en interaction favorable avec la surface comme en témoigne l'énergie d'adsorption de -2,9 eV, ainsi que l'allongement conséquent de la liaison Cu-O. Cet état chimisorbé est considéré comme un état de transition entre la molécule dans la phase gazeuse et l'état adsorbé associé. L'existence de cet état, obtenu grâce à une position initiale très spécifique, ne remet pas en cause la conclusion générale que **la molécule CuO a une durée de vie très faible lorsqu'elle rencontre la surface d'aluminium.**

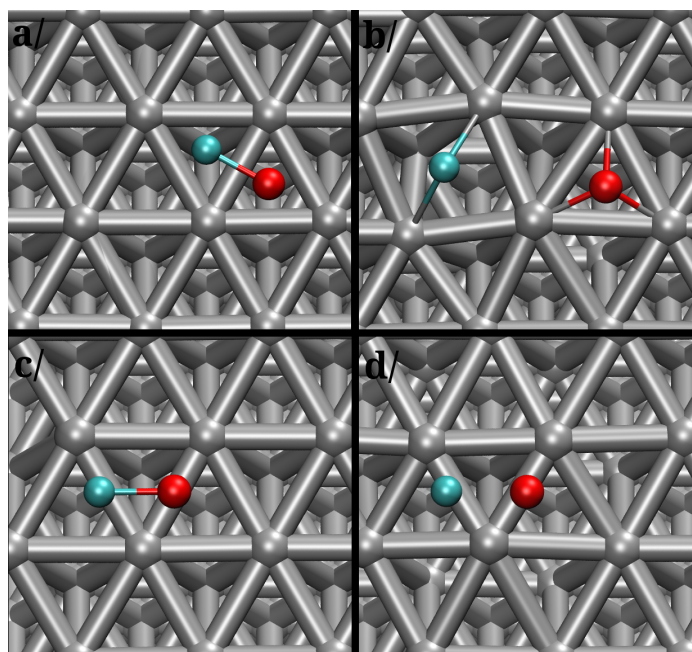


Figure 21: vues de dessus de deux états distincts de CuO sur Al(111) ; a/ état initial et b/ état final de l'adsorption dissociative ; c/ état initial et d/ état final de la chimisorption.

Une fois la molécule dissociée et à titre de comparaison, nous avons calculé l'énergie du système lorsque Cu et O sont adsorbés en fcc et hcp sur des sites plus proches voisins

($d_{\text{Cu-O}} = 2,7 \text{ \AA}$). L'énergie d'adsorption de $-6,3 \text{ eV}$, contre $-7,0 \text{ eV}$ lorsque ces atomes sont plus éloignés (voir tableau 3), est révélatrice d'une interaction défavorable entre Cu et O adsorbés et explique que ceux-ci se placent spontanément sur des sites deuxièmes voisins lors de l'adsorption dissociative.

	Distance (Å)	Energie d'adsorption (eV)
$\text{O}_{\text{fcc}} + \text{Cu}_{\text{bridge}}$	3,7	-7,0
$\text{O}_{\text{hcp}} + \text{Cu}_{\text{bridge}}$	3,7	-6,6
$\text{O}_{\text{fcc}} + \text{Cu}_{\text{bridge}}$	2,7	-6,3
$\text{O}_{\text{fcc}} \text{ et } \text{Cu}_{\text{bridge}}$	∞	-7,0

Tableau 3 : valeurs des énergies d'adsorption de Cu et O sur la surface selon leurs positions respectives après dissociation de la molécule CuO.

Afin d'aller plus loin dans l'étude de cette interaction entre Cu et O sur la surface, nous les avons placés à des distances infinies l'un de l'autre sous forme de deux calculs distincts : un atome d'oxygène en fcc dans une première boîte de simulation, et un atome de cuivre en bridge dans une deuxième. L'énergie totale d'adsorption obtenue, toujours par rapport à la molécule CuO en phase gazeuse, est aussi égale à $-7,0 \text{ eV}$. Nous en déduisons qu'aucune interaction favorable n'existe entre les deux espèces adsorbées sur des sites deuxièmes voisins. En conséquence nos calculs indiquent que **l'adsorption du cuivre et de l'oxygène peuvent être étudiées séparément dans la limite des bas taux de couverture de surface.**

De fait, des études expérimentales sur la fabrication d'Al/CuO par pulvérisation cathodique [60, 61] affirment que lors du processus de dépôt, les molécules CuO formées dans le plasma d'argon ont une très grande probabilité d'être dissociées lors du bombardement des ions Ar^+ sur la surface. Ces ions très énergétiques vont facilement rompre la liaison Cu-O, que ce soit dans la phase gazeuse ou sur les molécules déjà proches de la surface. Expérimentalement on aura donc des atomes de cuivre et d'oxygène déposés sur la surface séparément.

L'accord entre ces considérations expérimentales et les résultats des calculs permet de défendre notre démarche scientifique qui est d'adsorber séparément Cu et O sur Al(111) dans un premier temps afin d'étudier la réactivité propre à chaque espèce, puis d'envisager leur interaction sur la surface à des taux de couverture supérieurs.

B. INTERACTION O₂/AL(111)

Le dépôt de dioxygène sur la surface Al(111) a été largement étudié ces vingt dernières années en raison de son rôle crucial dans l'oxydation de l'aluminium. Ainsi de nombreuses études tentent de décrire le déroulement de l'adsorption, *a priori* dissociative, de l'oxygène sur l'aluminium autant par des méthodes numériques [132–137] que par des observations expérimentales [138, 139]. En effet cette adsorption n'est pas simple à étudier expérimentalement en raison de la vitesse de la réaction qui la rend difficile à observer, et les calculs sont rendus complexes à cause d'une probable transition de spin triplet-singulet lors de l'adsorption d'O₂.

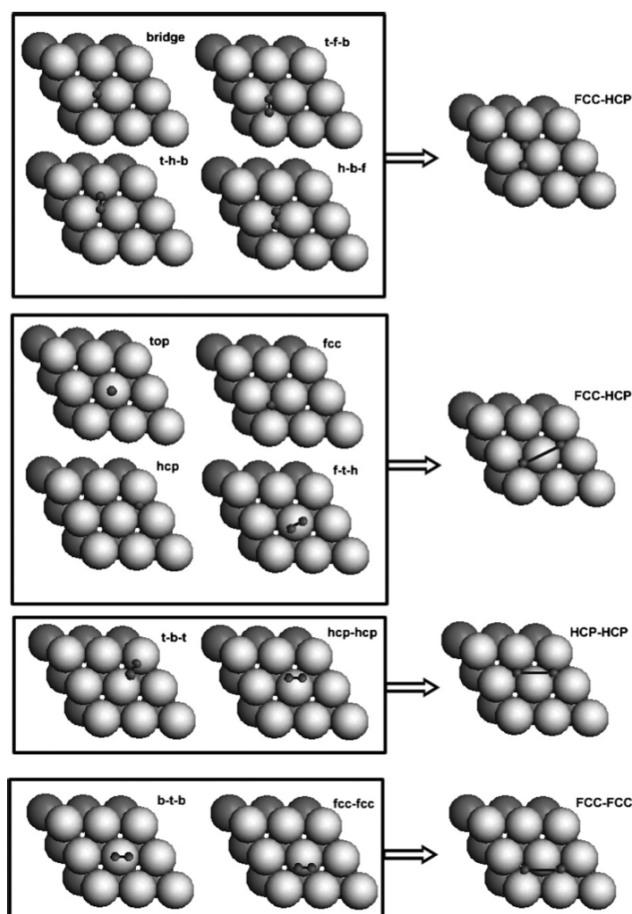


Fig. 1. Top view of initial adsorption sites of oxygen molecule vertical and parallel adsorption on Al(111) surface for 0.22 ML. The left side is the sketch map of initial adsorption sites, and the right side is the sketch map of end structures. FCC-HCP' represents nearest neighbor FCC and HCP sites, while FCC-HCP represents the next nearest neighbor FCC and HCP site. The information about relaxation or reconstruction is not shown in this figure as well as in Figs. 2 and 3.

Figure 22 : variété de cas étudiés pour l'adsorption d'O₂ sur Al(111) d'après la référence [137]
États initiaux à gauche, états finaux à droite.

Les dénominations des sites résument le placement de chaque atome de la molécule et de son centre de gravité à la verticale des sites de surface (ex : f-t-h signifie fcc-top-bridge).

Cependant d'après notre étude bibliographique les travaux s'accordent à dire que l'adsorption de dioxygène sur la surface Al(111) est quasiment toujours dissociative, surtout si la molécule possède

une vitesse incidente. En fonction de sa position relativement à la surface (angle d'arrivée et proximité des sites d'adsorption), cette adsorption dissociative sera plus ou moins facile, mais certaines études tendent à prouver que la barrière de dissociation n'existe que dans des configurations bien précises [134, 140].

Étant donnée la variété des recherches effectuées sur le sujet et le nombre de positions relatives de la molécule d'O₂ déposée sur la surface (cf un exemple en figure 22 issue de la référence [137]) nous n'avons fait que très peu de calculs sur ce cas d'étude. Nous avons choisi comme état initial la molécule d'O₂ avec le même angle que le cas t-b-t de la figure 22, mais avec son centre placé au-dessus d'un site fcc. Ce décalage ne semble pas avoir d'importance puisque l'on retrouve la configuration HCP-HCP de la figure. De même la molécule en b-t-b a été décalée au-dessus d'un site hcp, pour finalement obtenir le cas FCC-FCC.

Ces calculs sur les positions d'adsorption des atomes d'oxygène après dissociation de la molécule d'O₂ ne prennent pas en compte l'énergie libérée dans le processus. En effet expérimentalement on observe que la molécule se sépare en deux atomes d'oxygène adsorbés à une grande distance l'un de l'autre et non sur des sites voisins, puisque la dissociation de la molécule est exothermique et la quantité d'énergie libérée localement donne lieu à la présence d'atomes « chauds », sachant que les dénominations de « *hot atoms* » et de « diffusion hyperthermique » ont été instaurées par Brune [138] pour qualifier ce phénomène. Ce terme désigne la migration rapide de ces atomes en surface, due à l'exploitation de l'énergie disponible en tant qu'énergie cinétique et résultant en leur stabilisation sur des sites distants lorsque celle-ci est épuisée. Les atomes d'oxygène se retrouvent alors isolés sur la surface, de façon équivalente à l'adsorption d'oxygène atomique au lieu du dioxygène.

En résumé, nous retenons simplement que dans le cadre d'un procédé de type pulvérisation cathodique réactive, le dioxygène en présence va inévitablement se dissocier lors de la rencontre avec la surface grâce à une énergie incidente non négligeable. De plus les atomes d'oxygène nés de cette dissociation vont se déplacer rapidement sur la surface pour finir isolés. **Notre démarche sera donc de déposer de l'oxygène atomique sur la surface d'aluminium, en considérant que nos résultats pourront être extrapolés à l'étude de la réactivité de la surface Al(111) vis-à-vis de l'oxygène.** Cela nous donne aussi la possibilité d'étudier l'oxydation de l'aluminium, qui joue certainement un rôle important lors du dépôt de CuO sur Al.

II. DÉPÔT DE CUIVRE ATOMIQUE SUR AL

A. MIGRATION ET REGROUPEMENT DE SURFACE

Nous déposons tout d'abord un atome de cuivre sur chacun des trois sites d'adsorption de la surface d'aluminium et obtenons une enthalpie identique au centième près d'une valeur de -2,8 eV. La réactivité équivalente de ces sites nous indique qu'un atome de cuivre adsorbé sur l'aluminium n'est pas sensible à la configuration locale de la surface, ce qui est probablement lié à la nature de l'interaction entre Cu et Al, de type métal-métal, où les électrons du cuivre sont « noyés » dans le nuage électronique de l'aluminium.

La faiblesse de cette liaison a pour conséquence de prodiguer une grande mobilité au cuivre adsorbé, qui va pouvoir migrer rapidement de site en site, même à basse température. En effet les calculs de barrières révèlent des valeurs inférieures à 0,04 eV soit du même ordre que la grandeur $k_B T$, signifiant que quelle que soit la température, l'agitation thermique des atomes du système sera suffisante pour que les adatoms de cuivre puissent franchir ces barrières de diffusion. Le chemin de migration du cuivre sur l'aluminium est représenté en figure 23 avec la variation d'énergie du système en fonction de la coordonnée de migration, la référence étant le Cu adsorbé en fcc.

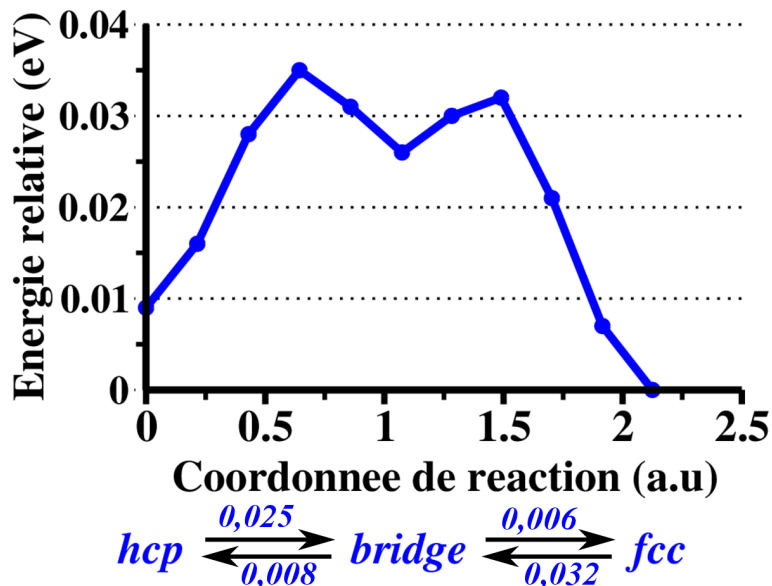


Figure 23 : profil énergétique de la migration d'un atome de cuivre sur la surface d'aluminium avec les valeurs des barrières calculées.

Sur ce profil énergétique, on constate la métastabilité du site bridge. De plus, on observe que cette position intermédiaire entre les sites fcc et hcp existe pour un atome de cuivre isolé mais n'est pas conservée dès lors qu'un deuxième atome de cuivre est adsorbé sur un site voisin. Lors de l'optimisation de géométrie on observe un positionnement en fcc ou hcp de l'atome qui se trouvait

en bridge. De plus cette figure met en évidence la faiblesse des enthalpies et des barrières de migration calculées, ces dernières pouvant être considérées comme quasiment nulles en raison de la précision des énergies données par VASP.

La migration d'un atome de cuivre est donc rapide en surface, jusqu'à ce qu'il se trouve au voisinage d'un autre atome de cuivre et soit fixé sur un site à cause d'une interaction favorable avec ce nouveau voisin. En effet en étudiant les comportements d'un collectif d'atomes de cuivre disposés sur la surface, nous avons mis en évidence la présence d'une cohésion au sein du groupe puisque l'énergie d'adsorption par atome augmente avec la taille du groupe (voir tableau 4). Nous considérons que le calcul avec un groupe contenant jusqu'à 4 atomes de cuivre est révélateur de l'existence d'effets de groupe. Ceux-ci favorisent la formation d'îlots de cuivre notés Cu(111) en référence à leur propre arrangement cristallographique, qui reproduit le schéma de la surface d'Al(111) : les atomes de cuivre sont tous sur des plus proches voisins et présentent une structure compacte épitaxiée.

Nombre de Cu voisins	Energie d'adsorption par atome du groupe (eV)
1	2,8
2	2,9
3	3,1
4	3,2

Tableau 4 : évolution de l'énergie d'adsorption par atome de cuivre selon la taille du groupe.

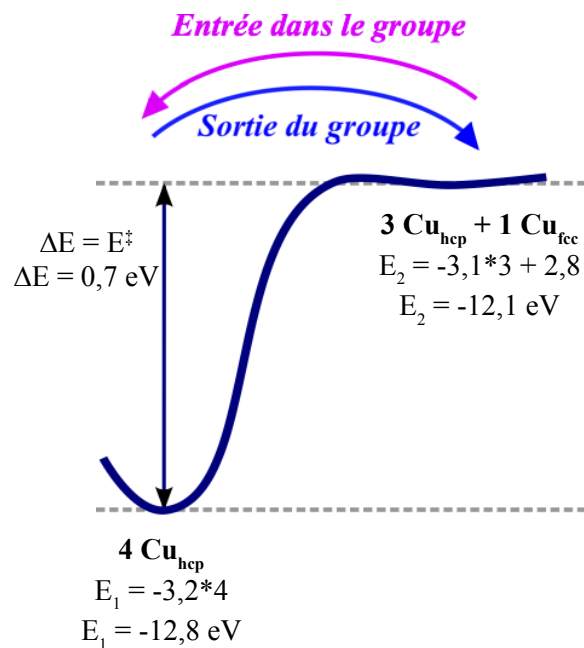


Figure 24 : profil énergétique de migration du cuivre à proximité d'un groupe.

Au niveau de la cinétique d'agrégation des atomes de cuivre, nous avons sorti un atome de cuivre du groupe de quatre initialement situé en hcp et l'avons disposé en position fcc sur le site plus proche voisin libre. Lors de l'optimisation de géométrie l'atome s'est déplacé sur la surface jusqu'à revenir en hcp au sein du groupe. Ce résultat confirme le caractère attractif et stabilisateur en énergie des atomes de cuivre groupés à la surface. La cohésion du groupe est quantifiée en se basant sur le profil énergétique de la réaction de désagrégation écrite comme suit :

$4\text{Cu}_{\text{hcp}} \rightarrow 3\text{Cu}_{\text{hcp}} + 1\text{Cu}_{\text{fcc}}$ (cf figure 24), où Cu_{fcc} correspond à l'atome sorti du groupe. Dans ce cas particulier, l'état de transition n'est pas identifiable car trop instable et trop proche de la configuration d'arrivée, ce qui signifie que $E^\ddagger = \Delta E = 0,7 \text{ eV}$. L'énergie obtenue a une valeur très grande devant les énergies mises en jeu pour la migration du cuivre isolé sur la surface. Si l'on mène le même calcul pour un groupe contenant un atome de moins, on en arrive à la même barrière de $0,7 \text{ eV}$ pour que le 3^{ème} Cu sorte du groupe, ce qui nous fait dire que même pour un petit îlot de cuivre, les effets de groupe existent. Cela signifie que les atomes de cuivre migrant sur la surface peuvent être facilement capturés dès qu'ils passent au voisinage d'un autre atome de cuivre ou d'un îlot déjà formé, et que la réversibilité de cette capture, donc le retour du cuivre à un état isolé, dépend fortement de la température avec une barrière de $0,7 \text{ eV}$.

À propos de la cinétique d'agrégation/désagrégation du cuivre sur $\text{Al}(111)$, nous en déduisons que des atomes de cuivre mobiles vont coexister avec des groupes de cuivre sous forme d'îlots $\text{Cu}(111)$, vers lesquels ils pourront migrer de façon favorable énergétiquement, mais aussi éventuellement ressortir en passant une barrière de $0,7 \text{ eV}$. Cette valeur entraîne une différence de vitesse entre le regroupement rapide du cuivre sous forme d'îlots grâce à la migration et la sortie plus lente de ces îlots, ce qui va favoriser la nucléation puis la croissance des groupes sur la surface, ainsi que leur coalescence à plus hauts taux de couverture.

B. PÉNÉTRATION DANS LA SURFACE

En plus de sa capacité à migrer rapidement et à se regrouper sur l'aluminium, nos calculs montrent que le cuivre peut venir pénétrer la surface en substituant un atome Al qui sera éjecté et ira se stabiliser sur le site fcc le plus proche, en empilement classique par rapport à la surface [141]. Les étapes successives de ce processus sont visibles en figure 25, avec l'état de transition sur l'image centrale, associé dans ce cas à une barrière de $0,5 \text{ eV}$. La configuration finale est associée à un gain d'énergie de seulement $0,1 \text{ eV}$ malgré le changement de configuration significatif. Après le processus l'atome de cuivre se trouve au niveau de la première couche d'aluminium, en position substitutionnelle puisque très proche de la position réseau. Plusieurs liaisons Cu-Al sont créées, autant dans la couche concernée que dans la couche du dessous. Le cuivre vient ainsi s'enterrer dans l'aluminium en s'intégrant totalement au continuum du nuage électronique métallique, ce qui donne une configuration finale stabilisée.

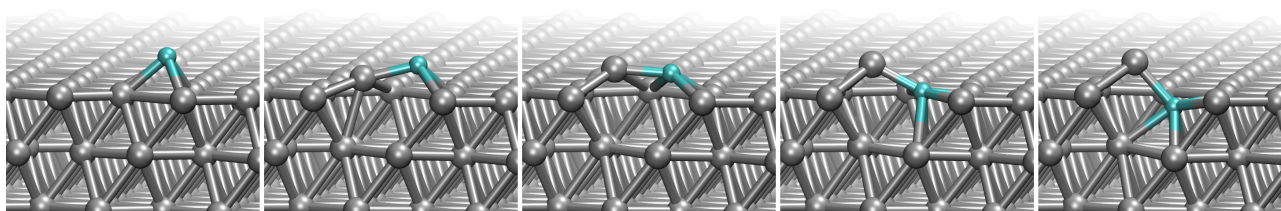


Figure 25 : chemin d'insertion du cuivre seul dans l'aluminium, associé à une barrière de 0,5 eV.

Ce résultat est en accord avec l'étude théorique menée sur la ségrégation du cuivre en diverses proportions dans l'aluminium [142]. Dans le cas de la dilution infinie, les calculs DFT montrent qu'un unique atome Cu s'insère préférentiellement dans la surface plutôt que de rester sur un site d'adsorption.

Ce processus d'insertion voit sa barrière modifiée en fonction de l'environnement immédiat de l'atome de cuivre. Le tableau 5 montre que si l'atome à insérer a déjà un atome de cuivre adsorbé ou inséré comme voisin, alors la barrière d'insertion diminue de 0,5 à 0,4 eV. Les énergies relatives compilées dans ce tableau sont calculées par rapport à l'énergie d'un Cu se trouvant à l'infini d'un slab d'Al parfait (1^{ère} ligne) ou ayant déjà un Cu adsorbé (lignes 2 et 3). En revanche les enthalpies d'insertion correspondent à l'énergie gagnée grâce à l'insertion de ce 1^{er} ou 2^{ème} atome seulement, et varient aussi selon le voisinage.

État final	Energie relative (eV)	Enthalpie d'insertion (eV)	Barrière d'énergie (eV)
Cu inséré	-2,9	-0,1	0,5
Cu adsorbé + Cu inséré	-6,1	-0,2	0,4
2 Cu insérés	-6,3	-0,2	0,4

Tableau 5 : enthalpies et barrières d'énergie associées à l'insertion du cuivre en fonction de son environnement.

Un calcul de dynamique moléculaire à T = 300 K pendant t = 3 ps montre un premier atome de cuivre s'insérer spontanément dans la surface au voisinage d'un deuxième atome adsorbé, tout en sortant un atome d'aluminium, confirmant que cette barrière de 0,4 eV peut être passée à température ambiante sur un temps très court. Cela signifie que l'insertion du cuivre dans la surface d'aluminium est un processus rapide, dont la cinétique et la stabilité augmentent avec un environnement riche en atomes de cuivre.

En conclusion, lors du dépôt de cuivre sur Al(111) nos calculs indiquent qu'il y a un équilibre entre la migration très rapide, résultant en la formation de groupes de cuivre en surface, et l'insertion dans la surface, elle-même favorisée par l'existence de ces groupes. Globalement cela devrait mener à un rapide mélange entre les deux espèces, et c'est justement ce qui est observé

expérimentalement d'après la bibliographie, par des techniques de spectroscopie Auger et de microscopie électronique à transmission (MET) [143–145]. En effet le dépôt de cuivre sur une surface Al(111) mène très rapidement à la formation d'une phase intermétallique de composition intermédiaire entre la couche d'Al et celle de Cu [143, 145]. Avant cela, la formation d'îlots du type Cu(111) est observée [144] et la croissance du cuivre est de type « multicouche », signifiant que la deuxième couche de cuivre se forme lorsque la première n'a pas encore été complétée et est déjà en train de pénétrer la surface, menant ainsi à un mélange conséquent de l'aluminium avec le cuivre déposé. Ce type de croissance n'est pas vérifié par ces travaux de thèse puisque nous nous sommes limités au dépôt de cuivre directement sur la surface d'aluminium pour étudier les interactions entre Cu et Al en contact immédiat. Au niveau théorique, les travaux déjà cités sur la ségrégation du cuivre dans l'aluminium concernent très peu l'étape d'adsorption en surface, mais les résultats des calculs DFT vont aussi dans le sens d'une insertion massive en sous-surface et en sous-sous-surface de l'aluminium [128, 142].

III. DÉPÔT D'OXYGÈNE ATOMIQUE SUR AL

Afin de comprendre la réactivité de l'aluminium vis-à-vis de l'oxygène, nous déposons de l'oxygène atomique sur la surface, en considérant que les résultats ainsi obtenus seront valables autant pour le dépôt de CuO, qui se dissocie spontanément en Cu+O, que pour le dépôt de dioxygène comme expliqué précédemment (partie I.B). Dans cette partie nous allons caractériser plus en détails l'adsorption et la migration de l'oxygène sur la surface menant à la formation de groupes. Nous montrerons pour la première fois un mécanisme chimique à l'origine de l'oxydation de l'aluminium au-delà des connaissances expérimentales et théoriques publiées jusqu'ici.

A. PHASE D'ADSORPTION

1. Effets de groupe

Contrairement au cuivre, l'oxygène préfère s'adsorber sur un site fcc ($\Delta E = -7,6$ eV) plutôt qu'un site hcp ($\Delta E = -7,2$ eV) et n'est pas stable en position bridge, qu'il soit déposé sous forme atomique ou sous forme de molécules de dioxygène ayant subi une adsorption dissociative. Mais de façon analogue au cuivre, des effets de groupe existent entre les atomes d'oxygène adsorbés, menant à la formation d'îlots compacts notés O(1x1) bien caractérisés expérimentalement [138]. Dans ce

cas la cohésion entre les atomes du groupe est bien plus forte, ce qui se traduit par des barrières de migration plus grandes que pour le cuivre. Pour la migration d'un atome isolé, la barrière à franchir pour passer d'un site hcp vers un site fcc est de 0,3 eV et de 0,7 eV dans le sens opposé, favorisant ainsi cinétiquement la présence de l'oxygène en site fcc. Cependant lorsque la migration a lieu aux frontières d'un îlot, la barrière à franchir pour en sortir (passer de fcc au hcp voisin) augmente significativement avec la taille du groupe, pendant que la barrière pour y entrer (i.e. hcp vers fcc) reste constante, comme le montre la figure 26. Afin d'obtenir le graphe présenté ici, nous avons suivi une méthode incrémentale en augmentant la taille du groupe d'oxygène d'un atome et en refaisant le calcul NEB pour obtenir la nouvelle valeur de la barrière de migration. L'étude a été menée jusqu'à un groupe contenant 7 atomes d'oxygène, d'une part parce que la valeur de la barrière se stabilise à 1,3 eV à partir de quatre atomes, d'autre part à cause de la taille de notre boîte de simulation, qui contient 16 atomes, et où des effets de périodicité auraient pu apparaître pour une surface à moitié recouverte, biaisant ainsi le résultat. Ainsi, ces données permettent de déduire que **plus le groupe est grand, moins il a de chances de se désagréger, ce qui va favoriser le regroupement des atomes d'oxygène sur la surface d'aluminium.**

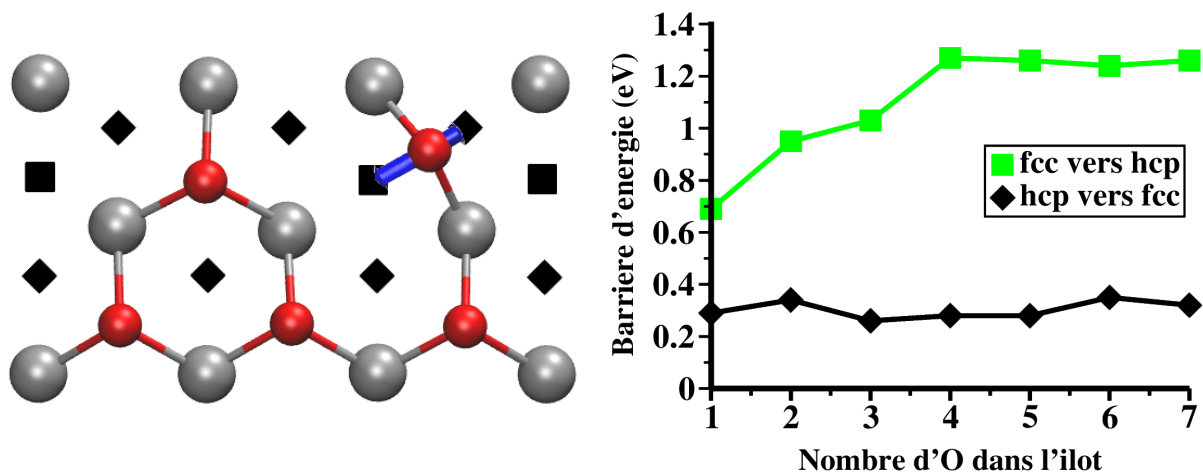


Figure 26 : effets de groupe de l'oxygène avec augmentation de la barrière de sortie du groupe en fonction de sa taille.

Les atomes gris (rouge) représentent l'aluminium (l'oxygène), et les carrés et diamants sont les sites fcc et hcp.

Les observations de microscopie à effet tunnel de l'oxydation en temps réel d'une surface d'aluminium, faits par l'équipe de Brune au début des années 1990 [138, 146] confirment ce comportement avec la mise en évidence d'îlots d'oxygène, de même que d'autres travaux théoriques [134, 135], 147] et expérimentaux [148] publiés plus récemment. Ces îlots sont la conséquence de la migration de l'oxygène sur la surface, dont la vitesse dépend fortement de la température au vu des barrières calculées, et leur formation est a priori irréversible puisque la cinétique défavorise leur désagrégation.

2. Adsorption ou insertion ?

Cependant les observations au microscope de l'oxydation en temps réel montrent qu'une fois les îlots d'oxygène formés sur la surface, des modifications de structure sont visibles en leur sein. La résolution spatiale de la microscopie électronique permet de distinguer des atomes isolés ou groupés, comme le montre la figure 27 issue de la référence [138], et donc de voir s'il y a un changement dans la structure à l'aide d'éléments visuels, mais pas d'expliquer leur nature. La première hypothèse qui est faite dans cet article est que l'oxygène s'est inséré en sous-surface de l'aluminium, étayée par des études théoriques montrant l'existence d'une telle configuration [127, 149, 150], lui prêtant même un rôle-clé dans la future oxydation de l'aluminium.

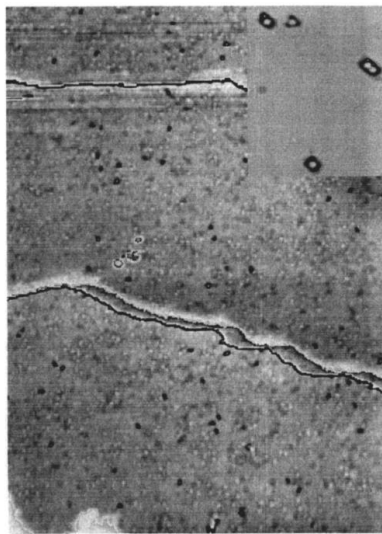


Figure 27 : résolution d'îlots d'oxygène sur Al(111) mono-atomiques par microscopie à effet tunnel [138].

Nous avons donc étudié cette hypothèse en calculant l'énergie gagnée à insérer un atome d'oxygène dans un site tétraédrique en sous-surface de l'aluminium, avec pour résultat un processus globalement exothermique ($\Delta E = -6,9$ eV) mais qui se révèle défavorable comparé à une adsorption en site fcc (pour rappel $\Delta E = -7,6$ eV). Le chemin d'insertion de l'oxygène est représenté en figure 28, où l'on voit que la barrière à franchir pour que l'oxygène traverse la couche d'aluminium de surface et s'insère est de 1,7 eV, ce qui équivaut à une réaction cinétiquement impossible même à haute température, sauf éventuellement à considérer un effet important de l'exothermicité de la phase d'adsorption.

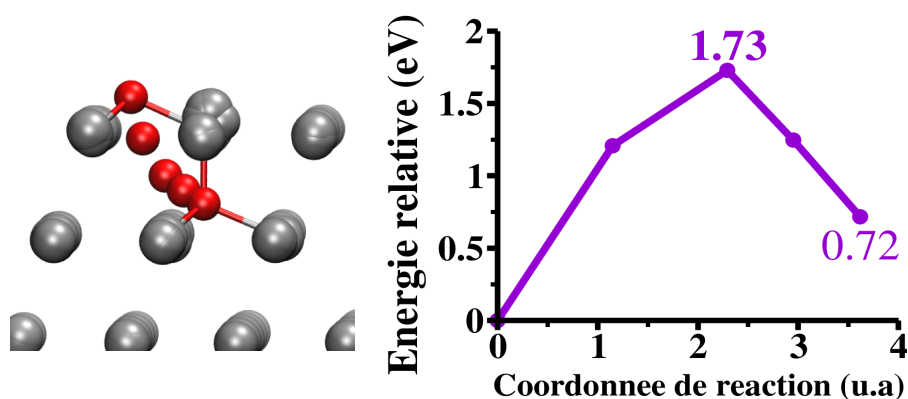


Figure 28 : chemin d'insertion d'un atome d'oxygène depuis un site fcc vers un site tétraédrique en sous-surface de l'aluminium.

Pour aller plus loin dans l'étude de cette hypothèse, nous avons soulevé la question suivante : **les effets de groupe peuvent-ils rendre possible l'insertion de l'oxygène, à la manière du cuivre ?** Nous y avons répondu par un autre processus incrémental d'augmentation du taux de couverture de la surface avec les n atomes formant un groupe, et l'atome $n+1$ soit ajouté au groupe, soit inséré en sous-surface à sa périphérie. À taux de couverture égal, cela permet de comparer thermodynamiquement ces deux processus, et les énergies calculées sont compilées sur le graphe en figure 29.

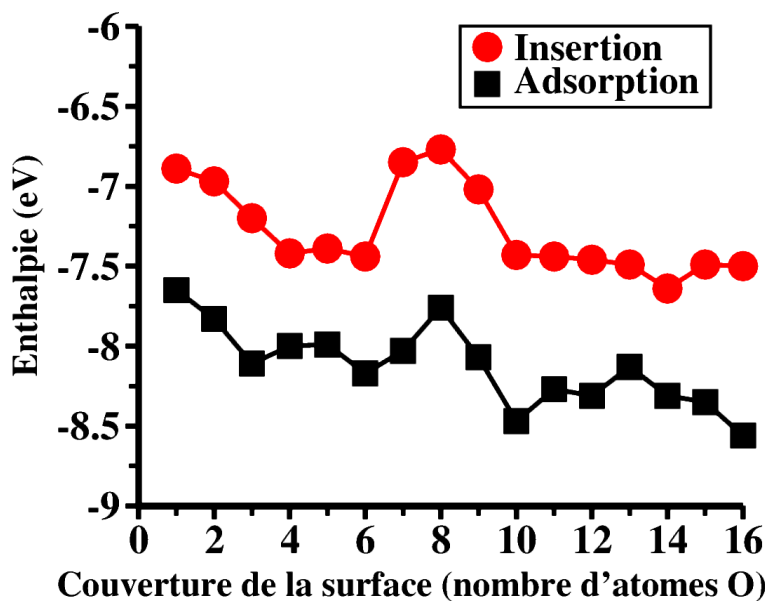


Figure 29 : comparaison des énergies d'adsorption (carrés noirs) et d'insertion (ronds rouges) en fonction du taux de couverture.

La réponse à la question posée est sans appel : **quelle que soit la couverture de la surface, l'adsorption est toujours énergétiquement plus favorable que l'insertion.** Et comme l'état adsorbé est un passage obligé pour que l'oxygène s'insère, on en déduit que celui-ci va toujours s'adsorber sur la surface mais jamais pénétrer l'aluminium. Précisons que l'irrégularité observée sur

le deux courbes du graphe est due à la méthode employée : l'incrémentation de la taille du groupe s'est toujours faite en ajoutant un atome d'oxygène en site fcc de façon à obtenir une structure la plus compacte possible. Par conséquent, si on obtient parfois une structure à compacité maximale (tous les atomes d'oxygène à la plus courte distance les uns des autres), l'incrémentation suivante va forcément rompre cette compacité et se répercuter sur l'énergie d'adsorption ou d'insertion du dernier atome. Ce qui est important dans ce graphe est le fait que les deux courbes soient régulièrement décroissantes, traduisant une augmentation en valeur absolue de l'énergie de chaque mécanisme, et la position relative d'une courbe par rapport à l'autre, montrant que la thermodynamique favorise l'adsorption au détriment de l'insertion, quelle que soit la taille du groupe.

D'après nos résultats, l'insertion de l'oxygène n'a donc pas un rôle aussi important que ce que certains supposaient, ce qui nous amène à penser que les changements observés par Brune, probablement à l'origine de l'oxydation de l'aluminium, sont d'une autre nature. Dans la partie suivante nous exposons un mécanisme innovant menant à la nucléation d'oxyde sur la surface, qui exclut toute pénétration de l'oxygène dans le métal.

B. PHASE D'OXYDATION

1. Mécanisme de nucléation

Le terme de nucléation désigne la phase précoce de l'oxydation d'un métal, lorsque celui-ci commence à s'oxyder en divers points de la surface de façon aléatoire. Ensuite vient la phase de croissance, où l'oxydation se propage à partir de ces points pour devenir des zones d'oxyde métallique cohabitant avec des zones de métal non-oxydé (surface intacte ou recouverte d'oxygène adsorbé en motif 1x1 comme décrit en III.A.1). Enfin la phase de coalescence va suivre avec les zones d'oxyde qui se rejoignent à force de croissance pour finir en une oxydation complète de la surface.

Dans le cas de l'oxydation de l'aluminium, et en particulier la surface (111), il apparaît que la nucléation ne commence pas vraiment de façon aléatoire puisqu'il ne suffit pas de mettre de l'oxygène sur la surface pour qu'elle s'oxyde. Les conditions identifiées comme propres à cette surface sont d'abord un taux de couverture critique, évalué à 13 % de la surface par Brune [138], puis l'apparition localisée aux endroits où il existe des îlots d'oxygène préformés.

De fait, à partir du moment où l'oxygène a migré et s'est regroupé sur la surface, les atomes

déposés peuvent rencontrer deux types d'environnements : soit l'aluminium directement, dans ce cas il y aura adsorption, soit une zone déjà riche en oxygène. Grâce au calcul nous avons simulé d'abord l'adsorption, objet de la partie précédente, puis ce dernier cas de dépôt d'un atome d'oxygène au-dessus d'un îlot. Le résultat est représenté en figure 30, où l'on peut voir se produire un mécanisme de type inédit que nous avons appelé **extraction** en rapport au mouvement des atomes d'aluminium.

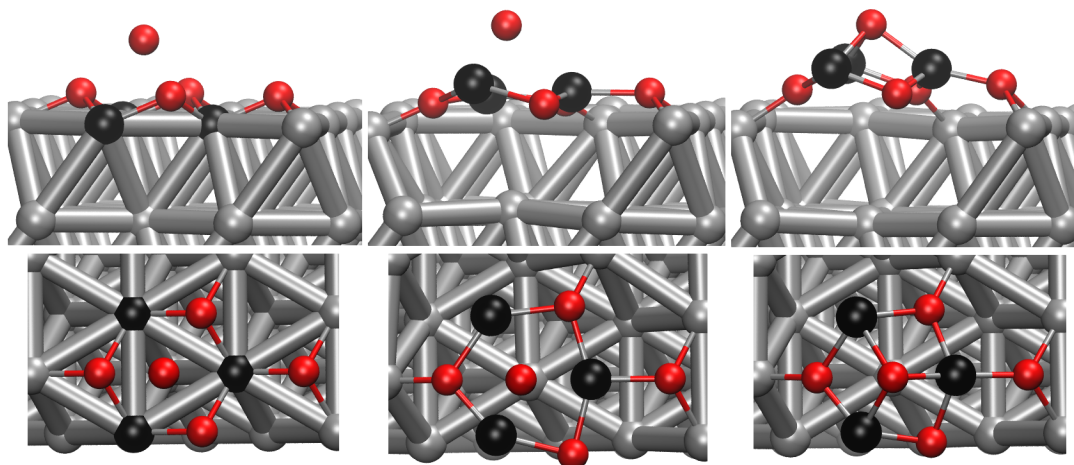


Figure 30 : mécanisme d'extraction en trois étapes, vu de côté et vu du dessus.

En effet ce calcul montre que l'oxygène déposé ne va pas interagir seulement avec les atomes de l'îlot mais aussi avec les atomes d'Al de la surface juste en-dessous (en noir sur les images), allant jusqu'à les tirer hors de leur position pour qu'enfin le tout se stabilise au-dessus de l'îlot. **Ce mécanisme est exothermique et sans barrière, ce qui signifie qu'il n'y aura aucune contrainte énergétique pour que le système évolue dans ce sens**, seulement une condition statistique puisque l'oxygène doit arriver dans la zone surplombant un îlot, ce qui est de plus en plus probable à mesure de la croissance des îlots O(1x1). La structure locale résultante sera commentée un peu plus loin dans ce chapitre.

Précisons maintenant que la condition *sine qua non* pour provoquer l'extraction est que l'îlot en question contienne au moins trois atomes d'oxygène si l'on dépose de l'oxygène atomique et seulement deux atomes si l'on dépose du dioxygène. En effet les deux cas ont été simulés afin de confirmer la viabilité de notre hypothèse selon laquelle le dépôt d'O est équivalent à celui d'O₂ (voir figure 31, a et c). Nous observons un processus identique dans les deux cas, à savoir l'extraction de deux atomes d'aluminium seulement (cf figure 31, b et d). Remarquons que lors du dépôt d'un O sur un îlot de quatre atomes, le processus est le même avec le mouvement vers le haut de deux atomes d'Al. L'extraction de trois atomes d'Al commence à partir de cinq atomes déjà présents dans l'îlot.

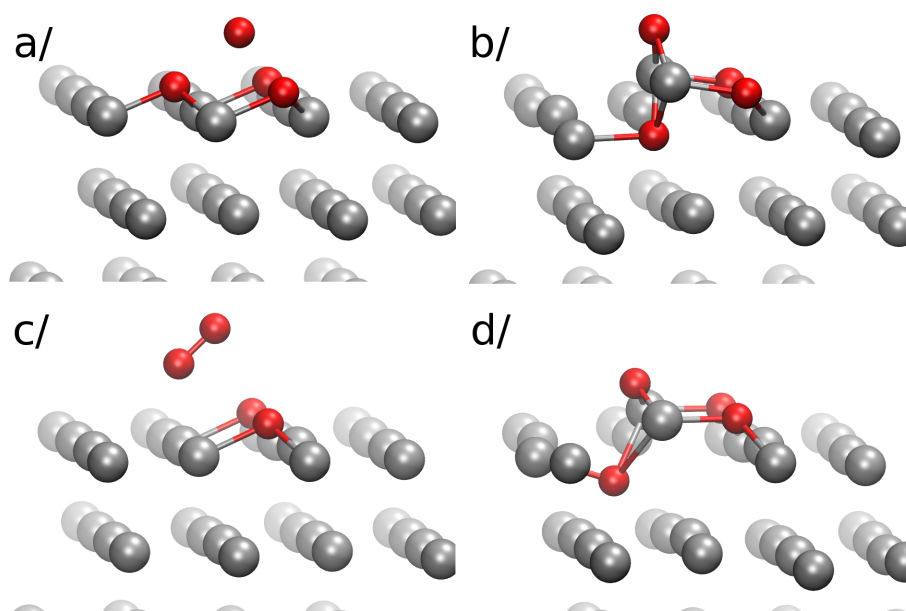


Figure 31 : comparaison de l'extraction pour la taille minimale d'îlot d'oxygène : a/ et b/ avec dépôt d'oxygène atomique ; c/ et d/ avec dépôt de dioxygène.

Nous en déduisons deux choses : d'abord l'extraction d'un nombre inférieur d'Al n'est pas due à la présence d'O₂ mais liée à la taille de l'îlot. Ensuite la réalisation d'une extraction de trois atomes d'Al est possible à partir du moment où l'atome d'oxygène est déposé sur un îlot compact O(1x1) contenant au moins cinq atomes d'oxygène.

On retrouve ici le fait que la taille et la compacité se répercutent sur l'énergie des processus, notamment à travers une fluctuation des valeurs, visible sur le graphe en figure 32. Ces valeurs permettent de comparer, toujours de façon incrémentale sur le taux de couverture, l'enthalpie associée à l'adsorption ou à l'extraction avec respectivement l'ajout du dernier atome d'oxygène au bord de l'îlot afin d'augmenter sa taille ou bien au-dessus et au centre de l'îlot. Elles sont calculées de la façon suivante :

$$\Delta E = E[\text{surface}+N.O] - E[\text{surface}+(N-1).O] - E[O_{\infty}]$$

Sachant que la valeur de $E[\text{surface}+(N-1).O]$ est la même dans le cas de l'adsorption et de l'extraction, puisqu'elle correspond à la présence d'un îlot en surface, auquel on vient ajouter un atome d'oxygène. C'est l'énergie du système dans son état final et optimisé qui donne les différentes valeurs reportées sur ce graphe.

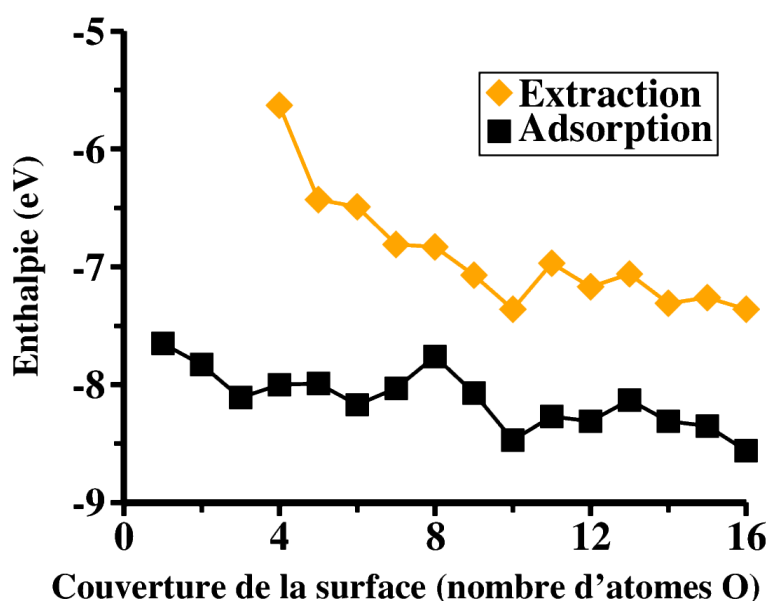


Figure 32 : comparaison des valeurs d'enthalpie associées à l'extraction (diamants orange) et à l'adsorption (carrés noirs).

Noter que la courbe se rapportant au processus d'extraction (orange) ne débute qu'après le dépôt de 4 atomes d'oxygène, soit un îlot contenant trois atomes avec un atome d'oxygène supplémentaire au-dessus de cet îlot.

De façon analogue à la comparaison insertion/adsorption, ce graphe montre que l'extraction est toujours défavorable par rapport à l'adsorption. Cependant ces deux mécanismes ne sont pas en compétition puisque leurs conditions de réalisation sont différentes : de l'oxygène arrivant sur un site d'aluminium disponible pour l'adsorption, et au-dessus d'un groupe d'oxygène pour l'extraction. On revient donc à l'idée que c'est la statistique du site de dépôt de l'oxygène qui détermine quel phénomène va avoir lieu et non des critères thermodynamiques.

Ce mécanisme d'extraction est décrit comme innovant car c'est la première fois que l'on identifie clairement un mécanisme précis menant à la sortie des atomes d'aluminium de leur surface. Précédemment plusieurs études théoriques [136, 150–152] et expérimentales [153, 154] ont parlé du rôle-clé de l'échange de place entre l'oxygène adsorbé et l'aluminium, généralement en supposant que l'oxygène s'insérait d'abord dans la surface avant de faire sortir un Al, pour obtenir des configurations locales proches de l' Al_2O_3 . Le processus d'extraction se situe donc dans la lignée de ce qui a été supposé pendant longtemps, ce qui confirme la nécessité d'un tel mécanisme pour provoquer l'apparition d'un oxyde sur l'aluminium.

Pour compléter l'analyse à propos du mécanisme d'extraction, regardons de plus près la structure résultante. Ce noyau d'oxyde nouvellement formé avec extraction de 3 Al est stable malgré la lacune apparue dans la surface durant le processus. La visualisation de la densité de charge dans la configuration finale montre que le nuage électronique métallique diffus n'est que peu modifié à

l'endroit où la lacune est formée (cf figure 33). Seuls des calculs supplémentaires pourraient mettre en évidence une réactivité particulière dans cette zone, liée à la modification du nuage électronique, comme l'insertion de cuivre atomique près de cette lacune (étudiée ci-après en partie IV.A).

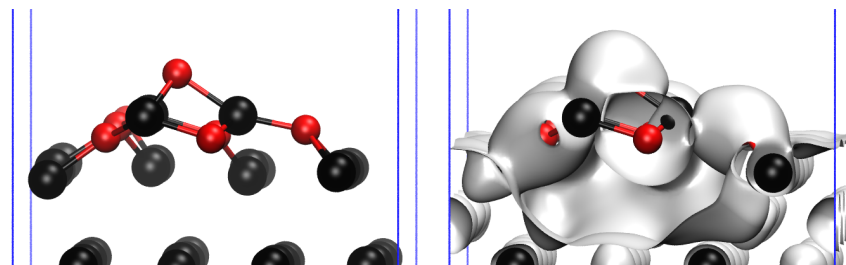


Figure 33 : a/ vue de côté du noyau d'oxyde, b/ visualisation de la densité de charge électronique (0,15 électron/Å).

L'aluminium (l'oxygène) est en noir (en rouge) et les traits bleus matérialisent les limites verticales de la boîte de simulation.

Le noyau d'oxyde ainsi créé modifie la surface de façon très localisée et concerne un petit nombre d'atomes, comme le montre la figure 34 où l'hexagone tracé en bleu matérialise les limites de ce noyau vu de dessus. En effet les premiers atomes concernés par cette oxydation sont les 3 Al

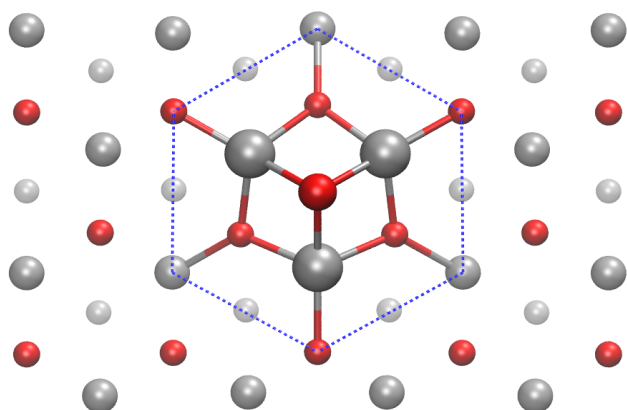


Figure 34 : vue de dessus et en perspective d'un noyau d'oxyde sur la monocouche d'oxygène, délimité par les pointillés en bleu.

extraits et l'oxygène au-dessus, reliés par des liaisons de longueur $d_{O-Al} = 1,88 \text{ \AA}$, légèrement plus longues que les liaisons caractérisant l'adsorption d'oxygène sur la surface ($1,82 \text{ \AA}$). Ensuite viennent les 3 O de la monocouche, liés aux 3 Al extraits par des liaisons de longueur $d_{Al-O} = 1,78 \text{ \AA}$. Enfin, pour arriver aux sommets de cet hexagone les liaisons entre les O et les Al de la surface ou les Al extraits et les O de la monocouche sont aussi raccourcies aux valeurs $1,79$ et $1,76 \text{ \AA}$ respectivement.

On observe que cette configuration finale contient une certaine symétrie, mise en évidence par la structure hexagonale et l'alternance des types de liaisons à l'intérieur. Par extrapolation, cette structure peut être assimilée à celle du futur oxyde en début de formation, notamment lorsqu'on identifie les trois atomes d'aluminium extraits comme étant la base d'un tétraèdre avec un sommet manquant et dont l'oxygène serait le centre. Ce genre d'arrangement local entre les atomes O et Al est typique des oxydes d'aluminium et notamment la phase gamma-alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ce qui nous pousse à continuer l'oxydation de cette surface à des taux de couverture supérieurs afin de voir si la structure obtenue s'apparente bien à celle d'un oxyde d'aluminium connu.

2. Oxydation jusqu'à 2 MC d'oxygène

Ici nous augmentons la couverture de la surface en oxygène jusqu'à deux monocouches (2 MC), et calculons l'énergie liée à cette oxydation tout au long du processus de façon différente de la première partie, qui a servi de comparaison avec l'adsorption. En effet nous avons constaté qu'une fois la surface recouverte d'oxygène et la première extraction faite sur celle-ci, les possibilités de lieu de dépôt/d'extraction étaient très variées et que nos choix risquaient de biaiser le résultat. Nous avons donc choisi de procéder par l'ajout direct d'un certain nombre d'atomes d'oxygène au-dessus de la monocouche (exemple : ajout de 6 atomes d'oxygène sur la monocouche (1 MC), qui en contient 16, nous donne le résultat à 22 atomes). Cette réaction correspondant à une extraction simultanée d'un certain nombre d'atomes d'aluminium par (N-16) atomes d'oxygène distribués au-dessus de la monocouche d'oxygène en 1x1 est formalisée de la façon suivante :



<p>Surface d'Al avec monocouche d'oxygène + (N - 16) atomes d'oxygène dans la phase gazeuse</p>	→	<p>Surface d'Al mélangée à un total de N atomes d'oxygène, dont la monocouche et les atomes placés au-dessus.</p>
---	---	---

L'énergie associée à cette extraction multiple est calculée en faisant la différence entre l'état final et l'état initial, et cette valeur est ensuite divisée par le nombre d'atomes ajoutés (N-16) afin d'obtenir l'énergie d'extraction moyenne par atome. On a donc :

$$\Delta E = (E[\text{surface} + N.O] - E[\text{surface} + 1 \text{ MC}] - (N - 16) * E[\text{O}_\infty]) / (N - 16)$$

C'est cette grandeur ΔE qui est reportée sur la partie droite du graphe en figure 35. On y remarque d'abord que la courbe en orange est décroissante avec le taux de couverture, signifiant que l'oxydation de surface devient de plus en plus favorable énergétiquement à mesure qu'elle se répand.

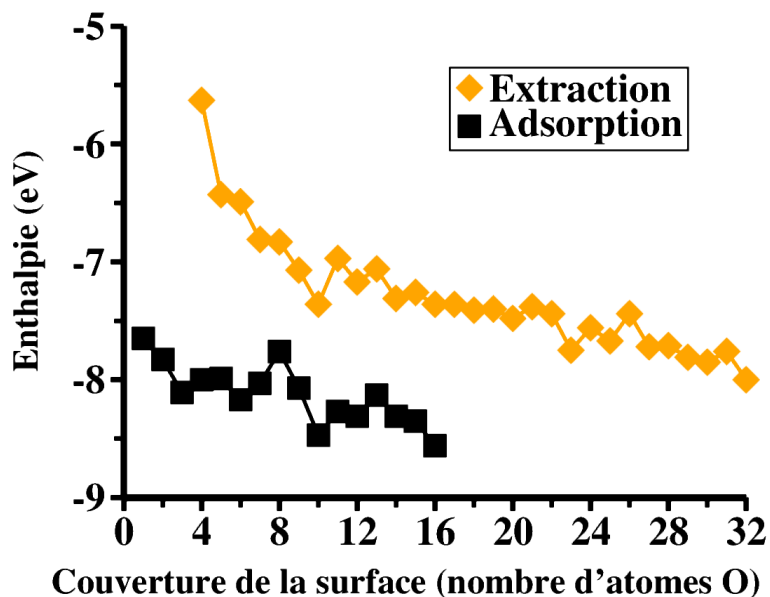


Figure 35 : comparaison des valeurs d'enthalpie associées à l'extraction jusqu'à 2 monocouches (diamants orange) et à l'adsorption (carrés noirs).

Concernant l'évolution de la surface pendant cette oxydation, nous pouvons mettre en avant deux étapes-clés : 1) le début d'oxydation de la deuxième couche atomique d'aluminium (cf figure 36b) et 2) la structure finale obtenue pour deux monocouches d'oxygène ajoutées (cf figure 36c).

1) D'après nos calculs, l'oxydation de la surface atteint la deuxième couche d'aluminium peu après avoir complété la monocouche d'oxygène, à 1,25 MC de couverture. Une fois la surface recouverte, l'oxydation commence avec les premières extractions sur des sites voisins (voir figure 36a), et un mouvement coordonné des atomes O et Al va rapidement intervenir, avec un déplacement vers le haut pour le métal et vers le bas pour l'oxygène. C'est de cette façon que l'oxydation va ensuite se répandre sur toute la deuxième couche pour en arriver à son oxydation quasi-complète.

2) Cette structure finale sur la figure 36c montre en effet que la deuxième couche d'aluminium est très atteinte par l'oxydation et même partiellement détruite, puisque 11 des 16 atomes de la couche sont sortis de leur position réseau initiale et sont directement liés à un atome d'oxygène au moins. La modification de la distance inter-couches au-dessous montre que la nature de la surface d'aluminium est significativement modifiée sur les trois premières couches atomiques. De façon générale, les distances inter-couches affichées sur la figure 36 montrent à quel point l'oxydation partielle ou totale des premières couches de surface modifie la structure de l'ensemble.

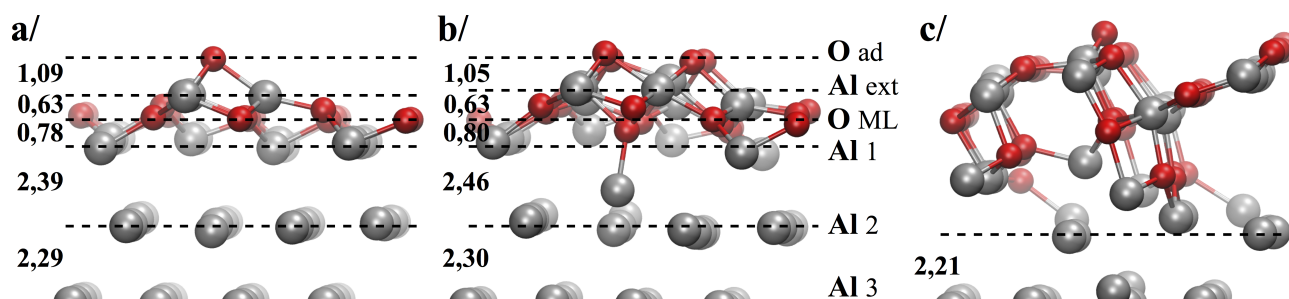


Figure 36 : évolution de la structure au cours de l'oxydation à divers taux de couverture, au travers des distances inter-couches. Nombres d'atomes d'oxygène ajoutés : a/ 17, b/ 20 et c/ 32.

Il faut noter ici que dans notre surface d'aluminium vierge, les distances entre les couches Al₃-Al₂ et Al₂-Al₁ sont respectivement de 2,28 et 2,32 Å. On voit que les couches 2 et 3 bougent peu l'une par rapport à l'autre tant que l'oxydation à 2 MC d'oxygène n'est pas complète, et dans ce dernier cas la deuxième couche n'existe plus sous l'effet de la progression de l'oxydation. Enfin la couche de surface subit de rapides modifications avec un déplacement vers le haut subséquent au processus d'extraction, et n'est plus visible dans la configuration finale puisque ses 16 atomes font partie intégrante de l'oxyde en cours de formation. Globalement **l'oxydation est assimilable à un « effeuillage » de la surface d'aluminium**, avec une levée et une destruction des couches une par une par l'inclusion progressive des atomes d'Al dans la formation de l'oxyde, au moins jusqu'à ce taux de couverture.

Cet effeuillage de l'aluminium résulte en une structure en apparence désordonnée qui a été étudiée de près. Notre analyse de la formation du noyau d'oxyde nous avait fait supposer qu'il présentait des caractéristiques précoces d'un oxyde d'aluminium de structure connue au vu des longueurs de liaisons entre Al et O : cette piste est confirmée par l'examen de cette structure finale.

En effet lorsqu'on regarde de plus près l'arrangement local on peut distinguer deux types d'environnements pour les atomes d'aluminium : ils sont au centre de structures octaédriques ou tétraédriques formées par des atomes d'oxygène en leurs sommets. Ces environnements géométriques sont mis en évidence respectivement en gris et en violet sur la partie droite de la figure 37, à comparer avec la partie gauche où la structure apparaît en l'état. On peut y voir un alignement de ces octaèdres et tétraèdres qui a gardé la direction des anciennes lignes d'atomes dans la couche oxydée.

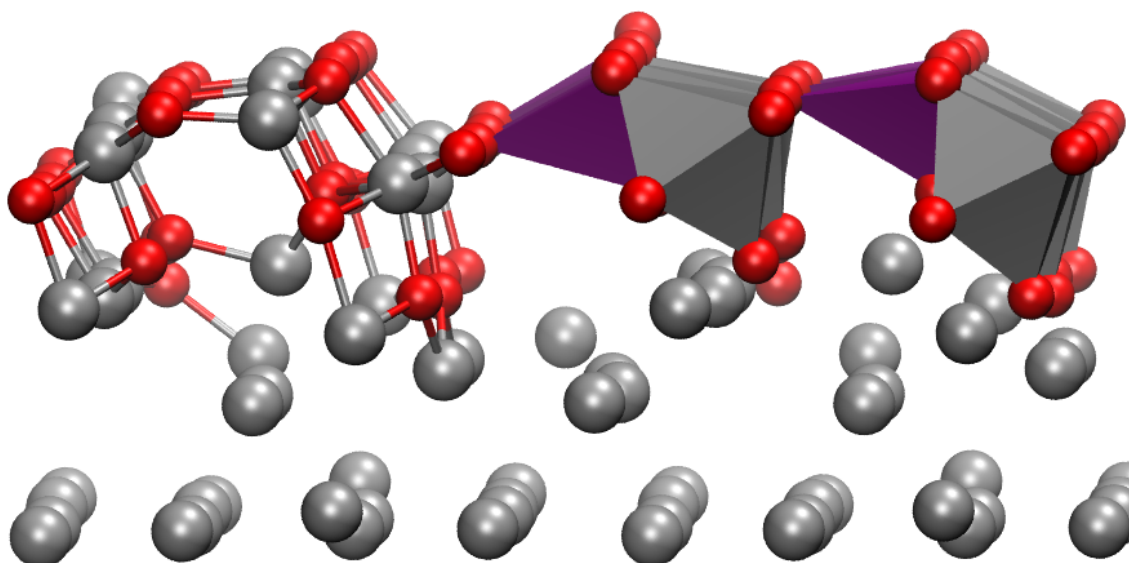


Figure 37 : structure finale après ajout de 2 monocouches d'oxygène sur la surface Al(111). La boîte de simulation est répétée deux fois avec la mise en évidence des octaèdres et tétraèdres d'oxygène sur la partie droite.

Avant d'aller plus loin, nous avons procédé à des vérifications afin d'être certains que cette structure n'était pas le fruit de plusieurs artifices, tels que les conditions aux limites périodiques et les contraintes inhérentes à la taille de la surface, ou encore l'absence de température qui aurait pu figer le système dans une configuration métastable. Pour cela nous avons d'abord répété le système dans les directions x et y, soit un volume de boîte et un nombre d'atomes multipliés par quatre, afin de supprimer les éventuelles contraintes liées à la périodicité. Puis nous avons utilisé la dynamique moléculaire pour simuler un recuit à $T=300$ K pendant un temps $t=18$ ps, ce qui a été suffisant pour constater qu'aucun changement significatif n'avait lieu dans la structure à température ambiante au niveau de l'oxyde. Ce sont surtout les atomes d'aluminium à l'interface entre l'oxyde et le métal qui oscillent de façon plus visible autour de leur position de départ, mais sans jamais changer d'environnement immédiat. Nous en déduisons que la structure obtenue est pertinente et peut être étudiée en l'état.

Concernant les longueurs de liaisons Al-O, notre structure en contient deux types : des liaisons courtes de l'ordre de $d_{O-Al} = 1,73-1,77$ Å dans les tétraèdres et des plus longues dans les octaèdres avec $d_{O-Al} = 1,83-1,89$ Å. Ces valeurs sont comparables à celles mesurées dans la phase γ - Al_2O_3 qui présente aussi une alternance de liaisons courtes et longues, soit 1,76 et 1,83 Å d'après la référence expérimentale [155]. La présence d'octaèdres et de tétraèdres alignés est aussi avérée expérimentalement dans cet oxyde d'aluminium. D'après la littérature, la gamma-alumine peut être construite selon une structure spinelle avec des défauts, i.e. où seule une certaine proportion des sites tétraédriques sont occupés par de l'aluminium [156, 157] (entre 25 et 31 % selon cette dernière référence). Elle peut aussi être construite à partir d'une structure de type hausmannite Mn_3O_4 défective où les atomes Al remplacent le manganèse [156, 158]. Dans ce cas l'alignement de

tétraèdres et d'octaèdres est intrinsèque à l'arrangement cristallin et suit la direction $[1\bar{1}0]$.

Ainsi en considérant l'aspect sous-stoechiométrique de cette structure (nous comptons 32 O pour 27 Al), qui justifie la petite différence de valeur entre nos longueurs de liaisons Al-O et celles mesurées expérimentalement, celle-ci peut être assimilée au résultat de la croissance de gamma-alumine défective sur la surface Al(111). Dans cette phase d'alumine, les atomes Al sont arrangés en hexagone dans les plans (111), ce sont donc ces plans cristallins superposés qui nous permettent de calculer un désaccord de maille de 2 % entre les paramètres de l'oxyde et du métal. Cela représente un désaccord minime entre les deux phases cristallines, ce qui nous permet de déduire que les contraintes physiques à leur interface (au « joint de grain ») seront minimales aussi.

Enfin, nos déductions [159] sont en accord avec la littérature, avec l'observation de structures d'aluminium oxydé identifiées comme voisines de la gamma-alumine lors de la croissance d'oxydes minces sur des surfaces Al(111) [153, 154]. Dans la référence [153] l'expérience montre que la phase rapide d'oxydation à basses températures ($T \leq 573$ K) mène à la formation d'un oxyde de structure comparable à la gamma-alumine dont l'épaisseur va dépendre de la température appliquée lors de la croissance. D'autre part l'oxydation en référence [154] donne une structure amorphe lorsque $T \leq 450$ K et cristalline à $T > 450$ K, nommée « γ -like- Al_2O_3 ». Le mode de croissance semble être différent selon la température, donnant lieu à des oxydes plus ou moins cristallins, mais toujours stables lors des recuits à 700 K et avec une croissance auto-limitée à des épaisseurs de l'ordre de 0,6-0,9 nm.

Ces études expérimentales sur la croissance d'oxyde sur Al(111) apportent des éléments de confirmation quant à la structure de l'oxyde formé tout en soulevant la question de son épaisseur maximale, qui correspond toujours à une quantité d'oxygène supérieure à 2 MC. Nous avons donc procédé à quelques calculs supplémentaires non montrés ici afin de voir comment se poursuit l'oxydation de notre structure en ajoutant à nouveau de l'oxygène au-dessus de l'oxyde formé. Nos résultats préliminaires montrent que la structure finale obtenue reste réactive et avide de toujours plus d'oxygène. Pour ne pas sortir du cadre de cette thèse, l'étude n'a pas été menée plus loin. Cependant certains résultats expérimentaux [153, 160] portent à croire que le moteur de l'oxydation plus profonde est le mouvement des atomes d'aluminium vers la surface au travers de mouvements concertés d'échange avec des atomes d'oxygène. En opposition avec l'oxydation des deux premières couches de l'aluminium étudiée ici et analysée comme étant sans barrière, la suite de l'oxydation semble être activée thermiquement puisque les interactions de l'oxygène à la surface ne sont plus de nature à transmettre des réorganisations d'atomes à l'interface oxyde/métal. Ceci peut constituer une piste de travail pour de futurs calculs DFT concernant l'oxydation en profondeur de l'aluminium par de nouveaux mécanismes thermiquement activés.

IV. CO-DÉPÔT DE CUIVRE ET OXYGÈNE SUR AL

Après avoir étudié séparément les adsorptions d'oxygène et de cuivre pour les raisons citées en début de chapitre 3 (partie I.A), nous considérons maintenant quelques éléments de base relatifs à leur présence simultanée localement sur le substrat afin de se rapprocher un peu plus des conditions réelles de dépôt. Nous verrons les effets mutuels d'une espèce sur l'autre dus à leur cohabitation sur la surface. Dans les deux sous-parties suivantes, nous allons d'abord considérer le comportement du cuivre au voisinage d'un noyau d'oxyde déjà formé, puis celui de l'oxygène dans une zone où le cuivre se serait massivement mélangé à l'aluminium.

A. RÉACTIVITÉ DU CUIVRE VIS-À-VIS DE L'OXYDE

Comme nous l'avons vu dans la partie I (Dépôt de CuO sur Al), la simple adsorption d'un atome de cuivre et d'un oxygène sur des sites premiers voisins n'est pas favorisée par rapport à leur adsorption sur des sites plus éloignés. De fait, ces deux espèces interagissent très peu l'une avec l'autre même lorsqu'elles sont déposées sur des sites voisins. En revanche les mécanismes intrinsèques à chacune des espèces considérées isolément vont être affectés par la présence de l'autre espèce. Par exemple, un calcul d'insertion de Cu au voisinage d'un atome d'oxygène montre que le gain est de 0,2 eV avec une barrière de 0,5 eV (voir figure 38), alors que le gain était de 0,3 et la barrière de 0,4 eV au voisinage d'un atome de cuivre adsorbé. Avec cet atome d'oxygène adsorbé sur un site proche, l'insertion reste toutefois plus favorable que pour le cas du Cu isolé (où $\Delta E = -0,1$ et $E^\ddagger = 0,5$ eV), mais ce calcul confirme que sa présence modifie la réactivité du cuivre.

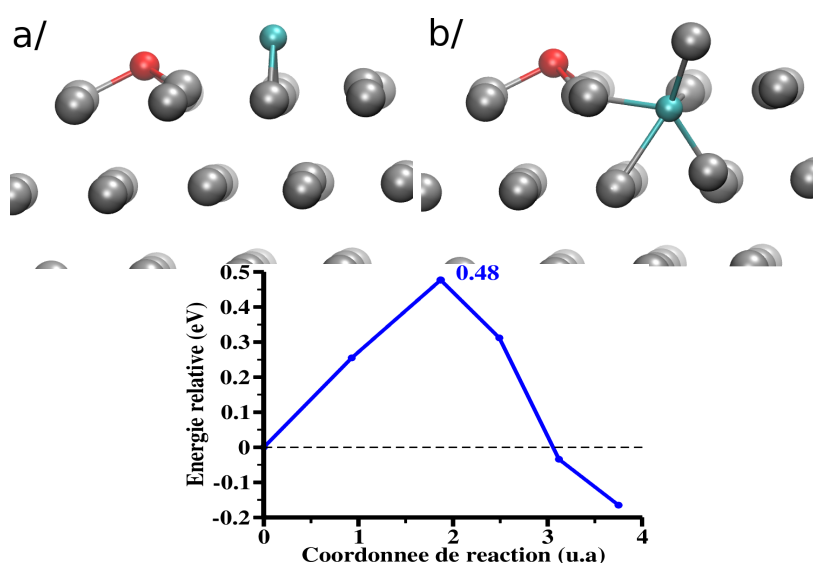


Figure 38 : insertion d'un atome de cuivre au voisinage d'un atome d'oxygène adsorbé, a/ état initial, b/ état final, et chemin de réaction.

Lorsque maintenant le cuivre se trouve à proximité d'un noyau d'oxyde, i.e. une portion de surface ayant subi un processus d'extraction (cf partie IV.B), les interactions sont d'une toute autre nature chimique. Nous avons déposé un atome de cuivre au voisinage d'un noyau d'oxyde contenant six atomes d'oxygène (voir figure 39) car c'est la taille minimale pour avoir trois atomes d'aluminium extraits. Nous avons considéré plusieurs types de sites d'adsorption afin de tenir compte des disparités des structures locales de surface autour du noyau d'oxyde.

Les atomes de cuivre sur les sites 1, 2 et 3 se situent au-dessus d'une liaison entre deux Al de surface tout en étant en interaction avec un Al oxydé, avec trois distances Al-Cu proches (comprises entre 2,37 et 2,58 Å). Ces sites correspondent donc au voisinage direct de l'oxyde. Parmi eux, le site n°2 est le plus favorable avec $\Delta E = -3,6$ eV (il est représenté ici par un cuivre lié explicitement à 3 Al). Pour rappel l'adsorption d'un cuivre seul sur Al(111) est associé à $\Delta E = -2,8$ eV, avec des longueurs de liaison $d_{\text{Al-Cu}} = 2,42$ Å. Les sites n°1 et 3 sont équivalents à cause de la symétrie apparente du noyau et associés à une enthalpie de $-2,9$ eV. Nous en déduisons que l'interaction avec l'aluminium oxydé est très favorable énergétiquement, certainement grâce à la forte densité électronique induite par la présence d'oxygène.

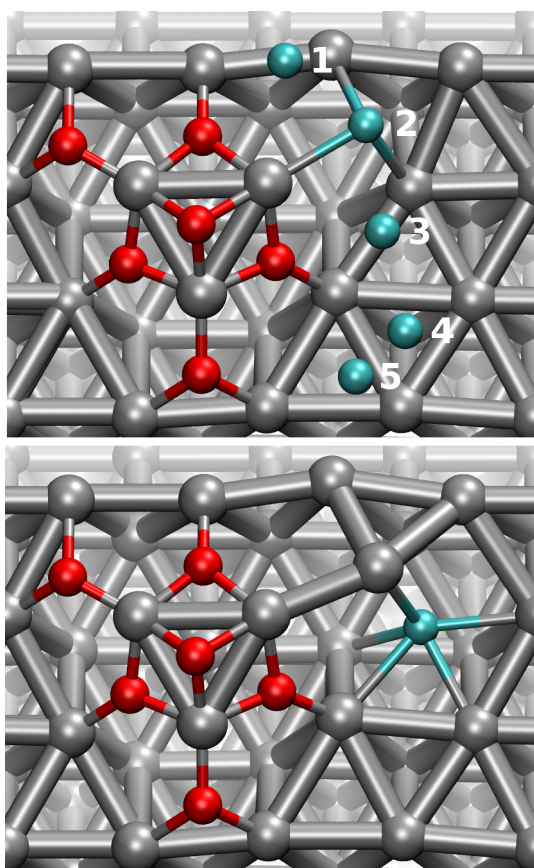


Figure 39 : en haut, cinq sites d'adsorption et en bas, le site d'insertion du cuivre près de l'oxyde étudiés.

De fait les énergies d'adsorption des sites n° 4 et 5, plus éloignés de l'oxyde, sont légèrement plus basses avec $\Delta E = -2,7$ et $-2,6$ eV respectivement. Ces sites sont moins favorables que des sites d'adsorption isolés en dépit de leur configuration semblable : les atomes de cuivre y sont liés à 3 Al de la surface avec des distances Al-Cu comprises entre 2,35 et 2,49 Å, correspondant à des sites hcp et fcc légèrement modifiés. Pour expliquer la déstabilisation de ces sites, nous supposons qu'il y a un effet d'aspiration des électrons du métal vers l'oxyde, dû à la forte électronégativité de l'oxygène, favorisant ainsi les interactions dans son environnement direct au détriment du voisinage plus périphérique.

Ces suppositions nous ont amenés à tracer la densité de charge électronique pour les sites n°1 et 5 et les mettre côte à côte (voir figure 40, a et b). On identifie rapidement une différence importante entre les deux cas : sur l'image 40a la liaison Al-Cu est bien visible, liaison qui est renforcée par la densité électronique issue du noyau d'oxyde, tandis que

l'image 40b montre que l'atome Cu n'est lié qu'à l'aluminium de surface dans ce cas, avec une déplétion de la densité entre l'atome adsorbé et le noyau d'oxyde. Cela confirme que ces sites, situés à des distances différentes de l'oxyde, ne correspondent pas au même environnement chimique, ce qui explique les spécificités thermodynamiques.

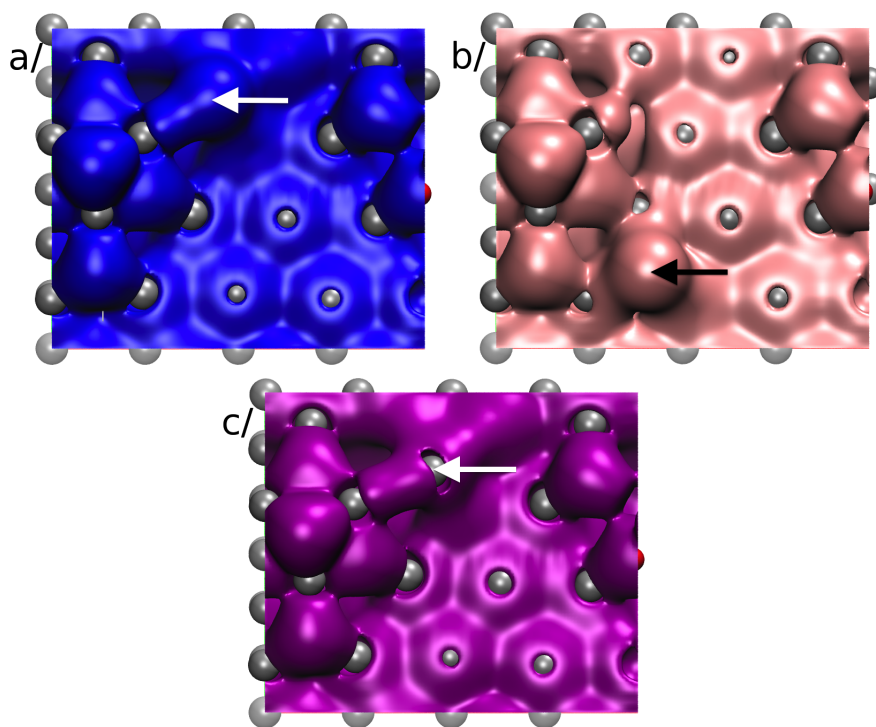


Figure 40 : comparaison des densités de charges ($0,15 \text{ electron}/\text{Å}^2$) pour le cuivre positionné a/ sur le site n°1 (indiqué par une flèche blanche), b/ sur le site n°5 (flèche noire) et c/ en sous-surface du site n°1 (atome d'Al sorti est indiqué par une flèche blanche).

Enfin, l'atome de cuivre a été inséré depuis le site n°1 dans la couche d'aluminium pour donner une structure finale visible en figure 39 associée à une densité de charge tracée en figure 40c. Cette réaction permet un gain total d'énergie de $\Delta E = -3,7 \text{ eV}$, soit un gain de $0,1 \text{ eV}$ depuis la configuration de départ, avec une barrière de $0,2 \text{ eV}$. D'après l'analyse de l'environnement chimique que nous venons d'effectuer, il n'y a rien d'étonnant au fait que l'enthalpie associée à cette insertion soit plus grande que celle pour un atome de cuivre isolé ($\Delta E = -2,9$ et $E^\ddagger = 0,5 \text{ eV}$ pour rappel). La baisse significative de la barrière d'insertion peut être expliquée par la plus grande mobilité de l'atome d'aluminium éjecté de la surface (désigné par une flèche en figure 40c), qui va ainsi se rapprocher du noyau et se lier favorablement à l'aluminium oxydé.

Le cuivre ainsi inséré dans la couche d'aluminium n'est pas en contact direct avec la lacune sous-jacente au noyau d'oxyde, au bas de la figure 39 on voit qu'il s'est inséré de façon à s'éloigner de l'oxyde. De fait, il n'y a pas de modification dans la répartition de charge électronique sous l'oxyde, elle reste identique à celle observée sous un noyau d'oxyde isolé (cf figure 33 en partie III.B). En revanche lorsque dans un calcul supplémentaire l'atome de cuivre est directement placé en-dessous du noyau, au centre de la lacune, on observe lors de l'optimisation de géométrie un

mouvement du Cu vers le bas, le rapprochant de la seconde couche d'aluminium, comme s'il était repoussé par la partie oxydée. Il se stabilise à mi-hauteur entre les deux couches d'aluminium tout en créant des liaisons plutôt courtes avec deux Al de la 2nde couche ($d_{\text{Al-Cu}} = 2,30 \text{ \AA}$), et ce avec une enthalpie de -2,4 eV, ce qui n'est pas favorable par rapport à toutes les positions précédemment étudiées, adsorbées en surface ou insérées. Ce comportement du cuivre situé sous l'oxyde doit être mis en relation avec la partie suivante où nous étudions le cas inverse : les conséquences de la présence du cuivre en sous-surface de l'aluminium sur son oxydation.

En résumé, ce constat d'une adsorption et d'une insertion d'un atome de cuivre facilitées près d'un noyau d'oxyde nous montre que lors du co-dépôt de Cu et O sur Al(111), le cuivre aura une réactivité bien particulière dans le voisinage direct des noyaux d'oxyde formés. En effet l'oxydation de la surface va avoir lieu en même temps que le cuivre va s'adsorber et éventuellement migrer pour en rencontrer un et s'insérer très rapidement. Le mélange entre le cuivre et l'aluminium peut donc être accéléré par la présence d'oxygène, à partir du moment où l'oxydation a commencé.

B. RÉACTIVITÉ DE L'OXYGÈNE DANS UNE ZONE RICHE EN CUIVRE

Voyons maintenant le cas inverse, où un atome d'oxygène va venir interagir avec un motif de surface riche en cuivre correspondant au scénario d'incorporation massive du cuivre après ségrégation de surface qui a été décrit en section II.B du présent chapitre. Nous avons construit une nouvelle surface modèle de simulation au sein de laquelle toute une monocouche de cuivre est insérée dans l'aluminium. Nous avons ensuite opéré de manière équivalente à ce qui a été présenté pour l'oxydation de l'aluminium pur afin de voir la persistance d'un mode d'oxydation par extraction de l'aluminium et pour plus de clarté dans la comparaison.

1. Construction de la surface « AlCu »

Plusieurs positions ont été testées pour l'intercalation de la couche de cuivre : en position substitutionnelle ou en faute d'empilement, et à la profondeur de la deuxième ou troisième couche d'aluminium. Les énergies totales obtenues après optimisation sont compilées dans le tableau 6 aux côtés des valeurs d'énergies calculées comme le gain par atome de cuivre inséré.

Position de la couche de cuivre	Energie totale (eV)	Energie gagnée par atome Cu (eV)
Adsorbé en surface	-405,7	-3,4
Couche 2 faute d'empilement	-409,6	-3,7
Couche 2 empilement CFC	-409,6	-3,7
Couche 3 faute d'empilement	-407,9	-3,6
Couche 3 empilement CFC	-410,3	-3,7

Tableau 6 : valeurs d'énergies associées aux différentes positions possibles de la couche de cuivre.

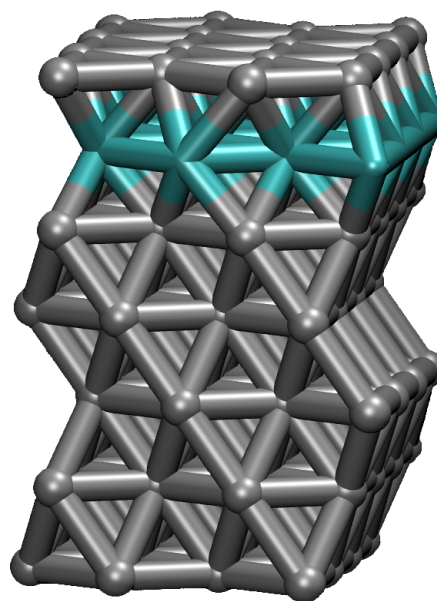


Figure 41 : couche de cuivre en couche 2 et en faute d'empilement, structure utilisée dans la suite.

On remarque d'abord que les différences dans les valeurs d'énergie totale sont peu significatives puisqu'on les divise par seize pour obtenir l'énergie gagnée par atome de cuivre. Cependant il paraît évident que le cuivre préfère globalement être mélangé à l'aluminium plutôt qu'adsorbé à sa surface. D'autres calculs DFT déjà cités sur la ségrégation du cuivre dans l'aluminium [128, 142] obtiennent un résultat identique puisqu'ils montrent que l'insertion d'une monocouche de cuivre est préférentielle en couche 3, puis en couche 2 d'après les valeurs de l'énergie de ségrégation (énergie gagnée à regrouper les atomes Cu mélangés à l'aluminium dans le système binaire Al-Cu).

Ainsi parmi les trois cas étudiés ici ayant des énergies très proches, nous avons choisi de travailler avec celui reporté en 2^{ème} ligne du tableau, malgré la comparaison avec ces travaux de référence. Ce choix a été guidé par la volonté d'adsorber de l'oxygène sur la surface de façon à ce que les sites fcc restent inchangés mais que l'oxygène interagisse avec le cuivre en sous-surface sur les sites hcp. Nous avons aussi vu en début de chapitre que cette incorporation directe des atomes de cuivre en sous-surface était non seulement probable thermodynamiquement mais aussi justifiée cinétiquement. La cinétique d'incorporation en troisième couche n'ayant pas été abordée dans notre travail, nous ne sommes pas en mesure d'assurer que cette agrégation se produira dans les conditions opératoires usuelles des dépôts CuO sur Al. Nous utiliserons donc la surface où la couche de cuivre est intercalée en couche 3 uniquement à des fins de comparaison pour des hauts taux de couverture en oxygène, i.e. pour comparer la structure obtenue après l'oxydation de 2 MC. Enfin, cette proximité du cuivre à la surface nous laisse la possibilité d'étudier son influence directe sur l'oxydation de l'aluminium. La surface ainsi construite, visible en figure 41, sera par la suite

appelée surface « AlCu » pour simplifier le texte et parce qu'il s'agit d'une sorte d'alliage des deux métaux en présence.

2. Adsorption d'oxygène et oxydation jusqu'à 2 MC

L'adsorption d'oxygène sur cette surface reste comparable à celle sur l'aluminium puisque les énergies obtenues sont $\Delta E_{fcc} = -7,8$ et $\Delta E_{hcp} = -7,6$ eV. Il existe toujours une différence entre les deux sites favorisant le site fcc, même si elle a été réduite (auparavant il y avait 0,4 eV entre l'adsorption en fcc et celle en hcp). De même lorsque l'oxygène est adsorbé sur des sites fcc voisins on voit que les effets de groupe existent toujours puisque l'énergie d'adsorption moyenne par atome est de plus en plus grande. On peut le voir sur la courbe noire dans la première partie du graphe en figure 43, qui a été construit avec la même méthode que celui en figure 35 pour l'oxygène sur Al et que nous verrons plus en détail par la suite.

Le mécanisme de nucléation d'oxyde jusqu'à une monocouche d'oxygène sur AlCu reste aussi équivalent à celui observé sur l'aluminium. Il a été étudié par des calculs très méthodiques où les atomes d'oxygène ont été placés aux mêmes coordonnées en début de calcul sur les deux surfaces afin d'avoir une étude cohérente et des résultats pertinents. Un exemple est visible en figure 42 où l'extraction sur un îlot de 7 O donne la même configuration finale sur les deux surfaces en dépit de la couche de cuivre juste en-dessous. Les longueurs des liaisons Al-O mesurées dans l'îlot sont identiques dans les deux cas, toujours avec une alternance de liaisons longues et courtes.

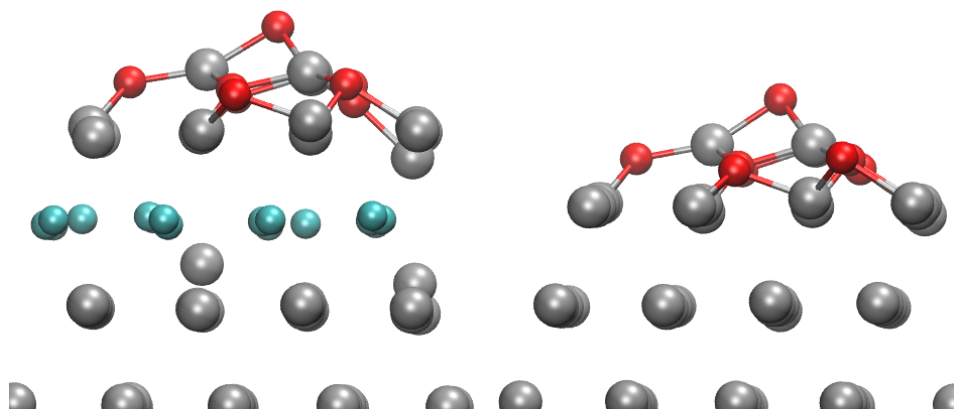


Figure 42 : nucléation d'oxyde par extraction sur un îlot de 7 O, sur les surfaces AlCu à gauche et Al à droite.

L'oxydation de la couche de surface d'aluminium n'est donc pas modifiée par la présence de la couche de cuivre intercalée en-dessous. En revanche lorsque l'oxydation est poussée davantage en augmentant la couverture en oxygène, nos calculs mettent en évidence des comportements très différents par rapport à la surface d'aluminium pur. Déjà le graphe en figure 43 montre une énergie moyenne d'oxydation par atome d'O ajouté qui diminue en valeur absolue entre 1 et 2 monocouches

d'oxygène. L'oxydation serait donc de moins en moins favorable à mesure qu'elle progresse sur la surface et en profondeur.

Remarque : sur la figure 42 on voit que l'oxydation de la couche de surface semble affecter aussi les couches métalliques du dessous puisque les atomes de cuivre ont tendance à se déplacer très légèrement autour de leurs positions de départ, et que deux atomes d'aluminium de la 3^{ème} couche sont extraits de leurs sites cristallins et légèrement déviés vers la couche de cuivre immédiatement supérieure. Ce comportement d'instabilité structurale des couches d'interfaces Cu/Al est observé à plusieurs taux de couverture mais sans jamais mener complètement à des positions de substitution, la mobilité de ces atomes étant limitée probablement à cause d'une nécessaire activation thermique (ici les calculs sont à 0 K).

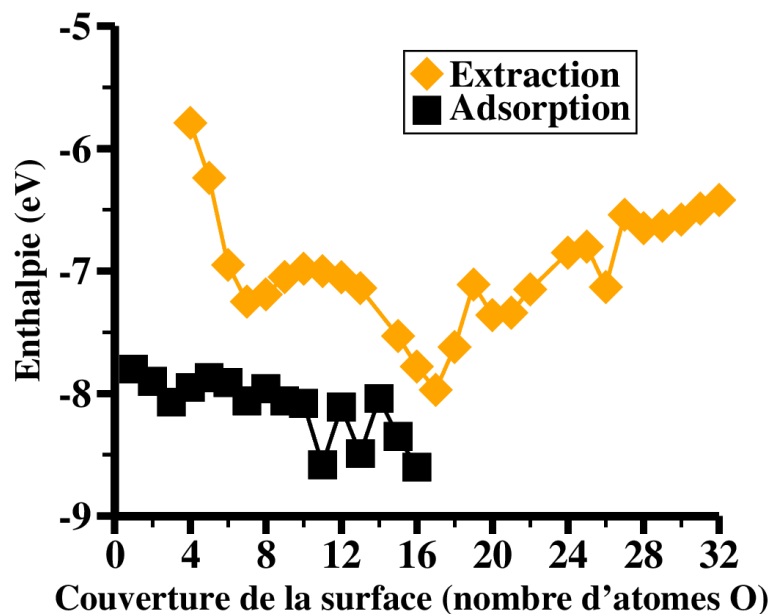


Figure 43 : comparaison des valeurs d'enthalpie associées à l'adsorption (carrés noirs) et l'extraction (diamants orange) sur la surface AlCu.

Voyons maintenant les configurations associées à ces énergies, et en particulier le point final du graphe à 2 MC de couverture : en figure 44 on retrouve à gauche la structure que nous avons déjà identifiée comme le résultat de la croissance d'un oxyde de type gamma-alumine dans la partie III.B.2 de ce chapitre concernant l'oxydation de l'aluminium pur. Sur la droite, dans le cas d'une couverture de 2 MC de la surface AlCu on voit une structure très différente car totalement symétrique, bien que les configurations de départ du calcul d'optimisation de géométrie aient été les mêmes, à la couche de cuivre insérée près. Lors de cette optimisation, les deux couches d'oxygène modifient visiblement la surface en « tirant » l'aluminium de la première couche hors de ses positions cristallines, alors que la couche de cuivre juste dessous ne semble pas affectée par l'oxygène. Cela empêche le mécanisme d'extraction de se propager en profondeur. C'est probablement un phénomène répulsif entre la couche de cuivre et l'oxyde qui écrante ce dernier des couches d'aluminium au-delà du cuivre.

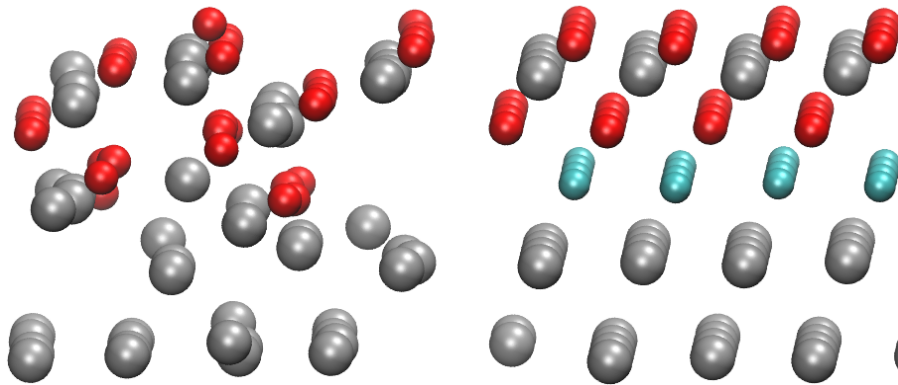


Figure 44 : structure finale après oxydation par 2 MC d'oxygène sur l'aluminium pur à gauche et sur la surface AlCu à droite.

Cela pourrait indiquer que le cuivre peut empêcher l'oxydation de se propager en profondeur de l'aluminium, ce qui serait extrêmement intéressant du point de vue applicatif si cette hypothèse était confirmée. Un calcul d'oxydation de la surface avec la couche de cuivre intercalée en couche 3 montre que la structure obtenue s'apparente à nouveau à l'oxydation de l'aluminium pur, étant donné que celle-ci peut à nouveau se propager sur les 2 premières couches métalliques (cf figure 45). Plusieurs questions se posent à ce stade : si l'oxydation est poussée jusqu'à l'équivalent de 3 MC sur cette dernière surface, est-ce que le cuivre empêchera l'oxydation de la 3^{ème} couche métallique ? **Est-ce que la présence du cuivre intercalé dans l'aluminium induit un arrêt de la propagation de l'oxydation à partir de cette couche, quelle que soit sa profondeur ?**

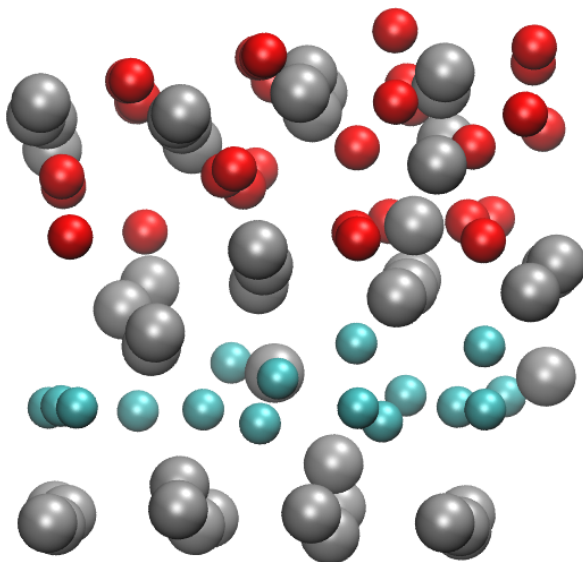


Figure 45: oxydation par 2 MC d'oxygène d'une surface d'Al avec une couche de cuivre intercalée en couche 3.

Une étude expérimentale concernant le dépôt d'oxygène sur une bicouche Cu/Al montre que sa présence accélère la migration naturelle de l'aluminium vers la surface au travers du cuivre (phénomène de ségrégation), pour mener à la formation d'une couche d'Al au-dessous du cuivre déjà oxydé [161]. C'est la preuve que la cinétique liée à l'oxydation et à l'interdiffusion métallique d'Al dans Cu est plus rapide que celle de la formation d'alliage, puisqu'une fois cette ségrégation terminée, le phénomène observé est la formation d'alliages CuAl_2 puis Cu_9Al_4 . D'autre part l'oxydation d'un alliage majoritairement composé de cuivre (Cu-9at% (Al(111))) montre que la structure résultante est un oxyde d'aluminium de type $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et non un oxyde de cuivre, prouvant que lorsque ces espèces sont mélangées, l'aluminium interagit

préférentiellement avec l'oxygène [162].

Nous faisons le lien entre ces phénomènes mis en évidence expérimentalement et l'apparente

mobilité des atomes d'aluminium dans notre propre surface AlCu lors de l'oxydation, visible sur la figure 42. Ainsi les présents travaux pourront être continués en étudiant l'hypothèse selon laquelle les atomes d'Al vont naturellement migrer au travers de la couche de cuivre sous l'effet d'une activation thermique, qu'il s'agirait de quantifier pour savoir si on peut tirer bénéfice de la présence du cuivre pour contrôler l'oxydation de l'aluminium.

D'après ces résultats sur le dépôt d'oxygène sur une zone riche en cuivre, que ce dernier se situe en sous-couche ou plus profondément, le mécanisme d'extraction demeure prévalent pour initier l'oxydation de l'aluminium. Lorsque la couche de cuivre est en immédiate sous-couche, l'écrantage entre l'aluminium métallique et l'oxyde qui se forme est tel que l'évolution de la structure d'oxyde n'est pas naturellement à sa stabilisation thermodynamique. Pour s'en convaincre, on peut comparer sur la figure 43 les diamants orange à partir de 16 atomes d'oxygène déposés à cette même courbe en figure 35. En présence de cuivre, la courbe évolue vers des énergies toujours plus hautes, à l'inverse du cas où l'aluminium est pur. Nous pensons que dans un système réel, le cuivre devrait migrer plus en profondeur et s'échanger avec une couche d'aluminium plus à même d'être ensuite oxydée. Ce mécanisme d'échange Cu/Al, dont l'activation thermique devra être évaluée, constitue une perspective intéressante de ce travail.

En conclusion de ce chapitre, les résultats obtenus grâce aux calculs DFT nous permettent de mieux comprendre le comportement des espèces Al, Cu et O lorsqu'elles sont en contact mutuel directement sur la surface Al(111). L'oxygène et le cuivre atomique sont tous les deux sujets à des migrations de surface et à des regroupements sous forme d'îlots, qui se feront à des vitesses différentes au vu des valeurs de barrières associées à ces phénomènes. Ensuite l'oxygène donne lieu à l'oxydation d'Al par un mécanisme original identifié comme une extraction de plusieurs atomes d'Al depuis la 1^{ère} couche atomique vers la surface du substrat pour former un noyau d'oxyde. Enfin les atomes de cuivre contribuent aussi à l'altération de la surface en s'y insérant rapidement, provoquant un mélange important entre atomes d'Al et Cu. Avec ces mécanismes identifiés dans la limite d'une seule couche de matière déposée sur Al(111), nous en déduisons que **le mélange inter-espèces commence dès les premiers temps du dépôt en phase vapeur de CuO sur l'aluminium.**

Le chapitre suivant concerne la construction et les résultats du simulateur KMC censé exploiter ces résultats afin de reproduire le déroulement du dépôt d'une première couche de matière sur l'aluminium. Nous y explicitons le choix et la méthode d'implémentation des mécanismes correspondant aux réactions identifiées par la DFT, son fonctionnement général ainsi que ses performances.

Chapitre 4 : simulateur Monte-Carlo cinétique Al/CuO

Comme il a été dit précédemment, la force de la DFT est de pouvoir être couplée à d'autres méthodes de modélisation afin d'apporter de nouvelles connaissances sur des systèmes complexes tels que celui que nous étudions dans cette thèse. En effet un dépôt de matériau est caractérisé par la diversité des phénomènes physiques et chimiques qui le constituent, et par l'évolution du système au cours du temps. Ainsi la DFT nous a permis d'étudier la réactivité d'une surface d'aluminium vis-à-vis de l'oxyde de cuivre CuO dans la limite d'une couche de matière déposée. Les résultats obtenus sont intéressants et améliorent notre connaissance du déroulement du processus à l'échelle de la surface, comme nous l'avons montré dans le chapitre 3. Ces connaissances des mécanismes atomiques ont été exploitées afin de mettre au point un simulateur de type Monte-Carlo cinétique (KMC pour « Kinetic Monte-Carlo ») ayant pour fonction de reproduire le dépôt d'une couche de CuO sur Al(111).

Dans ce dernier chapitre nous exposerons les détails de la construction de ce simulateur basé sur réseau, avec la liste des mécanismes pris en compte et le fonctionnement général du programme sous forme d'algorithme, notamment avec la gestion du temps et de l'évolution de la composition du système associée. Ensuite nous verrons quels moyens ont été mis en œuvre pour exploiter les résultats en matière de programmes auxiliaires au simulateur principal et quelles informations peuvent être tirées de nos simulations. Enfin ces informations seront mises à profit pour permettre une comparaison à l'expérience et une validation préliminaire du simulateur.

I. FONCTIONNEMENT GÉNÉRAL DE COCOA

Le simulateur que nous avons mis au point se nomme COCOA pour « *Codeposition Of Copper, Oxygen and Aluminum* » puisque dans sa version finale il aura pour but de simuler à la fois le dépôt de CuO sur Al, mais aussi celui d'Al sur une surface d'oxyde de cuivre afin de reproduire le procédé de fabrication des multicouches Al/CuO dans sa globalité.

A. LE RÉSEAU

Le programme COCOA est un simulateur de type Monte-Carlo basé sur réseau, ce qui signifie que le système est décrit par un réseau réaliste correspondant à la structure cristalline de la surface Al(111), un empilement de couches atomiques de type ABCABC comme le montre la figure 46a. Les sites qui constituent ce réseau ne sont donc pas fictifs, ils représentent les sites d'adsorption réels qui existent sur ce type de surface, déjà décrits dans les chapitres précédents. Une telle construction nous permet de simuler l'adsorption des atomes directement sur des sites de type fcc et hcp. En effet les sites considérés sont des losanges, visibles sur la figure 46b, et contiennent donc les deux sites triangulaires, ce qui permet de retrouver l'arrangement hexagonal des atomes de surface.

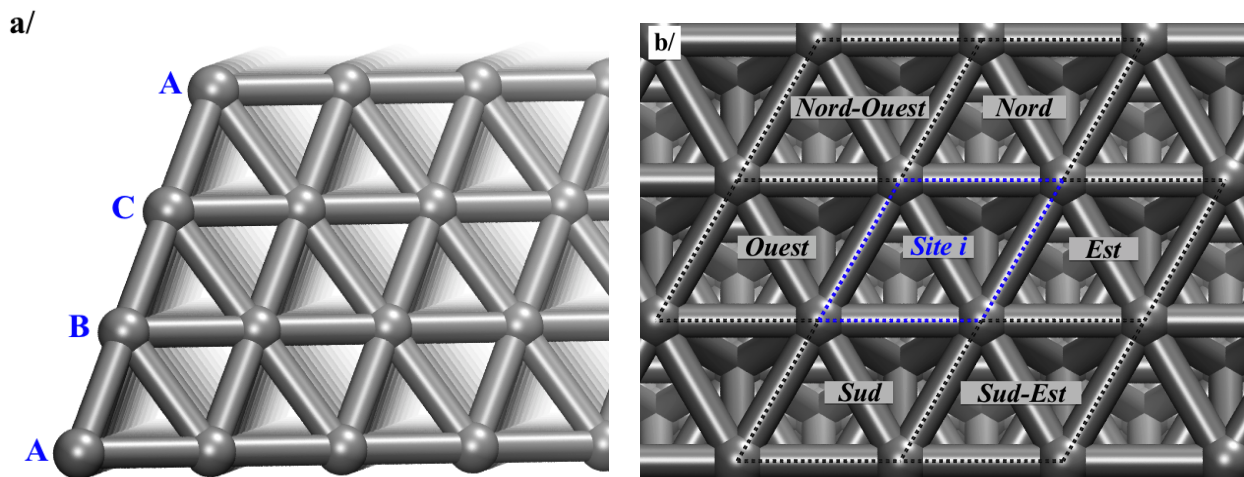


Figure 46 : représentation du réseau utilisé dans COCOA

Enfin, sur cette surface **chaque site possède six voisins directs dans la même couche atomique, matérialisés sur le schéma en figure 48b en tant que Nord, Sud, Est, Ouest, Nord-Ouest et Sud-Est**. Les voisins directs dans les couches adjacentes ne sont pas définis dans un premier temps puisque, comme nous le verrons dans la partie suivante, les mécanismes implémentés concernent toute la couche de surface. La définition de ces voisins lors de la construction du substrat en début de simulation facilite la description des mécanismes et des changements de configuration associés. En effet à chaque site du réseau est associé un type d'occupation, c'est-à-dire un nombre qui traduit la présence ou l'absence d'adsorbats sur le site. On peut donc facilement passer d'un site vide (ne contenant que l'aluminium en position réseau) à un site contenant en plus un atome d'oxygène adsorbé en fcc. Le détail de ces occupations est listé en annexe 1 afin que le lecteur puisse voir la variété des configurations possibles sans alourdir le texte.

Remarque : ce fonctionnement par site et occupation associée implique que l'on ne laisse aucune

place à l'inattendu dans nos simulations : seules les configurations prédéfinies peuvent apparaître, il n'y a pas de possibilité pour des états intermédiaires en termes d'occupation de site ou de position d'atome. C'est là une limite connue des simulateurs de type KMC sur réseau dont il faut avoir conscience et que nous considérons comme une ouverture vers tout un éventail de perspectives d'évolution du programme.

Au niveau du code, la représentation du substrat se fait donc par un simple tableau contenant des nombres, les cases du tableau correspondant aux sites du substrat et les nombres à leurs occupations. Ceux-ci changent en fonction de chaque événement occurrent, ce qui nous amène à la définition des mécanismes dans le simulateur.

B. LES MÉCANISMES IMPLÉMENTÉS

Chaque mécanisme est caractérisé par un changement d'occupation d'un ou plusieurs sites, généralement un des voisins prédéfinis, ce qui permet de prendre directement en compte les conséquences d'un processus chimique qui se produit sur la surface. Si le mécanisme X vient à se produire, les configurations avant/après sont déjà définies ainsi que les sites voisins qui sont influencés par le résultat. Plus précisément, selon le type de réaction chimique ayant lieu sur un site, cela va rendre possibles de nouvelles réactions sur ce site-là mais aussi sur certains voisins, alors nommés sites à probabilité modifiée (SPM). Nous reviendrons à leur utilité dans la partie concernant la gestion du temps dans le simulateur.

Dans COCOA, les réactions implémentées ont été choisies sur des critères cinétiques : celles **associées à une barrière trop haute (improbables cinétiquement) ont été rejetées**. Le simulateur à ce jour contient donc toutes les réactions suivantes :

- adsorption d'oxygène en fcc et hcp (sans barrière).
- adsorption de cuivre en fcc et hcp (sans barrière).
- migration d'oxygène de hcp vers fcc avec $E^\ddagger = 0,3$ eV et de fcc vers hcp ou fcc vers fcc avec $E^\ddagger = 0,7$ eV. Immobilisation de l'oxygène dès lors qu'il a au moins un atome d'oxygène sur un site premier voisin pour tenter de reproduire les effets de groupe et l'augmentation de la barrière de migration.
- Extraction de trois atomes d'aluminium lorsqu'un atome d'oxygène est déposé sur un îlot contenant au moins 3 atomes d'oxygène voisins (sans barrière).
- Insertion de cuivre en position substitutionnelle avec éjection d'Al, avec $E^\ddagger = 0,5$ eV si l'atome est isolé, $E^\ddagger = 0,4$ eV s'il a au moins un site voisin contenant du cuivre et $E^\ddagger = 0,2$ eV si l'atome est au voisinage direct d'un noyau d'oxyde.

- Sortie du cuivre depuis sa position substitutionnelle vers la surface avec $E^\ddagger = 0,6$ eV.
- Migration rapide du cuivre afin de former et faire croître des îlots de cuivre (sans barrière).
- Désagrégation du cuivre depuis un groupe vers un autre groupe ou vers un site isolé avec $E^\ddagger = 0,7$ eV.

Le schéma en figure 47 représente en globalité la chimie implémentée dans le simulateur. Il réunit en un même endroit toutes les données acquises grâce aux calculs DFT (voir chapitre 3), i.e les barrières d'énergie pour chaque réaction et les enthalpies pour chaque état stable. Ces états sont représentés de façon schématisée ici, ce qui montre qu'ils peuvent tous être décrits simplement.

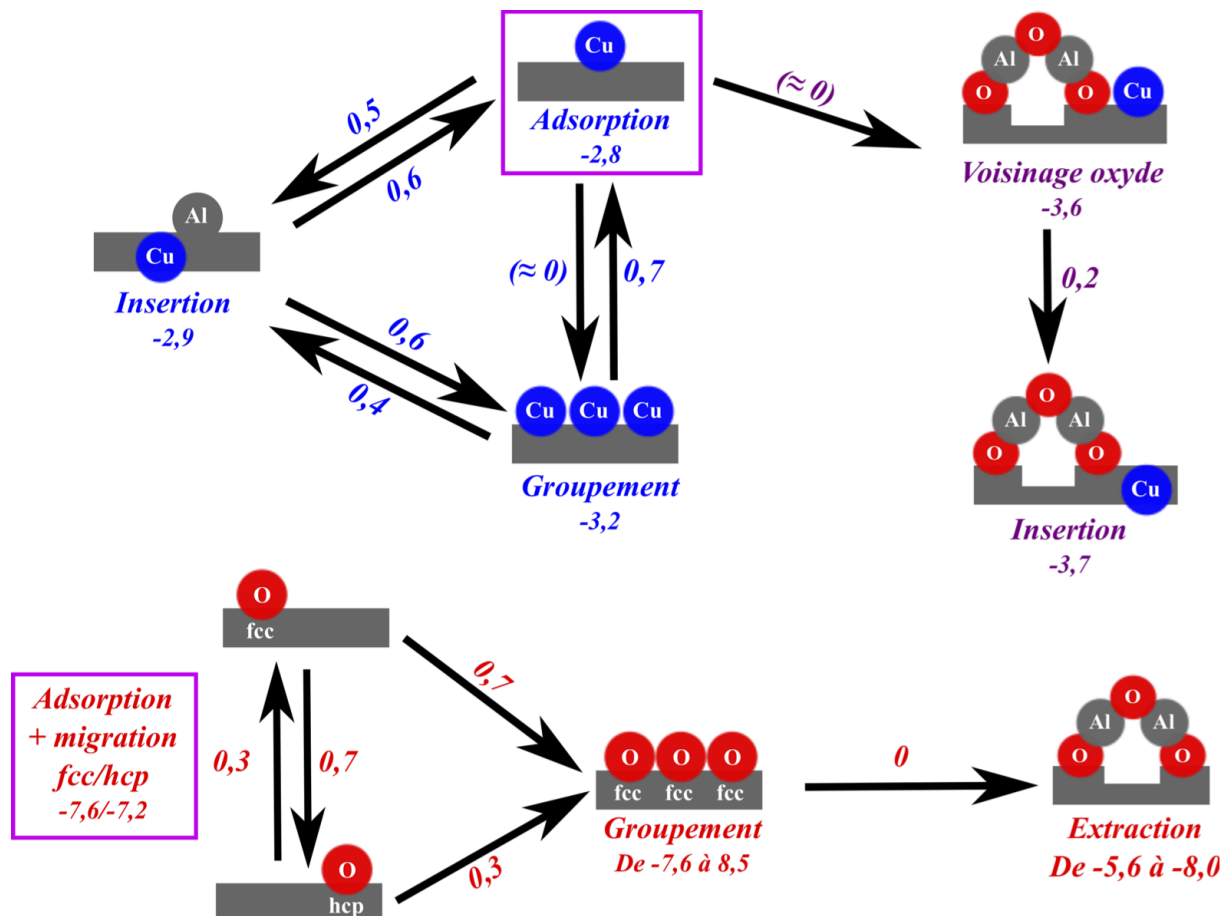


Figure 47 : schéma réunissant tous les mécanismes implémentés dans COCOA avec les valeurs d'enthalpies et de barrières d'énergies associées.

Tous ces mécanismes sont associés à un changement de configuration, représentant l'évolution de composition du système au cours du temps. L'intérêt de simplifier au maximum les réactions et de les généraliser est donc de faciliter leur description à l'intérieur même du programme. Prenons comme exemple la migration d'un atome d'oxygène entre un site n°1 fcc et un site n°2 voisin, en fcc aussi : lorsque l'événement se produit, le programme change l'occupation du site n°1 et le « vide » de son oxygène pendant que le site n°2 passe d'une occupation vide à un oxygène en fcc. Seulement deux sites sont concernés par le changement d'occupation dans ce cas,

mais cela amène de nouvelles possibilités de réactions sur ces deux sites ainsi que leurs voisins respectifs :

- le site n°1 désormais vide peut à nouveau accueillir un atome venant de la phase gazeuse ou d'une autre migration mais ne peut plus voir son atome d'oxygène migrer.
- le site n°2 peut voir une migration se produire, l'atome d'oxygène pouvant se déplacer à nouveau vers un de ses voisins.

C'est ainsi que l'on définit les SPM (sites à probabilité modifiée), en listant les sites sur lesquels de nouvelles réactions deviennent possibles ou au contraire ne sont plus possibles en conséquence du changement opéré : dans notre exemple le site 2 devient occupé, ce qui empêche toute éventuelle migration vers ce site. Cette liste est ensuite utilisée pour calculer de nouveaux temps d'événements sur tous les sites selon les barrières associées aux réactions désormais possibles, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

C. LA GESTION DU TEMPS

Dans cette partie nous allons voir la façon dont l'avancement du temps est géré dans le simulateur et en fonction des événements occurrents. Nous rappelons qu'un **événement est par définition un mécanisme possible associé à un site et un temps d'occurrence**, ce dernier étant calculé différemment selon que le mécanisme est associé ou non à une barrière d'énergie. Dans la pratique ce n'est pas cette valeur du temps qui est utilisée directement mais plutôt sa prévision dans un calendrier, l'enregistrement d'une date dans le futur associée à un événement occurrent. Ainsi au fur et à mesure que l'horloge avance, ces événements vont se produire les uns après les autres, dans l'ordre dans lequel ils apparaissent dans le calendrier. Lorsqu'un temps d'occurrence est calculé, il est donc directement ajouté à la valeur du temps simulé à l'instant t , pour obtenir cette date d'occurrence future. Voyons maintenant comment sont calculés les temps d'occurrence selon le type de mécanisme.

1. Cas général : mécanismes avec barrière

La grande majorité des mécanismes implémentés dans COCOA sont associés à une barrière d'énergie, qui sert à calculer leur probabilité d'occurrence lorsque les conditions sont réunies pour qu'il se produise. Rappelons les équations utilisées pour le calcul de la probabilité et du temps associé, déjà discutées dans le chapitre 2 :

$$\lambda_i = \nu \exp\left(\frac{-E_i^\ddagger}{k_B T}\right)$$

ν étant la fréquence de tentative, ici égale à 10^{13} s^{-1}
 E_i^\ddagger étant la barrière d'énergie associée au mécanisme i , en eV
 k_B la constante de Boltzmann égale à $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$
 T la température en Kelvins

$$t_{\text{simulé}} = t_{\text{simulé}} - \frac{\ln(z)}{\lambda}$$

z étant un nombre aléatoire tel que $0 \leq z \leq 1$

Ici le temps calculé en tant que $-\ln(z)/\lambda$ est ajouté au temps courant, $t_{\text{simulé}}$, afin d'obtenir la date future d'occurrence de l'événement.

Ces équations vont être utilisées sur chaque site de la liste des SPM et après chaque événement occurrent, comme on peut le voir sur l'algorithme de fonctionnement de COCOA en figure 48. Après avoir modifié la configuration du système en fonction de l'événement précédent et avancé l'horloge avec la valeur du temps, on prépare le cycle suivant. Selon le type d'occupation de chaque SPM, on fait une liste des événements possibles et on calcule le temps d'occurrence associé à chacun, pour ne garder que le plus petit d'entre eux sur chaque site. Ces données sont gardées en mémoire afin d'avoir une cartographie complète des événements les plus probables sur chacun des sites du substrat puisqu'associés aux temps de réaction les plus petits.

Ensuite une lecture de ces valeurs de temps est faite sur tout le substrat pour trouver le minimum absolu et ainsi déterminer quel événement va effectivement se produire au cycle suivant. Celui-ci sera en compétition avec un autre type d'événement au début du cycle suivant : une arrivée d'atome depuis la phase gazeuse, un événement sans barrière. Cette étape-clé de choix entre une évolution de composition du système et une évolution de sa surface est représentée sur l'algorithme en figure 48.

2. Cas particulier : mécanismes sans barrière

L'arrivée d'un atome depuis la surface est un type d'événement qui mérite une attention particulière car il est à la base de tout ce qui se produit ensuite. En effet tout commence par l'adsorption des atomes d'oxygène ou de cuivre sur des sites libres d'aluminium, ce qui signifie que le tout premier événement occurrent d'une simulation sur un substrat vide sera forcément une arrivée. Par la suite les arrivées restent possibles mais elles sont en compétition avec les autres événements, ceux associés à des barrières d'énergies comme nous venons de l'expliquer.

Remarque : Dans la version actuelle du simulateur, seule une première couche de matière peut être

déposée sur l'aluminium, puisque tous les mécanismes implémentés concernent des interactions adsorbat-surface comme le montre la figure 47. Les arrivées ne sont donc possibles que sur des sites vides, où l'aluminium est directement en contact avec la phase gazeuse.

Les arrivées sont aussi caractérisées par un site et un temps d'occurrence, celui-ci étant calculé avec le flux d'atomes par site, exprimé en $s^{-1}.m^{-2}$, qui remplace la probabilité, donnant l'équation suivante :

$$t_{simulé} = t_{simulé} - \frac{\ln(z)}{\Phi}$$

z étant un nombre aléatoire tel que $0 \leq z \leq 1$

$$\text{avec le flux par site } \Phi = \frac{S.P.N_a}{\sqrt{2\pi M.R.T}} s^{-1} m^{-2}$$

avec S la surface d'un site de surface en m^2 ,

P la pression partielle du gaz considéré en Pascal,

N_a le nombre d'Avogadro égal à $6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

la masse moléculaire M de l'espèce déposée en kg/mol ,

la constante des gaz parfaits $R=8,314 \text{ J/mol/K}$ et la température T en Kelvin.

Le flux ainsi exprimé correspond à la fréquence moyenne d'arrivée d'un atome sur un seul site de surface ; il est calculé en amont de la simulation par l'utilisateur et ses valeurs pour l'oxygène atomique et le cuivre sont mises dans un des fichiers d'entrée du programme (donnees.txt). Ces valeurs sont ensuite lues en début de simulation puis multipliées par le nombre total de sites composant le substrat, donnant ainsi la valeur du flux total en s^{-1} , i.e. la fréquence moyenne d'arrivée d'un atome sur la surface. De façon logique, plus cette valeur de flux est grande plus le temps d'arrivée associé est petit, sans compter l'intervention du nombre aléatoire.

Ce temps calculé correspond à l'arrivée d'un atome sur un site vide de la surface, où celui-ci va immédiatement s'adsorber, puisque **dans notre simulateur le coefficient de collage des atomes incidents est égal à 1, signifiant que toutes les particules de la phase gazeuse rencontrant un site vide en surface viennent s'y déposer.** En revanche si le site tiré aléatoirement n'est pas vide, alors on considère que l'atome retourne dans la phase gazeuse avant qu'un autre atome arrive sur un autre site. Ce temps est alors pris en compte dans la future date de la possible arrivée, et ainsi de suite jusqu'à trouver un site libre. Cela entraîne que le temps total pour adsorber un atome sur la surface augmente à partir d'un certain taux de surface, lorsque la probabilité de trouver un site libre diminue. Les arrivées étant en compétition avec les autres événements sur la base de leurs temps d'occurrence, elles vont être de moins en moins favorables au fur et à mesure que la couverture va augmenter, donc le rapport entre le nombre d'arrivées et le nombre d'événements « autres » va s'inverser en cours de simulation.

La seule exception à ce fonctionnement est lorsque les conditions sont réunies pour faire une

extraction, c'est-à-dire l'arrivée d'un atome d'oxygène sur un site faisant déjà partie d'un îlot compact d'au moins trois atomes d'oxygène. Dans ce cas le temps d'arrivée de cet atome sur l'îlot est retenu comme le temps de l'événement, puisque l'extraction est aussi un mécanisme sans barrière ; il sera ensuite comparé au temps minimum de l'événement « autre » retenu au cycle précédent. Le mécanisme d'extraction a aussi la particularité d'être le seul mécanisme implémenté à se produire dans la hauteur plutôt que sur la surface seulement. En effet tous les autres phénomènes sont des adsorptions, des migrations ou une insertion qui impactent seulement la première couche d'aluminium, alors que l'extraction donne naissance à un noyau d'oxyde placé significativement au-dessus de la surface et qui est l'ébauche d'une nouvelle couche de matière qui se formera ensuite sur la première.

Le dernier type de mécanisme n'étant pas associé à une barrière d'activation est la migration du cuivre, objet d'un traitement spécial dans le programme. D'abord nous avons montré dans le chapitre précédent que les calculs de barrière ont révélé des valeurs de l'ordre de 0,01 à 0,03 eV, correspondant à une migration libre et très rapide du cuivre sur la surface. Nous considérons donc que le cuivre a le temps de migrer pendant que n'importe quel autre événement se produit, depuis un état isolé vers un îlot déjà existant où sa course s'arrête car l'adsorption au voisinage d'un groupe est plus favorable. Ainsi après chaque événement occurrent, l'horloge est avancée mais le temps d'occurrence est gardé en mémoire et appelé Δt . Chaque atome de cuivre isolé sur la surface est référencé dans un tableau ainsi que chaque centre d'îlot existant. Le déroulement de cette fonction particulière est davantage détaillé en annexe 2. De façon simplifiée, on procède à un calcul de temps de migration entre la position de départ de chaque Cu isolé pour aller vers chaque centre d'îlot, le temps minimum est gardé et comparé à la valeur de Δt . Si le temps de migration est inférieur, alors on en déduit que cet atome de cuivre a eu le temps de migrer pendant que le dernier événement s'est produit, et on change la configuration du système en fonction.

Ainsi pour chaque cycle de simulation KMC, on peut avoir un ou deux événements occurrents selon qu'il y a migration du cuivre, mais toujours un seul avancement du calendrier.

D. RÉCAPITULATIF

La figure 48 sert de support à la compréhension du fonctionnement de COCOA. Dans la **phase d'initialisation** non représentée ici, le contenu des fichiers d'entrée est lu et les bases du dépôt simulé sont ainsi posées : conditions expérimentales, valeurs des critères d'arrêt de la simulation, taille du substrat, valeurs des barrières d'énergie de chaque mécanisme. Ensuite **le premier losange rouge représente le test d'entrée dans le cycle principal de la simulation**

KMC : si aucun des deux critères de sortie n'est atteint, alors la simulation continue. Ces critères sont le nombre maximum d'événements occurrents et le temps maximum d'expérience simulée, cela permet à la fois de simuler un temps d'expérience prédéfini ou un nombre fixe d'événements et de comparer leur répartition, tout en évitant une exécution à l'infini du programme.

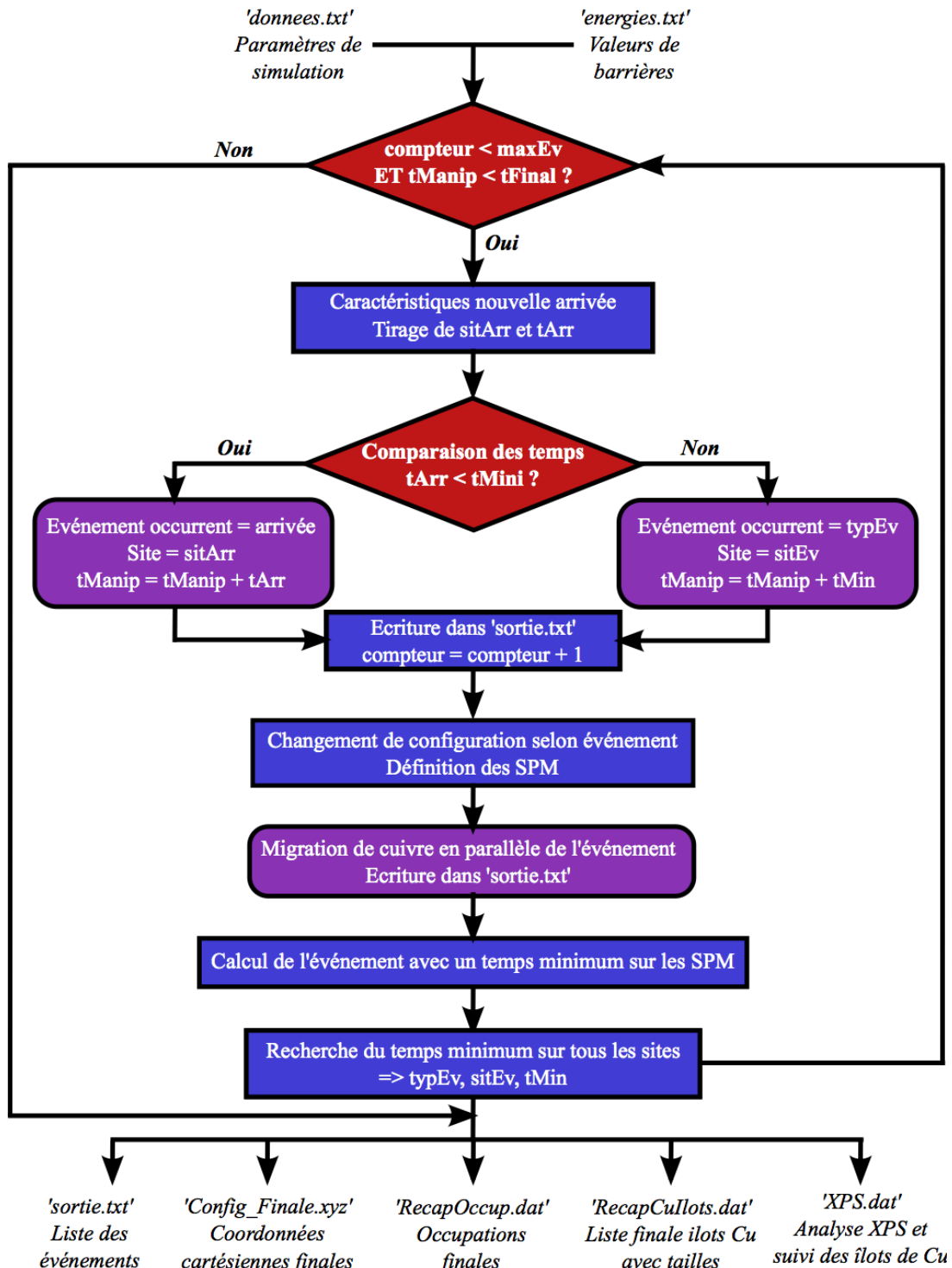


Figure 48 : algorithme de fonctionnement du programme de simulation COCOA.

C'est au début du cycle que les caractéristiques d'une nouvelle arrivée sont définies puis gardées

en mémoire. **Le deuxième losange rouge est le test de temps minimum entre une arrivée et un autre événement**, gardé en mémoire lors du cycle précédent et correspondant au temps d'occurrence le plus court sur tout le substrat. Le résultat de ce test détermine l'événement occurrent de ce cycle, ce qui signifie que l'horloge est avancée en fonction du temps d'occurrence, et le site ainsi que le type d'événement sont gardés définitivement en mémoire. Ceux-ci sont ensuite utilisés pour écrire la liste des événements occurs dans le fichier 'sortie.txt', mais aussi pour **changer la configuration du système dans la fonction dédiée. Les occupations sont modifiées et la liste des SPM dressée en fonction du type de mécanisme**. Ensuite vient **la migration du cuivre**, qui a lieu sans avancement d'horloge comme nous l'avons expliqué. Les occupations sont aussi changées en fonction des sites concernés par cette migration, et les SPM sont rajoutés à la liste déjà faite.

L'étape suivante est le **calcul des nouveaux temps d'occurrence des mécanismes possibles sur tous les SPM**, sachant que seul le mécanisme associé à un temps minimum est gardé en mémoire sur chaque site.

Enfin **le programme recherche le minimum absolu sur tout le substrat en termes de temps d'occurrence**, et garde finalement en mémoire ce temps avec le site et le type de mécanisme associés. Ceux-ci seront réutilisés dans le prochain cycle de simulation éventuel, si le premier test des critères d'arrêt est passé, pour mener le test de comparaison avec une possible arrivée puis éventuellement pour caractériser le prochain événement occurrent.

À chaque début de cycle, si un des deux critères de sortie est atteint, alors on en arrive directement à l'écriture des fichiers de sortie et à l'arrêt de l'exécution du programme.

Dans cette partie le déroulement de la simulation KMC a été détaillé, avec la définition du réseau, des mécanismes et la gestion du temps, éclaircissant ainsi le fonctionnement du programme mis au point par nos soins dans le cadre de cette thèse. Le texte intégral du code COCOA en l'état est joint en annexe 3 de ce manuscrit. Cependant, afin de vérifier que celui-ci génère des simulations réalistes nous avons en parallèle mis au point des outils d'analyse des résultats sous forme de fonctions intégrées au code principal ou de divers programmes auxiliaires. Nous détaillons leur fonctionnement et leurs intérêts respectifs dans la partie suivante.

II. L'EXPLOITATION DES SIMULATIONS

A. LES FICHIERS DE SORTIE

Comme on le voit sur la figure 48, le programme COCOA crée cinq fichiers après avoir fini correctement chaque simulation. Ceux-ci contiennent des informations complémentaires utiles à une interprétation ultérieure des résultats.

Le fichier 'sortie.txt' contient la liste des événements occurs, avec le numéro du mécanisme, son type (le nombre associé au mécanisme dans COCOA), sa description pour plus de lisibilité, le site concerné et enfin le temps d'expérience. Cette série d'informations est formatée de façon précise car elle est ensuite lue par les programmes auxiliaires dont nous allons parler. Pour chacun d'entre eux, cette lecture des événements successifs permet de reproduire la simulation de façon rapide et d'en tirer des informations diverses telles que l'évolution du taux de couverture, du nombre d'îlots d'oxygène ou de cuivre, ou encore la répartition du type d'événement en fonction du temps.

Afin que l'utilisateur puisse visualiser une part de la simulation, le système dans sa configuration finale est décrit dans le fichier 'Config_Finale.xyz' sous forme de coordonnées cartésiennes de tous les atomes qui le composent. Ce format est universel et donc lisible par toutes les interfaces graphiques spécialisées telles que VMD, MOLDEN, Molekel, etc.

La configuration finale du système est aussi référencée dans le fichier nommé 'RecapOccup.txt', cette fois sous forme d'une liste de nombres correspondant aux types d'occupation de tous les sites du système dans sa configuration finale. Il contient la taille du substrat et la liste des occupations sous forme d'un nombre par ligne. De la même façon, le fichier 'RecapCuIlots.txt' recense tous les îlots de cuivre grâce à la position de leur centre (numéro de site) et leur rayon en angströms. Ces deux fichiers regroupent l'ensemble des informations nécessaires à la reprise d'une simulation, que ce soit pour faire un dépôt en plusieurs fois ou un recuit simulé, ce qui constitue une perspective d'évolution à court terme du simulateur.

Enfin, le fichier 'XPS.dat' est le fruit d'une analyse des liaisons présentes sur la surface en temps réel, et permet aussi le suivi de coalescence et composition des îlots de cuivre. Ceci est davantage détaillé dans la sous-partie suivante.

B. ANALYSE XPS ET SUIVI DES ÎLOTS DE CUIVRE

Ce premier outil d'analyse du fonctionnement de COCOA est intégré directement dans le corps du programme. Il assure deux suivis en temps réel en parallèle : celui du type de liaisons présentes dans le système et celui de l'évolution des îlots de cuivre pendant la simulation.

La première partie sert à reproduire une analyse de type XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), qui donne la nature des liaisons chimiques sur une surface. L'information que l'on cherche à obtenir est : les atomes d'aluminium sont liés à combien d'atomes adsorbés sur la surface, et ceux-ci sont de quelle nature ? Pour y répondre, le programme calcule les liaisons formées et/ou rompues à chaque événement occurrent, et garde en mémoire ces nombres pour chaque atome de surface. Ensuite il calcule combien d'atomes de la surface correspondent à chaque degré de liaison, et présente les résultats dans un fichier sous forme de nombre et de proportions. Ces résultats sont directement comparables aux analyses XPS puisqu'on y voit un rapport quantitatif entre les types de liaisons chimiques, par exemple un atome d'aluminium lié à trois atomes d'oxygène ou un atome de surface sans contact avec des adsorbats.

La deuxième partie permet de suivre l'évolution de la taille des îlots de cuivre, ce qui nous donne la possibilité d'analyser les rapports entre la nucléation de nouveaux noyaux de cuivre, leur croissance et leur coalescence lorsqu'ils se rejoignent sur la surface. En sachant que la migration du cuivre est très rapide, la croissance puis la coalescence devraient être dominants par rapport à la naissance de nouveaux îlots. Le calcul du nombre d'îlots coalescés suit un principe très simple : d'abord on considère qu'un îlot est stable à partir du moment où il contient plus d'un atome de cuivre. Ensuite il suffit de prendre les îlot deux par deux, de faire la somme de leurs rayons et de calculer la distance qui sépare leurs centres respectifs. Ainsi, si cette distance est inférieure à la somme des rayons, on en déduit que les deux îlots se touchent, voire se mélangent : il y a donc coalescence entre ces deux îlots.

C. SUIVI DE LA TAILLE ET COMPACITÉ DES ÎLOTS D'OXYGÈNE

Le suivi en temps réel de la taille des îlots d'oxygène est possible grâce à deux programmes nous donnant des informations complémentaires : l'évolution du nombre d'îlots et de leur taille d'un côté (« *Mesure_îlots* »), et le nombre de coordination des atomes adsorbés de l'autre (« *Coordination* »). Ces deux programmes auxiliaires sont extérieurs au code COCOA et permettent de refaire l'analyse d'une simulation passée à condition que le fichier 'sortie.txt' ait été gardé, puisque la liste des événements occurrents qu'il contient permet de reproduire le déroulement de la simulation.

Remarque : notre choix de mettre au point deux outils distincts pour la mesure des îlots de cuivre et d'oxygène est justifié par le fait que ceux-ci ne se forment et n'évoluent pas de la même façon, et ont surtout des définitions bien différentes à l'intérieur du programme. Ainsi les groupes de cuivre sont très denses et sont recensés par la localisation de leur centre et leur rayon, information qui est directement traitée dans l'outil d'analyse XPS traité précédemment. En revanche les groupes d'oxygène se forment naturellement sur la surface avec une compacité fluctuante et n'ont aucun autre moyen d'être identifiés que par une mesure site par site. Ce traitement découle en fait de la très grande mobilité des atomes de cuivre qui ont tendance à former des îlots compacts, alors que les atomes d'oxygène dans les groupement sont fortement liés aux atomes d'Al, ce qui leur confère une faible mobilité résultant en une croissance dendritique des îlots.

Le nombre de coordination est le nombre de voisins qu'a un atome adsorbé sur la surface. Cet outil d'analyse nous permet de suivre la compacité des îlots formés, et ce quelle que soit leur composition : oxygène, cuivre ou mélange des deux espèces.

Ces deux outils peuvent être complémentaires de par le fonctionnement de la mesure de la taille des îlots. En effet un atome fait partie d'un groupe si au moins un de ses voisins est un atome d'oxygène, donc la taille de l'îlot est mesurée en partant d'un premier atome et en détectant la présence d'atomes sur les sites voisins, ainsi de proche en proche le groupe entier est parcouru et tous les atomes sont décomptés. Mais cela ne garantit pas la compacité du groupe, puisqu'il peut en réalité être un alignement d'atomes, qui n'auront chacun que très peu de voisins. Ainsi le suivi du nombre de coordination, en tant que pourcentage des adsorbats ayant un nombre x de voisins, nous donne une information complémentaire à celle fournie par la mesure de la taille des îlots.

Ces deux programmes sont exécutés séparément. Ils lisent tous les deux le fichier 'sortie.txt' après avoir demandé à l'utilisateur d'entrer une valeur de pas d'écriture des résultats dans un autre fichier de sortie, respectivement 'Taille_ilot.dat' et 'NbCoordination.dat'. Afin que l'utilisateur puisse garder en mémoire tous ces fichiers de sortie et s'y retrouver facilement lors d'une analyse future, les paramètres de base de la simulation sont rappelés dans chacun d'entre eux : taille du substrat, température, nombre d'événements, temps d'expérience. Le suivi du taux de couverture de la surface en fonction du temps est aussi inclus dans ces fichiers.

D. RÉPARTITION DES TYPES D'ÉVÉNEMENTS

Le programme auxiliaire « Stat_typEv » permet de faire des statistiques sur la variable 'typEv' dans COCOA, c'est-à-dire le type d'événement occurrence, dans la gamme d'événements définie par l'utilisateur. Il fonctionne en lisant chaque ligne du fichier 'sortie.txt' et en comptant le nombre d'apparitions de chaque type d'événement. Par défaut on obtient donc des statistiques sur

l'ensemble de la simulation, mais on peut définir une tranche d'événements qui nous semble intéressante en entrant simplement deux nombres à l'exécution du programme. Celui-ci fait ensuite apparaître les résultats à la fois à l'écran et dans un fichier 'Stat_typEv.txt' sous forme de nombres ou de pourcentage du nombre total d'événements, à la demande de l'utilisateur.

Cet outil est utile d'une part pour analyser le comportement du simulateur en fonction de divers paramètres, notamment la température et la pression de la phase gazeuse par l'intermédiaire de la valeur du flux. En effet selon les conditions expérimentales les rapports entre types d'événements (arrivées, migrations et autres) vont varier en raison des temps d'occurrence qui peuvent augmenter pour les uns (une arrivée sera plus longue si la pression est faible) ou diminuer pour les autres (une migration avec barrière devient plus rapide si la température est haute). Au-delà de l'analyse formelle du comportement du simulateur, cela permettra de voir s'il y a des conséquences sur la configuration finale du système, et de les identifier clairement pour pouvoir les exploiter à l'avenir.

D'autre part ce programme auxiliaire permet de détecter des variations dans le nombre d'apparitions d'un événement. Par exemple cela peut nous servir à identifier le début de l'oxydation de l'aluminium en cherchant la première occurrence d'une extraction par des statistiques sur des tranches d'événements, et de voir si les autres mécanismes sont modifiés à partir de ce moment.

E. CONSTRUCTION D'UN FILM

Ce dernier programme auxiliaire (« Cinema ») a une utilité purement pédagogique : il permet à l'utilisateur de refaire le déroulement de la simulation afin de la visualiser et éventuellement en faire une vidéo à l'aide des outils appropriés. Ici encore c'est le fichier 'sortie.txt' qui est lu afin de reproduire la succession d'événements et de faire évoluer le substrat en fonction des mécanismes et des sites concernés.

En sortie du programme, le fichier 'film.xyz' est créé et rempli avec les configurations successives du substrat à des moments choisis de la simulation, selon un pas défini en amont par l'utilisateur. Le fait de ne pas écrire la nouvelle configuration après chaque événement occurrent et de choisir une valeur de pas avisée permet d'éviter les problèmes de mémoire, causés par le stockage d'un trop grand nombre de données si le substrat est très grand (3 coordonnées x, y et z pour chaque atome).

Ainsi l'utilisateur a la possibilité de visualiser les changements opérés sur le substrat en cours de dépôt et de prendre connaissance de certains états intermédiaires avant d'en arriver à la configuration finale (visible dans 'Config_Finale.xyz').

III. RÉSULTATS ET VALIDATION PRÉLIMINAIRE

A. DÉPÔT D'OXYGÈNE

1. Plan d'expérience

Le dépôt d'oxygène atomique est fait sur un substrat de 200*200 sites, soit 571,6 Å de côté et une surface de 3300 nm². Cette taille de substrat est jugée suffisante pour l'observation de tous les mécanismes de surface implémentés, puisqu'aucun d'entre eux ne concerne la très longue portée, et offre un bon compromis au niveau du temps de calcul. Toutes les données d'entrée de la simulation faite pour la validation sont rassemblées dans le tableau 7 sous la forme du contenu du fichier 'sortie.txt'.

Nombre de colonnes	200
Nombre de lignes	200
Nombre de couches remplies	3
Température de dépôt en Kelvin	300 / 470
Nombre maximum d'événements	2000000 / 20000000
Temps maximum simulé en secondes	4000 / 20000
Flux O par site en s ⁻¹ .m ⁻²	0,0004
Flux Cu par site en s ⁻¹ .m ⁻²	0

Tableau 7 : conditions du dépôt simulé d'oxygène sur Al(111), au format du fichier 'sortie.txt'.

Cette première étape de validation portera sur les travaux de Brune *et al.*, déjà cités précédemment [138, 146]. L'observation par STM du dépôt d'oxygène sur une surface Al(111) et du début de l'oxydation en fonction du taux d'exposition d'O₂ à température ambiante nous donne de nombreux éléments de référence pour analyser le comportement de notre simulateur. Ces observations ont été faites à une pression d'environ 10⁻⁷ Torr, soit une exposition de 1 Langmuir toutes les 10 secondes puisque 1 Langmuir = 10⁻⁶ Torr.s. Dans nos simulations nous avons pris une valeur de pression de 2.10⁻⁷ Torr puisque nous déposons de l'oxygène atomique au lieu du dioxygène, puis avons divisé cette valeur par 200 afin de reproduire la différence de coefficient de collage, évalué à 0,005 par Brune et égal à 1 ici. D'après le calcul du flux par site détaillé dans le chapitre 2 de cette thèse, cette pression P = 10⁻⁹ Torr résulte en une valeur de $\Phi = 0,0004 \text{ s}^{-1}.\text{m}^{-2}$. **Afin que nos simulations reproduisent correctement le dépôt avec un coefficient de collage de 0,005, nous utiliserons la mesure du temps d'exposition comme outil de comparaison de nos résultats à ceux de Brune.** Ainsi même en travaillant à des pressions différentes nous devrions

obtenir des résultats similaires.

L'étude de Brune *et al.* comporte plusieurs outils de mesure : le taux d'exposition, le taux de couverture θ égal au nombre d'atomes adsorbés sur le nombre total de sites, et la densité d'îlots ρ égale au nombre d'îlots d'oxygène sur le nombre total de sites. Cette dernière suit trois régimes successifs lorsque le taux d'exposition augmente. D'après le tableau 8 recoupant les résultats-clés de l'étude de Brune, cette grandeur est utile pour traduire la succession de phénomènes divers tels que la nucléation, la croissance puis la coalescence des groupes d'oxygène.

Exposition	0 à 13L	13L à 100L	Supérieur à 100L
Densité d'îlots	ρ croissant	ρ constant	ρ décroissant
Observation	Formation de nouveaux îlots Nucléation	Croissance des îlots existants	Îlots se rejoignent Coalescence

Tableau 8 : type de variation de la densité d'îlots et phénomènes associés pour chaque gamme d'exposition selon Brune [138, 146].

En effet la valeur de la densité d'îlot varie logiquement de la même façon que le nombre d'îlots sur la surface, donc elle augmente lorsque la naissance de nouveaux îlots est dominante, est constante lorsque les îlots formés croissent et enfin diminue lorsque ceux-ci se rejoignent à force de grandir.

La formation des noyaux d'oxyde est observée à une exposition assez haute de 60L soit une couverture de seulement 13 % de la surface, i.e bien avant d'avoir atteint la monocouche d'oxygène. Il y a alors trois environnements coexistants : l'aluminium nu, l'oxygène adsorbé et les noyaux d'oxyde.

Enfin, ces travaux de Brune ont été complétés quelques années plus tard par les mêmes observations à de plus hautes températures [163]. Lorsque l'oxygène est déposé à 470 K, les atomes sont significativement plus mobiles sur la surface ce qui entraîne la formation d'îlots plus grands. En effet à température ambiante les atomes sont fixés sur leur site d'adsorption en raison de barrières de migration et donc d'une cinétique limitante, alors qu'à 470 K ils migrent plus facilement et le système peut alors évoluer vers un état plus stable thermodynamiquement, où les atomes d'oxygène sont davantage regroupés sur la surface.

À cette température les noyaux d'oxyde apparaissent toujours là où se trouvent les îlots d'oxygène déjà formés mais l'oxydation est observée plus tôt que précédemment, i.e à une exposition plus faible. Ceci semble confirmer que la présence d'îlots ayant une taille minimale est le prérequis à la nucléation d'oxyde, cette condition étant plus rapidement atteinte lorsque la température augmente. En résumé, les conclusions apportées par ces travaux indiquent que la

température a une incidence indirecte sur la vitesse d'oxydation de l'aluminium par l'intermédiaire des mécanismes de formation d'îlots.

2. Résultats de simulation

Dans un premier temps, nous traçons l'évolution du taux de couverture de la surface en fonction du temps d'exposition en figure 49. Pour les résultats de simulation, cette couverture est calculée à partir du nombre total d'atomes d'oxygène présents dans le système au temps t pour la courbe bleue, et seulement à partir des atomes adsorbés sur la surface pour la courbe rouge, ce qui exclut les atomes d'oxygène ayant provoqué une extraction et se trouvant sur une couche supérieure. Les résultats expérimentaux sont extrapolés à partir de l'article de Brune afin de tracer la courbe noire, et il se trouve justement que la méthode d'obtention de ces points n'est pas totalement explicite dans l'article concerné. En effet les atomes d'oxygène présents sur la surface sont détectés et comptés individuellement grâce à la précision des images STM, mais il est impossible de savoir comment sont comptés les noyaux d'oxyde apparaissant à l'image. Nous avons donc pris en compte la présence d'oxyde pour la courbe bleue mais pas pour la rouge, pour finalement observer une différence assez faible au niveau de la couverture totale.

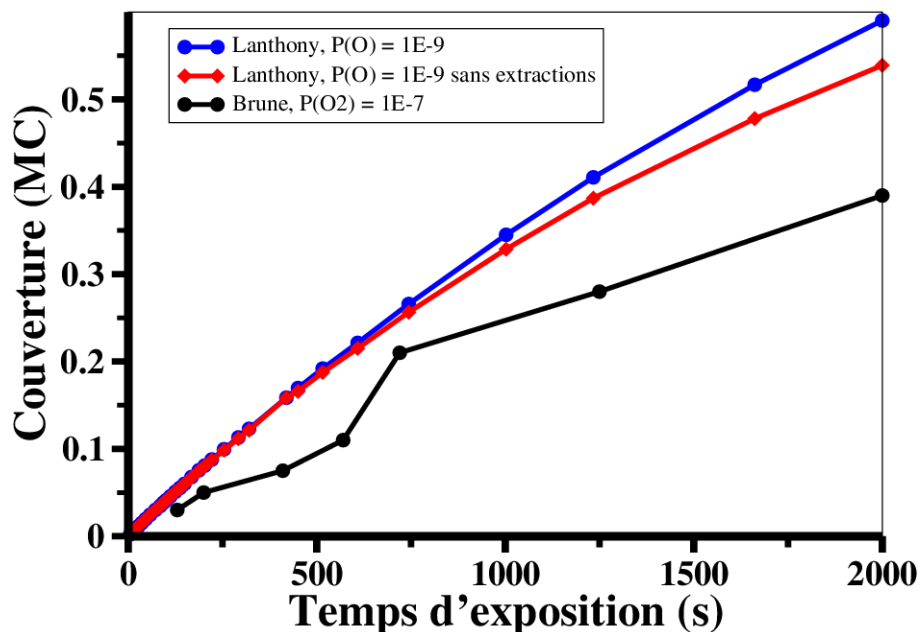


Figure 49 : évolution de la couverture de surface en fonction du temps d'exposition dans nos simulations (courbes bleue et rouge) et d'après les observations de Brune (courbe noire) [138].

De fait, sur cette figure il apparaît que les courbes bleue et rouge sont très proches et se séparent quand le temps augmente, et que les trois courbes ont une même tendance quasi-linéaire mais avec des valeurs de pentes différentes. Dans nos simulations la couverture augmente plus vite avec le

temps, atteignant respectivement des valeurs de 59 et 54 % de couverture au lieu des 39 % mesurés par STM.

Cette différence peut être due en partie à la méthode de mesure de la couverture, puisqu'avec le temps qui augmente le décalage lié à la contribution des atomes d'oxygène placés au-dessus de la surface augmente aussi jusqu'à devenir non-négligeable (5 % pour 2000s d'exposition). La raison peut aussi se trouver en-dehors de nos simulations, avec une erreur dans l'estimation de la valeur du coefficient de collage et une imprécision de mesure de la pression de la phase gazeuse lors des expériences menées par Brune. En outre nous remarquons que la pression mesurée expérimentalement est celle de la phase gazeuse dans le réacteur où se fait le dépôt, alors que notre simulateur permet d'étudier les phénomènes localisés à la surface du substrat et considère donc la valeur de la pression dans une partie très restreinte du réacteur, qui peut être en réalité bien inférieure à la moyenne mesurée sur tout le volume de l'enceinte de dépôt.

Tout en ayant conscience de ce décalage, nous avons continué la comparaison des résultats en regardant la distribution des tailles d'îlots après 30s d'exposition, correspondant à une couverture d'environ 1 % dans l'expérience de Brune et à exactement 1,3 % dans notre simulation. La distribution obtenue par Brune correspond à 90 % d'îlots monoatomiques (atomes d'oxygène isolés) et 10 % d'îlots diatomiques, soit une situation où le regroupement d'atomes est quasi-inexistant, dû à la fois au faible recouvrement et au faible temps d'exposition. Le programme auxiliaire « Mesure_îlots » nous donne une distribution représentée sur l'histogramme en figure 50, où l'on voit que les tailles s'échelonnent de 1 (îlot monoatomique) à 10.

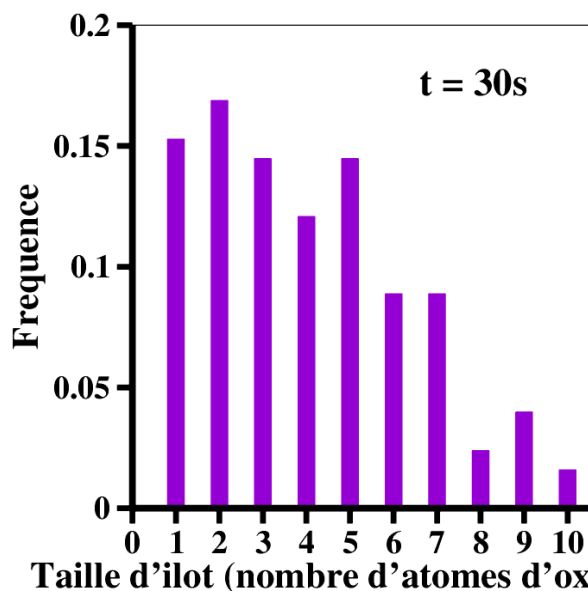


Figure 50 : histogramme de la distribution de taille des îlots d'oxygène pour une exposition de 30s.

Nombre de voisins	Occurrence
0	3,7 %
1	40,9 %
2	36,6 %
3	16,1 %
4	2,6 %
5	0 %
6	0 %

Tableau 9 : répartition du nombre de coordination des atomes d'oxygène adsorbés après un temps d'exposition de 30s.

La présence de ces îlots relativement grands est due au fait qu'à très basse pression, les arrivées sont associées à des temps très longs, ce qui laisse le temps aux atomes adsorbés de migrer sur la surface. Des îlots de forme dendritique sont alors préférentiellement formés (visibles sur la figure 51 à 8 % de couverture) puisque dans notre simulateur, un atome d'oxygène n'a l'autorisation de migrer que s'il n'a aucun autre atome d'oxygène sur un site premier voisin. Le phénomène de désagrégation n'est donc pas permis, les atomes d'oxygène sont immobilisés dès lors qu'ils rencontrent un seul voisin, menant à des motifs dendritiques de très basse compacité, comme le confirme l'analyse des nombres de coordination des adsorbats par l'auxiliaire « Coordination », visibles dans le tableau 9, où quasiment 4/5 des atomes d'oxygène n'ont qu'un ou deux voisins.

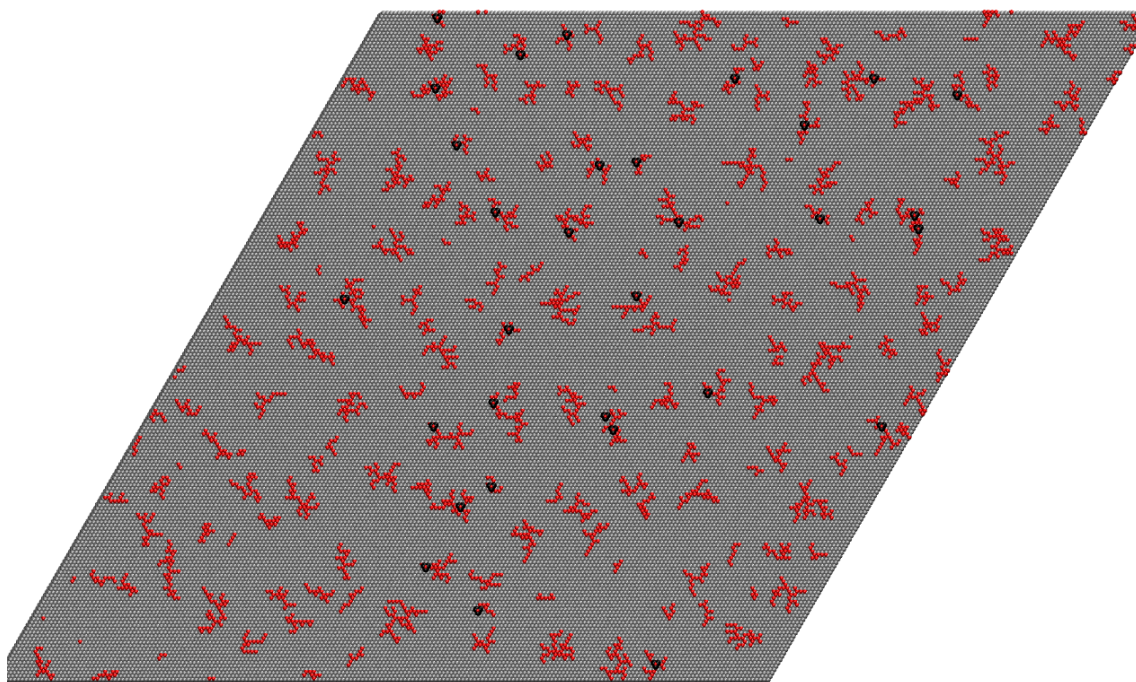


Figure 51 : vue des nombreux petits îlots dendritiques sur le substrat pour le dépôt d'oxygène à $T = 300$ K, pour une couverture de 8,1 %. Les atomes colorés en noir représentent les atomes d'Al extraits.

Dans notre simulation, le regroupement de l'oxygène est donc trop rapide par rapport à l'expérience, ce qui met en évidence une description incomplète du processus de migration de l'oxygène sur la surface. Nous pouvons commencer par remettre en question certains de nos paramètres de simulation, tels que la valeur de la barrière de migration calculée par nos soins qui pourrait être trop basse, bien qu'habituellement la DFT ait davantage tendance à surestimer les valeurs de barrières. La valeur du préfacteur ν de l'exponentielle dans la loi d'Arrhénius est fixée à 10^{13} pour toutes nos simulations, une valeur habituelle pour ce genre de système, mais une simulation supplémentaire avec $\nu = 10^{12}$ montre que cette grandeur a un rôle non-négligeable sur les résultats. En effet lorsque la fréquence de tentative est plus faible, les mécanismes avec barrière (les

migrations ici) sont associés à des temps d'occurrence plus grands, alors que les temps d'arrivées ne sont pas modifiés. Ainsi pour un même temps de dépôt simulé, nous obtenons la même couverture de surface dans les deux simulations mais avec des îlots moins grands pour $v = 10^{12}$, traduisant un regroupement plus lent. Il est donc possible d'ajuster la valeur de cette fréquence de tentative afin de reproduire les résultats de Brune où les regroupements sont peu importants, ce qui fait partie des perspectives de cette thèse et devra être envisagé seulement après avoir optimisé les autres facteurs d'influence tels que les valeurs de barrières ou d'éventuels mécanismes manquants que nous allons décrire maintenant.

Au niveau phénoménologique, la désagrégation des îlots d'oxygène est impossible dans le simulateur, ce qui était un choix guidé par la hauteur des barrières de migration lorsque l'oxygène n'était plus isolé sur la surface, afin d'encourager son regroupement. De fait, dans la partie III.A.1 du chapitre 3 un graphe montrait l'évolution des barrières de migration en fonction du nombre d'oxygène composant un îlot compact : la barrière pour qu'un atome O migre alors qu'il a déjà un atome O voisin est égale à 0,9 eV. Comme perspective d'amélioration du simulateur, nous pourrions implémenter ce mécanisme de désagrégation avec cette barrière, donnant ainsi la possibilité aux nombreux atomes d'oxygène n'ayant qu'un ou deux voisins de migrer et de se retrouver isolé ou d'aller augmenter la taille et la compacité d'un autre îlot.

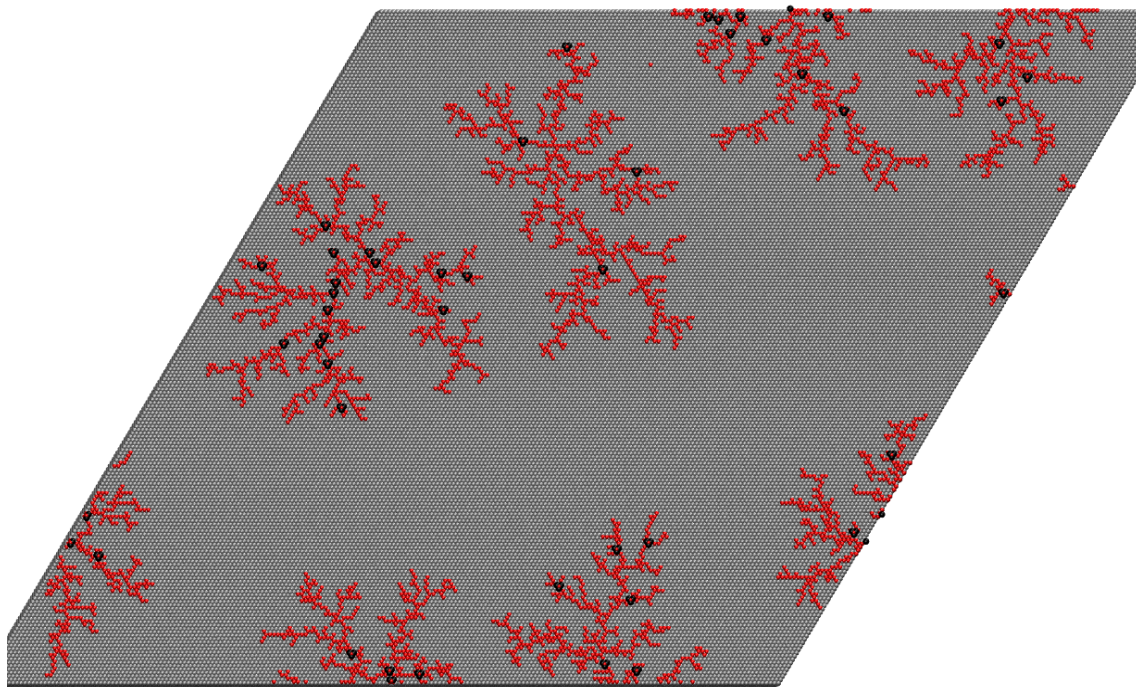
Concernant la compacité très basse des îlots et leur forme dendritique ne correspondant pas à ce qui est observé par STM, nous pouvons aussi faire le lien avec la migration des atomes faisant déjà partie d'un îlot. Cependant au lieu de considérer une désagrégation de l'îlot, on suppose qu'un atome d'oxygène adsorbé à l'extrémité d'une ligne d'oxygène sur la surface a la possibilité de migrer le long de cette ligne et, de proche en proche vers le « centre » de l'îlot, de maximiser son nombre de voisins pour finalement augmenter la compacité de l'îlot sans changer sa taille.

Enfin, notre simulateur ne prend pas en compte les atomes chauds, déjà décrits dans la section I.B du chapitre 3 (Interaction $O_2/Al(111)$) comme étant des atomes issus de la dissociation exothermique de la molécule de dioxygène sur la surface, qui possèdent une énergie cinétique leur permettant de se déplacer rapidement et de parcourir des grandes distances (de l'ordre de 80 Å avant que cette énergie soit dissipée). Ce phénomène de « migration hyperthermale » augmente la mobilité de surface de l'oxygène et peut contribuer à avoir davantage d'atomes d'oxygène parcourant de longues distances et se stabilisant sur des sites isolés.

De fait, un simulateur de type KMC a été mis au point pour étudier le rôle de ces atomes chauds dans la cinétique d'adsorption de l'oxygène sur Al(111) [164]. En optimisant la distance que peuvent parcourir les atomes d'oxygène sur la surface, cette étude confirme que la prise en compte des atomes chauds est déterminante, notamment grâce à une distribution de taille d'îlots identique à celle de Brune aux mêmes valeurs de couverture, ce que nous ne montrons pas ici. Le traitement des atomes chauds avec la prise en compte de l'énergie libérée localement serait donc une véritable

amélioration du simulateur et constitue une des perspectives de ces travaux de thèse.

Le dépôt simulé à $T = 470$ K donne lieu à la formation d'îlots plus grands qu'à 300 K sur la surface (cf figure 52 en comparaison à la figure 51), comme nous l'attendions d'après les expériences de Brune et le fait que la température accélère les migrations. Cependant les six îlots formés sur notre substrat de 200×200 sites sont trop peu nombreux et ont des formes très dendritiques qui ne sont pas observées par STM : les images visibles dans la référence [163] montrent des îlots très compacts, aux formes géométriques bien distinctes, avec une densité que nous estimons à un îlot par 7000 \AA^2 contre $1/50.000 \text{ \AA}^2$ dans notre simulation. La forme très peu compacte adoptée par ces groupes d'oxygène est due à des processus déjà expliqués, de plus elle contribue à limiter le nombre total d'îlots puisque ceux-ci sont très étalés sur la surface en raison de leur forme, ce qui leur procure une grande section de capture, soit un piège pour les atomes d'oxygène qui migrent et qui vont rapidement se fixer sur une de leurs branches. Ici encore nous pensons que la migration de proche en proche d'un atome d'oxygène le long d'un bras de l'îlot afin d'augmenter sa compacité doit être étudiée.



*Figure 52 : vue du substrat après dépôt d'oxygène à $T = 470$ K pour une couverture de 10,2 %.
Les atomes colorés en noir représentent les atomes d'Al extraits.*

Le début d'oxydation de l'aluminium est observé au bout de 600s d'exposition à 300 K dans les expériences de Brune, soit une couverture de 13 % de la surface. Dans nos résultats de simulation, l'oxydation débute bien plus tôt puisque la première extraction se produit au temps

$t = 50\text{s}$, lorsque la couverture est de 2,2 %. Le fait que l'oxydation soit observée de façon précoce par rapport à l'expérience est en accord avec le constat établi au paragraphe précédent. En effet l'extraction n'est possible que si des îlots sont formés sur la surface, or nous avons vu que notre simulateur surestime le phénomène de regroupement, réunissant ainsi très rapidement les conditions pour que l'oxydation commence. De la même façon, la simulation à 470 K montre que le phénomène est encore accentué, puisque la température accélère la migration et le regroupement de l'oxygène sur la surface, ce qui explique que la première extraction se produise au bout de 19s pour un taux de couverture inférieur à 1 %. L'étude du comportement de l'oxydation de la surface d'aluminium pourra être menée correctement lorsque la migration de l'oxygène et la formation subséquente des îlots, caractérisés par une taille et une compacité, seront correctement décrits par notre simulateur KMC, grâce à l'exploration des pistes précédemment avancées.

B. DÉPÔT DE CUIVRE

1. Plan d'expérience

Le cuivre a été déposé sur une surface Al(111) par évaporation et par technique MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) à température ambiante par l'équipe de Barnes et Asonen, ensuite les résultats ont été analysés par spectroscopie Auger, XPS et LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) [143, 144]. Leurs travaux permettent de détecter que la première couche de cuivre croît de façon désordonnée à grande échelle, i.e. sans motif 2D répété sur la surface, mais de façon épitaxiale localement, i.e. les îlots de cuivre reproduisent l'orientation (111) de la surface. La croissance du cuivre sur l'aluminium est de type « multi-couches » d'après ces observations, dans le sens où plusieurs couches vont croître de façon simultanée en trois dimensions au lieu de se former successivement, couche par couche en croissance 2D. Ainsi la première couche de cuivre ne sera pas complétée sur l'aluminium lorsque la seconde se formera au-dessus. Dans le même temps, un mélange très rapide est observé entre le cuivre déposé et l'aluminium de surface. De fait, le dépôt de la deuxième couche de cuivre se fait sur une surface modifiée où le cuivre a déjà pénétré l'aluminium. Ce mélange mutuel et rapide des espèces, confirmé par d'autres travaux [145], mène à la formation d'une couche de mélange à l'interface entre l'aluminium et le cuivre une fois que le dépôt a permis la formation d'un feuillet de cuivre assez épais pour retrouver la cristallinité. Il semblerait que ce mélange soit en fait indispensable à la croissance de Cu cristallin sur Al, puisqu'il annule les contraintes dues au désaccord de maille entre les deux métaux.

Parmi ces résultats, seuls les phénomènes ayant lieu à une couverture inférieure à la monocouche sont intéressants dans le cadre de notre étude. En effet dans cette première version de

COCOA le dépôt est limité à une couche de matière, c'est donc le comportement du cuivre au contact direct de l'aluminium qui est reproduit.

Dans ces travaux, les dépôts ont été faits à des températures de 120, 300 et 375 K. Tout d'abord, les îlots de cuivre sont limités à une taille de 10 nm environ à $T=120$ K, pour des raisons cinétiques limitantes d'après l'article. Ensuite le mélange intermétallique est accéléré par la hausse de température de 300 à 375 K. **Nous allons donc simuler des dépôts dans plusieurs gammes de températures (120, 300, 375 et 500 K) afin de tenter de reproduire ces effets, ceci sur des substrats de taille variable afin d'optimiser les temps de calculs.** En effet une spécificité du dépôt de cuivre sur Al est son caractère chronophage, probablement causé par les calculs de migrations possibles en parallèle du cycle KMC principal, qui prennent de plus en plus de temps lorsque le nombre total de sites augmente. Ainsi les comportements de base du simulateur ont été étudiés sur des petits substrats de 200×200 et 400×400 sites où les simulations sont très rapides (quelques minutes à quelques dizaines de minutes), puis les tendances ont été confirmées par des simulations sur de très grands substrats (1000×1000 , plusieurs jours de calcul).

Le flux de dépôt choisi au départ est de $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, correspondant à une pression dans la phase gazeuse de 1 Torr soit 133 Pa.

2. Résultats de simulation

Tout d'abord, nous étudions le comportement du simulateur en ce qui concerne l'étape d'adsorption du cuivre sur l'aluminium. Le tracé du taux de couverture de la surface en fonction de son exposition au flux de cuivre atomique à des températures et tailles de substrats différentes, visible en figure 53, amène deux conclusions. D'une part, ces paramètres ne jouent pas sur cette évolution puisque toutes les courbes tracées se superposent, quels que soient les couples température/taille de substrat. Ce comportement est ce qui est attendu puisque la température n'entre pas en compte dans le calcul du temps d'arrivée d'un atome, et que le flux atomique est adapté à la taille du substrat pour avoir un flux total comme nous l'avons déjà expliqué.

D'autre part, le profil d'évolution de la couverture en fonction de l'exposition est aussi cohérent avec le fonctionnement du simulateur et avec l'expérience : lorsque la couverture augmente, le nombre de sites disponibles diminue, donc un atome de la phase gazeuse mettra davantage de temps à s'adsorber sur la surface. Cette tendance est accentuée à partir de 50 % de couverture de la surface comme le montre la ligne pointillée sur la figure 53 correspondant au prolongement de la partie linéaire de la courbe. En effet lorsque la surface est à moitié recouverte, alors les probabilités de déposer un atome de cuivre au contact de l'aluminium et au-dessus d'un îlot de cuivre déjà formé deviennent égales. La croissance de type multi-couches mise en évidence par les observations

expérimentales nous laisse penser que le cuivre va se déposer facilement au-dessus de zones où le cuivre est déjà présent. Nous en déduisons que **le comportement de notre simulateur en ce qui concerne l'adsorption est correct jusqu'à cette couverture de 50 %, en revanche à des taux de couvertures supérieurs il ne saurait refléter la réalité en raison de ses limites actuelles**. En effet le dépôt ne se fait à ce jour que sur l'aluminium directement puisqu'aucun mécanisme de dépôt de Cu sur la surface mélangée Cu-Al n'a été étudié et implémenté dans COCOA.

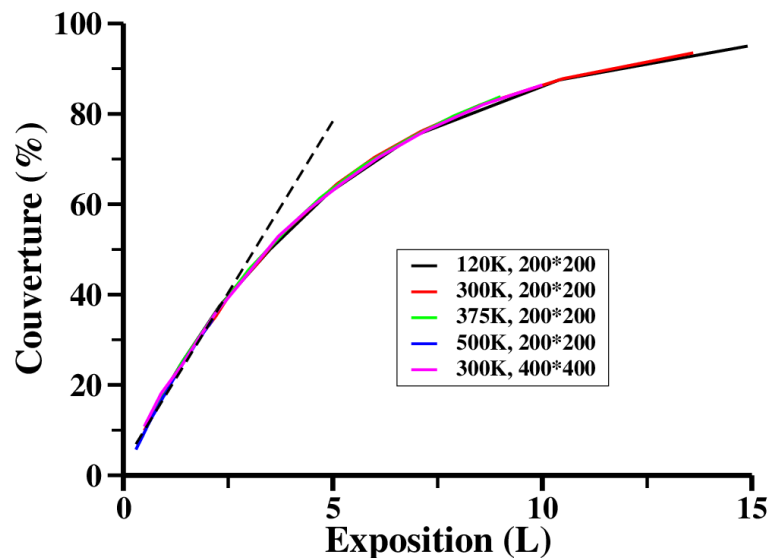


Figure 53 : évolution de la couverture en fonction de l'exposition en Langmuir, pour différentes températures et tailles de substrat.

Voyons maintenant l'influence de la température sur le déroulement du dépôt. La répartition des événements occurrents pendant les simulations à différentes températures sur le substrat 200*200 apparaissent dans le tableau 10, d'après les mécanismes implémentés pour Cu sur Al définis dans la section I.B de ce chapitre. Tout d'abord lorsque la température augmente on observe une plus grande variété de mécanismes, ce qui est logique étant donné que les désagrégations, insertions et sorties sont possibles si une barrière d'activation est passée, ce qui est peu probable à basse température. Dans le même temps, la proportion d'arrivées diminue puisque les autres mécanismes se produisent de plus en plus fréquemment, ce qui entraîne la nécessité de faire des simulations plus longues (plus grand nombre d'événements occurrents) pour obtenir un même taux de couverture de surface.

	120 K	300 K	375 K	500 K
Arrivées	50 %	33 %	22 %	2 %
Migrations	50 %	33 %	33 %	30 %
Désagréations	-	-	<1 %	<1 %
Insertions	-	33 %	33 %	34 %
Sorties	-	-	11 %	33 %
Couverture finale	95 %	93,5 %	83,8 %	52,1 %
Total événements	75484	112623	149871	1150623

Tableau 10 : récapitulatif des simulations de dépôt de Cu à différentes températures.

De plus, si l'on s'intéresse au nombre et à la taille des groupes de cuivre formés pendant le dépôt, on observe que le rôle de la température est d'augmenter le nombre d'îlots tout en limitant leur taille. De fait, comme le montre le tableau 10, les insertions deviennent de plus en plus rapides, donc probables, quand T augmente. Lorsque le cuivre est déposé sur la surface, il va rapidement s'y insérer et ainsi former un germe d'îlot, autour duquel vont se rassembler d'autres atomes de cuivre mobiles. Ces atomes vont à leur tour s'insérer très vite et ne pourront donc plus migrer, en conséquence chaque petit îlot formé ne pourra plus disparaître, comme on l'observe à 300 K, et entamera très vite une phase de croissance irréversible, jusqu'à la coalescence de ces nombreux petits groupes. En effet dans COCOA dès qu'un atome de cuivre appartient à un îlot, ses chances de migration pour en sortir (désagrégation) sont inversement proportionnelles à son nombre de voisins directs, sa probabilité d'insertion augmente avec une barrière qui diminue et un fois inséré, le cuivre ne peut plus migrer. **Ce fonctionnement justifie la formation de nombreux îlots de petite taille à plus haute température telle que le montre le tableau 11, en parallèle d'un mélange accéléré entre le cuivre et l'aluminium conformément à ce qui est observé expérimentalement.**

	300 K	375 K	500 K
Couverture	23,1 %	23,5 %	23,4 %
Nombre d'îlots	26	39	213
Proportion de Cu insérés	62 %	93 %	99 %

Tableau 11 : caractéristiques de regroupement du cuivre à taux de couverture égal en fonction de la température.

En revanche la formation d'îlots de taille limitée à 120 K n'est pas reproduite à cette valeur de flux, où les temps d'arrivée sont trop courts pour laisser le temps au cuivre de migrer entre deux adsorptions. Nous avons fait une simulation en diminuant le flux à une valeur correspondant à une pression de 0,1 Pa et le résultat est tout autre : cette-fois-ci on observe la formation d'un seul gros îlot de cuivre sur le substrat. En effet une fois le premier atome adsorbé, toutes les adsorptions suivantes vont être suivies d'une migration vers cet unique îlot qui est à portée de tous les atomes

de cuivre mobiles en raison de la taille de substrat choisie.

Nous en déduisons que le comportement à basse température est fortement influencé par la valeur du flux, conformément à nos attentes puisqu'à 120 K les mécanismes avec barrière ne se produisent quasiment jamais, entraînant ainsi une compétition cinétique entre les mécanismes sans barrière, à savoir les arrivées et les migrations de cuivre dans notre cas. Au-delà des considérations computationnelles, cela est aussi en accord avec les conclusions de cinétique limitante à basse température empêchant la naissance de nouveaux îlots.

C. CO-DÉPÔT DE CUIVRE ET OXYGÈNE

1. Plan d'expérience

Pour cette ultime partie concernant le dépôt simultané de cuivre et oxygène sur Al(111) dans COCOA, nous n'avons actuellement aucun travail de référence sur lequel baser notre validation. En effet il est très complexe d'étudier expérimentalement le dépôt de CuO sur Al en temps réel et de façon localisée sur la surface, ce qui est une des raisons d'exister de cette thèse et de notre démarche de modélisation multiéchelle. Nous choisissons donc de déposer Cu et O de façon stoechiométrique, c'est-à-dire avec des flux égaux à $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, et à deux températures différentes, 300 et 375 K, sur le substrat contenant $200 \cdot 200$ sites.

Nous supposons dans un premier temps que le dépôt de Cu+O va présenter les mêmes caractéristiques que les dépôts de Cu et O additionnés. Si c'est le cas nous devrions voir que le changement de température accélère à la fois l'insertion de cuivre dans l'aluminium et le début de l'oxydation. Nous allons comparer d'une part les deux simulations de dépôt de CuO afin d'évaluer le rôle de la température et d'autre part, mettre en regard les caractéristiques du co-dépôt avec les dépôts séparés à une même valeur de T.

2. Résultats de simulation

Les deux simulations à 300 et 375 K et les structures résultantes sont comparées à des taux de couverture très proches afin de pointer les différences existantes entre les deux, et qui seraient la conséquence de la température. La figure 55 montre l'état du substrat pour une couverture de 33,5 % à 300 K et 34,8 % à 375 K. Les atomes colorés en noir représentent les atomes d'aluminium

sortis de leur position réseau en surface, soit par un procédé de substitution par le cuivre, soit par une extraction par l'oxygène.

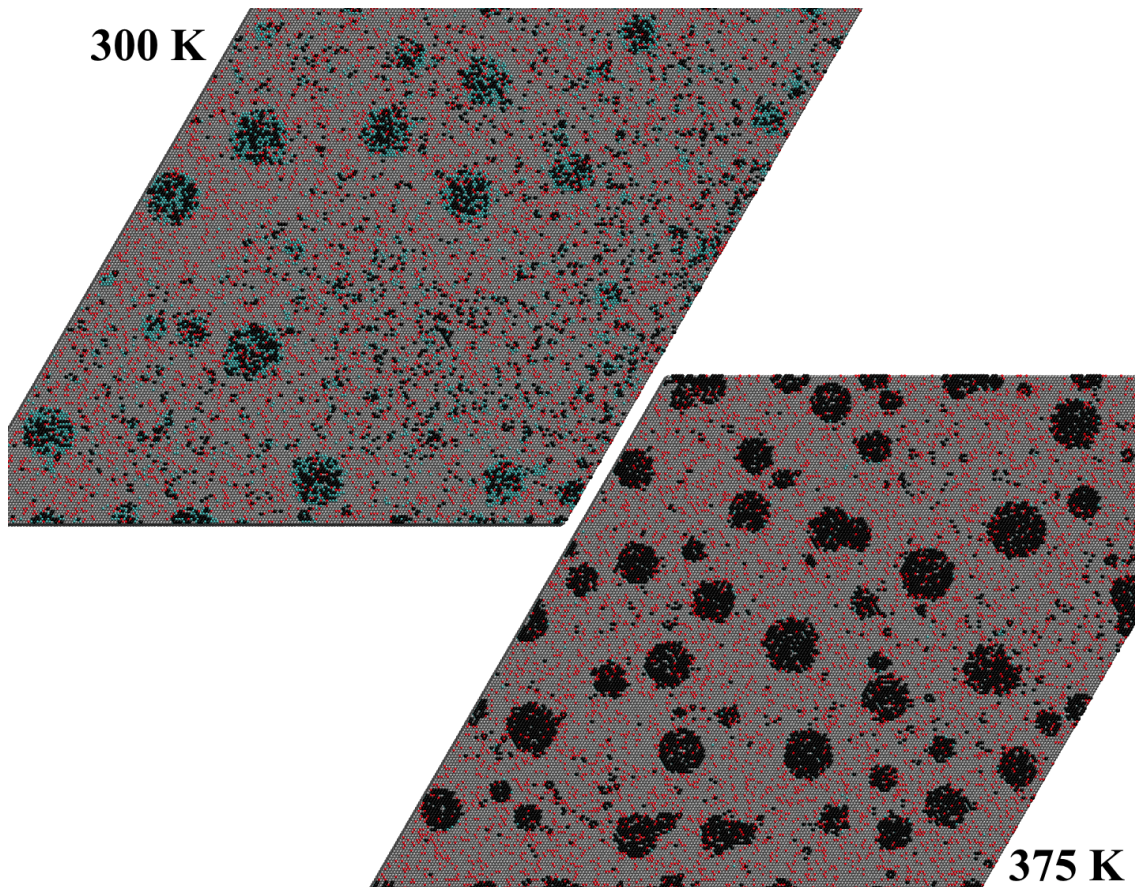


Figure 55 : comparaison graphique des configurations résultantes pour le do-dépôt de Cu et O à environ 34 % de couverture, à $T = 300$ et 375 K.

On remarque que les deux substrats présentent des motifs différents, notamment avec un plus grand nombre d'îlots de cuivre ainsi qu'une insertion plus massive de celui-ci pour la plus haute température. Ceci est confirmé par la proportion d'atomes de cuivre insérés à ces deux températures, qui sont respectivement de 49 et 98 % ; **on retrouve ici un comportement analogue à celui du cuivre lorsqu'il est déposé seul.** D'autres points de comparaison de ces deux simulations à 300 et 375 K sont recensés dans le tableau 12, où l'on voit qu'à ce taux de couverture c'est surtout l'insertion de cuivre qui diffère, alors que la proportion d'atomes d'oxygène ayant donné lieu à une extraction est quasiment la même. Enfin le ratio entre la quantité de cuivre et d'oxygène déposé est très proche de 1, ce qui est attendu pour des conditions stoechiométriques.

	300 K	375 K
Couverture	33,5 %	34,8 %
Proportion Cu insérés	49 %	98 %
Proportion O extraction	0,2 %	0,3 %
Ratio Cu/O	0,98	0,98

Tableau 12 : comparaison des configurations résultantes pour le co-dépôt de Cu et O à environ 34 % de couverture.

En ce qui concerne l'oxydation, la première apparition d'une extraction se fait à des moments différents en fonction de la température, comme c'était déjà le cas pour le dépôt d'oxygène seul. En revanche elle commence tardivement dans le procédé puisqu'il faut atteindre des couvertures de 18,1 et 13,6 % pour $T = 300$ et 375 K respectivement. En rappelant que dans notre simulateur, l'oxydation ne peut commencer que si des îlots contenant au moins 3 atomes d'oxygène existent sur la surface, ce décalage s'explique par la difficulté à former ces îlots lorsque l'oxygène est déposé en même temps que le cuivre. En effet il devient alors moins probable d'avoir des groupements d'oxygène avec un minimum de compacité si les adsorbats O et Cu cohabitent sur la surface.

Enfin, nous comparons les configurations à un taux de couverture bien plus haut, autour de 85 %, afin de voir si ces différences persistent. Cette fois encore, les caractéristiques de cette comparaison sont visibles dans le tableau 13 et les configurations finales sur la figure 56.

	300 K	375 K
Couverture	84,5 %	85,7 %
Proportion Cu insérés	96,8 %	99,8 %
Proportion O extraction	6,2 %	6,3 %
Ratio Cu/O	0,92	0,90

Tableau 13 : comparaison des configurations résultantes pour le co-dépôt de Cu et O à environ 85 % de couverture.

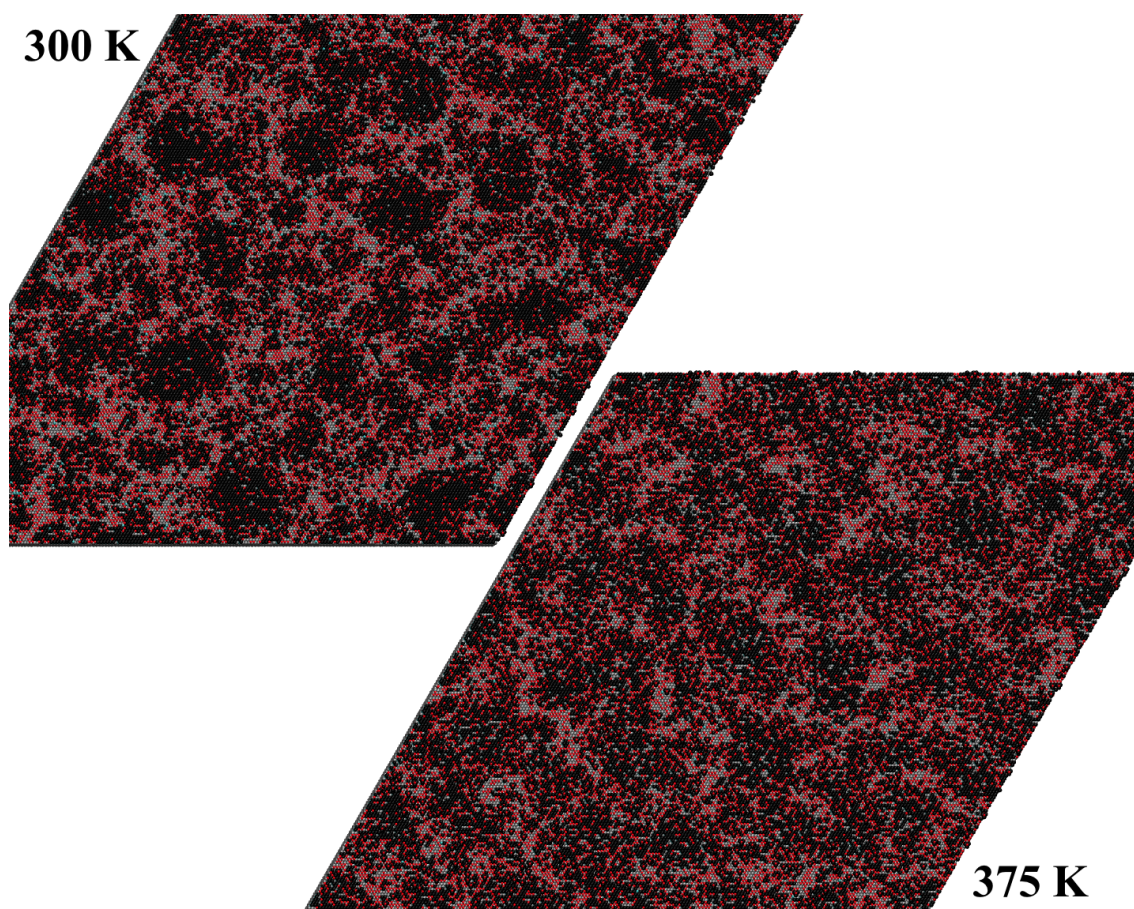


Figure 56 : comparaison graphique des configurations résultantes pour le co-dépôt de Cu et O à environ 85 % de couverture, à $T = 300$ et 375 K.

À ce très haut taux de couverture on voit que la différence de proportion du cuivre inséré devient négligeable et que les proportions d'oxygène provoquant une extraction sont très proches. **Nous en déduisons qu'en termes de proportions de mélange entre les espèces Al, Cu et O, les deux cas sont similaires et la température n'a pas d'influence à ce stade du dépôt.** Nous portons enfin notre attention sur le ratio Cu/O qui a diminué avec la couverture et avec la température. D'une part ce résultat est logique puisqu'au fur et à mesure que la couverture augmente, il y a de moins en moins de sites disponibles pour l'adsorption de Cu ou O, donc les arrivées prennent davantage de temps ; ce point a déjà été discuté. Dans le cas du co-dépôt, les arrivées de cuivre sont alors pénalisées par rapport aux arrivées d'oxygène qui, elles, sont possibles à d'autres endroits que sur des sites libres, i.e sur des îlots d'oxygène pour provoquer l'extraction. À partir d'un certain taux de couverture le rapport stoechiométrique n'est donc plus respecté en raison du type de mécanismes implémenté dans COCOA.

D'autre part nous avons précédemment identifié la limite de réalisme de COCOA comme étant la couverture de 50 % de la surface, valeur à partir de laquelle les mécanismes de surface implémentés deviennent équiprobables avec des mécanismes jusque-là non étudiés, de dépôt de Cu et O sur des environnements différents de la surface d'aluminium nue. Ces résultats de co-dépôt confirment cette

limite de COCOA et ouvrent de nombreuses perspectives quant à la suite de sa construction et l'amélioration de ses capacités prédictives.

Ce chapitre avait pour but d'exposer l'adaptation d'un simulateur de type Monte-Carlo cinétique à notre problématique de formation de couches de mélange lors du dépôt de CuO sur Al(111). Nous y avons vu le fonctionnement général du programme COCOA, de la façon dont était représenté le système physique à la description des réactions chimiques au travers des mécanismes implémentés. Enfin nous avons procédé à une validation préliminaire des résultats de simulation, à l'aide de références expérimentales lorsque c'était possible. Il en découle que le fonctionnement de COCOA dans cette version reproduit efficacement les résultats attendus pour le dépôt de cuivre d'une part, et n'est pas optimal pour reproduire le dépôt d'oxygène d'après les raisons que nous avons détaillées d'autre part. Pour finir, le dépôt simultané des deux espèces a un comportement cohérent par rapport à ce que l'on attendait par extrapolation des deux dépôts séparés.

Ces comparaisons nous ont permis d'identifier des types de comportements plus ou moins importants selon les conditions expérimentales comme la température ou la pression de la phase gazeuse, ouvrant ainsi la voie à l'établissement futur d'un lien entre les conditions de dépôt et la structure résultante. Cela nous a aussi permis de mieux connaître les limites de notre simulateur en l'état et donc d'avancer des pistes de travail pour les prochaines améliorations à apporter ; celles-ci constituent les perspectives de ces travaux de thèse.

Conclusion générale

La mise au point de microsources d'énergie embarquées totalement fiables au niveau de la sécurité et des performances énergétiques nécessite une connaissance approfondie et un contrôle fin des mécanismes de structuration du matériau pendant le processus de fabrication. En effet cette structuration nanométrique conditionne les propriétés énergétiques du matériau final et dépend elle-même des conditions de fabrication utilisées. Cette problématique générale s'adresse tout particulièrement aux nanothermites multicouches Al/CuO dont la forme physique, les nanocouches empilées, et la composition chimique ont été choisies afin de maximiser la densité d'énergie du matériau, offrant ainsi la possibilité de libérer une grande quantité d'énergie par la combustion d'un petit volume de matière (valeur théorique : 21 kJ/cm^3). On obtient ainsi les candidates idéales à l'intégration de matériaux énergétiques dans les microsystèmes de type MEMS pour l'initiation de réactions de plus grande échelle, à condition que leurs propriétés soient maîtrisées afin de répondre à un cahier des charges dépendant de l'application visée.

Dans le cas particulier des nanothermites multicouches, c'est la structuration aux interfaces entre les couches d'aluminium et d'oxyde de cuivre qui est déterminante dans un contexte de miniaturisation intensive où le ratio quantité d'interface/quantité de matériau pur devient équilibré. Elle résulte en la formation de couches de mélange entre les deux réactifs, appelées « couches barrières ». Cette problématique a été identifiée et exposée dans le premier chapitre de ce manuscrit, où nous avons justifié notre choix de travailler avec ces matériaux ainsi que les enjeux liés à la maîtrise de la formation des couches barrières. Afin de répondre aux questions soulevées, la modélisation apparaît comme la solution unique au sein de laquelle il est possible d'étudier des mécanismes ayant lieu sur la surface pendant le dépôt de matière, à des échelles de taille et de temps inaccessibles par l'expérience.

Grâce à un état de l'art concernant l'emploi de méthodes numériques à différentes échelles appliquées aux matériaux énergétiques, nous avons fait deux constats : d'une part, les études sur le couple Al/CuO sont plutôt rares à ce jour, les études portant plutôt sur le bimétallique Al/Ni qui présente aussi des caractéristiques énergétiques intéressantes et ne présente pas toute la complexité chimique du couple Al/CuO. D'autre part l'emploi d'un seul type de modélisation n'est pas optimal pour l'étude d'un système comme le nôtre, c'est-à-dire un système où les mécanismes à l'échelle atomique ayant lieu pendant un dépôt de matière conditionnent la structure résultante du matériau à une échelle supérieure, dite mésoscopique. Ainsi, partant de ces constats et profitant du savoir-faire

Conclusion générale

déjà présent au LAAS en matière de modélisation multi-niveaux, nous avons choisi de combiner les avantages du calcul DFT et d'un simulateur de type Monte-Carlo cinétique pour étudier ce système en temps réel et de façon novatrice par rapport à l'état de l'art.

Notre démarche, exposée dans ses fondements dans le deuxième chapitre, a donc été d'étudier d'un côté la réactivité de la surface d'aluminium lors du dépôt d'oxyde de cuivre grâce à la DFT, mettant ainsi en avant des réactions ayant un rôle-clé dans le mélange entre l'aluminium de surface, le cuivre et l'oxygène. D'un autre côté la construction d'un simulateur KMC sur des bases classiques a permis l'implémentation de ces mécanismes de façon raisonnée. L'avancée de ces deux tâches en parallèle dans le cadre d'une méthodologie multiéchelle est un travail itératif puisqu'après l'implémentation des résultats à l'échelle atomique dans le simulateur à l'échelle mésoscopique, ce dernier peut mettre en évidence des lacunes dans la description de l'évolution du système, ce qui donne lieu à de nouveaux cas d'études pour les calculs DFT. Par cette démarche cyclique, où les phases de test et de validation expérimentale jouent un rôle déterminant, c'est l'amélioration des capacités prédictives du simulateur KMC qui sont en jeu.

En ce qui concerne les résultats concrets obtenus lors de ce travail de thèse, citons tout d'abord une meilleure compréhension des mécanismes de dépôt de CuO sur Al(111), avec un résumé des résultats de calculs DFT tels que présentés dans le chapitre 3 :

- L'adsorption dissociative de la molécule CuO en cuivre et oxygène atomique lorsqu'elle entre en contact avec la surface, ce qui justifie notre démarche d'étudier ces deux espèces séparément dans un premier temps.
- L'adsorption de Cu et O sur des sites prédéfinis de la surface Al(111) associée à la libération d'une quantité d'énergie non-négligeable localement, conformément aux références bibliographiques.
- La migration d'oxygène associée à une barrière d'énergie et son regroupement sur la surface quasiment irréversible pour cause d'effets de groupe.
- La migration de cuivre sans barrière et la formation rapide de regroupements sur la surface, là encore avec des effets de groupe induisant une barrière d'énergie pour ressortir du groupe et migrer à nouveau.
- L'insertion rapide de cuivre, même à température ambiante, dans la couche de surface d'aluminium, résultant en un atome de cuivre en position substitutionnelle et un atome d'Al en position adsorbée. L'environnement riche en cuivre accélère cette insertion en abaissant la barrière d'énergie, ce qui mène à la formation d'une couche de cuivre enterrée sous une monocouche d'aluminium.

Conclusion générale

- L'extraction de trois atomes d'aluminium lorsque l'oxygène est déposé sur un îlot contenant au moins trois atomes d'oxygène sur des sites voisins. Une partie de la thèse a été consacrée à l'étude plus poussée de ce mécanisme et nos résultats tendent à prouver que cette réaction mène à la nucléation d'un noyau d'oxyde sur la surface, point de départ de l'oxydation généralisée de l'aluminium avec la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium présentant les caractéristiques précoces d'une phase gamma-alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors de l'ajout de deux monocouches d'oxygène.
- Un phénomène d'oxydation inchangé sur une zone riche en cuivre jusqu'à une monocouche d'oxygène mais modifié ensuite, avec la couche de cuivre en sous-surface qui semble modifier les mécanismes d'oxydation de l'aluminium en profondeur.
- Une adsorption préférentielle du cuivre au voisinage direct d'un noyau d'oxyde avec une insertion accélérée.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de dresser une liste préliminaire des mécanismes à prendre en compte dans un code de calcul Monte-Carlo cinétique que nous avons baptisé COCOA. Il permet la simulation du dépôt d'une première couche de matière sur Al(111). Le fonctionnement général du simulateur avec la gestion du temps associé aux événements, la construction du substrat et, enfin, sa validation expérimentale, ont fait l'objet du chapitre 4 de ce manuscrit. Rappelons ici les conclusions apportées par ce travail :

- le dépôt d'oxygène atomique sur Al(111) n'est pas totalement en accord avec les travaux de référence, qui consistaient en une observation en temps réel de l'oxydation de l'aluminium par la microscopie électronique. Les décalages constatés dans les phases d'adsorption et de regroupement sur la surface ont été expliqués soit par des erreurs de mesure expérimentale dans les travaux de référence, soit par un manque d'informations dans le simulateur, tels que les atomes chauds ou des mécanismes manquants à étudier par la DFT.
- Le dépôt de cuivre atomique, bien que limité à une seule couche, semble en bon accord avec les expériences puisque l'on observe un mélange rapide de Cu et Al, accéléré lorsque la température augmente. Il y a aussi la formation de groupes étendus sur la surface laissant penser que le cuivre a de grandes probabilités de se déposer ensuite au-dessus de ceux-ci et de s'y adsorber pour donner lieu à la croissance 3D constatée expérimentalement.
- Enfin, le dépôt simultané de cuivre et d'oxygène en proportions stoechiométriques sur Al(111) ne bénéficie d'aucune référence ni d'observations en temps réel, mais le comportement global du simulateur est cohérent en regard des dépôts séparés et de leur déroulement à différentes températures. Le co-dépôt mène à un mélange rapide des trois espèces en présence, puisque les effets de l'oxydation et de l'insertion de cuivre, menant tous

Conclusion générale

les deux à un déplacement des atomes d'aluminium hors de la surface, sont additionnés.

Ces conclusions mènent à de nombreuses perspectives pour la suite de ce travail. La validation du simulateur COCOA en l'état a permis d'identifier plusieurs lacunes qui, selon notre méthode de travail itérative, devraient faire l'objet d'une nouvelle campagne de calculs DFT afin d'étudier de nouveaux types de mécanismes et de les implémenter avant de valider à nouveau les résultats de simulation.

Tout d'abord, une piste qui est déjà en cours d'exploitation est la prise en compte des « atomes chauds » dans la simulation, i.e ces atomes porteurs d'une quantité d'énergie issue de leur adsorption exothermique qui ont la possibilité de migrer rapidement sur la surface jusqu'à avoir épuisé leur réserve d'énergie cinétique et/ou de la quantité énergie chimique emmagasinée lors de l'interaction avec la surface. Leur existence a été prouvée par plusieurs études et leur rôle semble déterminant dans la croissance des îlots d'oxygène sur la surface d'après les travaux de référence [138, 163, 164]. En effet implémenter ce phénomène dans notre simulateur devrait permettre de mieux reproduire qualitativement le comportement de l'oxygène sur la surface en termes de nucléation et de croissance d'îlots.

Ce dépôt d'oxygène pourrait aussi être amélioré en considérant de nouveaux cas tels que la migration d'un atome d'oxygène le long du bord d'un îlot d'oxygène avec une valeur de barrière potentiellement différente des barrières de migration déjà calculées. Ce type de mécanisme permettrait à l'oxygène d'augmenter la compacité d'un îlot sans modifier sa taille et d'ainsi aboutir à des îlots compacts tels ceux qui sont observés expérimentalement.

Ensuite le dépôt du cuivre sur des zones de surface déjà recouvertes par du cuivre permettrait de vérifier l'hypothèse d'une croissance 3D, où la deuxième couche de cuivre commence à croître avant que la première soit complétée et pendant qu'elle se mélange à l'aluminium [144]. Le cuivre pourrait aussi être déposé sur de l'oxyde d'aluminium afin de retrouver les conclusions expérimentales selon lesquelles Cu va diffuser dans l'oxyde pour venir former un alliage CuAl_2 en dissolvant l'oxyde [165].

De la même façon, le dépôt d'oxygène peut être poussé plus avant en étudiant la suite de l'oxydation de l'aluminium à des taux de couverture supérieurs à 2 MC afin de voir jusqu'à quelle profondeur le phénomène reste sans barrière. Une fois cette limite atteinte, il serait possible d'identifier le mécanisme rendant possible la suite de l'oxydation d'Al avec une barrière, qui doit être la diffusion des atomes d'aluminium depuis le métal vers l'oxyde d'après les expériences [160], et évaluer la valeur de cette barrière. En parallèle l'idée d'oxyder une surface où du cuivre est mélangé à l'aluminium peut être exploitée plus avant, dans le but de mettre au clair les différences de comportement de l'aluminium vis-à-vis de l'oxygène selon la présence ou l'absence de

cuivre [161, 162].

Toutes les pistes avancées ici peuvent contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors du dépôt expérimental des nanothermites Al/CuO et ainsi mener à une amélioration du simulateur KMC tel qu'il a été construit dans cette thèse. En effet la liste des mécanismes implémentés pourra être complétée, toujours de façon itérative avec les calculs DFT, afin d'avoir une description de plus en plus complète du déroulement du dépôt et de la structuration du matériau associé. Ces perspectives seront rapidement étudiées dans le cadre de la thèse de Mathilde Guiltat, le but à long terme de cette recherche étant de mettre au point un outil de simulation totalement prédictif de la nanostructuration du matériau en fonction des conditions expérimentales, offrant ainsi la possibilité de définir les paramètres de fabrication selon les propriétés voulues pour le matériau final.

Références bibliographiques

- [1] J. Lanthony, *L'aluminium et les alliages légers*. Presses universitaires de France, 1952.
- [2] H. Goldschmidt, "Method of producing metals and alloys," 57886816-Mar-1897.
- [3] H. Goldschmidt, "Process of joining metal pieces," 71784006-Jan-1903.
- [4] H. Goldschmidt and W. Brewitt, "Process of Uniting Rails," 124690920-Nov-1917.
- [5] M. S. Blois, "Magnetic element and method for producing the same," 285340223-Sep-1958.
- [6] W. Greve, D. Grone, E. Kaiser, and U. Patz, "Cathodic system with target, for vacuum sputtering apparatus for the application of dielectric or nonmagnetic coatings to substrates," US4247383 A27-Jan-1981.
- [7] L. Maissel, B. Flur, and B. Bertelsen, "Process for Cathodically Sputtering Magnetic Thin Films," 330311607-Feb-1967.
- [8] C. N. Whetstone, "Method of making laminated magnetic material," US4025379 A24-May-1977.
- [9] J. G. Wurm, "Sputtering Apparatus," 354099317-Nov-1970.
- [10] J. Thornton, "The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films*, vol. 4, no. 6, pp. 3059–3065, Dec. 1986.
- [11] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets," *Phys. Rev.*, vol. 184, no. 2, pp. 383–416, Aug. 1969.
- [12] R. E. Howard, P. F. Liao, W. J. Skocpol, L. D. Jackel, and H. G. Craighead, "Microfabrication as a Scientific Tool," *Science*, vol. 221, no. 4606, pp. 117–121, Jul. 1983.
- [13] E. Kratschmer and M. Isaacson, "Nanostructure fabrication in metals, insulators, and semiconductors using self-developing metal inorganic resist," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 4, no. 1, pp. 361–364, 1986.
- [14] W. W. Molzen, A. N. Broers, J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, and R. B. Laibowitz, "Materials and techniques used in nanostructure fabrication," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 16, no. 2, pp. 269–272, 1979.
- [15] A. Muray, M. Isaacson, I. Adesida, and B. Whitehead, "Fabrication of apertures, slots, and grooves at the 8–80 nm scale in silicon and metal films," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 1, no. 4, pp. 1091–1095, 1983.
- [16] M. Bao and W. Wang, "Future of microelectromechanical systems (MEMS)," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 56, no. 1–2, pp. 135–141, Aug. 1996.
- [17] K. Petersen, "Mems: What Lies Ahead?," in *The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, 1995 and Eurosensors IX. Transducers '95*, 1995, vol. 1, pp. 894-897.
- [18] M. Held and M. Held, "Apparatus for Actuating Vehicle," 39113911975.
- [19] W. Kreft, "Accelerometer and evaluation circuit," 428776508-Sep-1981.
- [20] C. Condne, K. Dobler, H. Hachtel, B. Mattes, and W. Suchowskyj, "Apparatus for automatic release of passenger protection devices in the event ...," 478423715-Nov-1988.
- [21] N. Kurihara, Y. Tsuchiya, M. Morota, and J. Fukuda, "Collision detection system for a vehicle," 495091421-Aug-1990.
- [22] G. Sterler and H. Bader, "Method and apparatus for activating a motor vehicle safety system," 498583515-Jan-1991.
- [23] H. Boukabache, C. Escriba, S. Zedek, D. Medale, S. Rolet, and J. Y. Fourniols, "System-on-Chip Integration of a New Electromechanical Impedance Calculation Method for Aircraft Structure Health Monitoring," *Sensors*, vol. 12, no. 10, pp. 13617–13635, Oct. 2012.
- [24] C. Escriba, J. Fourniols, M. Lastapis, J. Boizard, G. Auriol, and S. Andrieu, "New real-time

- structural health monitoring microsystem for aircraft propeller blades,” *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, vol. 27, no. 2, pp. 29–41, Feb. 2012.
- [25] B. S. Divsholi and Y. Yang, “Health Monitoring of Steel Structures Using Sub-frequency Electromechanical Impedance Technique,” *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 31, no. 3, pp. 197–207, Sep. 2012.
- [26] H. Tanaka, P. Fiorini, S. Peeters, B. Majeed, T. Sterken, M. Op de Beeck, M. Hayashi, H. Yaku, and I. Yamashita, “Sub-micro-liter Electrochemical Single-Nucleotide-Polymorphism Detector for Lab-on-a-Chip System,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 4, Apr. 2012.
- [27] P. Grabiec, “Micro- and nano-systems for chemical/bio-medical analysis and diagnostics,” in *26th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosensors 2012*, vol. 47, R. Walczak and J. Dziuban, Eds. Amsterdam: Elsevier Science Bv, 2012, pp. 1502–1505.
- [28] 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.*, vol. 95, no. 4, p. 043114, 2009.
- [29] C. Rossi, A. Estève, and P. Vashishta, “Nanoscale energetic materials,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, pp. 57–58, 2010.
- [30] T. . Tillotson, A. . Gash, R. . Simpson, L. . Hrubesh, J. . Satcher Jr., and J. . Poco, “Nanostructured energetic materials using sol–gel methodologies,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 285, no. 1–3, pp. 338–345, Jun. 2001.
- [31] W. Zhang, B. Yin, R. Shen, J. Ye, J. A. Thomas, and Y. Chao, “Significantly Enhanced Energy Output from 3D Ordered Macroporous Structured Fe₂O₃/Al Nanothermite Film,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 2, pp. 239–242, Jan. 2013.
- [32] R. Chen, Y. Luo, J. Sun, and G. Li, “Preparation and Properties of an AP/RDX/SiO₂ Nanocomposite Energetic Material by the Sol-Gel Method,” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 37, no. 4, pp. 422–426, 2012.
- [33] C. Badiola, M. Schoenitz, X. Zhu, and E. L. Dreizin, “Nanocomposite thermite powders prepared by cryomilling,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, no. 1, pp. 386–391, Nov. 2009.
- [34] A. Ermoline, D. Stamatis, and E. L. Dreizin, “Low-temperature exothermic reactions in fully dense Al–CuO nanocomposite powders,” *Thermochimica Acta*, vol. 527, pp. 52–58, Jan. 2012.
- [35] D. Yan, Y. Dong, Y. Yang, L. Wang, X. Chen, J. He, and J. Zhang, “Microstructure Characterization of the FeAl₂O₄-Based Nanostructured Composite Coating Synthesized by Plasma Spraying Fe₂O₃/Al Powders,” *J Therm Spray Tech*, vol. 20, no. 6, pp. 1269–1277, Dec. 2011.
- [36] Y. Ohkura, S.-Y. Liu, P. M. Rao, and X. Zheng, “Synthesis and ignition of energetic CuO/Al core/shell nanowires,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, no. 2, pp. 1909–1915, 2011.
- [37] M. Petrantoni, C. Rossi, V. Conédéra, D. Bourrier, P. Alphonse, and C. Tenailleau, “Synthesis process of nanowired Al/CuO thermite,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 2, pp. 80–83, Feb. 2010.
- [38] D. Xu, Y. Yang, H. Cheng, Y. Y. Li, and K. Zhang, “Integration of nano-Al with Co₃O₄ nanorods to realize high-exothermic core–shell nanoenergetic materials on a silicon substrate,” *Combustion and Flame*, vol. 159, no. 6, pp. 2202–2209, Jun. 2012.
- [39] K. T. Sullivan, M. A. Worsley, J. D. Kuntz, and A. E. Gash, “Electrophoretic deposition of binary energetic composites,” *Combustion and Flame*, vol. 159, no. 6, pp. 2210–2218, Jun. 2012.
- [40] H. Seim, M. Nieminen, L. Niinistö, H. Fjellvåg, and L.-S. Johansson, “Growth of LaCoO₃ thin films from β-diketonate precursors,” *Applied Surface Science*, vol. 112, pp. 243–250, Mar.

- 1997.
- [41] P. Tagtstrom, P. Martensson, U. Jansson, and J. O. Carlsson, “Atomic layer epitaxy of tungsten oxide films using oxyfluorides as metal precursors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 8, pp. 3139–3143, Aug. 1999.
- [42] T. S. Yang, W. T. Cho, M. Kim, K. S. An, T. M. Chung, C. G. Kim, and Y. Kim, “Atomic layer deposition of nickel oxide films using Ni(dmamp)(2) and water,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 23, no. 4, pp. 1238–1243, Aug. 2005.
- [43] 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. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1255–1263, Feb. 2000.
- [44] E. Ma, C. Thompson, L. Clevenger, and K. Tu, “Self-Propagating Explosive Reactions in Al/Ni Multilayer Thin-Films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 12, pp. 1262–1264, Sep. 1990.
- [45] J. T. W. Barbee and T. Weihs, “Ignitable heterogeneous stratified structure for the propagation of an internal exothermic chemical reaction along an expanding wavefront and method of making same,” US5538795 A23-Jul-1996.
- [46] L. Alawieh, O. M. Knio, and T. P. Weihs, “Effect of thermal properties on self-propagating fronts in reactive nanolaminates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 1, pp. 013509–013509–14, Jul. 2011.
- [47] K. J. Blobaum, D. Van Heerden, A. J. Gavens, and T. P. Weihs, “Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al₉Ni₂ phase and analysis of its formation,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 13, pp. 3871–3884, Aug. 2003.
- [48] G. M. Fritz, S. J. Spey, M. D. Grapes, and T. P. Weihs, “Thresholds for igniting exothermic reactions in Al/Ni multilayers using pulses of electrical, mechanical, and thermal energy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 1, pp. 014901–014901–11, Jan. 2013.
- [49] R. Knepper, M. R. Snyder, G. Fritz, K. Fisher, O. M. Knio, and T. P. Weihs, “Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, pp. 083504–083504–9, Apr. 2009.
- [50] C. T. Wei, V. F. Nesterenko, T. P. Weihs, B. A. Remington, H.-S. Park, and M. A. Meyers, “Response of Ni/Al laminates to laser-driven compression,” *Acta Materialia*, vol. 60, no. 9, pp. 3929–3942, May 2012.
- [51] S. H. Fischer and M. C. Grubelich, “Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals,” Jun. 1998.
- [52] G. P. Dixon, J. A. Martin, and D. Thompson, “Lead-free percussion primer mixes based on metastable interstitial composite ...,” 571715910-Feb-1998.
- [53] M. Petrantoni, C. Rossi, L. Salvagnac, V. Conédéra, A. Estève, C. Tenailleau, P. Alphonse, and Y. J. Chabal, “Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 8, p. 084323, 2010.
- [54] Y. Yang, D. Xu, and K. Zhang, “Effect of nanostructures on the exothermic reaction and ignition of Al/CuOx based energetic materials,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 3, pp. 1296–1305, 2012.
- [55] C. Rossi, “La micropyrotechnie du silicium et l’intégration microsystèmes,” Habilitation à diriger de recherches, 2006.
- [56] H. Pezous, C. Rossi, M. Sanchez, F. Mathieu, X. Dollat, S. Charlot, and V. Conédéra, “Fabrication, assembly and tests of a MEMS-based safe, arm and fire device,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, no. 2, pp. 75–79, Feb. 2010.
- [57] H. Pezous, C. Rossi, M. Sanchez, F. Mathieu, X. Dollat, S. Charlot, L. Salvagnac, and V. Conédéra, “Integration of a MEMS based safe arm and fire device,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 159, no. 2, pp. 157–167, May 2010.

- [58] M. Petrantoni, “Nanomatériaux énergétiques sur puce: élaboration, modélisation et caractérisation,” Université Paul Sabatier - Toulouse III, LAAS-CNRS, 2010.
- [59] K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni, and N. Mauraan, “A nano initiator realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater,” *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 17, no. 4, pp. 832–836, 2008.
- [60] 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.*, vol. 94, no. 5, pp. 2915–2922, Sep. 2003.
- [61] 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.*, vol. 94, no. 5, pp. 2923–2929, Sep. 2003.
- [62] N. Amini-Manesh, S. Basu, and R. Kumar, “Experimental flame speed in multi-layered nano-energetic materials,” *Combustion and Flame*, vol. 157, no. 3, pp. 476–480, Mar. 2010.
- [63] X. Zhou, R. Shen, Y. Ye, P. Zhu, Y. Hu, and L. Wu, “Influence of Al/CuO reactive multilayer films additives on exploding foil initiator,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 9, pp. 094505–094505–6, Nov. 2011.
- [64] P. Zhu, R. Shen, Y. Ye, X. Zhou, and Y. Hu, “Energetic igniters realized by integrating Al/CuO reactive multilayer films with Cr films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 7, p. 074513, 2011.
- [65] W. Morscheidt, K. Hassouni, N. Bauduin, F. Arefi-Khonsari, and J. Amouroux, “On the Use of Global Kinetics Models for the Investigation of Energy Deposition and Chemistry in RF Argon–Oxygen Plasmas Working in the Torr Regime,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, no. 1, pp. 117–140, Mar. 2003.
- [66] Y. Wang, R. J. Van Brunt, and J. K. Olthoff, “Mass spectrometric measurement of molecular dissociation in inductively coupled plasmas,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 703–708, Jan. 1998.
- [67] A. P. Aldushin, T. M. Martem’yanova, A. G. Merzhanov, B. I. Khaikin, and K. G. Shkadinskii, “Propagation of the front of an exothermic reaction in condensed mixtures with the interaction of the components through a layer of high-melting product,” *Combust Explos Shock Waves*, vol. 8, no. 2, pp. 159–167, Apr. 1972.
- [68] A. P. Hardt and P. V. Phung, “Propagation of gasless reactions in solids—I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates,” *Combustion and Flame*, vol. 21, no. 1, pp. 77–89, Aug. 1973.
- [69] A. P. Aldushin and B. I. Khaikin, “Combustion of mixtures forming condensed reaction products,” *Combust Explos Shock Waves*, vol. 10, no. 3, pp. 273–280, May 1974.
- [70] A. P. Aldushin, B. I. Khaikin, and K. G. Shkadinskii, “Effect of the inhomogeneity of the internal structure of the medium on the combustion of condensed mixtures, interacting through a layer of product,” *Combust Explos Shock Waves*, vol. 12, no. 6, pp. 725–731, Nov. 1976.
- [71] P. V. Phung and A. P. Hardt, “Ignition characteristics of gasless reactions,” *Combustion and Flame*, vol. 22, no. 3, pp. 323–335, Jun. 1974.
- [72] R. Armstrong, “Models for Gasless Combustion in Layered Materials and Random Media,” *Combustion Science and Technology*, vol. 71, no. 4–6, pp. 155–174, 1990.
- [73] R. Armstrong, “Theoretical models for the combustion of alloyable materials,” *MTA*, vol. 23, no. 9, pp. 2339–2347, Sep. 1992.
- [74] 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,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 1178–1188, Aug. 1997.
- [75] S. Jayaraman, O. M. Knio, A. B. Mann, and T. P. Weihs, “Numerical predictions of oscillatory

- combustion in reactive multilayers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 2, pp. 800–809, Jul. 1999.
- [76] D. Stamatis, A. Ermoline, and E. L. Dreizin, “A multi-step reaction model for ignition of fully-dense Al-CuO nanocomposite powders,” *Combustion Theory and Modelling*, vol. 16, no. 6, pp. 1011–1028, 2012.
- [77] N. Amini-Manesh, S. Basu, and R. Kumar, “Modeling of a reacting nanofilm on a composite substrate,” *Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 1688–1697, Mar. 2011.
- [78] F. Baras and O. Politano, “Molecular dynamics simulations of nanometric metallic multilayers: Reactivity of the Ni-Al system,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 2, p. 024113, Jul. 2011.
- [79] A. Linde, O. Politano, and F. Baras, “Study of the reactive dynamics of nanometric metallic multilayers using molecular dynamics: the Al-Ni system,” in *Diffusion in Materials - Dimat 2011*, vol. 323–325, I. Bezverkhyy, S. Chevalier, and O. Politano, Eds. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2012, pp. 89–94.
- [80] O. Politano, F. Baras, A. S. Mukasyan, S. G. Vadchenko, and A. S. Rogachev, “Microstructure development during NiAl intermetallic synthesis in reactive Ni–Al nanolayers: Numerical investigations vs. TEM observations,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 215, pp. 485–492, Jan. 2013.
- [81] F. Shimojo, A. Nakano, R. K. Kalia, and P. Vashishta, “Electronic processes in fast thermite chemical reactions: A first-principles molecular dynamics study,” *Phys. Rev. E*, vol. 77, no. 6, p. 066103, Jun. 2008.
- [82] S. Zhao, T. C. Germann, and A. Strachan, “Atomistic simulations of shock-induced alloying reactions in Ni/Al nanolaminates,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 16, pp. 164707–164707–8, Oct. 2006.
- [83] S. Zhao, T. C. Germann, and A. Strachan, “Molecular Dynamics Simulations of Shock-Induced Chemical, Mechanical, and Thermal Processes in Ni/Al Nanolaminates,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 845, no. 1, pp. 593–596, Jul. 2006.
- [84] J. Kwon, J. M. Ducéré, P. Alphonse, M. Bahrami, M. Petrantoni, J.-F. Veyan, C. Tenailleau, A. Estève, C. Rossi, and Y. J. Chabal, “Interfacial Chemistry in Al/CuO Reactive Nanomaterial and Its Role in Exothermic Reaction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 605–613, Feb. 2013.
- [85] A. Hémercyck, M. Petrantoni, A. Estève, C. Rossi, M. Djafari Rouhani, G. Landa, and D. Estève, “A mesoscopic model of the intermixing during nanoenergetic materials processing,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, pp. 125–129, 2010.
- [86] M. Petrantoni, A. Hemeryck, J. M. Ducéré, A. Estève, C. Rossi, M. D. 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*, vol. 28, no. 6, p. L15, 2010.
- [87] A. Hemeryck, J.-M. Ducéré, C. Lanthony, A. Estève, C. Rossi, M. Djafari-Rouhani, and D. Estève, “Bottom-up modeling of Al/Ni multilayer combustion: Effect of intermixing and role of vacancy defects on the ignition process,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 20, p. 204301, May 2013.
- [88] X. Tao, Y. Shim, and D. P. Landau, “Monte Carlo simulation of film growth in a phase separating binary alloy model,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 387, no. 11, pp. 2495–2503, Apr. 2008.
- [89] B. F. Gordiets, J. L. Andújar, C. Corbella, and E. Bertran, “Kinetic model of thin film growth by vapor deposition,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 35, no. 3, pp. 505–511, Sep. 2005.
- [90] C. C. Battaile, “The Kinetic Monte Carlo method: Foundation, implementation, and application,” *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 197, no. 41–42, pp. 3386–3398, Jul. 2008.

- [91] P. Petrov and W. Miller, "A NEW KINETIC MONTE CARLO METHOD FOR THE THIN FILM GROWTH OF PEROVSKITES," *Surface Review and Letters*, vol. 16, no. 06, pp. 909–916, Dec. 2009.
- [92] A. Dkhissi, A. Estève, C. Mastail, S. Olivier, G. Mazaleyrat, L. Jeloica, and M. Djafari Rouhani, "Multiscale Modeling of the Atomic Layer Deposition of HfO₂ Thin Film Grown on Silicon: How to Deal with a Kinetic Monte Carlo Procedure," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, pp. 1915–1927, 2008.
- [93] C. Mastail, C. Lanthony, S. Olivier, J.-M. Ducéré, G. Landa, A. Estève, M. Djafari Rouhani, N. Richard, and A. Dkhissi, "Introducing densification mechanisms into the modelling of HfO₂ atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4559–4563, May 2012.
- [94] G. Mazaleyrat, A. Estève, L. Jeloica, and M. Djafari Rouhani, "A methodology for the kinetic Monte Carlo simulation of alumina atomic layer deposition onto silicon," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 74–82, 2005.
- [95] A. Ali-Messaoud, A. Chikouche, A. Estève, A. Hemeryck, C. Lanthony, C. Mastail, and M. Djafari Rouhani, "Defect generation during silicon oxidation: A Kinetic Monte Carlo study," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4734–4740, May 2012.
- [96] Y. H. Liu, E. Neyts, and A. Bogaerts, "Monte Carlo method for simulations of adsorbed atom diffusion on a surface," *Diamond and Related Materials*, vol. 15, no. 10, pp. 1629–1635, 2006.
- [97] C. C. Battaile, D. J. Srolovitz, and J. E. Butler, "A kinetic Monte Carlo method for the atomic-scale simulation of chemical vapor deposition: Application to diamond," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 12, pp. 6293–6300, Dec. 1997.
- [98] P. W. May, J. N. Harvey, N. L. Allan, J. C. Richley, and Y. A. Mankelevich, "Simulations of chemical vapor deposition diamond film growth using a kinetic Monte Carlo model," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 1, pp. 014905–014905–12, Jul. 2010.
- [99] J. Dalla Torre, "Simulation à l'échelle atomique de la croissance de films minces," Université Paul Sabatier - Toulouse III, LAAS-CNRS, 2000.
- [100] A. Estève, "Modélisation et simulation multi-niveaux de l'oxydation thermique du silicium Si(100) : de l'échelle atomique au continuum.," Univer, L, 2000.
- [101] G. Mazaleyrat, "Modélisation multi échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivités : simulation Monte-Carlo cinétique," Université Paul Sabatier - Toulouse III, LAAS-CNRS, 2006.
- [102] C. Mastail, "Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte-Carlo cinétique," Université Paul Sabatier - Toulouse III, LAAS-CNRS, 2009.
- [103] A. Hémercyck, A. Estève, N. Richard, M. Djafari Rouhani, and G. Landa, "A kinetic Monte Carlo study of the initial stage of silicon oxidation: Basic mechanisms-induced partial ordering of the oxide interfacial layer," *Surf. Sci.*, vol. 603, pp. 2132–2137, 2009.
- [104] L. de Broglie, "Recherches sur la théorie des Quanta," Migration - université en cours d'affectation, 1924.
- [105] E. Schrödinger, "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules," *Phys. Rev.*, vol. 28, no. 6, pp. 1049–1070, Dec. 1926.
- [106] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln (On the quantum theory of molecules)," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [107] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864, Nov. 1964.
- [108] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, Nov. 1965.
- [109] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made

- Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, Oct. 1996.
- [110] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 15, pp. 9829–9832, Oct. 1992.
- [111] Y.-M. Juan and E. Kaxiras, “Application of gradient corrections to density-functional theory for atoms and solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 20, pp. 14944–14952, Nov. 1993.
- [112] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep. 1988.
- [113] J. P. Perdew, “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8822–8824, Jun. 1986.
- [114] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, “Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 23, pp. 16533–16539, Dec. 1996.
- [115] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988.
- [116] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985, Dec. 1996.
- [117] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, Oct. 1992.
- [118] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, p. 558, Jan. 1993.
- [119] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, p. 14251, May 1994.
- [120] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, Jul. 1996.
- [121] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, p. 11169, Oct. 1996.
- [122] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, “METHODS FOR FINDING SADDLE POINTS AND MINIMUM ENERGY PATHS,” pp. 269–300.
- [123] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman, “Optimization methods for finding minimum energy paths,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 134106, 2008.
- [124] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, “A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 22, pp. 9901–9904, 2000.
- [125] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, Dec. 1994.
- [126] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, p. 1758, Jan. 1999.
- [127] A. Kiejna and B. I. Lundqvist, “First-principles study of surface and subsurface O structures at A(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 085405, 2001.
- [128] A. Benali, C. Lacaze-Dufaure, and J. Morillo, “Density functional study of copper segregation in aluminum,” *Surf. Sci.*, vol. 605, no. 3–4, pp. 341–350, Feb. 2011.
- [129] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and

- C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, Sep. 1992.
- [130] S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, “Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 75, no. 4–5, pp. 889–909, 1999.
- [131] N. Metropolis and S. Ulam, “The Monte Carlo Method,” *Journal of the American Statistical Association*, vol. 44, no. 247, pp. 335–341, Sep. 1949.
- [132] G. Katz, R. Kosloff, and Y. Zeiri, “Abstractive dissociation of oxygen over A(111): A nonadiabatic quantum model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 8, pp. 3931–3948, 2004.
- [133] L. Colombi Ciacchi and M. C. Payne, ““Hot-Atom” O₂ Dissociation and Oxide Nucleation on Al(111),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 17, 2004.
- [134] Y. Yourdshahyan, B. Razaznejad, and B. I. Lundqvist, “Adiabatic potential-energy surfaces for oxygen on A(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 075416, 2002.
- [135] C. Carbogno, J. Behler, K. Reuter, and A. Groß, “Signatures of nonadiabatic O₂ dissociation at Al(111): First-principles fewest-switches study,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 3, p. 035410, Jan. 2010.
- [136] Y. F. Zhukovskii, P. W. M. Jacobs, and M. Causá, “On the mechanism of the interaction between oxygen and close-packed single-crystal aluminum surfaces,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, pp. 1317–1331, 2003.
- [137] J. X. Guo, L. J. Wei, D. Y. Ge, L. Guan, Y. L. Wang, and B. T. Liu, “Dissociation and reconstruction of O₂ on Al (1 1 1) studied by First-principles,” *Applied Surface Science*, vol. 264, pp. 247–254, Jan. 2013.
- [138] H. Brune, J. Winterlin, J. Trost, G. Ertl, J. Wiechers, and R. J. Behm, “Interaction of oxygen with Al(111) studied by scanning tunneling microscopy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 3, p. 2128, 1993.
- [139] M. Binetti, O. Weiße, E. Hasselbrink, A. J. Komrowski, and A. C. Kummel, “Abstractive chemisorption of O₂ on Al(111),” *Faraday Disc.*, vol. 117, pp. 313–320, 2000.
- [140] K. Honkala and K. Laasonen, “Oxygen Molecule Dissociation on the Al(111) Surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 4, pp. 705–708, Jan. 2000.
- [141] C. Lanthony, J.-M. Ducéré, A. Estève, C. Rossi, and M. Djafari-Rouhani, “Formation of Al/CuO bilayer films: Basic mechanisms through density functional theory calculations,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4768–4771, May 2012.
- [142] A. Benali, “Etude ab initio d’alliages AlCu : phénomènes de ségrégation et modification de la réactivité de surface vis-à-vis de O,” INP Toulouse, CEMES, 2010.
- [143] H. Asonen, C. J. Barnes, A. Salokatve, and M. Pessa, “The effect of interdiffusion on the growth mode of copper on Al{111},” *Surf. Sci.*, vol. 152–153, no. Part 1, pp. 262–269, Apr. 1985.
- [144] C. J. Barnes, H. Asonen, A. Salokatve, and M. Pessa, “Growth mode and electronic structure of copper films on aluminium substrates,” *Surf. Sci.*, vol. 184, no. 1–2, pp. 163–176, May 1987.
- [145] J. Buchanan, T. Hase, B. Tanner, P. Chen, L. Gan, C. Powell, and W. Egelhoff, “Anomalously large intermixing in aluminum–transition-metal bilayers,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 10, Sep. 2002.
- [146] H. Brune, J. Winterlin, R. J. Behm, and G. Ertl, “Surface migration of “hot” adatoms in the course of dissociative chemisorption of oxygen on Al(111),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 5, p. 624, Feb. 1992.
- [147] M. L. Neuberger and D. P. Pullman, “On the viability of single atom abstraction in the

- dissociative chemisorption of O[₂] on the Al(111) surface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 3, p. 1249, 2000.
- [148] B. G. Frederick, M. B. Lee, and N. V. Richardson, “A vibrational characterisation of the O/Al(111) system: a reassignment of HREELS data,” *Surface Science*, vol. 348, no. 3, pp. L71–L74, Mar. 1996.
- [149] A. Kiejna and B. I. Lundqvist, “Stability of oxygen adsorption sites and ultrathin aluminum oxide films on Al(1 1 1),” *Surf. Sci.*, vol. 504, pp. 1–10, 2002.
- [150] R. Chakarova, D. E. Oner, I. Zorić, and B. Kasemo, “Monte Carlo simulation of initial Al(111) oxidation,” *Surf. Sci.*, vol. 472, pp. 63–79, 2001.
- [151] D. E. Oner, R. Chakarova, I. Zorić, and B. Kasemo, “Monte Carlo simulation of the chemisorption kinetics and initial oxide formation on Al(111),” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 20, pp. 8869–8872, 2000.
- [152] V. Zhdanov and B. Kasemo, “Simulation of the first stage of oxide formation on Al(1 1 1),” *Surf. Sci. Lett.*, vol. 521, pp. L662–L668, 2002.
- [153] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, and E. J. Mittemeijer, “Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 3, pp. 1649–1656, Aug. 2002.
- [154] F. Reichel, L. P. H. Jeurgens, G. Richter, and E. J. Mittemeijer, “Amorphous versus crystalline state for ultrathin Al[₂]O[₃] overgrowths on Al substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, p. 093515, 2008.
- [155] K. Jiang, D. Music, K. Sarakinos, and J. M. Schneider, “*Ab initio* study of effects of substitutional additives on the phase stability of γ -alumina,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, no. 50, p. 505502, Dec. 2010.
- [156] J. M. Knaup, C. Köhler, T. Frauenheim, A. T. Blumenau, M. Amkreutz, P. Schiffels, B. Schneider, and O.-D. Hennemann, “Computational Studies on Polymer Adhesion at the Surface of γ -Al₂O₃. I. The Adsorption of Adhesive Component Molecules from the Gas Phase,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 41, pp. 20460–20468, Oct. 2006.
- [157] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, and H. Toulhoat, “Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 22, pp. 5121–5130, Jun. 2001.
- [158] G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, and J. D. Gale, “Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 22, p. 224115, Jun. 2005.
- [159] C. Lanthony, J. M. Ducéré, M. D. Rouhani, A. Hemeryck, A. Estève, and C. Rossi, “On the early stage of aluminum oxidation: An extraction mechanism via oxygen cooperation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 9, pp. 094707–094707–5, Sep. 2012.
- [160] O. Guise, J. Levy, and J. T. Yates Jr., “Direct measurement of the direction of interface motion in the oxidation of metals and covalent solids—Al(111) and Si(100) oxidation with O₂ at 300 K,” *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, pp. 426–430, Feb. 2006.
- [161] C.-A. Chang, “Interaction in Cu/Al and Pt/Cu/Al thin films: Competing oxygen effects and preferential reaction between Pt and CuAl alloy,” *Applied Physics Letters*, vol. 44, no. 3, pp. 310–312, Feb. 1984.
- [162] M. Yoshitake, S. Bera, and Y. Yamauchi, “AES and LEED study of well-ordered oxide film grown on Cu–9at.%Al(111),” *Surface and Interface Analysis*, vol. 35, no. 10, pp. 824–828, 2003.
- [163] J. Trost, H. Brune, J. Wintterlin, R. J. Behm, and G. Ertl, “Interaction of oxygen with Al(111) at elevated temperatures,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, no. 4, pp. 1740–

Références bibliographiques

1747, Jan. 1998.

- [164] E. V. Albano and V. D. Pereyra, “Adsorption kinetics of “hot” dimers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 12, p. 10044, 1993.
- [165] H. Xu, C. Liu, V. V. Silberschmidt, S. S. Pramana, T. J. White, Z. Chen, and V. L. Acoff, “Behavior of aluminum oxide, intermetallics and voids in Cu–Al wire bonds,” *Acta Materialia*, vol. 59, no. 14, pp. 5661–5673, Aug. 2011.

ANNEXE 1 : Liste des types d'occupations et des mécanismes dans COCOA**1) Types d'occupations**

Code	Occupation réelle		Code	Occupation réelle
0	Aucune occupation		20	Al + O fcc
01	Lacune + Al en fcc		21	Al + O hcp
02	Lacune + Al en hcp		30	Al + Cu fcc
03	Lacune + O en fcc		31	Al + Cu hcp
04	Lacune + O en hcp		33	Cu réseau + Al fcc = Cu inséré
10	Al réseau, site d'adsorption vide		98	Al + O fcc
11	Aucune occupation		99	Al + O hcp

L'occupation associée au code 98 est identique à la n°20 en termes de positions d'atomes, mais ce code est utilisé lorsqu'une extraction se produit. Ce site contient un atome d'oxygène en fcc lié au noyau d'oxyde, qui ne peut pas migrer sur la surface. Lors du calcul des temps des événements possibles sur chaque SPM, ce code différent permet de fixer définitivement cet oxygène sur ce site. De même le code 99 est identique au n°21 mais permet de représenter l'ébauche de seconde couche formée lors de l'extraction, où un site au-dessus de la couche d'arrivée va finalement contenir un Al et un O. Enfin le code 11 représente un site totalement vide puisque l'aluminium est passé dans la couche supérieure lors de l'extraction, mais empêche le programme de considérer en cet endroit un site vide pouvant être complété. En réalité le noyau d'oxyde occupe l'espace donc aucun adsorbat ne peut être placé là, d'où l'usage de cette astuce. Ce code est utilisé sur un site qui n'est pas un premier voisin du site d'extraction mais qui est tout de même modifié durant le processus.

Sur le schéma suivant on peut voir l'évolution des occupations sur les premiers voisins du site où se produit l'extraction sur les deux couches atomiques concernées, ainsi que les illustrations sur les figures 1 à 3.

ANNEXE 1 : Liste des types d'occupations et des mécanismes dans COCOA

Couche j		
10	21	
10	21	21
	10	10

Couche j+1		
0	0	
0	0	0
	0	0

Couche j		
10	03	11
10	98	03
	10	10

Couche j+1		
0	0	
02	99	0
	02	0

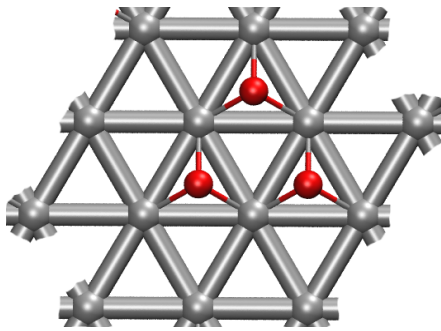


Figure A1-1 : couche j avant extraction.

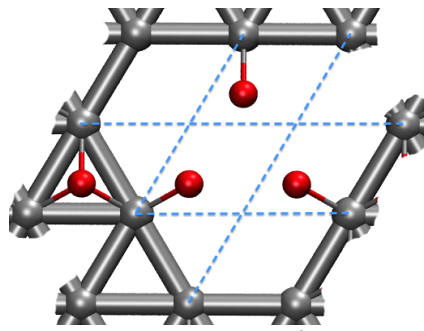


Figure A1-2 : couche j après extraction.

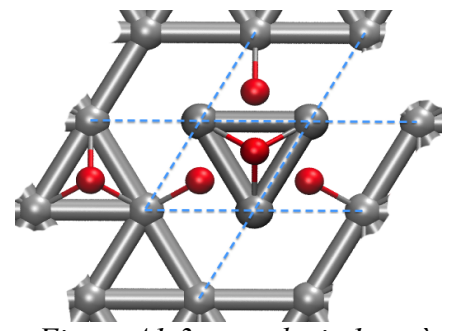


Figure A1-3 : couche j+1 après extraction.

2) Mécanismes

Code	Mécanisme
0	Arrivée O fcc
1	Arrivée O hcp
2	Extraction
3	Arrivée Cu fcc
4	Arrivée Cu hcp
200	Migration O fcc→hcp sur le même site
201	Migration O fcc→hcp sur site Sud
202	Migration O fcc→hcp sur site Ouest
203	Migration O fcc→fcc sur site Nord
204	Migration O fcc→fcc sur site Sud
205	Migration O fcc→fcc sur site Est
206	Migration O fcc→fcc sur site Ouest
207	Migration O fcc→fcc sur site Nord-Ouest
208	Migration O fcc→fcc sur site Sud-Est
210	Migration O hcp→fcc sur le même site
211	Migration O hcp→fcc sur site Nord

ANNEXE 1 : Liste des types d'occupations et des mécanismes dans COCOA

212	Migration O hcp→fcc sur site Est
300	Insertion Cu isolé
301	Insertion Cu faisant partie d'un groupe
302	Insertion Cu voisinage d'un noyau d'oxyde
303	Sortie Cu inséré vers fcc
304	Migration Cu isolé vers îlot
305	Désagrégation = migration Cu depuis îlot vers état isolé ou un autre îlot.

ANNEXE 2 : Traitement de la migration rapide du cuivre dans COCOA

Les très faibles barrières de migration du cuivre sur Al(111) mises en évidence par les calculs DFT entraînent des mouvements très rapides sur la surface et donc la formation de groupements de cuivre. Dans le simulateur COCOA, ces migrations sont traitées séparément des autres types d'événements, avec une méthode et des outils spécifiques selon les étapes suivantes incluant des tests et des boucles imbriquées.

- À chaque arrivée Cu :

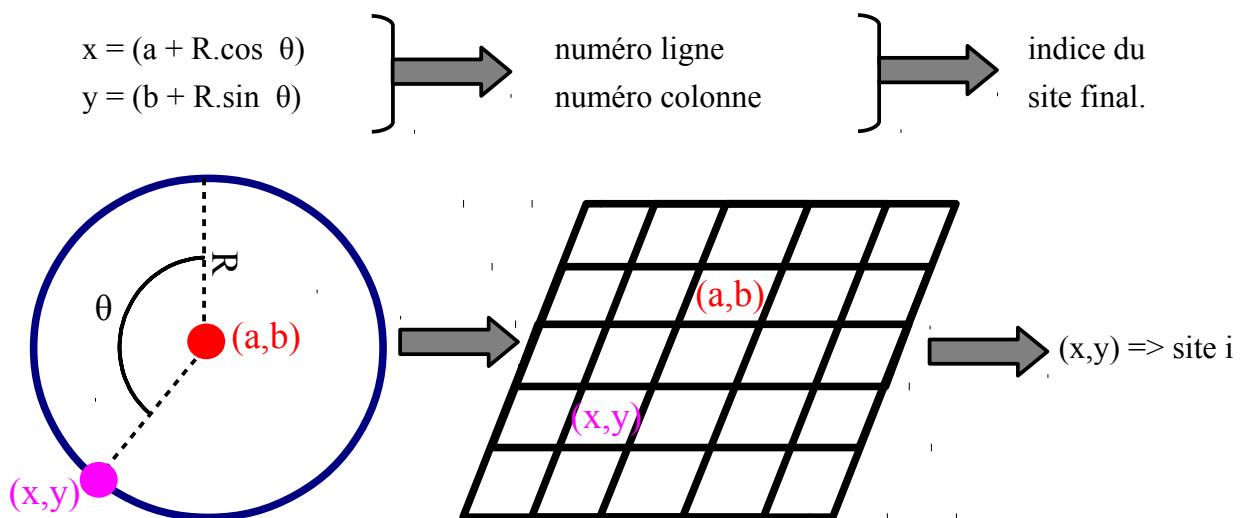
- 1) création nouveau centre d'îlot, recensé dans le tableau **CuIlot** ;
- 2) création nouveau Cu mobile, recensé dans le tableau **CuSeuls**.

- Après chaque événement, temps écoulé Δt :

- Pour chaque centre d'îlot de coordonnées (a,b) référencé dans **CuIlot**,
 - Pour chaque Cu mobile de coordonnées (p,q) référencé dans **CuSeuls**,
 - Calcul de distance entre les 2 points
 - Garde en mémoire la distance mini d_{Min} entre (a,b) et (p,q)

- Il y a migration si $d_{\text{Min}} < \sqrt{6} \cdot v \cdot \Delta t$ (« écart-type », distance moyenne parcourue par un atome sur le réseau hexagonal en un temps Δt)

- Calcul aléatoire d'un angle theta tel que $0 \leq \theta \leq 2\pi$ (#)
- Calcul des indices du site correspondant :



Test d'occupation du site i => tant qu'il n'est pas vide, on refait la boucle depuis #.

- Au bout de 20 essais, on incrémente le rayon de l'îlot pour chercher des sites plus éloignés du centre.

Dès qu'on trouve un site i inoccupé :

- 1) On vide le site de départ et remplit le site d'arrivée.
- 2) Le site de départ n'est plus un Cu migrant ni un centre d'îlot, les cases correspondantes dans **CuIlot** et **CuSeuls** sont vidées.
- 3) Temps d'occurrence associé au site de départ est réinitialisé.
- 4) Le site de départ, ses 6 premiers voisins ainsi que le site final et ses 6 premiers voisins (14 sites) sont rajoutés à la liste des SPM déjà existante, selon le dernier événement produit.

La fonction renvoie les sites de départ et d'arrivée du Cu migrant, qui seront ensuite écrits dans le fichier 'sortie.txt' afin de compléter la liste des événements occurants.

ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA- Contenu du fichier 'main.c' -

```

/*****main.c*****/
| |C|omputer | |
| |sim|U|lated |
| |P|rocess |
| | | | Cloé Lanthony
| | | | 2012
| | | |
| |C|odeposition | Property of LAAS-CNRS
| |O|f |
| |C|opper | Version 1.1
| |O|xygen | Nouveau réseau
| |A|luminum |
*****/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <string.h>
#include <math.h>
#include "declaration.h" // Fichier contenant toutes les déclarations de variables

int main(int argc, char *argv[])
{
    srand(time(NULL)); // "start random" pour changer la séquence de nb aléatoires générés.
    FILE* output = NULL;
    FILE* output2 = NULL;
    FILE* outputXPS = NULL;
    output = fopen("sortie.txt", "w+"); // Pointeur vers le fichier 'sortie.txt'

    Event typEv=ARRIVEE_O_fcc;
    Event NvEv=ARRIVEE_O_fcc;

    lecture(); // Ici, fichier d'entrée est implicite, tjr le même
    printf("Fin de 'lecture'-- \n");
    remplissage();
    int couche = epaisseur-1;
    voisinage();
    printf("Fin du remplissage et du voisinage-- \n");
    fprintf(output, " %d NC \n %d NL \n %d epaisseur \n %d T\n", NC, NL, epaisseur, T);
    printf("Valeur du pas d'écriture des configurations pour analyse XPS?\n");
    scanf("%d", &pas);

    remove("XPS.dat");
    outputXPS=fopen("XPS.dat", "a");
    fprintf(outputXPS, "%d \tNC \n%d \tNL \n%d \tsites au total \n%d \tepaisseur\n", NC, NL, NS, epaisseur);
    fprintf(outputXPS, "%d \tT \n%.1f \tflux O \n%.1f \tflux Cu \n", T, fluxOx, fluxCu);
}

```

ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA

```

/*****
**   Boucle centrale du KMC   **
*****/
printf("\nDébut boucle centrale KMC...\n");
while (compteur<maxEv && tManip<tFinal)
{
    compteur++;
    typEv=Arrivee(&sitArr, &tArr, &tManip);

    if (tMin<tArr) /** Autre evenement occurrent **/
    {
        Dt=tMin-tManip;
        tManip=tMin;          // Avancement horloge
        typEv=NvEv;          //Type d'evenement occurrent
        //couche=Top(sitEv);  // Ceci etait une ERREUR!!! (je la laisse pour memoire).
    }
    else /** Nouvelle arrivée **/
    {
        sitEv=sitArr;
        couche=Top(sitArr);
        Dt=tArr-tManip;
        tManip=tArr;
        NArr++;
        if (typEv==3 || typEv==4)
        {
            CuSeuls[sitArr]=1;
            Cullots[sitArr]=2.86;
            if(NMCu==0) // Le 1er Cu qui arrive est une exception, il ne doit pas migrer.
                CuSeuls[sitArr]=0;
        }
    }
    nSPM=NvConfig(sitEv, couche, typEv, &sitCu);
    ecriture(output, typEv, &sitEv, &sitCu, couche, &tManip); // Ecrit liste des événements dans 'sortie.txt'.
    if (compteur%pas==0)
        XPS(couche, outputXPS);
    int CuMigre=-1;
    CuMigre=CuGroup(couche, Dt, &nSPM);
    NMCu++;
    if (CuMigre!=(-1))
    {
        typEv=304;
        ecriture(output, typEv, &sitEv, &sitCu, CuMigre, &tManip);
    }
    NvEv=CalculTemps(nSPM, couche, NvEv, &tManip, &tMin); // Calcul des tOcc sur tout le substrat
    if (NvEv==666)
        goto fin;
}
printf("\n+++ Recapitulatif: +++\n\t nb total d'evenements = %d \n\t Arrivées = %d\n\t Temps
d'experience = %.10f \n", compteur, NArr, tManip);
fin: // Marque de renvoi du GOTO : si tMin<tManip, on arrête tout car erreur.
output = fopen("Config_Finale.xyz", "w+");
CoordXYZ(output); // Ecrit coord atomiques du système final dans 'Config_Finale.xyz'.

```

ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA

```
fclose(output);
output = fopen("RecapOccup.dat","w+");
output2 = fopen("RecapCuIlots.dat","w+");
Recap(output, output2);
/*Ecrit le récapitulatif de la simulation effectuée ET occupations finale de boite[i][j] dans 'Recapitulatif.txt',
ensuite lu par les auxiliaires 'Coordination' et 'Mesure_ilots' */
fclose(output);
XPS(couche, outputXPS);
    fclose(outputXPS);
return 0;
}

/*****
**   Les fonctions appelées   **
*****/

void lecture() // Récupère les données LIGNE PAR LIGNE ET DANS L'ORDRE dans donnees.txt et
energies.txt.
{
    char nombre[100] = {0};
    FILE* input = NULL;
    input = fopen("donnees.txt","r");
    if (input == NULL)
        printf("Erreur lors de la lecture du fichier \"donnees.txt\" \n");
    else
    {
        fgets(nombre, 100, input); // Prend toute la ligne du fichier
        NC = strtol(nombre, NULL, 10); // Convertit pour avoir 1 nombre seulement
        fgets(nombre, 100, input);
        NL = strtol(nombre, NULL, 10);
        *NbSites=NC*NL;
        fgets(nombre, 100, input);
        epaisseur = strtol(nombre, NULL, 10);
        fgets(nombre, 100, input);
        T = strtol(nombre, NULL, 10);
        fgets(nombre, 100, input);
        maxEv = strtol(nombre, NULL, 10);
        fgets(nombre, 100, input);
        tFinal = strtod(nombre, NULL);
        fgets(nombre, 100, input);
        fluxOx = NS*strtod(nombre, NULL);
        fgets(nombre, 100, input);
        fluxCu = NS*strtod(nombre, NULL);

        printf("Donnees d'entree: \n"
            " Colonnes: %d \t Lignes: %d \t Sites remplis par couche: %d \n"
            " Couches remplies: %d \t T = %d K \n"
            " Nb max d'evenements = %d \t Temps max de simulation = %.9f s \n"
            " Flux O total = %.1f s-1 \t Flux Cu total = %.1f s-1 \n"
            " Frequence nu = %.1f Hz \n", NC, NL, NS, epaisseur, T, maxEv, tFinal, fluxOx, fluxCu, nu);
        fclose(input);
    }
}
```

```

input = fopen("energies.txt", "r");
if (input == NULL)
    printf("Erreur lors de la lecture du fichier 'energies.txt' \n");
else
{
    fgets(nombre, 100, input);
    EMOfh = strtod(nombre, NULL);
    fgets(nombre, 100, input);
    EMOhf = strtod(nombre, NULL);
    fgets(nombre, 100, input);
    EMOff = strtod(nombre, NULL);
    fgets(nombre, 100, input);
    EICu = strtod(nombre, NULL);
    fgets(nombre, 100, input);
    EICugr = strtod(nombre, NULL);
    fgets(nombre, 100, input);
    EICunoy = strtod(nombre, NULL);
    fgets(nombre, 100, input);
    ESCu = strtod(nombre, NULL);
    fgets(nombre, 100, input);
    EDCu = strtod(nombre, NULL);
}
}

void voisinage() // Définit les voisins de chaque site, avec conditions aux limites périodiques.
{
    int i=0, j=0;

    for (j=0 ; j<HAUTEUR ; j++) // Définition générale des premiers voisins de la couche k
    {
        for (i=0 ; i<SURFACE ; i++)
        {
            v1N[i][j] = i+NC;
            v1S[i][j] = i-NC;
            v1E[i][j] = i+1;
            v1O[i][j] = i-1;
            v1NO[i][j] = i+NC-1;
            v1SE[i][j] = i-NC+1;
            v1H[i][j] = j+1; // Voisin couche du dessus
            v1B[i][j] = j-1; // Voisin couche du dessous
        }
    }

    for (j=0 ; j<HAUTEUR ; j++) // Conditions au Limites Périodiques (CLP)
    {
        for (i=0 ; i<=NC-1 ; i++) // Définition des voisins Sud et Sud-Est de la première ligne
        {
            v1S[i][j] = i+NS-NC;
            v1SE[i][j] = v1S[i][j]+1;
        }
    }
}

```


ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA

```
for (i=NS-NC ; i<=NS ; i++) // Définition des voisins Nord de la dernière ligne
{
    v1N[i][j] = i-NS+NC;
    v1NO[i][j] = v1N[i][j]-1;
}

for (i=NC-1 ; i<=NS; i=i+NC) // Définition des voisins Est et Sud-Est de la dernière colonne
{
    v1E[i][j] = i-NC+1;
    v1SE[i][j] = v1S[v1E[i][j]][j]; // v1SE est le voisin Sud du voisin Est de la dernière colonne,
possible car v1S[i] est défini AVANT.
}

for (i=0 ; i<=NS-NC ; i=i+NC) // Définition des voisins Ouest de la première colonne
{
    v1O[i][j] = i+NC-1;
    v1NO[i][j] = v1N[v1O[i][j]][j]; // v1NO est le voisin Nord du voisin Ouest de la 1ère colonne.
}
}

void remplissage() // Remplit les tableaux d'occupation avec Al et de temps d'occurrence avec tFinal.
{
    int i=0, j=0;
    for (j=0 ; j<epaisseur ; j++)
    {
        for (i=0 ; i<NS ; i++)
        {
            boite[i][j] = 10; // Remplissage du substrat d'Al sur la surface et le nb de couches donnés en entrée.
            // Avantage du C: le reste du tableau est rempli de zéros (=site vide) par défaut
        }
    }
    for (j=0 ; j<HAUTEUR ; j++)
    {
        for (i=0 ; i<SURFACE ; i++)
        {
            tOcc[i][j] = tFinal; // Remplissage du tableau de temps d'occurrence avec tFinal.
        }
    }
}

double random01() // Renvoie un nombre aléatoire compris entre zéro et un.
{
    return (rand()/(double)RAND_MAX);
}

int Arrivee(int *SiteArriv, double *TempsArriv, double *TempsManip) // Définit les caractéristiques d'une
prochaine arrivée (site et temps), renvoie type d'arrivée.
{
    int k=0, j=Top(*SiteArriv);
    double tOx=*TempsManip, tCu=*TempsManip;
    do
    {
```

ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA

```

k=floor((NS*3)*random01());
*SiteArriv = floor(k/3);

tOx = tOx-(log(random01())/fluxOx);
tCu = tCu-(log(random01())/fluxCu);

int i= *SiteArriv; // Pour simplifier l'écriture.
if (tOx<tCu && boite[i][j] == 20 && boite[v1N[i][j]][j] == 20 && boite[v1E[i][j]][j] == 20)
{
    return EXTRACTION; // Si cette condition triple est remplie, alors il y a arrivée+extraction
directement.
}
} while (boite[*SiteArriv][Top(*SiteArriv)] != 10);
if (tOx<tCu)
{
    *TempsArriv = tOx;
    if (k%2 == 0) // Si k pair, alors arrivée en fcc, sinon en hcp.
        return ARRIVEE_O_fcc; // On renvoie le nb correspondant à ce mécanisme, qui va dans typEv.
    else
        return ARRIVEE_O_hcp;
}
else
{
    *TempsArriv = tCu;
    if (k%2 == 0)
        return ARRIVEE_Cu_fcc;
    else
        return ARRIVEE_Cu_hcp;
}
return 0;
}

int Top(int indice) // Renvoie n° de dernière couche remplie sur site considéré.
{
    int hmax=0;
    while (boite[indice][hmax] != 0)
    {
        hmax++;
    }
    return hmax-1;
}

/** /\ ATTENTION /\ **/
/* Ne pas modifier la fonction 'écriture' car le fichier 'sortie.txt'
est à un format précis, lu par les auxiliaires 'Cinéma' et 'Stat_typEv'*/
void ecriture(FILE* output, int typEv, int *QuelSite, int *SiteCu, int couche, double *TempsManip) // Prend
le type d'événement, le temps associé, le site, la couche, le temps total.
{
    if (output == NULL) // on teste l'ouverture du fichier par le contenu du pointeur "output"
        printf("Le fichier 'sortie.txt' ne s'est pas ouvert correctement \n");
    else
    {

```

```
switch (typEv)
{
  case 0: // ARRIVEE_O_fcc
    fprintf(output, "%d\t%d Arrivee_O_fcc \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 1: // ARRIVEE_O_hcp
    fprintf(output, "%d\t%d Arrivee_O_hcp \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 2: // EXTRACTION
    fprintf(output, "%d\t%d Extraction\t\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 3: // ARRIVEE_Cu_fcc
    fprintf(output, "%d\t%d Arrivee_Cu_fcc \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 4: // ARRIVEE_Cu_hcp
    fprintf(output, "%d\t%d Arrivee_Cu_hcp \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;

  case 200: // MIGRATION O fcc vers hcp
    fprintf(output, "%d\t%d MOfh_site \t\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 201:
    fprintf(output, "%d\t%d MOfh_Sud \t\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 202:
    fprintf(output, "%d\t%d MOfh_Ouest\t\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 203: // MIGRATION O fcc vers fcc
    fprintf(output, "%d\t%d MOff_Nord\t\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 204:
    fprintf(output, "%d\t%d MOff_Sud \t\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 205:
    fprintf(output, "%d\t%d MOff_Est \t\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 206:
    fprintf(output, "%d\t%d MOff_Ouest\t\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
  case 207:
```

ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA

```
    fprintf(output, "%d\t%d MOff_NOuest \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
    case 208:
    fprintf(output, "%d\t%d MOff_SEst \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;

    case 210: // MIGRATION O hcp vers fcc
    fprintf(output, "%d\t%d MOhf_site \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
    case 211:
    fprintf(output, "%d\t%d MOhf_Nord \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
    case 212:
    fprintf(output, "%d\t%d MOhf_Est \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;

    case 300:
    fprintf(output, "%d\t%d Insert Cu seul\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
    case 301:
    fprintf(output, "%d\t%d Insert Cu group\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
    case 302:
    fprintf(output, "%d\t%d Insert Cu noy\t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
    case 303:
    fprintf(output, "%d\t%d Sortie Cu \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
    case 304: // Migration Cu depuis *Quelsite vers 'couche', cas particulier de stockage des
variables.
    fprintf(output, "%d\t%d Migrat° Cu \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
couche, *TempsManip);
    break;
    case 305: // Re-Migration Cu
    fprintf(output, "%d\t%d Désagrégat Cu \t site: %d,%d \t t=%.10f s \n",compteur, typEv, *QuelSite,
*SiteCu, *TempsManip);
    break;
    }
}
}

int NvConfig(int i, int j, int typEv, int *SiteCu) // Renvoie le nombre de SPM, 'nSPM'.
{
```

```

switch (typEv)
{
  case 0: // ARRIVEE_O_fcc sur SitArr
    boite[i][j] = 20; // Al => Al-O fcc
    SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
    SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
    SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
    SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
    SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
    SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
    SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
    nSPM=7;
    CoordO[i][j]++;
    CoordO[v1N[i][j]][j]++;
    CoordO[v1E[i][j]][j]++;
    break;
  case 1: // ARRIVEE_O_hcp sur SitArr
    boite[i][j] = 21; // Al => Al-O hcp
    SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
    SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
    SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
    SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
    SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
    SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
    SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
    nSPM=7;
    CoordO[v1N[i][j]][j]++;
    CoordO[v1N[v1E[i][j]][j]][j]++;
    CoordO[v1E[i][j]][j]++;
    break;
  case 2: // Mecanisme d'extraction
    boite[i][j]=98;
    CuIlots[i]=2.85; // Le cuivre peut migrer vers noyau d'oxyde.
    boite[v1N[i][j]][j]=03, boite[v1E[i][j]][j]=03;
    if (boite[v1E[v1N[i][j]][j]][j]==10)
    {
      boite[v1E[v1N[i][j]][j]][j]=11; // occupation fictive vide, pour éviter une arrivée d'atome en sous-
      surface de ce site, impossible en pratique.
    }
    else
    {
      boite[v1E[v1N[i][j]][j]][j]=03;
    }
    boite[i][j+1]=99, boite[v1S[i][j]][j+1]=02, boite[v1O[i][j]][j+1]=02; // Montée de 3 al extraits + O en
    couche j+1

    SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
    SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
    SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
    SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
    SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
    SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;

```

```

SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1N[v1N[i][j]][j]; SPM[7][1] = j;
SPM[8][0] = v1E[v1N[i][j]][j]; SPM[8][1] = j;
SPM[9][0] = v1O[v1N[i][j]][j]; SPM[9][1] = j;
SPM[10][0] = v1NO[v1N[i][j]][j]; SPM[10][1] = j;
SPM[11][0] = v1S[v1E[i][j]][j]; SPM[11][1] = j;
SPM[12][0] = v1SE[v1E[i][j]][j]; SPM[12][1] = j;
SPM[13][0] = v1E[v1E[i][j]][j]; SPM[13][1] = j;
SPM[14][0] = v1E[v1E[v1N[i][j]][j]][j]; SPM[14][1] = j;
SPM[15][0] = v1N[v1E[v1N[i][j]][j]][j]; SPM[15][1] = j;
nSPM=16; /** nSPM=16 en comptant seulement la couche **/
break;
case 3: // ARRIVEE_Cu_fcc sur SitArr
boite[i][j]=30; // Al => Al-Cu fcc
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
nSPM=7;
CoordCu[i][j]++;
CoordCu[v1N[i][j]][j]++;
CoordCu[v1E[i][j]][j]++;
break;
case 4: // ARRIVEE_Cu_hcp sur SitArr
boite[i][j]=31; // Al => Al-Cu hcp
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
nSPM=7;
CoordCu[v1N[i][j]][j]++;
CoordCu[v1N[v1E[i][j]][j]][j]++;
CoordCu[v1E[i][j]][j]++;
break;

case 200: // Migration O fcc-hcp sur meme site
boite[i][j] = 21; // Al-O fcc => Al-O hcp
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
nSPM=7;
CoordO[i][j]--;

```

```

CoordO[v1N[v1E[i][j]][j]]++;
break;

case 201: // Migration O fcc-hcp Sud
boite[i][j] = 10; // SitEv: Al-O fcc => Al
boite[v1S[i][j]][j] = 21; // Voisin Sud: Al => Al-O hcp
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1S[v1S[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Sud du voisin Sud, qui a été modifié aussi!
SPM[8][0] = v1O[v1S[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Ouest du voisin Sud.
SPM[9][0] = v1SE[v1S[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Sud-Est du voisin Sud.
nSPM=10;
CoordO[v1N[i][j]][j]--;
CoordO[v1SE[i][j]][j]++;
break;

case 202: // Migration O fcc-hcp Ouest
boite[i][j] = 10;
boite[v1O[i][j]][j] = 21;
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1S[v1O[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Sud du voisin Ouest.
SPM[8][0] = v1O[v1O[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Ouest du voisin Ouest.
SPM[9][0] = v1NO[v1O[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Nord-Ouest du Ouest.
nSPM=10;
CoordO[v1E[i][j]][j]--;
CoordO[v1NO[i][j]][j]++;
break;

case 203: // Migration O fcc-fcc Nord
boite[i][j] = 10; // SitEv: Al-O fcc => Al
boite[v1N[i][j]][j] = 20; // Voisin Nord: Al => Al-O fcc
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1N[v1N[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Nord du voisin Nord.
SPM[8][0] = v1E[v1N[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Est du voisin Nord.
SPM[9][0] = v1NO[v1N[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Nord-Ouest du Nord.
nSPM=10;

```

```

CoordO[i][j]--;
CoordO[v1E[i][j]][j]--;
CoordO[v1N[v1E[i][j]][j]][j]++;
CoordO[v1N[v1N[i][j]][j]][j]++;
break;
case 204: // Migration O fcc-fcc Sud
boite[i][j] = 10; // SitEv: Al-O fcc => Al
boite[v1S[i][j]][j] = 20; // Voisin Sud: Al => Al-O fcc
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1S[v1S[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Sud du voisin Sud, qui a été modifié aussi!
SPM[8][0] = v1O[v1S[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Ouest du voisin Sud.
SPM[9][0] = v1SE[v1S[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Sud-Est du voisin Sud.
nSPM=10;
CoordO[v1E[i][j]][j]--;
CoordO[v1N[i][j]][j]--;
CoordO[v1S[i][j]][j]++;
CoordO[v1S[v1E[i][j]][j]][j]++;
break;
case 205: // Migration O fcc-fcc Est
boite[i][j] = 10; // SitEv: Al-O fcc => Al
boite[v1E[i][j]][j] = 20; // Voisin Est: Al => Al-O fcc
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1N[v1E[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Nord du voisin Est.
SPM[8][0] = v1E[v1E[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Est du voisin Est.
SPM[9][0] = v1SE[v1E[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Sud-Est du Est.
nSPM=10;
CoordO[i][j]--;
CoordO[v1N[i][j]][j]--;
CoordO[v1N[v1E[i][j]][j]][j]++;
CoordO[v1E[v1E[i][j]][j]][j]++;
break;
case 206: // Migration O fcc-fcc Ouest
boite[i][j] = 10; // SitEv: Al-O fcc => Al
boite[v1O[i][j]][j] = 20; // Voisin Ouest: Al => Al-O fcc
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;

```



```

SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1S[v1O[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Sud du voisin Ouest.
SPM[8][0] = v1O[v1O[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Ouest du voisin Ouest.
SPM[9][0] = v1NO[v1O[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Nord-Ouest du Ouest.
nSPM=10;
CoordO[v1E[i][j]][j]--;
CoordO[v1N[i][j]][j]--;
CoordO[v1O[i][j]][j]++;
CoordO[v1NO[i][j]][j]++;
break;
case 207: // Migration O fcc-fcc Nord-Ouest
boite[i][j] = 10; // SitEv: Al-O fcc => Al
boite[v1NO[i][j]][j] = 20; // Voisin Nord-Ouest: Al => Al-O fcc
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1N[v1NO[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Nord du voisin Nord-Ouest.
SPM[8][0] = v1NO[v1NO[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Nord-Ouest du Nord-Ouest.
SPM[9][0] = v1O[v1NO[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Ouest du voisin Nord-Ouest.
nSPM=10;
CoordO[i][j]--;
CoordO[v1E[i][j]][j]--;
CoordO[v1NO[i][j]][j]++;
CoordO[v1N[v1NO[i][j]][j]][j]++;
break;
case 208: // Migration O fcc-fcc Sud-Est
boite[i][j] = 10; // SitEv: Al-O fcc => Al
boite[v1SE[i][j]][j] = 20; // Voisin Sud-Est: Al => Al-O fcc
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1S[v1SE[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Sud du voisin Sud-Est.
SPM[8][0] = v1SE[v1SE[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Sud-Est de Sud-Est.
SPM[9][0] = v1E[v1SE[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Est du voisin Sud-Est.
nSPM=10;
CoordO[i][j]--;
CoordO[v1N[i][j]][j]--;
CoordO[v1SE[i][j]][j]++;
CoordO[v1E[v1SE[i][j]][j]][j]++;
break;

case 210: // Migration O hcp-fcc sur meme site
boite[i][j] = 20; // Al-O hcp => Al-O fcc
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;

```

```

SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
nSPM=7;
CoordO[i][j]++;
CoordO[v1N[v1E[i][j]][j]][j]--;
break;
case 211: // Migration O hcp-fcc Nord
boite[i][j] = 10;
boite[v1N[i][j]][j] = 20;
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1N[v1N[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Nord du voisin Nord.
SPM[8][0] = v1E[v1N[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Est du voisin Nord.
SPM[9][0] = v1NO[v1N[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Nord-Ouest du Nord.
nSPM=10;
CoordO[v1N[i][j]][j]++;
CoordO[v1SE[i][j]][j]--;
break;
case 212: // Migration O hcp-fcc Est
boite[i][j] = 10;
boite[v1E[i][j]][j] = 20;
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
SPM[7][0] = v1N[v1E[i][j]][j]; SPM[7][1] = j; // Voisin Nord du voisin Est.
SPM[8][0] = v1E[v1E[i][j]][j]; SPM[8][1] = j; // Voisin Est du voisin Est.
SPM[9][0] = v1SE[v1E[i][j]][j]; SPM[9][1] = j; // Voisin Sud-Est du Est.
nSPM=10;
CoordO[v1E[i][j]][j]++;
CoordO[v1NO[i][j]][j]--;
break;

case 300: // Insertion Cu
if (boite[i][j]==31)
{
CoordCu[i][j]++;
CoordCu[v1N[v1E[i][j]][j]][j]--;
}
CoordCu[v1N[i][j]][j-1]++;

```

```

CoordCu[v1E[i][j]][j-1]++;
boite[i][j] = 33;
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
nSPM=7;
CuSeuls[i]=0;
break;

case 301: // Insertion Cu appartenant à un groupe de Cu.
if (boite[i][j]==31)
{
    CoordCu[i][j]++;
    CoordCu[v1N[v1E[i][j]][j]][j]--;
}
CoordCu[v1N[i][j]][j-1]++;
CoordCu[v1E[i][j]][j-1]++;
boite[i][j] = 33;
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
nSPM=7;
CuSeuls[i]=0;
break;

case 302: // Insertion Cu voisin noyau oxyde.
if (boite[i][j]==31)
{
    CoordCu[i][j]++;
    CoordCu[v1N[v1E[i][j]][j]][j]--;
}
CoordCu[v1N[i][j]][j-1]++;
CoordCu[v1E[i][j]][j-1]++;
boite[i][j] = 33;
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
nSPM=7;
CuSeuls[i]=0;
break;

```

```
case 303: // Sortie d'un Cu inséré dans Al, retour en fcc.
```

```
boite[i][j] = 30;
SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;
nSPM=7;
CuSeuls[i]=1; // Cu adsorbé peut à nouveau migrer.
CoordCu[v1N[i][j]][j-1]--;
CoordCu[v1E[i][j]][j-1]--;
break;
```

```
case 305: ;// Migration Cu depuis ilot vers autre ilot OU site isolé
```

```
/** Le Cu est sorti du groupe. Il migrera vers un autre groupe si le temps associé est assez petit, sinon migrera vers un site vide aléatoire.**/
```

```
int g=0, h=i, centre=-1, essai=0;
int l=0, c=0, final=0;
double Xg=0., Yg=0., Xh=0., Yh=0., p=0., q=0., A=2.86;
double d=0., dMin=1000, R=0.;
double x=0., y=0., a=0., b=0., theta=0.;
for (g=0; g<NS; g++)
{
    if (Cullots[g]!=0) // on calcule les coordonnees du centre de l'ilot
    {
        Xg=(g/NC)*A*sin(3.14159/3);
        Yg=(g%NC)*A+(g/NC)*1.429;
    }
    // 1- calculer la position du Cu:
    Xh=(h/NC)*A*sin(3.14159/3);
    Yh=(h%NC)*A+(h/NC)*1.429;
    // 1bis - calculer les distances possibles vers ilots:
    p=fabs(Xh-Xg);
    q=fabs(Yh-Yg);
    d=sqrt(pow(p,2)+pow(q,2)); // distance = racine(p2+q2).

    if (d<dMin)
    {
        dMin=d;
        a=Xg;
        b=Yg;
        centre=g;
        R=Cullots[centre];
    }
}
if (dMin<(sqrt(6*nu*Dt)))
// Migration vers un autre ilot.
{
    essai=0;
```

```

do
{
    theta=(random01()*2*3.14159); // Genere un aléatoire entre 0 et 2*pi.
//migration spontanée de Cu vers un site vide de l'ilot considéré:
    x=(a+R*cos(theta));
    y=(b+R*sin(theta));
    l=(int)floor((x-j*0.825)/2.475);
    c=(int)floor((y-(j+1)*A/2)/A);
    if (l>=NL)
        l=(l-NL);
    if (l<0)
        l=(NL+1);
    if (c<0)
        l=(l+1);
    if (c>=NC)
        l=(l-1);
    final=NC*l+c;
    if (essai<20)
    {
        essai++; // Si le site choisi n'est pas libre, on en cherche un autre.
    }
    else
    {
        essai=0;
        CuIlots[centre]+=2.86; // Après 21 sites essayés, on incrémente R de 2.86.
        R=CuIlots[centre];
    }
}while (boite[final][j]!=10);

if (boite[centre][j]==98)
{
    CuIlots[centre]=0;
    CuIlots[final]=2.85;
}
}
else
// Migration vers site aléatoire.
{
    do
    {
        final=floor(NS*random01());
    }while (boite[final][j]!=10);
    CuSeuls[final]=1;
    CuIlots[final]=2.86;
}
// On nettoie le site de départ et on le rajoute aux SPM avec ses voisins, idem pour site final.
CuSeuls[i]=0;
CuIlots[i]=0;

boite[i][j] = 10;
CoordCu[i][j]--;
CoordCu[v1N[i][j]][j]--;

```

```

    CoordCu[v1E[i][j]][j]--;
    SPM[0][0] = i; SPM[0][1] = j;
    SPM[1][0] = v1S[i][j]; SPM[1][1] = j;
    SPM[2][0] = v1N[i][j]; SPM[2][1] = j;
    SPM[3][0] = v1E[i][j]; SPM[3][1] = j;
    SPM[4][0] = v1O[i][j]; SPM[4][1] = j;
    SPM[5][0] = v1SE[i][j]; SPM[5][1] = j;
    SPM[6][0] = v1NO[i][j]; SPM[6][1] = j;

    boite[final][j]=30;
    CoordCu[final][j]++;
    CoordCu[v1N[final][j]][j]++;
    CoordCu[v1E[final][j]][j]++;
    *SiteCu = final;
    SPM[7][0] = final; SPM[7][1] = j;
    SPM[8][0] = v1S[final][j]; SPM[8][1] = j;
    SPM[9][0] = v1N[final][j]; SPM[9][1] = j;
    SPM[10][0] = v1E[final][j]; SPM[10][1] = j;
    SPM[11][0] = v1O[final][j]; SPM[11][1] = j;
    SPM[12][0] = v1SE[final][j]; SPM[12][1] = j;
    SPM[13][0] = v1NO[final][j]; SPM[13][1] = j;
    nSPM=14;
    break;
}
return nSPM;
}

int CuGroup(int j, double Dt, int *NombreSPM)
{
    int g=0, h=0, debut=0, centre=0, essai=0;
    int l=0, c=0, final=0;
    double Xg=0., Yg=0., Xh=0., Yh=0., p=0., q=0., A=2.86;
    double d=0., dMin=0., R=0.;
    double x=0., y=0., a=0., b=0., theta=0.;
    double ecart_type=0.;

    ecart_type=sqrt(6*nu*Dt);
    dMin=ecart_type;
    for (g=0; g<NS; g++)
    {
        if (CuIlots[g]!=0) // S'il existe un ilot sur la surface...
            {
                // on calcule les coordonnees du centre de l'ilot
                Xg=(g/NC)*A*sin(3.14159/3);
                Yg=(g%NC)*A+(g/NC)*1.429;

                for (h=0; h<NS; h++)
                {
                    if (CuSeuls[h]==1 && g!=h) // S'il existe un Cu isolé ET s'il est différent de l'ilot considéré...
                        {
                            // 1- calculer la position du site h:
                            Xh=(h/NC)*A*sin(3.14159/3);
                            Yh=(h%NC)*A+(h/NC)*1.429;
                        }
                }
            }
    }
}

```

```

// 1bis - calculer les distances possibles vers ilots:
p=fabs(Xh-Xg);
q=fabs(Yh-Yg);
d=sqrt(pow(p,2)+pow(q,2)); // distance = racine(p2+q2).
// 2- garder seulement la distance minimale et le centre d'ilot associé:
if (d<dMin)
{
    dMin=d;
    a=Xg, b=Yg;
    debut=h;
    centre=g;
    R=CuIlots[g];
}
}
}
}
// 3- comparer à l'écart-type => migration ou pas:
if (dMin < ecart_type)
{
    essai=0;
    do
    {
        theta=(random01()*2*3.14159); // Génère un aléatoire entre 0 et 2*pi.
//migration spontanée de Cu vers un site vide de l'ilot considéré:
        x=(a+R*cos(theta));
        y=(b+R*sin(theta));
        l=(int)floor((x-j*0.825)/2.475);
        c=(int)floor((y-(j+1)*A/2)/A);
        if (l>=NL)
            l=(l-NL);
        if (l<0)
            l=(NL+l);
        if (c<0)
            l=(l+1);
        if (c>=NC)
            l=(l-1);
        final=NC*l+c;
        if (essai<20)
        {
            essai++; // Si le site choisi n'est pas libre, on en cherche un autre.
        }
        else
        {
            essai=0;
            CuIlots[centre]+=2.86; // Après 21 sites essayés, on incrémente R de 2.858.
            R=CuIlots[centre];
        }
    }while (boite[final][j]!=10);
    if (boite[debut][j]==30)
    {
        CoordCu[debut][j]--;
    }
}

```

```

        CoordCu[v1N[debut][j]][j]--;
        CoordCu[v1E[debut][j]][j]--;
    }
    else if (boite[debut][j]==31)
    {
        CoordCu[v1N[debut][j]][j]--;
        CoordCu[v1E[debut][j]][j]--;
        CoordCu[v1E[v1N[debut][j]][j]][j]--;
    }
    if (boite[centre][j]==98)
    {
        CuIlots[centre]=0;
        CuIlots[final]=2.86;
        //printf("\t *** Ev=%d, migration Cu vers Oxyde ***\n", compteur);
    }

    boite[debut][j]=10;    // Site d'origine du Cu vide.
    boite[final][j]=30;    // Cu en fcc sur un site de l'ilot.
    CoordCu[final][j]++;
    CoordCu[v1N[final][j]][j]++;
    CoordCu[v1E[final][j]][j]++;
    CuSeuls[debut]=0;
    CuIlots[debut]=0;
    tOcc[debut][j] = tFinal;
    SPM[nSPM][0] = debut; SPM[nSPM][1] = j;
    SPM[nSPM+1][0] = v1N[debut][j]; SPM[nSPM+1][1] = j;
    SPM[nSPM+2][0] = v1S[debut][j]; SPM[nSPM+2][1] = j;
    SPM[nSPM+3][0] = v1E[debut][j]; SPM[nSPM+3][1] = j;
    SPM[nSPM+4][0] = v1O[debut][j]; SPM[nSPM+4][1] = j;
    SPM[nSPM+5][0] = v1NO[debut][j]; SPM[nSPM+5][1] = j;
    SPM[nSPM+6][0] = v1SE[debut][j]; SPM[nSPM+6][1] = j;

    SPM[nSPM+7][0] = final; SPM[nSPM+7][1] = j;
    SPM[nSPM+8][0] = v1N[final][j]; SPM[nSPM+8][1] = j;
    SPM[nSPM+9][0] = v1S[final][j]; SPM[nSPM+9][1] = j;
    SPM[nSPM+10][0] = v1E[final][j]; SPM[nSPM+10][1] = j;
    SPM[nSPM+11][0] = v1O[final][j]; SPM[nSPM+11][1] = j;
    SPM[nSPM+12][0] = v1NO[final][j]; SPM[nSPM+12][1] = j;
    SPM[nSPM+13][0] = v1SE[final][j]; SPM[nSPM+13][1] = j;
    *NombreSPM+=14;
    *QuelSite=debut;
    return final;
}
return -1;
}

int CalculTemps(int nSPM, int couche, int NvEv, double *TempsManip, double *TempsMini) // Calcule le
temps mini associé à un type d'événement sur un site, et renvoie NvEv.
{
    int i=0, j=couche;
    double NbVoisins=0.;
    /* La variable stock permet de stocker temporairement le valeur du temps calculé, avant de tester s'il est

```


minimum ou pas.

La variable Mini permet de minimiser le temps d'occurrence à stocker ensuite sur 1 SPM */

for (i=0 ; i<=nSPM ; i++) // Boucle pr calculer le tMin de chaque SPM, et le stocker avec le type d'event associé.

```

{
  double Mini=1., stock=1.;
  switch (boite[SPM[i][0]][j])
  {
    case 01:
      tOcc[SPM[i][0]][j]=tFinal;
      break;
    case 02:
      tOcc[SPM[i][0]][j]=tFinal;
      break;
    case 03:
      tOcc[SPM[i][0]][j]=tFinal;
      break;
    case 10: // A1
      tOcc[SPM[i][0]][j]=tFinal;
      break;
    case 11:
      tOcc[SPM[i][0]][j]=tFinal;
      break;

    case 20: // A1-O fcc: migrations fcc-hcp ou fcc-fcc possibles.
      pMOfh=nu*exp(-EMOfh/(kB*T));
      pMOff=nu*exp(-EMOff/(kB*T));
      if (boite[v1S[SPM[i][0]][j]][j]==20 || boite[v1S[SPM[i][0]][j]][j]==03 || boite[v1N[SPM[i][0]][j]]
[j]==20 || boite[v1N[SPM[i][0]][j]][j]==03 || boite[v1E[SPM[i][0]][j]][j]==20 || boite[v1E[SPM[i][0]][j]]
[j]==03
          || boite[v1O[SPM[i][0]][j]][j]==20 || boite[v1O[SPM[i][0]][j]][j]==03 || boite[v1SE[SPM[i][0]][j]]
[j]==20 || boite[v1SE[SPM[i][0]][j]][j]==03 || boite[v1NO[SPM[i][0]][j]][j]==20 || boite[v1NO[SPM[i][0]]
[j]][j]==03)
      {
        tOcc[SPM[i][0]][j]=tFinal; // Si au moins 1 des voisins est déjà fcc, ce O est fixé en fcc.
      }
    else // Si aucun voisin O fcc, il y a migration possible.
    {
      stock>(*TempsManip-log(random01())/pMOfh);
      if (stock<Mini)
      {
        Mini=stock;
        tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
        eve[SPM[i][0]][j]=MOfh; // =200, vers hcp meme site.
      }

      if (boite[v1N[SPM[i][0]][j]][j]==10) // Migration vers Nord
      {
        stock>(*TempsManip-log(random01())/pMOff);
        if (stock<Mini)
        {
          Mini=stock;

```

```

    tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    eve[SPM[i][0]][j]=MOffN; // =203, fcc vers fcc Nord.
  }
}
if (boite[v1S[SPM[i][0]][j]][j]==10) // Migration vers Sud
{
  stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOfh);
  if (stock<Mini)
  {
    Mini=stock;
    tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    eve[SPM[i][0]][j]=MOffS; // =201, fcc vers hcp Sud.
  }
  stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOff);
  if (stock<Mini)
  {
    Mini=stock;
    tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    eve[SPM[i][0]][j]=MOffS; // =204, fcc vers fcc Sud
  }
}

if (boite[v1E[SPM[i][0]][j]][j]==10) // Migrations vers Est.
{
  stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOff);
  if (stock<Mini)
  {
    Mini=stock;
    tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    eve[SPM[i][0]][j]=MOffE; // =205, fcc vers fcc Est.
  }
}

if (boite[v1O[SPM[i][0]][j]][j]==10) // Migrations vers Ouest.
{
  stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOfh);
  if (stock<Mini)
  {
    Mini=stock;
    tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    eve[SPM[i][0]][j]=MOffO; // =202, vers hcp Ouest.
  }
  stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOff);
  if (stock<Mini)
  {
    Mini=stock;
    tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    eve[SPM[i][0]][j]=MOffO; // =206, vers fcc Ouest.
  }
}

if (boite[v1NO[SPM[i][0]][j]][j]==10) // Migration vers Nord-Ouest.

```

```

    {
        stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOff);
        if (stock<Mini)
        {
            Mini=stock;
            tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
            eve[SPM[i][0]][j]=MOffNO; // =207, fcc vers fcc Nord-Ouest.
        }
    }
    if (boite[v1SE[SPM[i][0]][j]][j]==10) // Migrations vers Sud-Est.
    {
        stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOff);
        if (stock<Mini)
        {
            Mini=stock;
            tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
            eve[SPM[i][0]][j]=MOffSE; // =208, fcc vers fcc Sud-Est.
        }
    }
}
//printf("site %d: Occup 20: stock=%.10f, Mini=%.10f, NvEv=%d \n", SPM[i][0], stock, Mini,
NvEv);
break;

case 21: // A1-O hcp: migrations hcp-fcc possibles.
pMOhf=nu*exp(-EMOhf/(kB*T));
stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOhf);
if (stock<Mini)
{
    Mini=stock;
    tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    eve[SPM[i][0]][j]=MOhf; // =210.
}

if (boite[v1N[SPM[i][0]][j]][j]==10)
{
    stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOhf);
    if (stock<Mini)
    {
        Mini=stock;
        tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
        eve[SPM[i][0]][j]=MOhfN; // =211, hcp vers fcc Nord.
    }
}

if (boite[v1E[SPM[i][0]][j]][j]==10)
{
    stock=(*TempsManip-log(random01())/pMOhf);
    if (stock<Mini)
    {
        Mini=stock;
        tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    }
}

```

```

        eve[SPM[i][0]][j]=MOhfE; // =212, hcp vers fcc Est.
    }
}
break;

case 30: // Al-Cu fcc: insertion possible.
    IdemCuhcp:
// Décompte du nb de voisins du Cu:
    if (boite[v1N[i][j]][j]!=10)
        NbVoisins++;
    if (boite[v1S[i][j]][j]!=10)
        NbVoisins++;
    if (boite[v1E[i][j]][j]!=10)
        NbVoisins++;
    if (boite[v1O[i][j]][j]!=10)
        NbVoisins++;
    if (boite[v1NO[i][j]][j]!=10)
        NbVoisins++;
    if (boite[v1SE[i][j]][j]!=10)
        NbVoisins++;
// Types d'insertions possibles selon voisinage:
    if (NbVoisins!=0)
    {
        //Insertion Cu d'un groupe de Cu.
        pICugr=nu*exp(-EICugr/(kB*T));
        stock=(*TempsManip-log(random01())/pICugr);
        if (stock<Mini)
        {
            Mini=stock;
            tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
            eve[SPM[i][0]][j]=ICugr; // =301.
        }
    }
    else if (boite[v1S[SPM[i][0]][j]][j]==03 || boite[v1N[SPM[i][0]][j]][j]==03 ||
boite[v1O[SPM[i][0]][j]][j]==03 || boite[v1E[SPM[i][0]][j]][j]==03 || boite[v1SE[SPM[i][0]][j]][j]==03 ||
boite[v1NO[SPM[i][0]][j]][j]==03)
    {
        // Insertion Cu voisin d'oxyde.
        pICunoy=nu*exp(-EICunoy/(kB*T));
        stock=(*TempsManip-log(random01())/pICunoy);
        if (stock<Mini)
        {
            Mini=stock;
            tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
            eve[SPM[i][0]][j]=ICunoy; // =302.
        }
    }
    else
    {
        // Insertion Cu isolé.
        pICu=nu*exp(-EICu/(kB*T));
        stock=(*TempsManip-log(random01())/pICu);
        if (stock<Mini)
        {
            Mini=stock;

```

ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA

```

        tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
        eve[SPM[i][0]][j]=ICu; // =300.
    }
}
// Cu d'un groupe peut en sortir en migrant à nouveau:
if (random01()>(NbVoisins/6.)) // + grand le nb de voisins, + petite la proba de sortir du groupe.
{
    pDCu=nu*exp(-EDCu/(kB*T));
    stock>(*TempsManip-log(random01())/pDCu);
    if (stock<Mini)
    {
        Mini=stock;
        tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
        eve[SPM[i][0]][j]=DCu; // =305.
    }
}

break;
case 31: // Al-Cu hcp: insertion possible.
goto IdemCuhcp;
break;

case 33: // Cu inséré dans Al : réversible.
pSCu=nu*exp(-ESCu/(kB*T));
stock>(*TempsManip-log(random01())/pSCu);
if (stock<Mini)
{
    Mini=stock;
    tOcc[SPM[i][0]][j]=stock;
    eve[SPM[i][0]][j]=SCu; // =303, sortie en fcc.
}
break;

case 98:
tOcc[SPM[i][0]][j]=tFinal;
break;
case 99:
tOcc[SPM[i][0]][j]=tFinal;
break;
}
}
}
/* Un temps minimum a été stocké sur chaque SPM, associé à 1 événement.
Il faut ensuite chercher le minimum GLOBAL sur TOUS les sites du substrat. */

*TempsMini=tFinal;
for (i=0 ; i<NS ; i++) // Boucle pr trouver le tMin sur TOUS LES SITES.
{
    if (*TempsMini > tOcc[i][j])
    {
        *TempsMini = tOcc[i][j];
        *QuelSite = i;
        NvEv=eve[i][j];
    }
}

```

```

    }
}
if (*TempsMini<tManip)
{
    printf("\n\t ERREUR: tMin < tManip !!!!!!!!!!!!!\n");
    return 666;
}
// => En sortie : tMin associé à QuelSite et à l'événement stocké en eve[*QuelSite][j].
return NvEv;
}

void CoordXYZ(FILE* output) // Ecrit dans fichier 'Config_Finale.xyz' les coord atomiques de la
configuration finale du système.
{
    int i=0, j=0, c=0, l=0;
    double A=2.85800, B=2.47500, C=2.32500;
    double X=0.0, Y=0.0;

    if (output == NULL) // on teste l'ouverture du fichier par le contenu du pointeur "output"
        printf("Le fichier 'Config_Finale.xyz' ne s'est pas ouvert correctement \n");
    else
    {
        fprintf(output, "%d \n", NS*epaisseur+NArr);
        fprintf(output, "%.9f s d'exp simulée par COCOA, %d evenements\n", tManip, compteur);
        for (j=0 ; j<HAUTEUR ; j++)
        {
            for (l=0 ; l<NL ; l++) // Décompte des lignes.
            {
                for (c=0 ; c<NC ; c++) // Décompte des colonnes.
                {
                    X=((j+1)*A/2)+(c*A);
                    Y=(j*0.825)+(l*B);
                    i=(NC*l)+c; // Prise en compte des Conditions aux Limites Périodiques.
                    switch (boite[i][j])
                    {
                        case 01: // Lacune + Al fcc
                            fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X+(A/2), Y+(B/3), (j*C));
                            break;
                        case 02: // Lacune + Al hcp
                            fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X+A, Y+2*B/3, j*C);
                            break;
                        case 03: // Lacune + O fcc
                            fprintf(output, "O %f %f %f\n", X+(A/2), Y+(B/3), j*C+0.775);
                            break;
                        case 04: // Lacune + O hcp
                            fprintf(output, "O %f %f %f\n", X+A, Y+2*B/3, j*C+0.775);
                            break;
                        case 98: // Al-O fcc fixé pour noyau d'oxyde après extraction.
                            fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X, Y, j*C);
                            fprintf(output, "O %f %f %f\n", X+(A/2), Y+(B/3), (j*C)+0.775);
                            break;
                        case 99: // O fcc + Al hcp pour extraction

```

```

    fprintf(output, "O %f %f %f\n", X+(A/2), Y+(B/3), j*C+0.775);
    fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X+A, Y+2*B/3, j*C);
    break;

    case 10: // Al réseau
    fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X, Y, j*C);
    break;
    case 20: // Al-O fcc
    fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X, Y, j*C);
    fprintf(output, "O %f %f %f\n", X+(A/2), Y+(B/3), (j*C)+0.775);
    break;
    case 21: // Al-O hcp
    fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X, Y, j*C);
    fprintf(output, "O %f %f %f\n", X+A, Y+(2*B/3), (j*C)+0.775);
    break;
    case 30: // Al-Cu fcc
    fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X, Y, j*C);
    fprintf(output, "Cu %f %f %f\n", X+(A/2), Y+(B/3), (j*C)+1.6); // FYI, ce n'est pas la
hauteur trouvée par le calcul
    break;
    case 31: // Al-Cu hcp
    fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X, Y, j*C);
    fprintf(output, "Cu %f %f %f\n", X+A, Y+2*B/3, j*C+1.6);
    break;
    case 33: // Al-Cu dumbbell
    fprintf(output, "Cu %f %f %f\n", X, Y, j*C);
    fprintf(output, "Al %f %f %f\n", X+(A/2), Y+(B/3), (j*C)+0.775);
    break;
}
}
}
}
}

void Recap(FILE* output, FILE* output2)
{
    int i=0, j=0;
    if (output == NULL) // on teste l'ouverture du fichier par le contenu du pointeur "output"
        printf("Le fichier 'RecapOccup.dat' ne s'est pas ouvert correctement \n");
    else
    {
        fprintf(output, "%d \tNC \n%d \tNL \n%d \tepaisseur\n", NC, NL, epaisseur);
        fprintf(output, "%d \tT \n%d \tNb d'evenements \n%.9f \tTemps simule\n", T, compteur, tManip);
        fprintf(output, "%.1f \tflux O \n%.1f \tflux Cu \n%d \tNb arrivees\n", fluxOx, fluxCu, NArr);

        for (j=0 ; j<=epaisseur ; j++)
        {
            for (i=0 ; i<NC*NL ; i++)
            {
                fprintf(output, "%d\n", boite[i][j]);
            }
        }
    }
}

```

```
    }  
  }  
  for (i=0 ; i<NC*NL ; i++)  
  {  
    if (Cullots[i]>=2.86)  
    {  
      fprintf(output2, "%d %f\n", i, Cullots[i]);  
    }  
  }  
}  
  
void XPS(int j, FILE* outputXPS)  
{  
  int Al0O=0, Al1O=0, Al2O=0, Al3O=0, Al4O=0;  
  int Al0Cu=0, Al1Cu=0, Al2Cu=0, Al3Cu=0, Al4Cu=0;  
  int i=0, k=0;  
  // On compte le nombre d'occurrence pour chaque type de coordination, Al-O puis Al-Cu.  
  for (i=0 ; i<NS ; i++)  
  {  
    for (k=0 ; k<=j ; k++)  
    {  
      switch(CoordO[i][j])  
      {  
        case 0:  
          Al0O++;  
          break;  
        case 1:  
          Al1O++;  
          break;  
        case 2:  
          Al2O++;  
          break;  
        case 3:  
          Al3O++;  
          break;  
        case 4:  
          Al4O++;  
          break;  
      }  
      switch(CoordCu[i][j])  
      {  
        case 0:  
          Al0Cu++;  
          break;  
        case 1:  
          Al1Cu++;  
          break;  
        case 2:  
          Al2Cu++;  
          break;  
        case 3:  
          Al3Cu++;  
      }  
    }  
  }  
}
```


ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA

```

        break;
        case 4:
            Al4Cu++;
            break;
    }
}
}

fprintf(outputXPS, "###%d Evenements ###\n#%.9f \tTemps simule\n#%d \tarrivees\n",compteur,
tManip, NArr);
fprintf(outputXPS, " %d \t\tAl0O \n %d \t\tAl1O \n %d \t\tAl2O \n %d \t\tAl3O \n %d
\t\tAl4O \n", Al0O, Al1O, Al2O, Al3O, Al4O);
fprintf(outputXPS, " %d \t\tAl0Cu \n %d \t\tAl1Cu \n %d \t\tAl2Cu \n %d \t\tAl3Cu \n %d
\t\tAl4Cu \n", Al0Cu, Al1Cu, Al2Cu, Al3Cu, Al4Cu);

// On compte la coalescence des noyaux de cuivre
int NbIlots=0;
double Xi=0, Xj=0, Yi=0, Yj=0, p=0, q=0, D=0;
int Coal=0;
double Rayon=0;
for (i=0 ; i<NS ; i++)
{
    if (Cullots[i]>=2.86) // Condition pour éviter que les noyaux d'oxyde (R=2.85) comptent comme
ilots de cuivre.
    {
        NbIlots++;
        //fprintf(outputXPS, "%f\t", Cullots[i]);
        // Calculer la position du site i:
        Xi=(i/NC)*2.86*sin(3.14159/3);
        Yi=(i%NC)*2.86+(i/NC)*1.429;
        for (j=i+1 ; j<NS ; j++)
        {
            if (Cullots[j]>=2.86)
            {
                Rayon=Cullots[i]+Cullots[j];
                // Calculer la position du site j:
                Xj=(j/NC)*2.86*sin(3.14159/3);
                Yj=(j%NC)*2.86+(j/NC)*1.429;
                // Calculer les distances possibles vers ilots:
                p=fabs(Xi-Xj);
                q=fabs(Yi-Yj);
                D=sqrt(pow(p,2)+pow(q,2)); // distance = racine(p2+q2).

                if (D<=Rayon+1)
                    Coal++;
            }
        }
    }
}

fprintf(outputXPS, "#%d points de coalescence pour %d ilots\n", Coal, NbIlots);
}

```

- Contenu du fichier 'declaration.h' -

```

#define SURFACE 1000000
#define HAUTEUR 20

/** Déclarations des variables globales **/
int NC=0, NL=0, epaisseur=0, maxEv=0; // Nb de couches remplies d'Al au départ, Nb max
d'événements.
int T=0; // Température en Kelvin.
double tFinal=0., fluxOx=0., fluxCu=0.; // temps max de simulation, Flux d'arrivée d'atomes,
Fréquence de tentative.
int NS=0, *NbSites=&NS; // Nombre total de sites, égal à NC*NL
int pas=0;

double tArr=0., *TempsArriv=&tArr; // Temps associé à une arrivée
double tManip=0., *TempsManip=&tManip; // Temps de l'horloge
double Dt=0.; // Delta t
double tMin=0.5, *TempsMini=&tMin;
int sitArr=-1, *SiteArriv=&sitArr; // Site où se passe l'arrivée
int sitEv=-1, *QuelSite=&sitEv; // Site où se passe l'événement
int sitCu=-1, *SiteCu=&sitCu;
int NArr=0, compteur=0, NMCu=0;

// Variables contenant les énergies d'activation associées aux mécanismes:
double EMOfh=0, EMOhf=0, EMOff=0, EICu=0, EICugr=0, EICunoy=0, ESCu=0, EDCu=0;
// Variables contenant les probabilités associées aux mécanismes, calculées à partir des énergies
d'activation:
double pMOfh=0, pMOhf=0, pMOff=0, pICu=0, pICugr=0, pICunoy=0, pSCu=0, pDCu=0;

int boite[SURFACE][HAUTEUR]={0}; // Tableau 2D contenant les occupations.
double tOcc[SURFACE][HAUTEUR]={0}; // Tableau 2D contenant les temps d'occurrence mini de
chaque site.
int eve[SURFACE][HAUTEUR]={0}; // Tableau 2D contenant l'événement associé au temps mini
sur chaque site.

/**Tableaux contenant les premiers voisins, respectivement: Sud, Nord, Est, Ouest, Nord-Ouest, Sud-Est,
Haut, Bas. Ils sont remplis dans la fonction "voisinage" **/
int v1S[SURFACE][HAUTEUR]={0}, v1N[SURFACE][HAUTEUR]={0}, v1E[SURFACE]
[HAUTEUR]={0}, v1O[SURFACE][HAUTEUR]={0};
int v1NO[SURFACE][HAUTEUR]={0}, v1SE[SURFACE][HAUTEUR]={0}, v1H[SURFACE]
[HAUTEUR]={0}, v1B[SURFACE][HAUTEUR]={0};

/** Tableaux pour la migration de Cu**/
int CuSeuls[SURFACE]={0}; // Tableau ayant comme indice les sites de surface, et contenant 0 si site
vide et 1 si occupé par un Cu ISOLE seulement.
double CuIlots[SURFACE]={0}; // Tableau ayant comme indice le centre d'un ilot Cu, et contenant le
rayon associé à cet ilot. (Cu isolé est un ilot!)

/** Tableaux pour analyse XPS**/
int CoordO[SURFACE][HAUTEUR]={0}, CoordCu[SURFACE][HAUTEUR]={0};

```

ANNEXE 3 : Contenu du code COCOA

```
int SPM[40][2]={0}; // Tableau à 2 colonnes contenant les coord {i,j} des SPM du site considéré
int nSPM=0, *NombreSPM=&nSPM; // Nombre total de SPM du site considéré
const double kB=8.62E-5; // Constante de Boltzmann en eV/K.
const double nu=1.0E13; // Fréquence de tentative en Hertz

/** Déclaration des fonctions */
void lecture();
void voisinage();
void remplissage();
double random01();
int Arrivee(int *SiteArriv, double *TempsArriv, double *TempsManip);
int Top(int indice);
int CuGroup(int couche, double Dt, int *NombreSPM);
void ecriture(FILE* output, int typEv, int *QuelSite, int *SiteCu, int couche, double *TempsManip);
int NvConfig(int sitEv, int couche, int typEv, int *SiteCu);
int CalculTemps(int nSPM, int couche, int NvEv, double *TempsManip, double *TempsMini);
void CoordXYZ(FILE* output);
void Recap(FILE* output, FILE* output2);
void XPS(int couche, FILE* outputXPS);

typedef enum Event Event; // énumération de TOUS les mécanismes possibles, sur plusieurs lignes.
enum Event
{
    ARRIVEE_O_fcc, ARRIVEE_O_hcp, EXTRACTION, ARRIVEE_Cu_fcc, ARRIVEE_Cu_hcp,
    MOfh=200, MOfhS=201, MOfhO=202, MOffN=203, MOffS=204, MOffE=205, MOffO=206,
    MOffNO=207, MOffSE=208,
    MOhf=210, MOhfN=211, MOhfE=212,
    ICu=300, ICugr=301, ICunoy=302, SCu=303, MCu=304, DCu=305
};
```