



HAL
open science

Nanothermites multicouches Al/CuO : caractérisation et application

Mohammadmahdi Bahrami

► **To cite this version:**

Mohammadmahdi Bahrami. Nanothermites multicouches Al/CuO : caractérisation et application. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. Français. NNT : . tel-01017799

HAL Id: tel-01017799

<https://theses.hal.science/tel-01017799>

Submitted on 5 Aug 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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : *Micro et nanosystèmes*

Présentée et soutenue par **Mohammadmahdi Bahrami**

Le 28 Novembre 2013

Titre : Nanothermite multicouche Al/CuO, Caractérisation et application

JURY

<i>Grégory Abadias</i>	<i>Rapporteur</i>	<i>Professeur Université de Poitiers</i>
<i>Brigitte Pecqunard</i>	<i>Rapporteur</i>	<i>Maitre de conférences ICMCB Bordeaux</i>
<i>Christophe Tenailleau</i>	<i>Examineur</i>	<i>Maitre de conférences CIRIMAT Toulouse</i>
<i>Mehdi Djafari Rouhani</i>	<i>Examineur</i>	<i>Professeur Université de Toulouse 3</i>
<i>Laurent Munier</i>	<i>Examineur</i>	<i>Ingénieur DGA</i>
<i>Pierre Alphonse</i>	<i>Invité</i>	<i>Professeur Université Toulouse 3</i>
<i>André Pfiffer</i>	<i>Invité</i>	<i>Ingénieur Roxel</i>
<i>Carole Rossi</i>	<i>Directrice de thèse</i>	<i>Directeur de recherche CNRS</i>

Ecole doctorale : GEET
Unité de recherche : LAAS-CNRS
Directeur(s) de Thèse : Carole ROSSI

REMERCIEMENT

Ce mémoire présente mes travaux de recherche effectués au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS au sein du groupe Nanosystèmes Ingénierie et Intégration des Systèmes (N2IS). Je remercie les directeurs successifs du LAAS-CNRS Mr Raja Chatila et Mr Jean Arlat, ainsi que le directeur du groupe N2IS Jean-Yves Fourniols pour m'avoir accueillie pendant les trois années qu'a duré ma thèse et auquel j'adresse un remerciement particulier pour m'avoir toujours écoutée, soutenue et encouragée à suivre mon objectif professionnel.

Ces travaux n'auraient pas été complets sans la participation de Christophe Tenailleau et Pierre Alphonse du CIRIMAT pour avoir participé dans la partie caractérisation de cette thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du Jury d'avoir accepté de participer à la soutenance de cette thèse. Tout d'abord, le président du Jury Mehdi Djafari Rouhani que je remercie de s'être acquitté de cette tâche dans la bonne humeur ainsi que les rapporteurs et examinateurs : Mr Grégory Abadias, professeur à l'Université de Poitiers, Mme Brigitte Pecquenard, Maître de conférence au ICMCB de Bordeaux, Mr Pierre Alphonse, professeur à l'Université de Toulouse 3, Mr Christophe Tenailleau, Maître de conférences au CIRIMAT de Toulouse ainsi que Mr André Pfiffer de ROXEL Bordeaux pour avoir financé ces travaux de thèse et Mr Laurent Munier de la DGA (Délégation Générale de l'Armement) à Bagnex. Merci à tous pour vos remarques pertinentes sur mes travaux ainsi que vos encouragements.

Je tiens à remercier à ma directrice de thèse, Carole Rossi, pour toute son aide, guide et disponibilité qui m'a permis d'amener ce travail à son but. Je remercie aussi Daniel Estève pour ses sages conseils tout au long de ma thèse.

Ces travaux de thèse n'auraient jamais pu aboutir sans le soutien technique en salle blanche des joyeux drilles de l'équipe TEAM dans son ensemble. La liste est longue et je remercie chaleureusement plus particulièrement : Véronique Conédéra toujours disponible et présente pour trouver une solution et qui, bien au-delà du travail, est une personne formidable !, Ludovic Salvagnac toujours là pour me faire un dépôt en urgence et aussi pour évacuer la pression ! Un grand merci à Laurent Mazonq, Adrian Laborde, Monique Benoît, Samuel Charlot, David Colin, Pierre-François Calmon et Christina Villeneuve pour vos compétences tout d'abord, l'ambiance qui règne en salle, votre gentillesse ainsi que pour votre disponibilité pour nous accompagner tout le long de notre process.

Je tiens également à remercier très chaleureusement Xavier Dollat pour la qualité de son travail lui qui n'a rien à envier à MacGyver et qui a sans aucun doute apporté à cette thèse

d'ingénieuses innovations. Je lui suis reconnaissante d'avoir toujours été à mes côtés pour surmonter les innombrables « problèmes techniques »

Je vais aussi Saluer et remercier a tout mes colleges de bureau depuis mon arrivé au LAAS : Guillaume Taton, Cloé Lanthony, Ludovic Glavier, Cédric Mastail, jean Marie Ducéré, Marc Fuet et une grande remerci à Marine Petrantoni pour tous ces aides et les conseiles qui m'a donné sur ce projet.

Je remercie aussi toutes ces personnes très spéciales pour moi qui viennent de l'extérieur du labo et qui m'ont toujours soutenu.

Le LAAS-CNRS m'a permis, pendant ces trois années, de rencontrer un grand nombre de personnes, permanents, doctorants, post-doc ou encore stagiaires. Je les remercie pour leur sympathie et leur soutien.

En fin, je terminerai par une pensé affectueuse pour mes proches, notamment ma mère, femme exemplaire à mes yeux, qui ma épaulée tout le long de ma scolarité, et durant une bonne partie de ma thèse, et, mon père qui ma encourager et supporter jusqu'au bout, pour tous les projets dans lesquels je me suis impliqué d'une manière ou d'une autre. Le leurs dois bien plus que je ne saurai jamais exprimer.

TABLE DES MATIERES :

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUE	5
1 Introduction	6
2 Contexte	6
3 Les matériaux thermites.....	10
4 Apport de la nanostructuration pour ces matériaux	11
5 Résumé des travaux sur les nanothermites.....	12
6 Etat de l'art des procédés de synthèse des nanothermites	13
6.1 Mixage de nanopoudre	13
6.2 Arrested reactive Milling (ARM)	14
6.3 Assemblage dirigé de nanopoudre	15
6.4 Procédés dits « Sol-gel »	16
6.5 Les procédés de nanostructuration	18
6.5.1 La nanostructuration 1D, 2D.....	18
6.5.2 Structure type Coreshell	19
6.5.3 Structures « multicouches »	20
7 Résumé.....	22
8 Notre problématique et objectif de cette thèse	23
9 Conclusion	24
CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES AL/CUO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES	26
1 Introduction	27
2 La technologie de dépôt des multicouches Al/CuO	28
2.1 Procédé de dépôt	28
3 Caractérisations structurelles et analyses chimiques des multicouches Al/CuO et des interfaces Al-CuO et CuO-Al.....	32
3.1 Caractérisation structurelle des couches Al, CuO et de leurs interfaces	33
3.2 Analyse chimique des couches Al et CuO et de leurs interfaces	38
3.2.1 Principe des analyses XPS	40
3.2.2 Résultats des analyses XPS.....	41
4 Eléments de compréhension de la formation et rôle des interfaces.....	44
4.1 Mise en place d'une expérience visant à comprendre la formation de la couche $Al_xCu_yO_z$ entre CuO et Al.....	44
4.2 Dépôt d'une interface nanocontrôlée d'Alumine par ALD (Atomic Layer Deposition)	45
4.3 Résultats.....	47
5 Etude de la réactivité et chaleur de réaction des multicouches.....	48
5.1 Description des analyses thermiques par DSC	49
5.2 Description du banc de mesure de la vitesse de propagation de la flamme	50

TABLE DES MATIERES :

5.3	Influence de la couche barrière sur la réactivité d'une bicouche Al-100nm / CuO-100nm	51	
5.3.1	Préparation des échantillons	51	
5.3.2	Résultats	51	
5.4	Influence de la stœchiométrie et de l'épaisseur des couches sur la réactivité et chaleur de réaction	53	
5.4.1	Préparation des échantillons	53	
5.4.2	Résultats des analyses DSC	55	
5.4.2.1	Influence de la stœchiométrie	55	
5.4.3	Influence de l'épaisseur des couches	61	
5.4.3.1	Effet de recuits post-dépôt	63	
5.4.4	Résultats des mesures de combustion	64	
5.4.4.1	Effet des épaisseurs et stœchiométrie des couches sur la vitesse de combustion	64	
6	Conclusion	67	
 CHAPITRE 3 : EXEMPLE D'APPLICATION DES MULTICOUCHES AL/CuO : CONCEPTION ET REALISATION D'UN SYSTEME D'ALLUMAGE SECURISE ET INTELLIGENT SUR PUCE..... 68			
1	Introduction	69	
2	Problématiques des systèmes d'initiation : apport potentiel des nanothermites	69	
2.1	Cahier des charges	71	
3	Conception de l'allumeur sécurisé intégrant la puce d'initiation à nanothermite	71	
3.1	Fabrication de la puce d'initiation à nanothermite Al/CuO	74	
3.2	Procédé de fabrication des puces d'initiation à nanothermites	76	
3.2.1	Niveau 1 : Réalisation des résistances en Cr/Pt/Au	76	
3.2.2	Niveau 2 : Connexions électriques en or	77	
3.2.3	Niveau 3 : Isolation électrique entre la résistance et la nanothermite Al/CuO	78	
3.2.4	Niveau 4 : Dépôt de la nanothermite	79	
3.2.5	Découpe	80	
3.3	Caractérisations électriques de l'initiation de la nanothermite Al/CuO	80	
3.3.1	Mesure des puissances et temps d'initiation	82	
3.3.2	Mesure des puissances de réaction	84	
3.4	Caractérisation de l'allumage d'un propergol par la nanothermites	85	
3.4.1	Description de l'expérience et du montage	85	
4	L'actionneur rotatif d'armement et désarmement	87	
5	Assemblage des démonstrateurs	89	
6	Electronique de commande	90	
7	Résultats des tests finaux	92	
7.1	Tests d'allumage en position sécurisée	92	
7.2	Tests d'allumage en position armée	93	
8	Conclusion	95	
 CONCLUSION GENERALE			95
 REFERENCES			100
 BIBLIOGRAPHIQUES			100
 ANNEXE 1			120

TABLE DES MATIERES :

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui les technologies MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) nous offrent une capacité à réaliser des systèmes miniaturisés à moindre coût. En association avec les technologies microélectroniques, elles sont devenues de plus en plus largement diffusées. Nées à la fin des années 1980, ces technologies ont permis de mettre à point des systèmes autonomes, performants, collectifs et complexes en utilisant la technologie multifonctionnelle microélectronique sur silicium [1-3]. Depuis lors, elles sont devenues d'usages courants dans les industries et ont trouvé des domaines d'applications très divers, tels que l'automobile [4,5], l'espace [6-8], le secteur médical [9,10], la défense [11-14]. Grâce à la nouveauté de ces technologies et leur aptitude à la miniaturisation, il a été possible de minimiser les volumes et les coûts de fabrication dans les microsystèmes embarqués et à assurer leur diffusion.

L'intérêt d'investir dans des projets dédiés aux MEMS reste grand aujourd'hui dans le monde entier. Les perspectives d'industrialisation des microsystèmes selon les besoins et les applications demandées évoluent et continuent d'évoluer favorablement à grande vitesse. Parmi les différentes applications des technologies MEMS, la génération et la gestion de l'énergie embarquée ont ouvert de nouvelles voies technologiques. Une option possible, combinaison entre la microélectronique et la pyrotechnie, vise à intégrer des micro-sources d'énergie thermiques ou de pression dans les microsystèmes afin de pouvoir, dans un premier temps, stocker de l'énergie dans ces systèmes et ensuite récupérer cette énergie libérée pour l'utiliser : c'est le domaine de la **MICROPYROTECHNIE** initiée au LAAS dans les années 90.

La pyrotechnie était initialement liée aux industries militaires et spatiales mais avec l'évolution des exigences de sécurité dans les automobiles et le développement des airbags, s'est ouverte une nouvelle voie vers les applications civiles. C'est dans cette perspective que notre équipe de recherche au LAAS-CNRS a proposé un concept innovant de pyroMEMS sur silicium, dans les années 1995 dans le cadre de la thèse de C.ROSSI pour les applications médicales [15-17]. Le nouveau domaine dédié aux micro-dispositifs a ouvert diverses applications telles que la micro propulsion, le micro actionnement pneumatique, la microsoudure in situ, les micro-sources d'énergie, que ce soit pour le secteur civil ou militaire.

Pour répondre aux besoins de ces dispositifs miniaturisés, dans les années 2000 est née l'idée d'intégrer des matériaux énergétiques en technologie collective microélectronique pour application dans les microsystèmes. Les matériaux énergétiques que nous recherchons pour intégrer en technologie collective microélectronique sont des matériaux solides dont l'enthalpie et la réactivité sont toutes les deux le plus élevées possible afin qu'ils aient une réaction soutenue, même en faible épaisseur. Ces matériaux solides doivent être aussi stables dans le temps et à température ambiante et déclenchable sous certaines conditions d'excitations telles que une élévation de température, un choc électrique ou mécanique [18,19]. Il existe plusieurs catégories de matériaux énergétiques

INTRODUCTION GENERALE

solides candidats et qui présentent différents comportements en termes de conditions d'initiation, régime de décomposition (combustion, déflagration, détonation) et produits dégagés [20]. Ils sont catégorisés suivant les appellations suivants : les poudres et propergols, les explosifs (primaires et secondaires), les substances pyrotechniques et aussi les couples bimétalliques tels que Al/Co, Al/Pt, Al/Ni, Al/Fe, Al/Ti, Al/Cu et les thermites qui sont constitués d'un métal et d'un oxyde métallique (Al/CuO, Al/Fe₂O₃, Al/MoO₃, Al/NiO). Les thermites sont les matériaux composites parmi les plus énergétiques. La réaction thermite consiste en une oxydoréduction du métal par les atomes oxygène de l'oxyde par transfert de chaleur ce qui implique aussi une énergie d'activation pour libérer l'énergie de réaction. Leur découverte remonte à la fin du 19^{ème} siècle mais ils étaient peu utilisés car ils souffrent d'une réactivité lente lorsqu'ils sont à l'échelle macroscopique.

Répondant aux exigences des microsystèmes, stables, stimulables par élévation de température, notre équipe de recherche au LAAS-CNRS a commencé l'élaboration des nano-thermites Al/CuO par la technologie microélectronique avec la thèse de M.Petrantoni[112]. En effet ce choix a été motivé par le fait que le couple Al/CuO fait partie des thermites les plus réactives avec une chaleur de réaction remarquable (21KJ/cm³, 3,9KJ/g) qui est proche de celle du TNT. L'aluminium et le cuivre sont des matériaux abondants et couramment utilisés en microélectronique. Marine Pétrantoni dans sa thèse a mise au point un procédé de dépôt multicouches Al/CuO par pulvérisation cathodique et a démontré qu'en diminuant la taille des Al et CuO, il était possible de produire un matériau qui avait une initiation et combustion en couche mince. C'est dans ce cadre-là que se positionne mon travail de thèse qui vise alors à **étudier expérimentalement des nano-thermites de type multicouches Al/CuO déposées par pulvérisation cathodique afin de :**

- **Caractériser finement la morphologie des couches Al et CuO et de leur interface.**
- **Caractériser et comprendre l'influence de la stœchiométrie et épaisseur des couches sur les paramètres de réaction à savoir la vitesse de combustion et l'énergie de décomposition appelée Enthalpie, ΔH .**
- **Comprendre le rôle des interfaces dans processus de réaction. Ce dernier point est réalisé conjointement avec la thèse de C.Lanthony qui porte sur les modélisations des interactions Al/CuO.**

Ce manuscrit se présente en 3 chapitres. Dans le **chapitre 1**, nous présenterons le contexte, l'émergence de la micropyrotechnie, l'intérêt de la nano-structuration pour les matériaux énergétiques et nous présenterons rapidement les différents procédés de synthèse des nanothermites reportés dans la littérature ouverte. Nous finirons par poser la problématique et exposerons les objectifs scientifiques et technologiques de notre travail de thèse.

Dans le **chapitre 2**, après un rappel de la technologie que nous avons choisi d'utiliser pour le dépôt de la nanothermite Al/CuO, nous nous focaliserons sur les résultats des

INTRODUCTION GENERALE

caractéristiques expérimentales. Des multicouches Al/CuO de différentes épaisseurs sont réalisées par pulvérisation cathodique réactive. Les couches minces sont obtenues avec une précision +/-5 nm et n'ont pas d'impuretés décelables au niveau des surfaces et des couches observées par microscopie électronique. D'abord nous présenterons les résultats des analyses morphologiques et structurales par microscopie électronique en transmission (TEM), diffractométrie de rayons X (DRX) et spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS). Dans ce chapitre nous évaluerons aussi les propriétés de la nanothermite Al/CuO, en termes de chaleur de réaction par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Nous traitons aussi de la vitesse de combustion à température ambiante et dans l'air. Une section d'étude des interfaces permettra de mettre l'accent sur la formation de la zone intermixage qui se crée spontanément entre les deux couches Al-CuO et de son rôle.

Le **chapitre 3** sera consacré à illustrer l'intérêt de ces multicouches Al/CuO pour les microsystèmes qui sont la motivation première de ces développements matériaux. Nous avons choisi d'illustrer notre travail au travers d'une application de micro initiation sécurisé pour propulseurs solides dans le cadre d'un contrat industriel avec ROXEL (Contrat PEA APTE). Nous présenterons alors la conception, la réalisation et la caractérisation d'un démonstrateur d'allumeur sécurisé intégrant un initiateur à nanothermite Al/CuO. Les étapes de fabrication en salle blanche ainsi que toutes les étapes de conception et assemblage du système d'allumage sécurisé seront présentées. Les tests de caractérisation en termes d'énergie et temps d'initiation de la puce à nanothermite seront aussi présentés.

CHAPITRE 1 :ETAT DE L'ART ETPROBLEMATIQUE

1 Introduction

Les matériaux énergétiques sont une classe de matériaux capable de libérer de l'énergie dans certaines conditions d'utilisations. Notre laboratoire a été le premier dans les années 1995 à proposer un usage des matériaux énergétiques dans les micro dispositifs ce qui a engagé un important processus d'innovations dans le choix des matériaux (compatibilité avec les technologies microélectroniques) et dans leur mise en œuvre pour des usages embarqués divers et innovants. Notre thèse s'inscrit donc dans une succession de travaux qui visent la mise au point de nouvelles générations de matériaux susceptibles d'être intégrés sur des systèmes d'allumages miniaturisés. Mais le choix d'un matériau intégrable est un problème complexe, d'une part parce qu'il doit pouvoir être déposé dans le processus de fabrication du micro dispositif support et d'autre part parce qu'il doit permettre d'actionner dans de bonnes conditions d'autres matériaux énergétiques plus traditionnels. Nous reviendrons en détail sur notre problématique de thèse au paragraphe 7 en fin de chapitre.

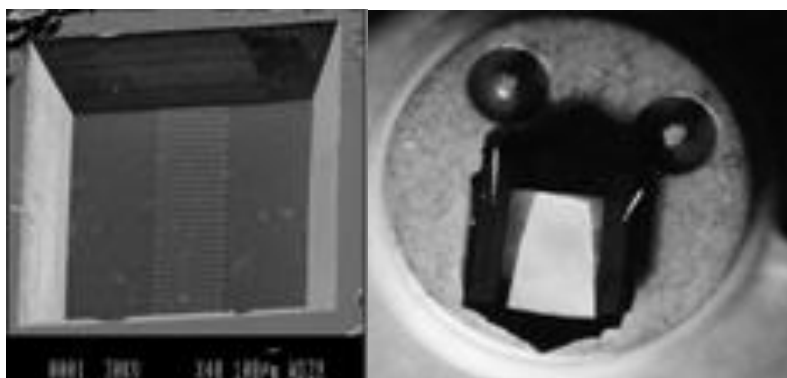
Nous allons tout d'abord présenter le contexte de nos travaux puis proposer un état de l'art des matériaux énergétiques qui montrera la très grande diversité des approches de recherche et d'amélioration suivies. Les résultats des recherches effectuées ces dernières années sur les matériaux énergétiques composites confirment l'idée que les propriétés caractéristiques, notamment la vitesse de combustion sont liées à la nature, l'intimité et à la structure des atomes constituants. C'est ainsi que, durant ces dernières années, plusieurs équipes de recherches se sont efforcées de contrôler les procédés d'élaboration aux très petites dimensions tels que mélange des nanopoudres, la synthèse par sol-gel, les procédés d'auto-assemblage chimique ou bio chimique et d'autres techniques comme l'Arrested Réactive Milling (ARM), les approches de dépôt en phase vapeur. Nous allons présenter une synthèse de ces travaux, en résumerons les principaux avantages et inconvénients et termineront ce chapitre par la présentation de notre problématique et de notre propre projet de recherche.

2 Contexte

Depuis l'invention de la poudre noire il y a 1000 ans, la fabrication des matériaux énergétiques est basée sur deux procédés principaux. L'incorporation « physique » dans une molécule, d'agents oxydants et réducteurs permet de produire des matériaux énergétiques dits monomoléculaires comme la nitrocellulose, nitroglycérine, trinitrotoluène. Le mixage de poudre d'agents oxydants (nitrate de potassium, d'ammonium, perchlorate...) avec une poudre réductrice (carbone, soufre...) permet d'obtenir les matériaux énergétiques dits composites (la poudre noire est un exemple illustratif). Jusque dans les années 1970, le développement et la recherche autour des matériaux énergétiques qu'ils soient monomoléculaires ou composites, étaient principalement motivés pour des applications militaires et spatiales avec comme objectif principal d'optimiser les performances, les

comportements de flamme, la stabilité, les propriétés détoniques ou propulsives, le vieillissement et mieux contrôler leur sensibilité.

D'ailleurs, des progrès très importants en chimie moléculaire ont permis de mettre au point de nouvelles formulations et molécules énergétiques permettant d'avoir des matériaux énergétiques stables tout en étant réactifs et générant l'effet désiré (optique, mécanique ou thermique en un temps très court) de façon fiable. C'est sans aucun doute ce qui a permis la diffusion massive des matériaux énergétiques dans des secteurs industriels nombreux. Citons la sécurité civile et militaire, le génie civil, la démolition, les feux d'artifice, l'industrie automobile et bien sûr le spatial. Selon le SFEPA (Syndicat des Fabricants d'Explosifs, de Pyrotechnie et d'Artifice)[134] le chiffre d'affaires de la pyrotechnie en France est de l'ordre de 1200 M€. Au début des années 90 a émergé l'idée d'intégrer sur les micro systèmes silicium des matériaux énergétiques dans la perspective de disposer des micro actionnements locaux dans des volumes extrêmement petits (inférieurs au mm^3) des forces relativement conséquentes ($\sim 0,1\text{N}$). L'exemple le plus illustrateur du mariage des matériaux énergétiques avec les micro systèmes est sans aucun doute l'airbag. Mais d'autres applications importantes pour la santé [1,2], l'espace [3,4,5] et le militaire [6,7,8,9] sont en cours de développement. Le LAAS a été un des instigateurs de cette discipline technologique dès 1995 avec la thèse de C. Rossi [10] qui a proposé un concept nouveau basé sur l'intégration d'une couche de matériau énergétique solide sur une puce de silicium, dispositifs appelés ensuite PYROMEMS (Voir figure 1). Il s'agissait initialement d'intégrer des matériaux énergétiques conventionnels de type propergol sur des initiateurs en silicium pour répondre à une problématique d'injection de médicament.



Résistance chauffante

Propergol en couche épaisse

Figure 1. PYROMEMS réalisé par dépôt d'une couche de propergol sur une résistance chauffante

Cette idée d'intégrer des matériaux énergétiques sur des puces de silicium a été développée par la suite dans diverses applications : la micro propulsion [11,19], la micro-initiation [20,22], la génération de gaz pour l'actionnement [23], le chauffage et soudure localisé [24], la microsoudure [111] et même pour applications dans l'industrie électronique et microélectronique: fusible, commutation, interrupteur, sécurisation de circuit[25].

Le concept de PYROMEMS a été utilisé aussi par des équipes internationales situées aux Etats-Unis, en Europe et en Asie. Aux Etats-Unis, on trouve par exemple le « Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) » [26,27] et l'université de Berkeley en Californie [28,29], le « Los Alamos National Laboratory » [30] au Nouveau Mexique, Georgia Institute of Technology [31-34], l'université du Missouri [35-36] et Sandia National laboratory [37-39]. En Europe, on retrouve notamment l'université de Neuchâtel [40,41] et le CEA – LETI [42] et en Asie, il existe des équipes aussi en Chine et au Japon [43,44].

De son côté, le LAAS depuis les années 95 a poursuivi le développement du concept. Dans les premières années (95-2000), l'effort technologique a porté essentiellement sur l'intégration par report des matériaux énergétiques de type propergol en couche épaisse ($\sim 100\mu\text{m}$) à partir de technologies classiques que sont le collage, la sérigraphie [45] et plus tard le jet d'encre [46] sur des initiateurs silicium de dimension supérieure au millimètre carré. Cela nécessitait donc de déposer le matériau, une fois le dispositif finalisé.

Depuis les années 2000, avec la tendance à la miniaturisation croissante des dispositifs, nous avons été confrontés à deux issues technologiques et matériaux. Les couches énergétiques déposées pouvaient présenter des délaminations lors de l'initiation liées à la différence de coefficient thermique et engendrant alors des problèmes de fiabilité. D'autre part, en deçà du millimètre, les matériaux conventionnels utilisés (propergol, double base et composite) n'assurent pas de combustion soutenue aux faibles dimensions et en couche mince ($< 500\mu\text{m}$). C'est alors que nous avons envisagé de lancer une réflexion sur l'élaboration d'une nouvelle génération de matériaux énergétiques adaptés aux microsystèmes avec comme objectif d'explorer des couches minces énergétiques (épaisseur $< 100\mu\text{m}$) à très forte réactivité et énergie tout en étant sécurisées, stables et intégrables en technologie MEMS c'est-à-dire en salle blanche.

Parallèlement à cette réflexion menée au LAAS en 2005 et publiées dans le Journal of sensors and actuators [131], la diffusion massive de matériaux énergétiques dans de nombreux secteurs d'applications grand public tels que le médical, l'automobile et l'aérospatial ont amené de nouvelles exigences matériaux en terme de performances (maîtrise des effets de la décomposition du matériau, multifonctionnalité ou « intelligence » du matériau) mais aussi en terme de non toxicité et écotoxicité.

Une première approche suivie par les chimistes des matériaux énergétiques tels que la SNPE (Société nationale des Poudres et des Explosifs) [133] est de travailler à partir de matériaux conventionnels et de chercher à améliorer et contrôler encore leurs performances en suivant les méthodologies basées sur des calculs de cinétique chimique et de thermodynamique. Les matériaux composites peuvent être optimisées en jouant sur les proportions oxydant / réducteur. Théoriquement, un équilibre parfait entre la proportion d'oxydant et de réducteur doit donner une densité d'énergie maximale. Ainsi, c'est dans cette catégorie de matériaux, que se trouvent les matériaux les plus énergétiques : par exemple, le Dinitroamide d'Ammonium/Aluminium (ADN/AI) **a un potentiel énergétique**

de 23 kJ/cm^3 [49]. Par contre à cause de la nature granuleuse de ces matériaux (mixage de deux poudres), leur cinétique de réaction reste limitée par le transfert de masse de la matière.

Pour les systèmes monomoléculaires comme le HMX (High Melting Explosive), RDX (Royal Demolition Explosive), TNT (trinitrotoluène) leur optimisation est difficile car les réactifs sont tous les deux contenus dans la même molécule ce qui rend le système rapidement instable et très sensible. Ainsi, il est bien connu que les matériaux monomoléculaires ont des réactivités très élevées mais des enthalpies de réaction moindres comparées aux composites. Actuellement la densité d'énergie la plus haute pour les matériaux monomoléculaires est environ la moitié de celle des composites les plus performants.

On retiendra donc que les matériaux énergétiques monomoléculaires permettent d'atteindre des réactivités très importantes (9 km/s [50,51]) mais ont une densité d'énergie libérée pour les meilleurs (11 kJ/cm^3) qui est moitié moins que celle des composites (23 kJ/cm^3) [52]. Les composites, eux, ont de très bonnes performances énergétiques mais souffrent d'une réactivité limitée (au maximum de quelques dizaines de millimètres par seconde) [53].

L'idée qui a alors émergé au LAAS et dans de nombreuses équipes américaines est de travailler à partir de matériaux composites et de réduire les distances entre les réactifs pour accroître au maximum les cinétiques de réaction.

Dans ce contexte, les thermites, sont apparues être des options très intéressantes dès le début des années 2000 [108,109] :

- Ce sont des matériaux composites et certaines réactions peuvent être très exothermiques (21 kJ/cm^3 libérée dans le cas de la réaction entre Al et CuO dans les conditions stœchiométriques).
- Ce sont des matériaux constitués de métaux et d'oxydes métalliques ou non métalliques. Ils sont donc pour un certain nombre compatibles avec les matériaux de la microélectronique et avec les technologies de structuration des MEMS. Nous verrons plus loin qu'il est possible de les déposer en couches minces par des technologies collectives et que donc ces matériaux répondent aux exigences des PYROMEMS.

Cette réflexion a été suivie par de nombreuses équipes comme le montre le nombre de publications sur les nanothermites en forte croissance (cf. figure 2), ce qui est en parfaite cohérence avec l'analyse et le positionnement du LAAS sur la « nano-énergétique » dans les années 2000 [54].

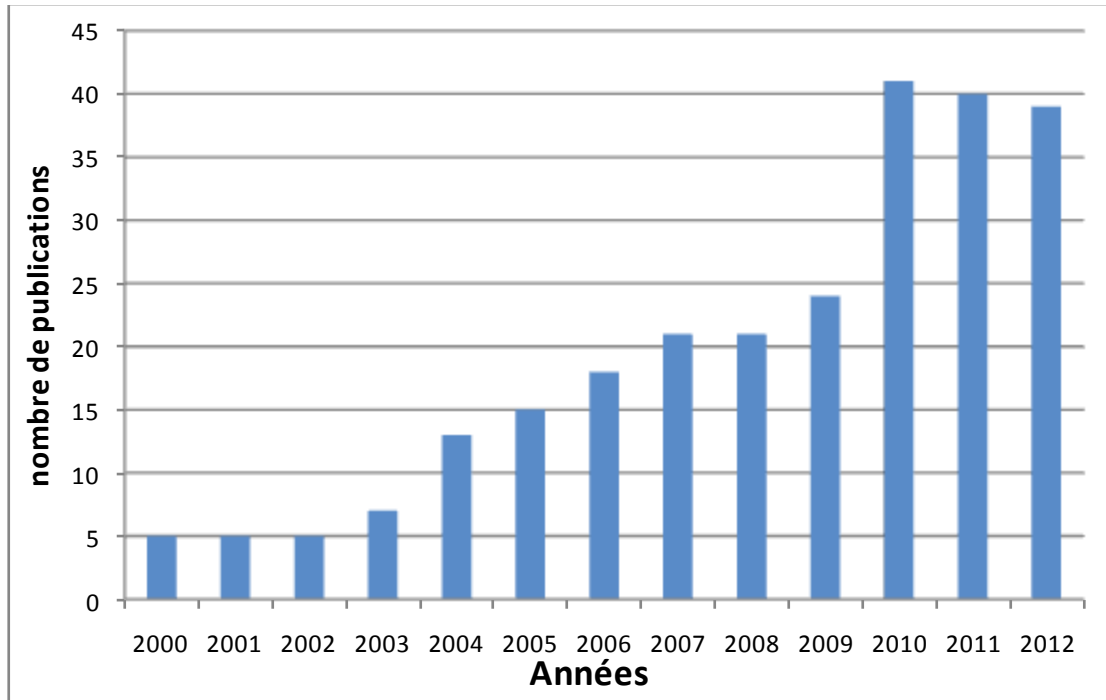


Figure 2. Nombre d'articles publiés sur les nanothermites suivant les années

3 Les matériaux thermites

La découverte des thermites remonte à 1893, lorsque le chimiste allemand Hans Goldschmidt essaie de mettre au point une façon de synthétiser des métaux purs en se passant de carbone. Il arriva à synthétiser du chrome pur par voie aluminothermique et se rendit compte rapidement de l'intérêt de sa découverte pour la soudure. Le nom thermite vient du très fort dégagement de chaleur que ces réactions engendrent, pouvant atteindre des températures de plus de 7000K [47].

D'un point de vue chimique, la réaction thermite désigne la réaction d'oxydoréduction d'un métal fortement réducteur par les atomes oxygène d'un oxyde. Contrairement à certaine réaction d'oxydation, les réactions thermites se font par transfert de chaleur et nécessitent donc une énergie d'activation, tout en libérant beaucoup d'énergie (équation n°1) :



Avec M_1 : Métal (généralement de l'aluminium), M_2 : Métal ou matériau non métallique, M_1O et M_2O : oxydes métalliques correspondant et ΔH : chaleur de réaction.

Les principaux couples étudiés dans le domaine scientifique sont : Al/ Fe_2O_3 [119-121], Al/ MoO_3 [123,124], Al/ NiO [124-126], et Al/ CuO [62,63,127-129] (voir Tableau 1 pour les enthalpies de réaction).

Tableau 1. Caractéristiques de quelques thermites.

Réactant	Densité du mélange (g/cm ³)	Chaleur de réaction		Température (K)
		(cal/g)	(cal/cm ³)	
2Al + 3NiO	5,214	822,3	4288	3187
Al + Fe ₂ O ₃	4,175	945,4	3947	3135
2Al + 3CuO	5,109	974,1	4976	2843
2Al + 3MoO ₃	3,808	1124	4279	3253

4 Apport de la nanostructuration pour ces matériaux

Comme précédemment mentionné pour les matériaux composites, lorsque les thermites sont issus de mélange de poudres macroscopiques de dimensions supérieures au micromètre, la quantité d'énergie dégagée et la vitesse de réaction sont fonction du ratio entre oxydant et réducteur [57]. Dans les conditions stœchiométriques l'énergie libérée par la réaction exothermique atteint sa valeur maximale et la réactivité est limitée par le temps de diffusion des réactifs, elle est donc fonction de leur proximité. Ainsi, l'intimité et la morphologie des réactifs (taille des grains de poudre [55]) dans ces matériaux sont des éléments très sensibles pour leurs performances. C'est ainsi que les thermites à grain microscopique souffrent d'une réactivité lente : M. L. Pantoya et al. [56] ont montré que dans le cas d'une thermite Al/MoO₃, le délai d'allumage était de 6s pour des microparticules d'Al de 20 μm de diamètre, ce qui est extrêmement long comparé aux matériaux énergétiques conventionnels (compris entre quelques microsecondes et la seconde pour le tétranitrate de pentaérythritol ou PETN) [11].

C'est donc un handicap majeur pour leur fonctionnement en couche mince car à ces vitesses de combustion la chaleur de réaction s'évacue dans le substrat et la flamme s'éteint. Les thermites, quoique ayant un fort potentiel énergétique, souffrent d'une réactivité trop faible pour leur exploitation directe dans les microsystèmes. L'idée exploitée par M. L. Pantoya, T. P. Weihs ou encore M. R. Zachariah aux Etats-Unis, l'ISL et le LAAS a été de diminuer la taille des réactifs en travaillant soit à partir de nanopoudres [58-61] ou par la nanostructuration [54,62,63,64] ce qui permet d'augmenter la réactivité. En effet, si l'on considère la réduction de la taille des particules, cela a pour effet d'augmenter l'intimité des réactifs (cf. figure3) en augmentant leur surface de contact (aussi appelée surface spécifique) [66]. Par exemple, une particule d'aluminium de 30 μm de diamètre a une surface spécifique de 0,07 m²/g environ contre 74 m²/g pour une même particule de 30 nm de diamètre (surface spécifique d'une particule de poudre = surface de la particule / masse de la particule).

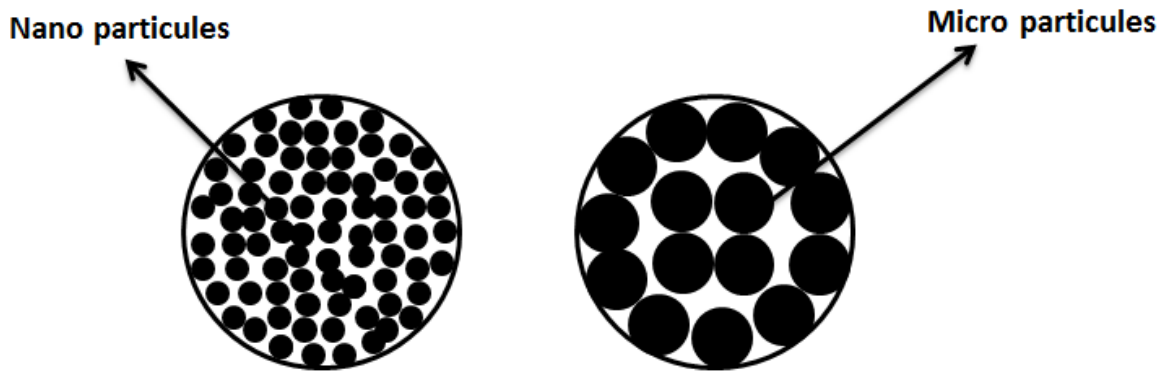


Figure 3. Apport de la nanostructuration des particules par rapport à l'échelle micro

5 Résumé des travaux sur les nanothermites

Dès 1995, Aumann et al [65] ont fabriqué par mixage des composés MoO_3/Al avec un diamètre de particule compris entre 20 et 50 nm. Lorsque le mélange est stœchiométrique, la densité d'énergie atteinte est de $16\text{kJ}/\text{cm}^3$. D'après les auteurs, le mélange peut brûler 1000 fois plus vite que les composites thermiques à grains macroscopiques. Bockmon et al [66] ont comparé différents échantillons d' Al/MoO_3 à granulométrie variable. La vitesse de combustion moyenne mesurée passe approximativement de 685 à 990 m/s lorsque la taille de la particule d'Al diminue de 121 à 44 nm. En comparaison, à l'échelle du micron l' Al/MoO_3 brûle à 10 mm/s [111]. Les auteurs mentionnent aussi que la vitesse de réaction devient indépendante de la taille de la particule d'aluminium lorsque cette dernière atteint un diamètre critique de 40nm dans leur cas. Cela peut être expliqué par l'épaisseur constante de la couche d' Al_2O_3 : quand la nanoparticule d'Al devient très petite, la proportion en masse de la couche de Al_2O_3 native enrobant l'Al peut inhiber la réaction thermique entre l'Al et le réducteur. Bhattacharya et al [75] ont mesuré la vitesse de combustion du CuO/Al et $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nanoscopique : elle atteint 440 m/s et 150 m/s pour le CuO/Al et $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nanoscopique respectivement.

Valliappan et al [67] ont mesuré la vitesse de combustion de quatre différents nanothermites Al/WO_3 , Al/MoO_3 , Al/CuO , $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ respectivement 412m/s, 362m/s, 280m/s et 30m/s. Zhu et al ont montré que la chaleur de réaction des multicouches Al/CuO avec les couches de Cr peut atteindre jusqu'à $2,8\text{kJ}/\text{g}$ [68]. Matirosyan et al ont montré qu'en utilisant des nanoparticules de Bi_2O_3 avec un diamètre de 40-50nm, l'énergie libérée de la réaction chimique de cette nanothermite peut atteindre jusqu'à $20\text{kJ}/\text{g}$ avec une pression maximale de 12MPa et une vitesse de combustion égale à 2500m/s [69]. Cheng et al ont mesuré la vitesse de combustion pour le couple nanostructuré d' $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ jusqu'à 500m/s [116].

L'apport de la structuration est donc clairement établi expérimentalement. La prochaine partie de ce chapitre propose une analyse des différents procédés d'élaboration des nanothermites et donne les avantages et inconvénients, ce qui argumentera par la suite le choix du procédé que nous avons porté sur le dépôt en phase vapeur (PVD). On peut classer les différentes approches de synthèse de nanothermite suivant 2 catégories : les procédés bottom-up et top down. Les premiers mettent en forme des nanopoudres et les mixe pour former la nanothermite et les secondes nanostructurent un film ou un matériau massif.

6 Etat de l'art des procédés de synthèse des nanothermites

Les nano-poudres d'aluminium (n-Al) sont les principaux constituants des nanothermites aujourd'hui. L'Al est un métal commun, abondant et peu coûteux. Il représente 7,5% de la croûte terrestre. Des nano particules d'aluminium sont commercialisées sous le nom Alex®. Produites par EEW (ElectroExplosion of metal Wire), elles sont sphériques et leurs diamètres compris entre 20-100nm. Elles sont passivées par une couche d'alumine d'environ 2-3nm. Les méthodes de fabrication des nano-poudres d'aluminium peuvent être classées dans 2 catégories : 1) condensation phase vapeur 2) la chimie de phase liquide.

Certaines équipes dont l'ISL (Institut Saint Louis) ont exploré aussi les nanopoudres de métal Mg, Zr, Ti, B, Mn [113,114]. Récemment les nano-poudres de silicium ont aussi été explorées pour les applications nano énergétiques [70-73]. Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont fabriquées soit par dépôt en phase vapeur (PVD) [34-36,115]. Blobaum et al ont réalisés des nanofeuillets d'Al et de CuO à partir d'une cible d'Al et d'une cible de CuO respectivement [62,63].

6.1 Mixage de nanopoudre

La méthode la plus répandue et la plus simple à mettre en œuvre est sans aucun doute le mixage physique des nanopoudres des deux constituants, métal et oxyde. Le procédé typique est le suivant : une poudre de particules d'aluminium nanométriques (Alex®) est dispersée dans un solvant (Hexane principalement ou l'alcool isopropyl [58,76-78] ou le N, N Diméthylformamide) avec une poudre de particules oxydes de diamètre équivalent. Le mixage des poudres se fait sous ultrasons pour assurer un mélange uniforme et casser les agglomérats possibles entre les nano particules. La suspension obtenue est ensuite chauffée pour évaporer le solvant et passée au travers d'un tamis à maille sous micronique pour éliminer les derniers agglomérats de particules qui se seraient formés au cours de la phase d'évaporation du solvant. Un exemple de nanothermite obtenue ainsi est donné sur la figure 4.

Le mixage de poudres ultra fines d'Al avec un oxyde métallique est une méthode simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. Néanmoins elle présente des limitations majeures : d'abord, il est extrêmement difficile de mixer intimement des poudres à grain

nanométriques. Ensuite, il est très difficile d'obtenir une distribution homogène des constituants de la composition finale et donc les caractéristiques de fonctionnement sont difficilement reproductibles.

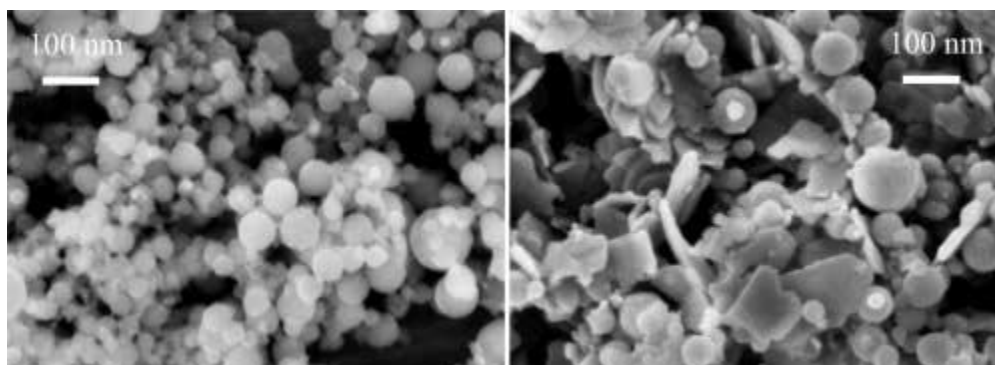


Figure 4. (a) les nanoparticules d'Al 44nm-(b) mélanges des particules Al et WO_3 [79]

Marioth et al ont récemment réalisé des nanothermites par **Rapid Expansion of Supercritical Dispersion (RESD)** permettant d'obtenir un mélange avec une qualité meilleure que celui obtenu par mixage ultrasonique [87]. Par contre l'inconvénient de cette méthode se situe sur la sécurité lors du mélange, car il faut éviter la réaction entre le liquide supercritique ou le CO_2 avec les nanoparticules d'aluminium. De plus la nanothermite obtenue est sous forme d'aérosol ce qui la rend plus sensible.

6.2 Arrested reactive Milling (ARM)

L'équipe de Dreizin à new Jersey Institute of Technology explore l'Arrested reactive Milling pour fabriquer des matériaux très compacts et ayant des surfaces de contact plus importantes que le simple mixage physique [80]. Dans cette méthode la taille des particules initiales n'est pas déterminante et les nanothermites peuvent être fabriquées à partir de poudres microscopiques ce qui est un grand avantage [80-86]. A la sortie de cette méthode, les mélanges ont des caractéristiques nanométriques (cf. photo sur la figure 5).

La partie la plus critique de cette méthode est l'existence de petites quantités de matériau ayant déjà réagi pendant le procédé dû à un phénomène appelé temps de crénelage [85,86]. Ces portions de matériaux réactifs se redistribuent dans l'échantillon qui se mouline et donc réduit la proportion de matériau fonctionnel. Ce problème est minimisable en réglant les conditions et les paramètres de crénelage [85,86]. Schienitz et al ont montré sur des nanothermites Al/Fe_2O_3 et Al/MoO_3 préparées par ARM, une augmentation de la vitesse de propagation par rapport aux mêmes matériaux produits par des techniques de crénelage ordinaire [82]

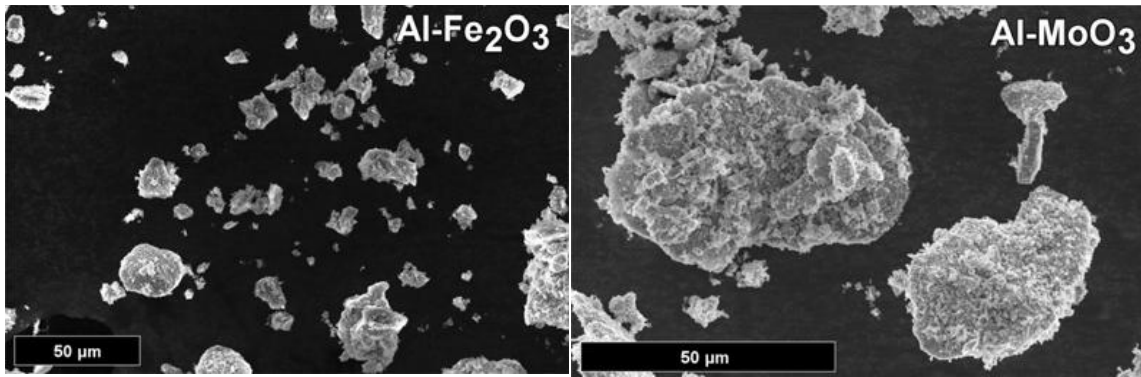


Figure 5. (a) les nanopoudres d'Al/MoO₃ (b) les nanopoudres Al/Fe₂O₃ préparés par ARM [82]

6.3 Assemblage dirigé de nanopoudre

Il faut noter aussi l'autoassemblage de nanoparticules [88-91] à partir de nanopoudres mises en solution exploré par les équipes de Malchi, Zachariah et Yetter aux USA [92-93] et la nôtre en France [96]. L'autoassemblage est une stratégie générale pour former des interfaces moléculaires de façon contrôlable. Typiquement, ici la disposition à l'échelle nanométrique des nanoparticules d'Al et de l'oxyde peut être réalisée de façon plus précise en utilisant des agents intermédiaires moléculaires qui créent une liaison entre les deux nanoparticules et donc conduit à augmenter la possibilité d'agrégation des nanoparticules dans un volume donné. Ainsi, Shende et al ont montré expérimentalement la possibilité d'organiser des nanoparticules d'Al autour de nanoparticules CuO (sous forme des nanobâtonnets) en utilisant un surfactant, poly (4-vinyl pyridine) [97]. (cf. figure 6)

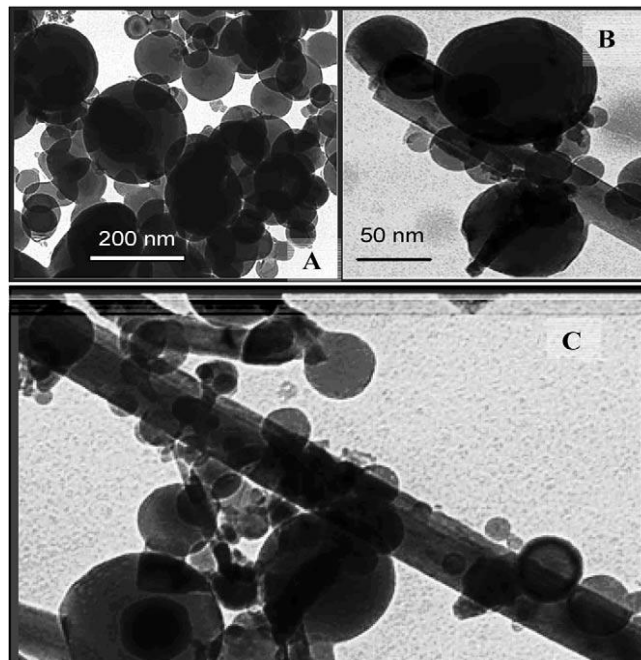


Figure 6. Autoassemblage des nanobâtonnets de CuO et des nanoparticules d'Al [97]

Au LAAS, notre équipe [96] a montré que des nanothermites formées par assemblage dirigé par brin d'ADN de nanopoudre d'Al et nanopoudre de CuO étaient plus énergétiques et avaient un seuil de déclenchement plus faible (1,8KJ/g, 410°C) que ces mêmes nanopoudres assemblées par mixage classique sous ultrason (1,2KJ/g, 460°C [98]). Une photo de ces nanothermites obtenues par assemblage ADN est donnée sur la figure 7.

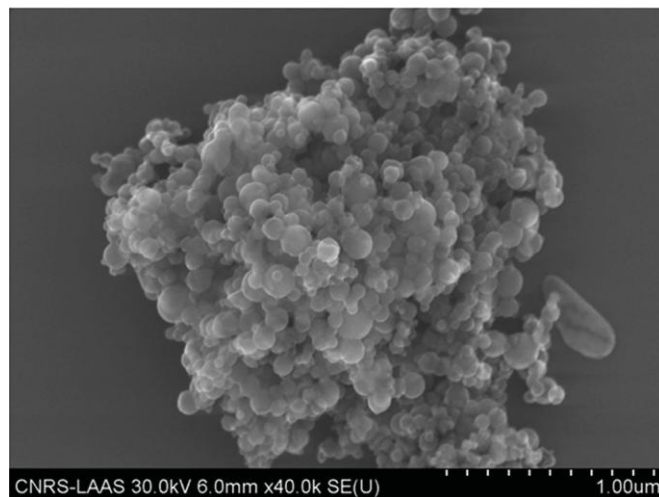


Figure 7. Photo MEB de Nanopoudres obtenue par Autoassemblage des nanoparticules Al et CuO via un brin d'ADN [96]

Dans les procédés ci-dessus présentés, les nanopoudres, matière première initiales doivent être mise en solution et dispersées ce qui pose des difficultés techniques et ne donne pas de résultats satisfaisants sur la taille des agrégats et donc les assemblages ne sont pas réalisés sur des nanoparticules uniques. D'autre part les solutions d'assemblages dirigés ne permettent pas de travailler aujourd'hui sur des masses importantes de matériaux, les procédés sont longs et les taux de fiabilité faibles.

6.4 Procédés dits « Sol-gel »

Afin d'éviter ces problèmes de mélange des nano-poudres, Tillotson et Gash du Lawrence Livermore National Laboratory ont introduit les premiers le procédé sol-gel pour l'élaboration de matériaux énergétiques en 2000 [99-101]. Leurs travaux ont visé le développement de procédés sol-gel pour la synthèse de monolithes nanoporeux d'oxyde de métal de type Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , et NiO pour les combiner avec des nanoparticules de métaux (Al, Mn). Ces techniques permettent par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux (organiques ou non) sans passer par l'étape de fusion. Le procédé sol-gel est donc simple, peu coûteux et à basse température (<150 °C).

Tillotson et al [99] ont développé une méthode de synthèse de réseaux poreux d'oxydes métalliques de type Fe_2O_3 nanostructurés à partir de sels inorganiques d'ions métalliques. Le gel de Fe_2O_3 obtenu à partir des sels de Fe(III) est un monolithe rouge/marron qui est ensuite converti en xérogel – par séchage à pression atmosphérique- et en aérogel par séchage supercritique sous $CO_2(l)$. Des analyses structurales indiquent que la taille des pores est de 2-23nm. Les aérogels après séchage ont une densité de 0,04-

0,2g/cm³ alors que les xérogels ont une densité de 0,85-2g/cm³. La surface spécifique obtenue de la matrice de Fe₂O₃ est estimée à 300-400 m²/g. Différents solvants dont l'eau, le méthanol, éthanol, éthylène glycol ont été testés pour la préparation des monolithes de Fe₂O₃. Des nanoparticules d'aluminium ayant un diamètre de 30nm environ (cf. figure9) sont ensuite insérées dans les gels de Fe₂O₃. Après incorporation de l'aluminium, la densité du nanocomposite est d'environ 5,26g/cm³. Les photos de la figure 8 montrent des xérogels et aérogels fabriqués par l'équipe de Tillotson. Les tests d'initiation et d'analyse thermique de la flamme donnent une chaleur de réaction de 1,5kJ/g alors que la valeur théorique est de 3,9kJ/g. Une raison avancée pour expliquer cet écart entre la valeur théorique et mesurée est double :

1. la passivation des particules d'aluminium qui-pour des particules de diamètre aussi petit que 30nm- peut bloquer le processus d'oxydo-réduction.
2. Il est noté la présence d'impuretés organiques qui représentent 10% de la masse totale du matériau élaboré.

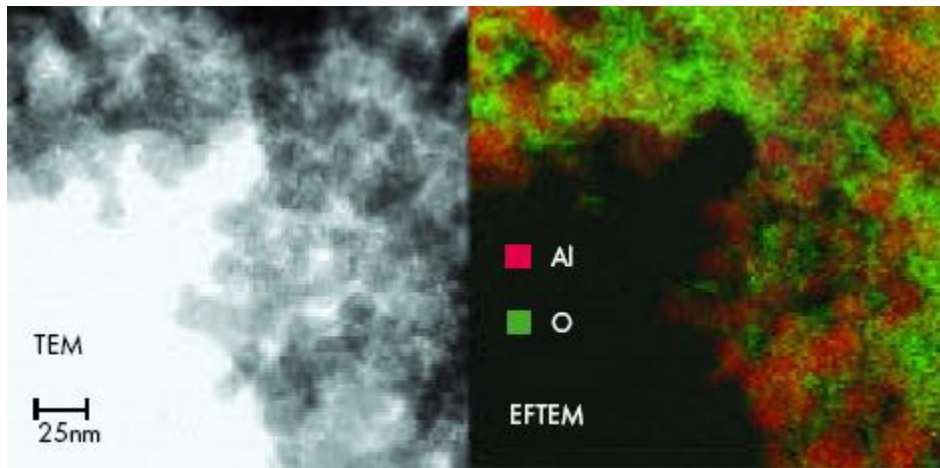


Figure 8. Nanocomposite Al/Fe₂O₃ préparé par sol-gel. Reproduit avec la permission de [100]

D'autres travaux rapportent des voies de synthèse par sol-gel pour synthétiser des monolithes de KMnO₄, CuO dans lesquels sont incorporées des nanoparticules d'Al [96, 97,105].

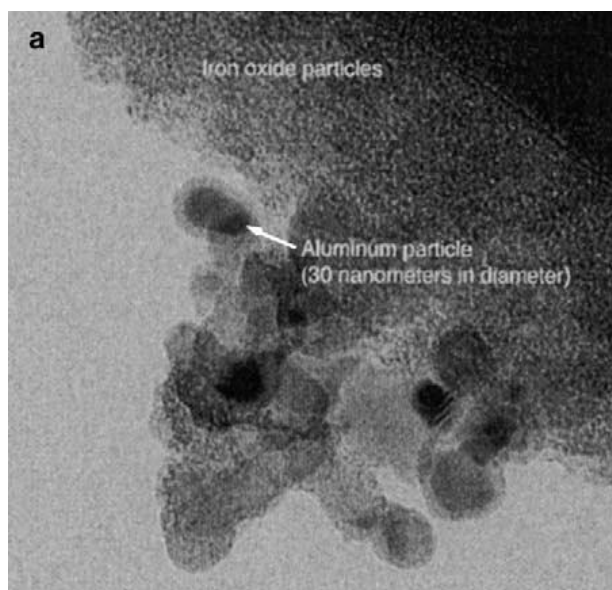


Figure 9. Photo HRTEM des nanocomposites Al/Fe₂O₃ [99]

Les procédés d'élaboration des nanothermites à partir de nanopoudre nécessitent la manipulation de produits primaires (Al et oxyde) pour certains toxiques. La manipulation de nanopoudres est délicate et ensuite, le produit final c'est-à-dire la nanothermite réalisée doit être reporté sur un support d'initiation pour déclencher la réaction d'oxydoréduction. Or la manipulation de poudres ultra-fines peut s'avérer être difficile et sensible et c'est pourquoi les nanothermites ainsi réalisées sont manipulées en solution qui les flegmatisent. Certaines équipes ont privilégié la nanostructuration 1D, 2D à partir des nanotechnologies sous forme de feuillets ou fils ou autres.

6.5 Les procédés de nanostructuration

Parmi les grandes équipes de recherche investies dans cette voie, nous pouvons citer les équipes des professeurs T.P. Weihs, M. Zachariah, R. Yetter, ou encore Dr L. Menon pour ce qui est des Etats-Unis ainsi que la nôtre au LAAS-CNRS. Différentes techniques sont possibles, nous avons choisi de les classer suivant les objets obtenus.

6.5.1 La nanostructuration 1D, 2D

Plusieurs équipes dont celle de Menon et al [103] de l'université du Texas et du LAAS ont proposé de réaliser des nanofils d'oxyde enrobé d'aluminium. Deux techniques sont possibles : celle explorée par Menon et al, qui est l'anodisation électrochimique d'une feuille d'aluminium pour former une matrice d'alumine nanoporeuse que l'on remplit ensuite d'un métal par électrochimie que l'on oxyde ensuite par traitement thermique sous oxygène. Le diamètre d'un nanofil est d'environ 50nm et la densité des nanofils peut atteindre 10¹⁰ fils/cm². Un atout de cette approche est la maîtrise simplement des dimensions à l'échelle du nanomètre du diamètre des nanofils de Fe₂O₃ et de leur densité. La deuxième approche explorée par notre équipe [132,117,118] propose l'oxydation

thermique sous air ou oxygène d'une mince couche de cuivre d'1 μm d'épaisseur préalablement déposée sur un substrat silicium pendant l'oxydation, il y a croissance de nanofils de CuO_x de diamètre compris entre 40 et 80nm. Enfin, une couche mince de 1,12 μm d'aluminium est déposée par PVD dans le réseau de nanofil de CuO_x sous ultra-vide et à température ambiante. Après dépôt de la couche d'aluminium, le diamètre moyen des nanofils mesuré est compris entre 150-250nm. La figure 10 donne des photos au microscope à balayage des nanothermites ainsi fabriquées avant et après dépôt de l'aluminium.

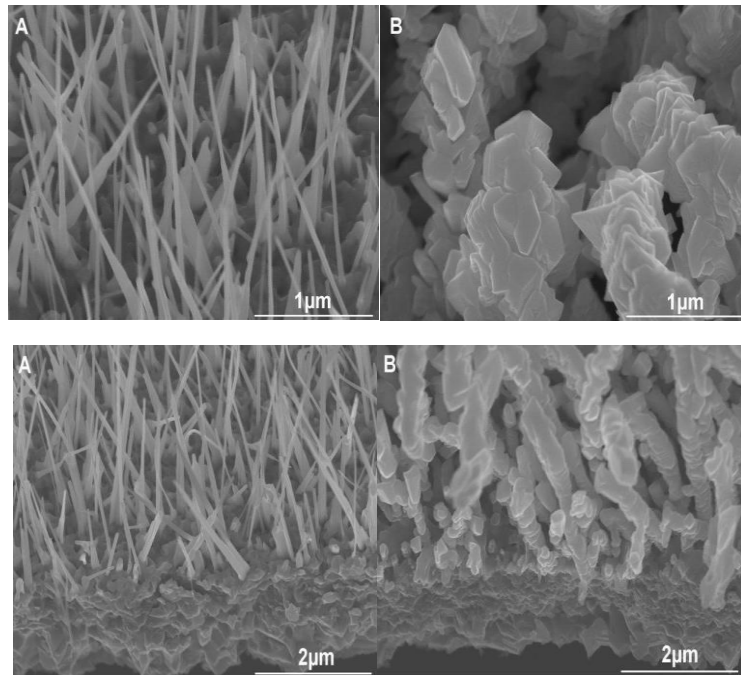


Figure 10. Photos microscope électronique à balayage de nanofils de CuO (a) avant dépôt d'Al et (b) après dépôt d'Al [73]

D'autres nanothermites ont été ainsi réalisées par notre équipe dont Al/NiO [118]. Ce procédé de synthèse présente l'avantage de pouvoir construire directement la nanothermite sur le support d'initiation. Il est simple à mettre en œuvre et utilise des matériaux communs en microélectronique : Cu, Ni et Al.

6.5.2 Structure type Core-shell

Prakash et al [104] reportent un procédé en phase vapeur un peu particulier qui consiste à réaliser un nanocomposite de type Al/ Fe_2O_3 structuré en « core-shell ». Il s'agit de recouvrir la surface d'une nanoparticule de KMnO_4 d'une fine couche d'un oxyde moins puissant, typiquement du Fe_2O_3 . Une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et KMnO_4 est vaporisée pour obtenir des gouttelettes de 1 μm de diamètre sous environnement sec. Les nanoparticules de KMnO_4 (150nm de diamètre) enrobés d'une fine pellicule de Fe_2O_3 (4nm d'épaisseur) obtenues par ce procédé sont ensuite collectées sur un filtre. La figure 11 montre une photo des nanocomposites ainsi fabriqués. La mesure de la réactivité des nanocomposites $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4$ montre que celle-ci peut être modulée facilement en modifiant l'épaisseur de la couche de Fe_2O_3 . L'intimité de contact entre l'oxyde de fer et le permanganate, ainsi que la maîtrise de l'épaisseur de Fe_2O_3 pour l'adapter en fonction de la

taille des particules de permanganate devraient permettre une optimisation de la structure du nanocomposite final et de ses propriétés thermiques en termes de température d'initiation et réactivité. Par contre le procédé est relativement complexe et ne convient pas pour l'instant à une production de masse.

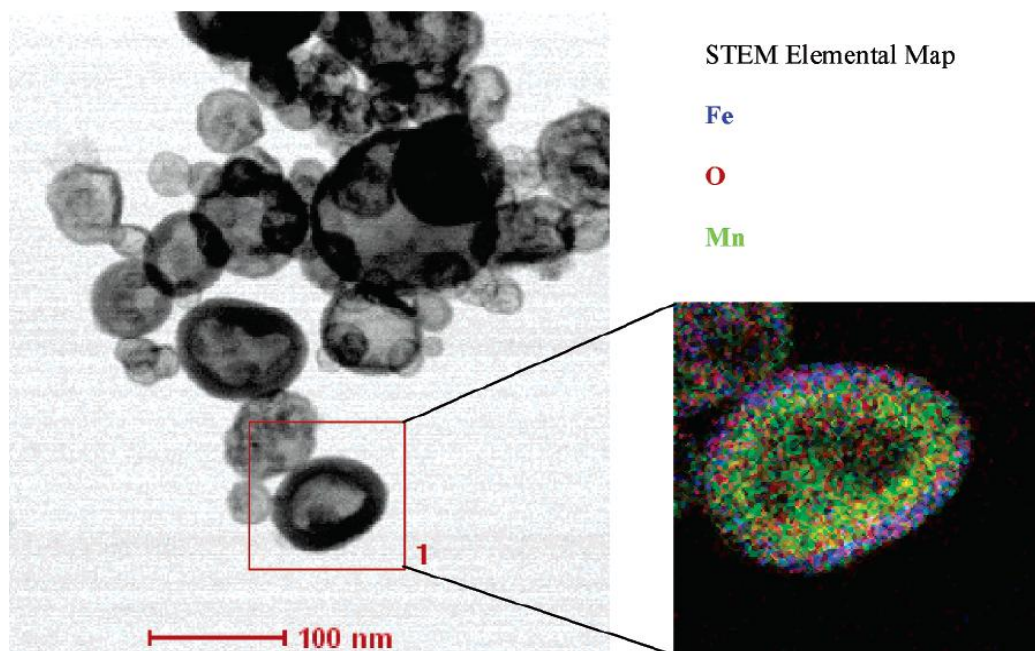


Figure 11. Photo microscope électronique à transmission d'un nano KMnO_4 recouvert avec une fine couche de Fe_2O_3 . Reproduced with permission from [104] copyright 2005 American Chemical Society

6.5.3 Structures « multicouches »

Les **dépôts physiques en phase vapeur** sont des méthodes de dépôt de films minces par pulvérisation cathodique ou évaporation. Ils sont communément utilisés dans l'industrie du semiconducteur, pour déposer des films minces de différentes natures dont les métaux. Les épaisseurs ainsi déposables sont comprises généralement entre 20nm et $2\mu\text{m}$ et les procédés les plus couramment utilisés pour déposer des métaux sont l'évaporation, la pulvérisation cathodique simple ou à magnétron, l'effet magnétron permettant d'améliorer la qualité des dépôts. La première apparition de multicouches nanostructurées déposées en PVD date de 1990 par Thompson [109] sous la forme de feuillets Al/Ni composés de couches d'épaisseur entre 60 et 300nm. Si la littérature est très fournie en ce qui concerne le système Al/Ni historique, les empilements Al/CuO n'ont été abordés que plus récemment et les connaissances ne sont encore qu'à un stade de recherche malgré un potentiel énergétique supérieur à Al/Ni. Quelques travaux sont connus quant à la préparation et la caractérisation de feuillets Al/CuO [63,64]. Des centaines de couches Al/CuO sont aussi fabriquées avec des épaisseurs de couches individuelles pouvant varier entre 25 et 500 nm (cf. figure 12 et 13). Pour éviter les réactions entre les couches Al et CuO la température du substrat est maintenue à l'ambiante [63,64]. Malgré cela, nous avons mis l'accent récemment sur la couche barrière qui se forme entre les multicouches Al/CuO pendant le dépôt et a montré son rôle dans la stabilité et la réactivité des nanothermites Al/CuO[64].

Notre équipe a aussi montré au travers des travaux de M. Petrantoni [106] et des miens [cf.chapitre2] aussi l'intérêt de la nanostructuration des feuillets Al/CuO en termes de température d'initiation qui, lorsque l'épaisseur des couches individuelles est inférieure à 100nm, est inférieure à la température de fusion de l'Aluminium.

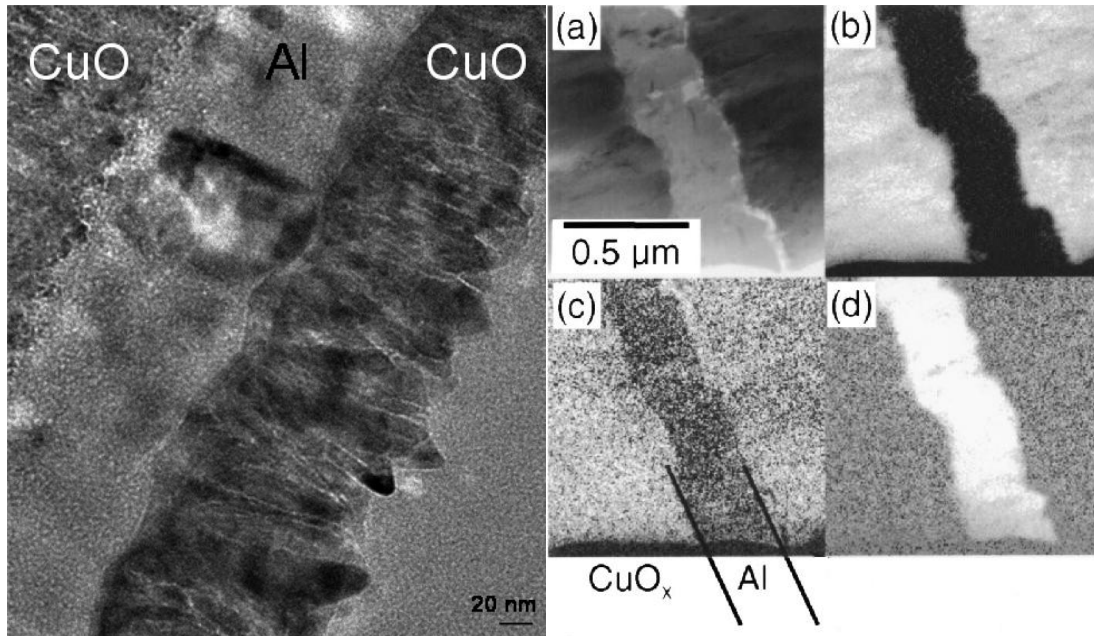


Figure 12. Photo HR-TEM de les multicouches Al/CuO préparés par pulvérisation cathodique réactive du John Hopkins university [63,106]

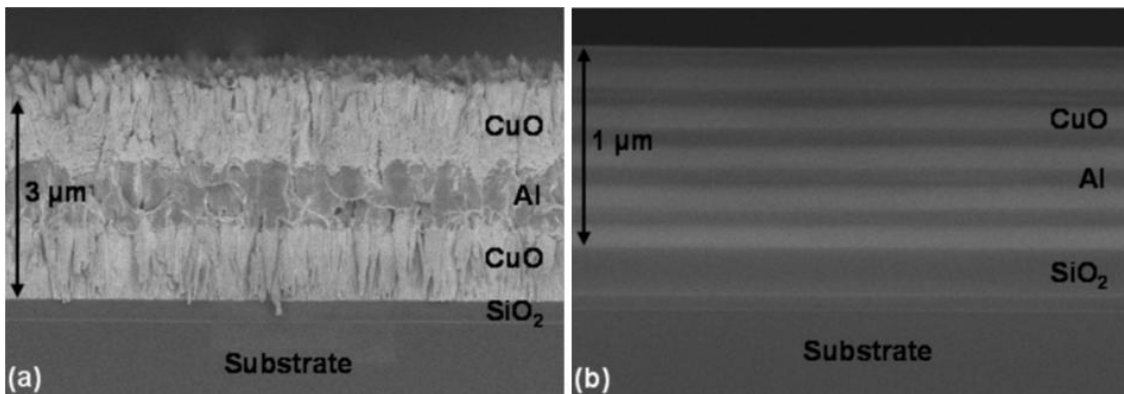


Figure 13. Photo microscope électronique de multicouches Al/CuO sur un substrat de silicium par pulvérisation cathodique du LAAS [106]

En résumé, les techniques de dépôt PVD sont faciles à mettre en œuvre et présentent des avantages évidents :

- les distances de diffusion entre oxydant et réducteur sont extrêmement réduites (entre 10 et 1000 par rapport à des grains mixés). Ainsi, la réactivité est largement accrue comme l'ont montré les résultats des travaux de Blobaum et de Gavens [62,63] et les nôtres [73, 74].

- Du fait du procédé de dépôt sous ultra-vide, la présence d'impureté est négligeable et l'aluminium ne s'oxyde pas : ce qui permet d'avoir un réel contact entre l'oxydant et le réducteur.

- Ce sont des procédés compatibles avec les microtechnologies et la microélectronique et sont courants en microtechnologie.

7 Résumé

Le tableau qui suit rassemble les différents procédés détaillés précédemment et met en évidence leurs avantages et leurs limitations compte tenu de notre objectif qui est d'intégrer des couches énergétiques, en l'occurrence des nanothermites, sur des puces d'initiation pour réaliser des dispositifs d'allumage.

Tableau 2. Récapitulatif de procédés de fabrications de nanothermites

Procédé de fabrication	Avantages	Inconvénients
Mixage de nanopoudres	une méthode simple à mettre en œuvre et peu coûteuse	Difficulté de mixage intime des nanopoudres, distribution inhomogène des nanopoudres dans le produit final, dangereux à manipuler hors solvant.
Arested Reactive Milling	Une méthode simple permettant d'obtenir un matériau avec une surface de contact importante	L'existence de petites quantités de matériaux déjà réagis pendant le procédé
Assemblage dirigé de nanopoudres	Augmentation de l'intimité et agrégation des nanopoudres en échelle nanométrique	Taille critique des agrégats, procédé long et fiabilité faible, non adopté à la production de masse
Sol-gel	Simple, basse température, Intimité des réactifs	Impuretés, non adapté à la production de masse
Nanostructuration 1D, 2D	Simple à mettre en œuvre, construction direct de la nanothermite sur le support d'initiation	Traitement thermique haute (450°C), non adopté à la production de masse

Coreshell	Intimité de contact entre les nanoparticules	Procédé relativement complexe, difficile pour une production de masse
Dépôt PVD	Pas d'impureté dans les surfaces, basse température et basse pression, procédés compatibles avec les microtechnologies et la microélectronique	Epaisseurs des couches limitées entre les vingtaines de nm à quelques micromètres

8 Notre problématique et objectif de cette thèse

Notre travail s'inscrit dans une suite de contributions scientifiques et technologiques visant à utiliser les matériaux énergétiques dans les microsystèmes. Nous avons vu que le laboratoire explore depuis plusieurs années le couple thermitique Al/CuO d'abord sous la forme de fils de CuO recouverts d'Al [132]. Des résultats intéressants ont été démontrés mais des limites évidentes apparaissent avec le fait de ne pouvoir exploiter qu'une seule couche CuO/Al ce qui limite le niveau d'énergie embarquée, depuis quelques années, le travail technologique s'est orienté vers la mise au point de structure multicouche Al/CuO, obtenues par dépôt PVD, alternativement couche d'Al et couche de CuO. Ce procédé a été engagé lors de la thèse de M. Petrantonni [112].

Les multicouches Al/CuO sont déposées par pulvérisation cathodique à courant continu sur un substrat de silicium. La couche mince d'oxyde de cuivre CuO est déposée à partir d'une cible de Cu sous plasma O₂ et argon à 400W (Pureté > 99,999%) avec une pression partielle d'oxygène à 0,13Pa. La couche d'aluminium est aussi déposée par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'Al à 800W (pureté > 99,999%). Le substrat de silicium est exposé successivement aux différents dépôts : d'abord pour le dépôt d'Al, et ensuite celui du CuO sans changer la chambre. Après chaque dépôt de CuO, l'oxygène est évacué de la chambre automatiquement pour éviter une oxydation de l'Al pendant le dépôt. Chaque couche est déposée avec une épaisseur contrôlable entre 25nm et 1µm avec une précision de +/-5nm.

Les premiers résultats ont immédiatement été très favorables en termes d'énergie disponible :

Tableau 3. Données issues de la thèse de M. Petrantonni [112]

CHAPITRE 1 :ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUE

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

La publication de ces premiers résultats a motivé de nouveaux travaux pour :

- optimiser les procédés de fabrication (stœchiométrie, épaisseurs des couches, nombre de couches,...).
- Maîtriser les interfaces Al/CuO et CuO/Al qui, comme nous allons le préciser dans le chapitre suivant, définissent à la fois la stabilité des couches et les caractéristiques de mise à feu.
- Intégrer ces couches dans un dispositif d'allumage démonstratif d'une application.

Ce sont là les objectifs de mon travail de thèse que l'on développera dans les prochains chapitres :

Nous allons commencer par une présentation de la technologie mise au point pour le procédé de dépôt multicouches Al/CuO et ensuite les résultats des différentes analyses effectuées en termes de morphologie et structure des multicouches Al/CuO tels que TEM (Transmission Electron Microscopy), XRD (X Ray Diffraction), XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy) sur un lot d'échantillons variant en termes d'épaisseur des couches (de 50nm à 1 μ) seront présentés. Les thermites ainsi déposées sont ensuite caractérisées thermiquement par des techniques de calorimétrie différentielles (DSC) afin de mesurer la chaleur émise par la réaction lorsque la température d'auto-inflammation du mélange est atteinte. Pour évaluer la réactivité des nano-thermites quelques essais de vitesse de combustion sont aussi réalisés par enregistrement avec une caméra rapide. Dans le 3ème chapitre de ce manuscrit nous allons montrer l'intérêt d'application des nanothermites Al/CuO dans les microsystèmes en réalisant des microinitiateurs sur puce à base de nanothermite multicouches Al/CuO pour une application d'allumage de micropropulseur ainsi que toutes les étapes de fabrication de microinitiateur en salle blanche et aussi les tests de caractérisation électrique en terme de temps d'initiation et énergie. Les étapes de conception et assemblage d'un système d'allumage sécurisé seront aussi présentées.

9 Conclusion

Les matériaux énergétiques couvrent des matériaux et des procédés d'élaborations très divers : nous avons présenté en début de chapitre un état des lieux général. Notre propos est plus particulièrement lié au projet de réaliser des dispositifs d'allumages

miniaturisés ce qui implique une réflexion sur des matériaux très énergétiques et compatibles avec les technologies microélectroniques.

Nous avons examiné ensuite différents procédés technologiques liés au fait que la vitesse de libération de l'énergie dépend de la structure fine du matériau. Nous donnons sur le sujet les pistes nouvelles qui s'organisent autour des nanostructurations.

Parmi toutes ces possibilités, l'option que nous avons retenue est celle du couple Al/CuO déjà proposé par M.Petrantoni [112]. Un procédé en couches multiples est possible et le procédé est suffisamment souple pour faciliter les études paramétriques : dimensions et nombre de couches. C'est le sujet de notre travail de thèse qui vise finalement un parfait contrôle de la stabilité et de la sensibilité des couches. Nous verrons que ce contrôle passe par le contrôle des interfaces Al/CuO et CuO/Al.

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

1 Introduction

Nous avons présenté dans le chapitre 1 la nécessité de la nanostructuration des matériaux énergétiques et l'intérêt des nano-thermites pour les applications variées en tant que sources d'énergie. Nous avons passé en revue les différents procédés de fabrication pour la synthèse de nanothermites. Parmi les différentes nanothermites, nous avons choisi le couple Al/CuO sous forme de multicouches alternées car ces dernières présentent l'avantage majeur d'être intégrables sur puce. Dans ce chapitre nous présentons les expérimentations mises au point et menées au LAAS, au CIRIMAT et à L'université de Dallas avec qui nous collaborons depuis 2009 au travers de différents programmes dont un PUF (Partner University Funds) puis un LIA (Laboratoire International Associé). L'objectif de ces expérimentations physico-chimiques fines et thermiques est de mieux comprendre le rôle et l'effet des interfaces ainsi que des paramètres géométriques (épaisseur des couches) et stœchiométriques sur la réactivité des multicouches.

Ce chapitre est le résumé de deux articles scientifiques:

- M.Bahrami, G.Taton, V.Conedera, L.Salvagnac, C.Tenailleau, P.Alphonse, J.Esvan, C.Rossi, **Magnetron Sputtered Al-CuO nanolaminates: morphology, chemical composition and effects of stoichiometry, layers thickness on energy release and flame propagation**, *Journal of Propellants Explosives and Pyrotechnics* (accepté)
- J.Kwon, J.M.Ducere, P.Alphonse, M.Bahrami, M.Petrantoni, J.F.Veyan, C.Tenailleau, A.Esteve, C. Rossi and Y.Chabal, **Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5 (3), pp 605–613

Nous allons présenter plus particulièrement:

- Un rappel sur la technologie de dépôt des multicouches Al/CuO basée sur la pulvérisation cathodique.
- Les résultats des analyses morphologiques et chimiques des multicouches Al/CuO par microscopie électronique en transmission (TEM), diffractométrie de rayons X (DRX) et spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS).
- Les résultats des analyses thermiques visant à évaluer l'effet des interfaces et des épaisseurs et stœchiométrie des couches sur la réaction exothermique.

2 La technologie de dépôt des multicouches Al/CuO

2.1 Procédé de dépôt

Le dépôt multicouche Al/CuO_x a été publié pour la première fois dans les années 2000. L'équipe de T. P. Weihs a été la première à avoir travaillé sur le système Al/Cu₄O₃[2,3]. En 2003, elle publie un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique effectué au moyen de cibles d'Al et de CuO. Ces travaux ont abouti à la réalisation d'échantillons microstructurés sous la forme d'un empilement de multicouches d'Al et de Cu₄O₃.

En 2010, l'équipe de Manesh [20] a publié leur travaux effectués sur l'évaluation de vitesse de combustion de multicouches nanostructurées Al(26nm)/CuO(54nm) sur un substrat de silicium oxydé. Cependant, la publication ne présente que très peu de renseignements sur la technique de dépôt et le procédé d'intégration de la nanothermite.

Plus récemment les autres équipes Blobaum et al [2,3] et nous[22, 23],avons lors d'une thèse précédente mis au point un dépôt par pulvérisation cathodique réactive pour empiler successivement des couches d'Al et CuO d'épaisseur individuelle comprises entre 25nm et 1µm avec une précision de 5nm.

Ces travaux qu'ils soient Américains ou Français ont permis de mettre l'accent sur l'intérêt de la PVD, c'est-à-dire une méthode simple, collective, reproductible et maîtrisable pour la réalisation d'empilement de couches nanométriques ou microscopiques alternées. En effet, la technique de dépôt par pulvérisation cathodique est classique en microélectronique et couramment utilisée dans les technologies MEMS pour déposer des métaux, oxydes et même polymère. C'est une méthode facile à mettre en œuvre et permettant de déposer des couches mince (typiquement <1µm) à température ambiante et sous vide, donc de grande pureté.

Un dispositif de pulvérisation réactive est composé d'une enceinte à vide comprenant deux électrodes planes, cathode et anode, distantes de quelques centimètres. La cathode sur laquelle est placé le matériau à pulvériser est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode sur laquelle est placé le substrat est relié à la masse (cf. figure14). Un plasma d'argon est réalisé pour bombarder la cible, c'est-à-dire le matériau à déposer.

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

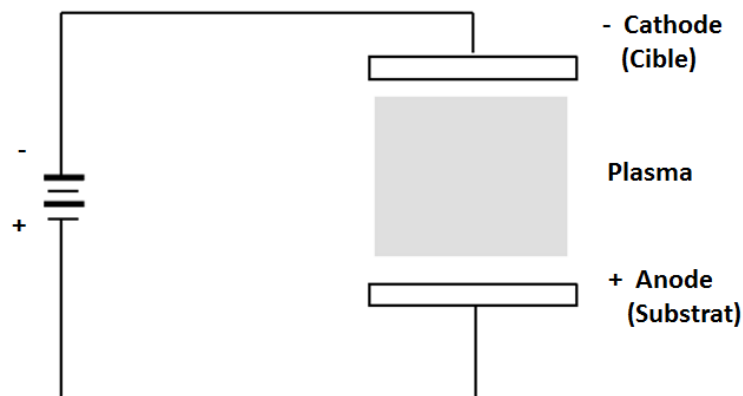


Figure14.Schéma de principe d'un système de pulvérisation

Nous disposons au laboratoire d'une enceinte de pulvérisation cathodique (UNIVEX 450C) multi chambres permettant de produire un plasma par une décharge à courant continu. La photo sur la figure 15 est celle de la chambre que l'on utilise, avec 2 cibles en haut et le porte substrat en bas de l'image.



Figure15. Photo de l'intérieur de l'enceinte de dépôt par pulvérisation cathodique du LAAS.
Visualisation du porte substrat et des deux cibles masquées

La pulvérisation cathodique à courant continu, est parfaitement adaptée lorsqu'il s'agit de déposer des matériaux conducteurs sur une surface conductrice comme dans le cas d'un dépôt d'aluminium sur une surface de silicium. Dans le cas d'une surface isolante, celle-ci est soumise à un potentiel $V \neq V_{ple}$ potentiel plasma. Ainsi, le substrat va être soumis aux flux d'espèces chargées (électrons et ions) qui le bombardent. Celui-ci étant isolant, les charges à sa surface ne pourront pas s'écouler. Il y aura accumulation jusqu'à ce que les charges ne puissent plus atteindre le substrat. Lors d'un dépôt d'une couche isolante le

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

phénomène est similaire. La vitesse de dépôt va décroître au fur et à mesure que la couche va se déposer pour totalement s'arrêter lorsque le substrat sera totalement recouvert de la couche isolante suffisamment épaisse pour empêcher l'écoulement des charges à sa surface. Ainsi, dans le cas d'un dépôt d'oxyde, cela est difficile. C'est pourquoi nous avons décidé de déposer l'oxyde de cuivre à partir d'une cible de Cu dans un plasma oxygène. Ce procédé a été mis au point lors d'une thèse précédente, celle de M. Petrantoni [7]. Les paramètres de dépôt issus de ce travail sont donnés dans les tableaux 3 et 4.

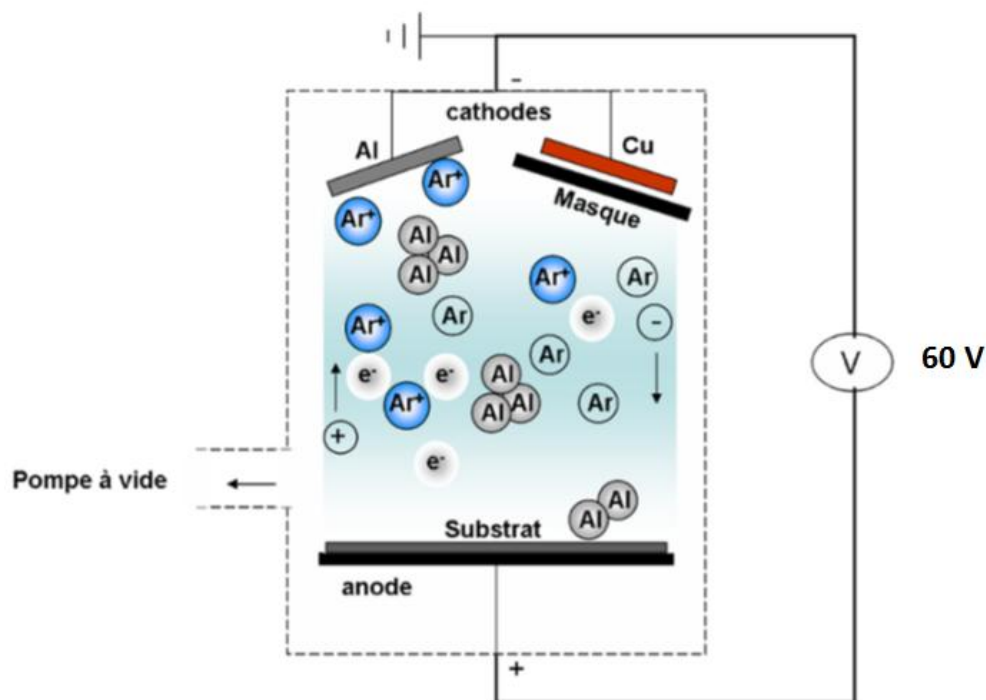


Figure16. Schéma du principe de fonctionnement d'un dépôt multicouche par pulvérisation cathodique

La couche d'Al est directement déposée à partir d'une cible d'Aluminium par bombardement d'ions Argon. Plusieurs paramètres tels que la tension aux bornes de la cathode, le courant traversant le plasma, le flux et la nature des gaz, le vide dans l'enceinte, l'intensité du champ magnétique à la cathode, la puissance de bias à l'anode, la distance cible/substrat, l'inclinaison de la cible et du substrat, le refroidissement du substrat, affectent la qualité du dépôt de matériau déposé. Il a donc été nécessaire de contrôler et optimiser ces paramètres afin de permettre un procédé maîtrisé et reproductible.

Les conditions du procédé de dépôt d'Al mis au point dans la thèse précédente sont résumées dans le tableau ci-dessous :

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

Tableau 3. Paramètres de dépôt d'une couche mince d'aluminium par pulvérisation cathodique

Al	
Distance cible Al-substrat (cm)	8,5
Flux d'argon (sccm)	50
Flux d'oxygène (sccm)	0
Pression finale (Pa)	$2,10^{-5}$
Pression pendant le dépôt (Pa)	0,11
Puissance DC (W)	800
Température du substrat	ambiante non contrôlée
Tension	60V

Tableau 4. Paramètres de dépôt d'une couche mince de CuO par pulvérisation cathodique

CuO	
Distance cible-substrat (cm)	8,5
Flux d'argon (sccm)	100
Pression finale (Pa)	$2,10^{-5}$
Pression pendant le dépôt (Pa)	0,51
Puissance DC (W)	400
Température du substrat	ambiante non contrôlée
Pression de plasma O ₂ (Pa)	0,13

Un masquage des cibles est prévu pendant le procédé de dépôt afin d'éviter d'attaquer les deux cibles en même temps pendant le dépôt (cf. figure 16). En fonction de la pression d'oxygène, la stœchiométrie de l'oxyde de cuivre varie. Il est nécessaire d'avoir une pression d'oxygène de 0,13 Pa pour obtenir le cuivre totalement oxydé. Pour une pression partielle d'oxygène inférieure à 0,08 Pa, l'analyse par DRX (Diffraction de rayons X) montre la présence de cuivre et de l'oxyde de cuivre (I) ou Cu₂O. Pour une pression partielle comprise entre 0,08 et 0,13 Pa, l'analyse par DRX signale la présence de deux oxydes de cuivre : l'oxyde de cuivre (I) - Cu₂O et l'oxyde de cuivre (II) - CuO. A partir de 0,13 Pa, seul l'oxyde de cuivre (II) est détecté. Une analyse FTIR, réalisée dans le laboratoire LSNM (Labo for Surf. and Nanostructures Modification) du Prof. Yves Chabal à l'Université de Dallas, a permis de valider l'analyse par DRX (cf. Figure 17). En effet, le spectre de la figure 18 révèle 3 pics à 507, 517 et 590 cm⁻¹ qui correspondent aux fréquences de vibration de l'oxyde de cuivre (II) [4]. Il n'apparaît pas, sur le spectre Infra Rouge, d'excitation autour de la fréquence de vibration de l'oxyde de cuivre (I) qui est de 623 cm⁻¹ [5]. Ces caractérisations valident que la pression partielle d'oxygène que nous avons choisie pour le dépôt de CuO de 0,13 Pa permet d'obtention du CuO. La vitesse de dépôt dans ce cas est de 50 nm/min.

Tableau 5. Nature des espèces présentes en fonction de la pression partielle d'oxygène pendant le dépôt de Cu (X : espèces présentes)

Pression d'O ₂ (Pa)	0,05	0,08	0,10	0,13

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO :
ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

Cu	x	x		
Cu₂O	x	x	x	
CuO (monoclinique)			x	x

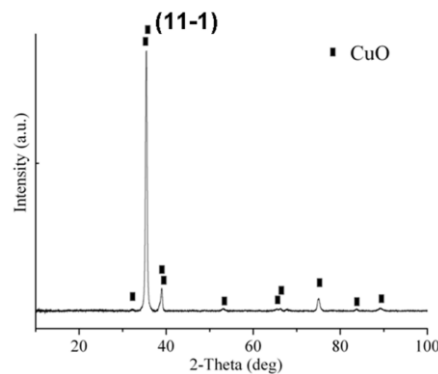


Figure17. Analyse par DRX d'une couche mince de CuO (100nm) ($PO_2 = 0,13$ Pa)

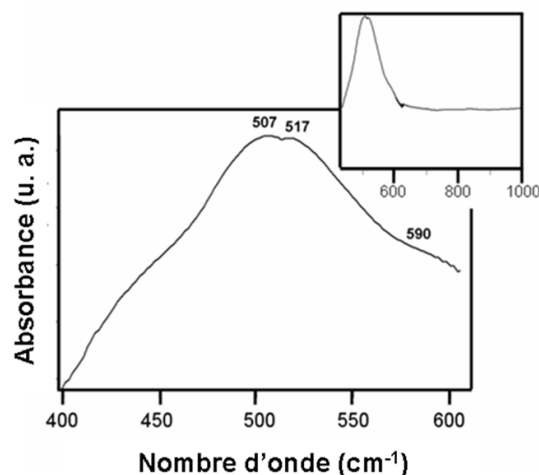


Figure18. Spectre d'absorption IR par transmission d'une couche mince de CuO (100 nm) déposée par pulvérisation cathodique réactive en utilisant comme référence un substrat de silicium.

3 Caractérisations structurales et analyses chimiques des multicouches Al/CuO et des interfaces Al-CuO et CuO-Al

Pour mettre en évidence la structure mésoscopique et l'ordre des couches Al et CuO déposées, des analyses de microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM) ont été effectuées par le laboratoire CIRIMAT avec un équipement JEOL JEM2100F fonctionnant à une tension maximale de 200kV. Les images SEM sont obtenues au LAAS par microscopie électronique à balayage avec un JEOL JSM2100F fonctionnant à

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

une tension maximale de 20 kV. Les images numériques de résolution 2,3 Å ont été obtenues par caméra CDD Gatan 794 1Kx1K. Et l'analyse X est réalisée par un détecteur SDD Brucker (détection d'éléments légers, résolution 127 eV) au CIRIMAT. Les échantillons de microscopie électronique en transmission sont aussi préparés selon la procédure standard par le CIRIMAT.



Figure 19. L'appareil de Microscopie électronique en Transmission utilisé pour les images TEM au CIRIMAT

3.1 Caractérisation structurale des couches Al, CuO et de leurs interfaces

Nous considérons dans cette section l'empilement de trois couches sur un substrat 4 pouces de silicium oxydé. La première couche est Al, la seconde CuO et la troisième Al. Les épaisseurs des couches sont variables et entre 100 nm et 1 µm. La dispersion de l'épaisseur de CuO et d'Al est inférieure à 5% sur la surface de la plaquette. Les images TEM de la figure 20 montrent deux couches d'Al et CuO, Al étant 100 nm d'épaisseur et le CuO 200 nm : nous observons que les couches CuO sont polycristallines et colonnaires.

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

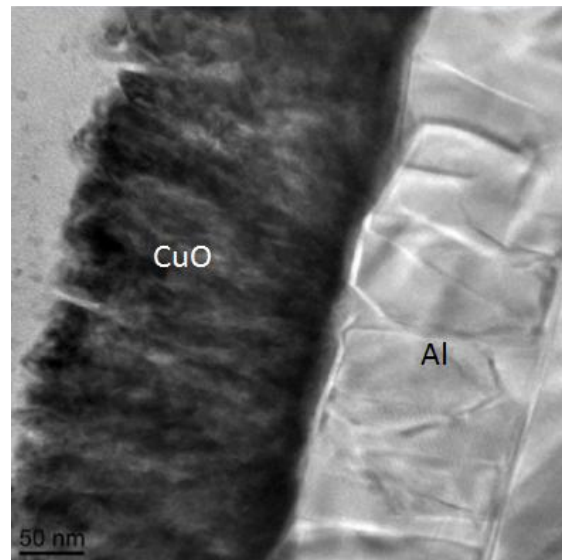


Figure 20. Photo TEM d'une bicouche Al-100nm/CuO-200nm déposée par PVD

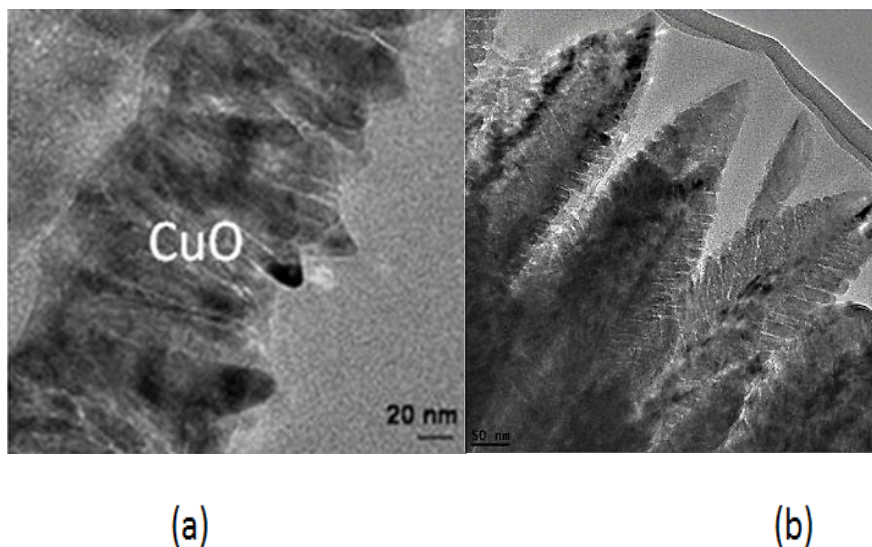


Figure 21. Photo HR-TEM: (a) CuO(100 nm)/Al(100 nm)/CuO(100 nm), (b) 200nm CuO

La croissance colonnaire s'amplifie pour des épaisseurs de CuO > 100nm (cf. figure 21 (b)). Sur les images de la figure 22 nous observons les résultats d'analyse AFM (Atomic Force Microscopy) effectuée sur 3 couches d'épaisseur différente de CuO (50nm, 100nm, 200nm) déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium. Les mesures ont été réalisées sur une surface de 10 μ m \times 10 μ m pour tous les échantillons dans différentes zones sur la surface de chaque échantillon (cf. figure 22). Nous notons aussi que le CuO est relativement rugueux. Selon les mesures de AFM réalisée au LAAS, la rugosité est \sim 1nm pour

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

50nm de CuO, ~1-2nm pour 100nm de CuO et ~6nm pour 200nm de CuO. Elle peut atteindre 15nm pour des épaisseurs plus importantes.

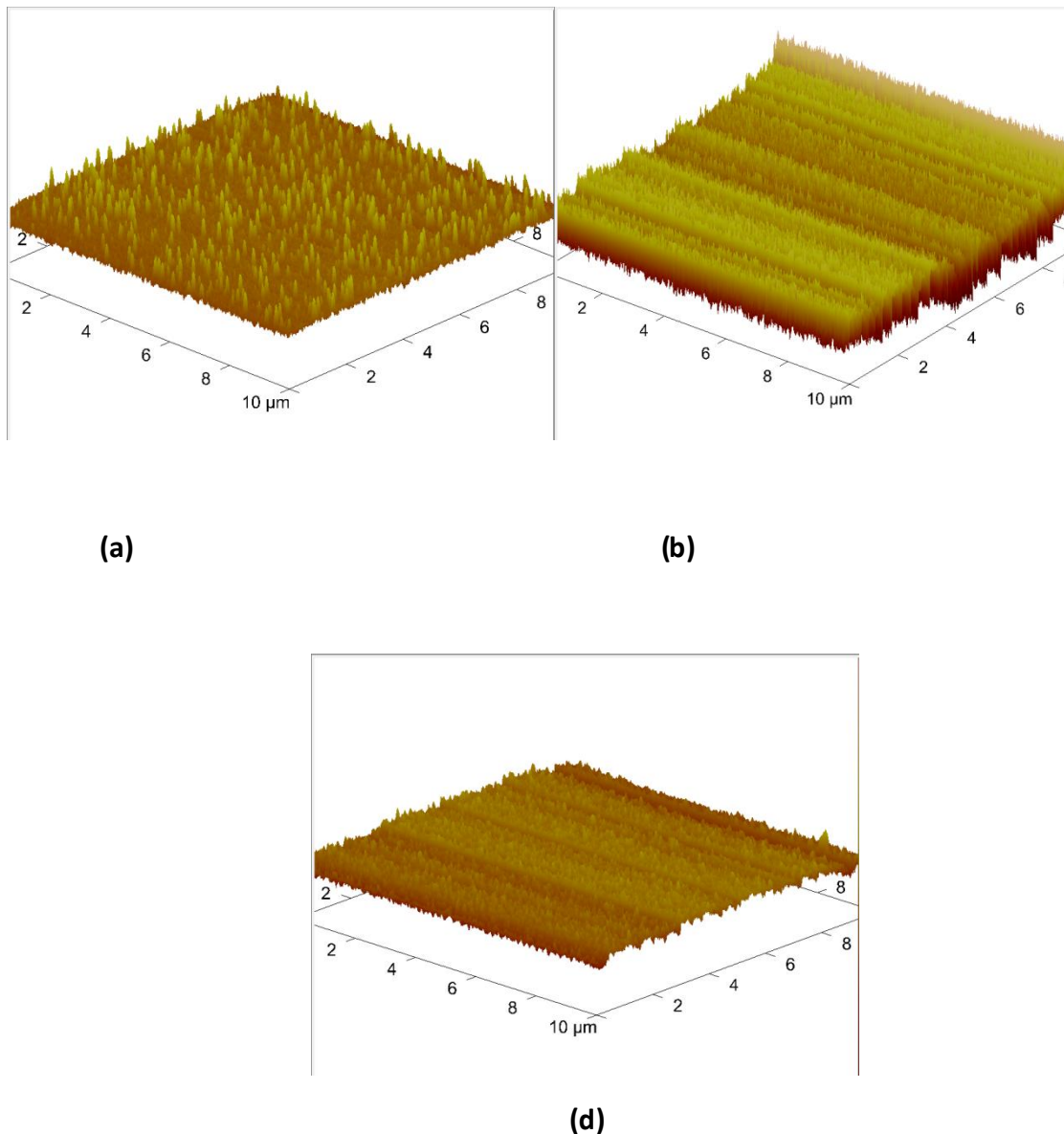


Figure22. Photos d'analyse AFM rugosité de la surface de CuO ($10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$) : (a) couche CuO (200nm) rugosité ~6nm, (b) couche CuO (100nm) rugosité ~1-2nm, (c) couche CuO (50nm) rugosité~1nm

La structure en forme de colonne de la couche de CuO est certainement due aux conditions de dépôt par pulvérisation réactive. La température du substrat est faible par rapport au point de fusion de CuO (1320°C). Il a été publié que la structure des films déposés en phase vapeur dans ces conditions se compose généralement d'une structure de croissance colonnaire [8,9]. Par contre pour le dépôt de couches minces purement métalliques, dans notre cas l'aluminium, grâce à des particules hautement énergétiques la vitesse de nucléation du dépôt augmente et en conséquence la croissance de la couche déposée est sous forme d'une structure équiaxiale (cf. figure 20).

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

Sur les images de la figure 23 (a), on distingue clairement les plans atomiques de la couche d'aluminium cristallisée et nous distinguons aussi des nanograins homogènes constituant les nanofilms de CuO.

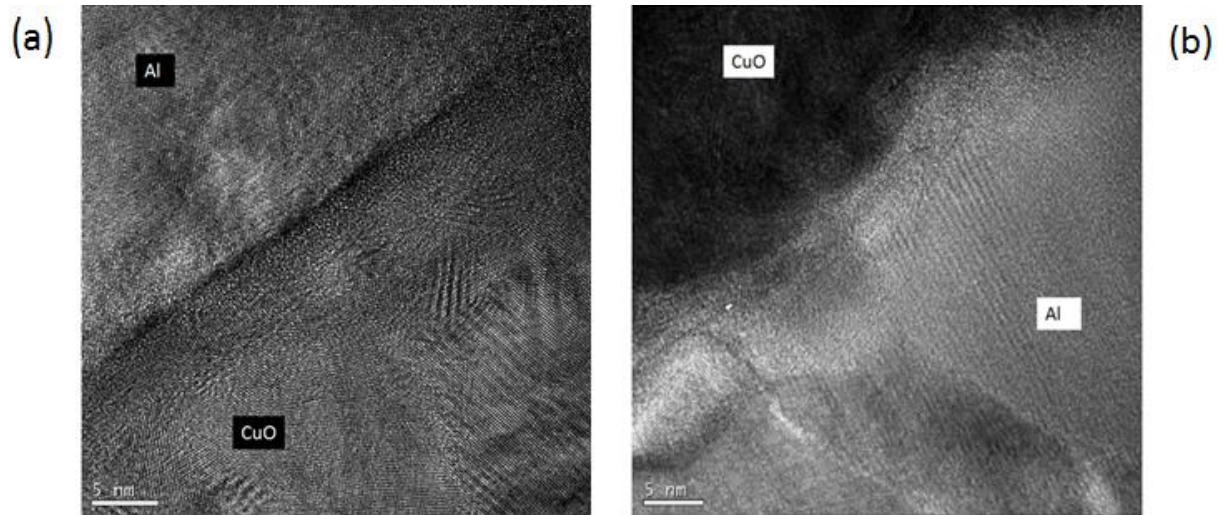


Figure 23. Photo HR-TEM à fort grossissement des couches Al et CuO

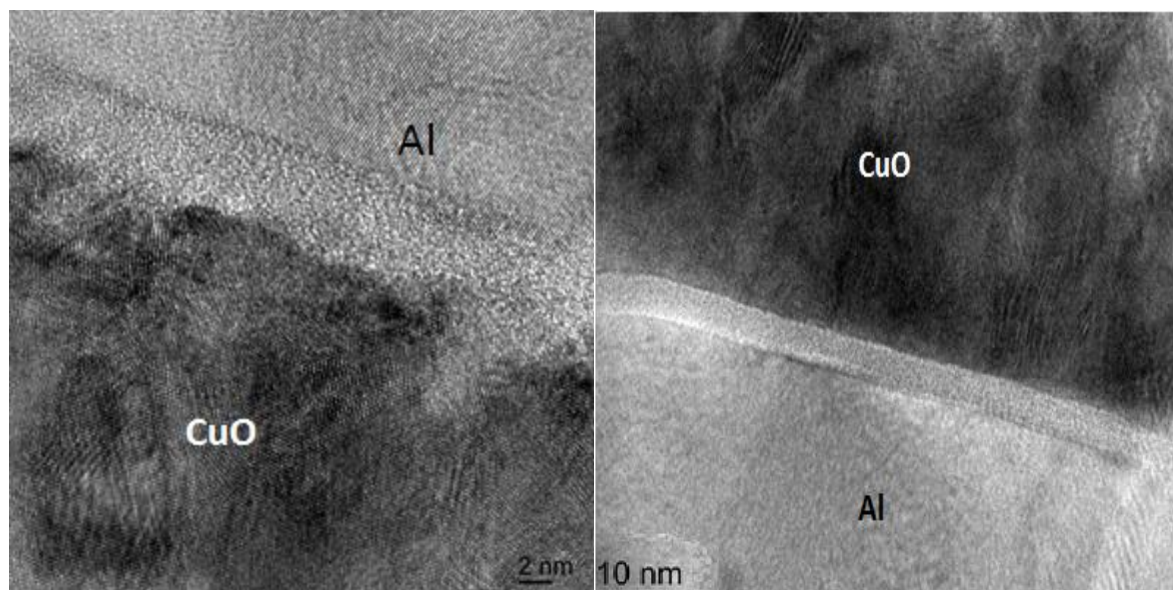


Figure 24. Photos HR-TEM à fort grossissement de la fine couche entre Al et CuO : à gauche dépôt Al sur CuO et à droite dépôt CuO sur Al

Les images TEM dans la figure 24 montrent aussi la présence d'une interface entre chacune des couches individuelles : Al et CuO. Nous savons maintenant que ces couches d'interface jouent un rôle crucial dans la stabilité et la réactivité des nanomatériaux énergétiques, donc leur observation et analyse sont importantes. Nous observons aisément sur les photos des figures 24 et 25 que ces interfaces ne sont pas symétriques.

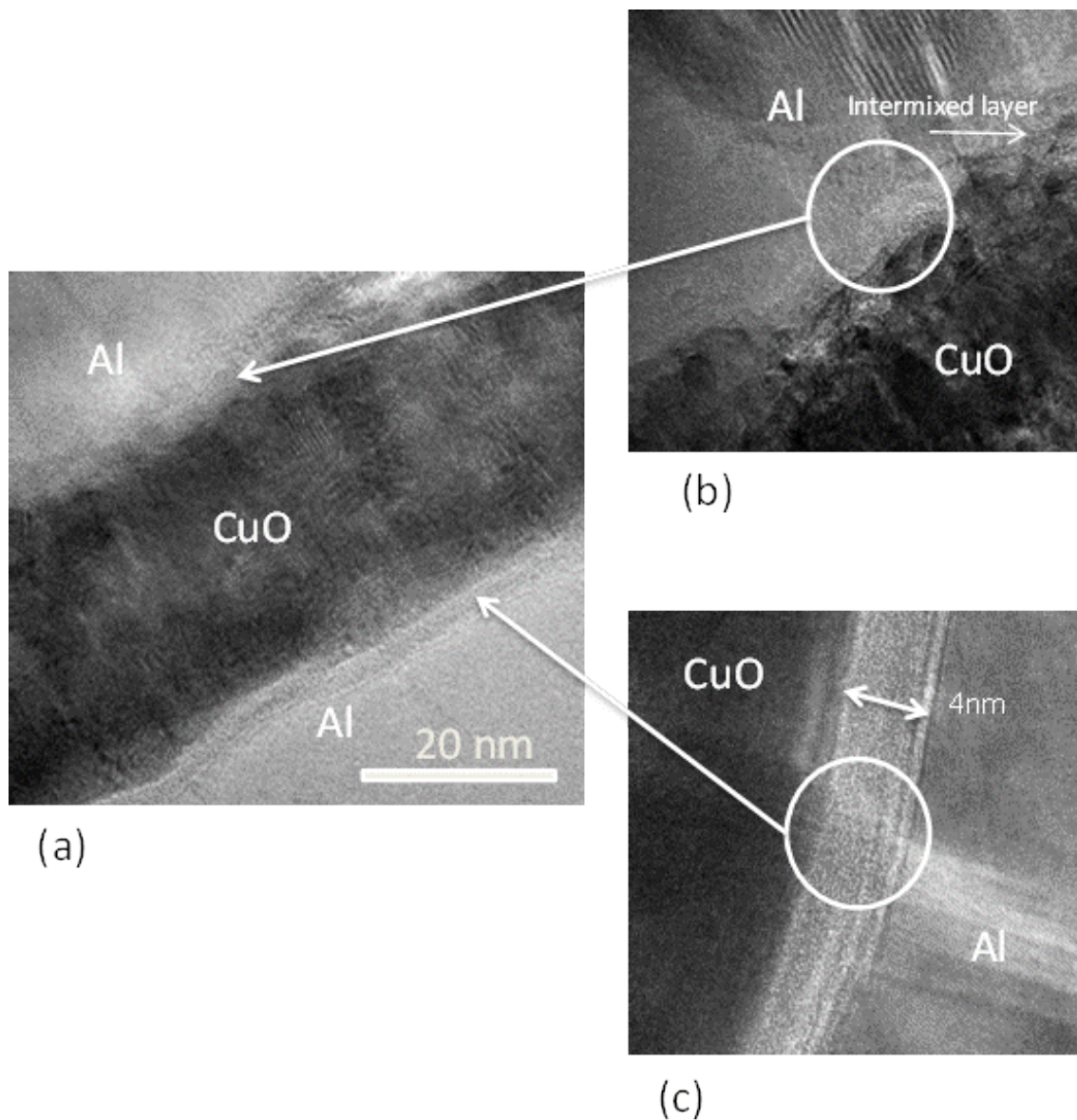


Figure 25. Photo HR-TEM de : (a) trois couches alternées Al/CuO/Al (100nm d'épaisseur chacune),(b) et (c) zoom sur les interfaces

En déposant du CuO sur Al nous observons une fine couche qui se forme entre les deux couches d'Al et CuO avec un contrast nettement clair et homogène (cf. figure 25 (c)). Une explication pour la formation de cette couche homogène est la présence d'une couche fine d' Al_2O_3 sur la surface d'Al qui se forme lors de la mise en route du plasma O_2 juste avant le dépôt de CuO. Cette alumine probable, se créerait au niveau de la surface de l'Al ce qui nous permettrait d'avoir les zones d'interfaces bien définies et propres d'épaisseurs mesurées autour de 3-4nm. Notons que c'est plus épais que l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se forme nativement sur les nanoparticules d'Al. Modemann et al[5] ont montré que

l'épaisseur d'oxyde natif des nanopoudres d'Al augmentait lorsque ces dernières étaient compactées avec des nanopoudres de CuO, ce qui corrobore nos résultats. Les photos TEM de la figure 26 montrent la formation de la couche native d'alumine autour d'une nanoparticule d'Al.

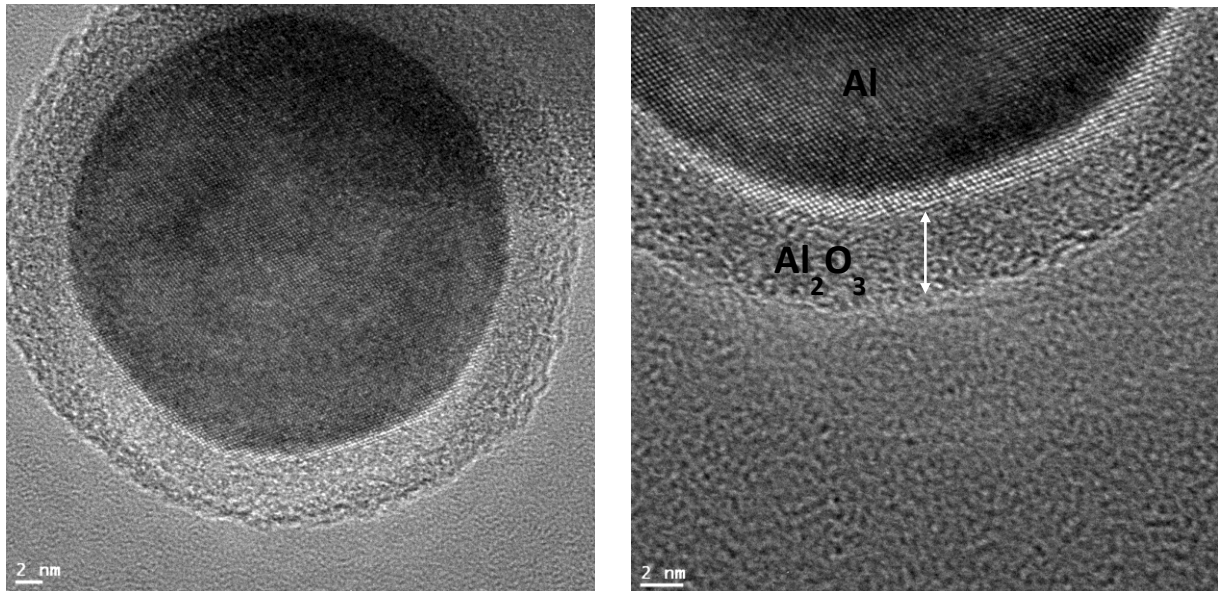


Figure26. Photo TEM d'une fine couche d'alumine autour d'une nanoparticule d'Al réalisée au LAAS [24]

Lorsque l'Al est déposé sur CuO (cf.figure25(b)), nous pouvons observer la formation d'une interface non homogène qui semble formée par intermixage d'atomes d'Al et CuO et qui a une épaisseur irrégulière. Par endroit l'interface est d'épaisseur nulle et à d'autre, elle peut atteindre 5nm. L'objectif de la suite de ce chapitre est donc d'apporter des éléments d'analyse de la composition des interfaces entre Al et CuO qui se forment spontanément lors du dépôt successif des couches Al et CuO du matériau et d'en évaluer son impact sur la température d'initiation et la réactivité du matériau.

3.2 Analyse chimique des couches Al et CuO et de leurs interfaces

Pour ce faire, nous avons d'abord fait une analyse STEM-EDX qui permet de visualiser la distribution des atomes d'Al, Cu et O dans les couches sur un échantillon tri-couches pour avoir les deux types d'interfaces : Al-100nm/CuO-200nm/Al-100nm. L'épaisseur de 100nm a été choisie pour chacune des couches car elle permet un temps d'analyse correct et confortable. La photo de la figure27(a) montre la répartition des atomes Al (bleu), Cu (rose), O (jaune) et Si (cyan) qui correspondent au substrat. En jaune, sur la figure27(b) nous avons sélectionné de ne visualiser que les atomes d'oxygène.

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

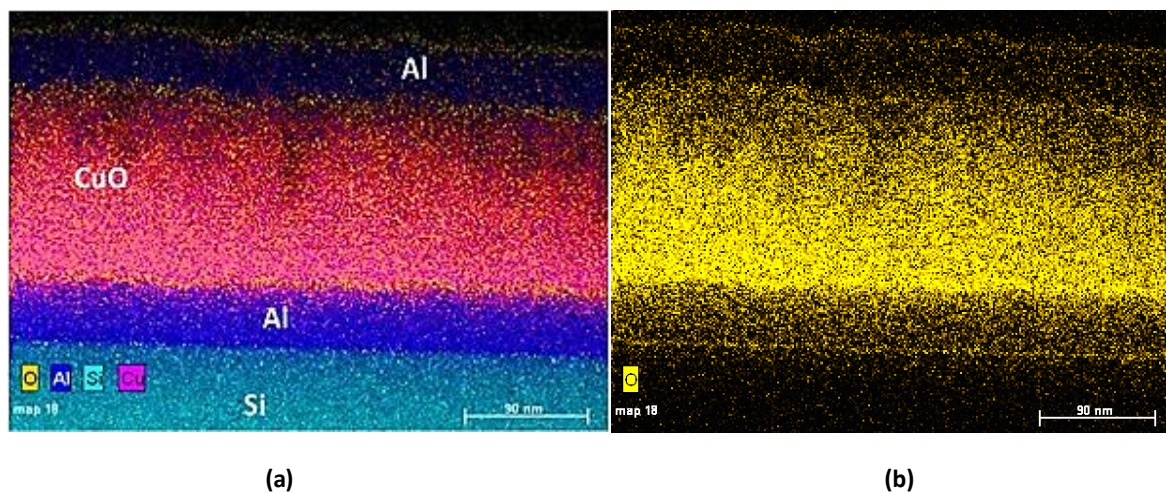


Figure 27. Images des analyses focalisées dans les couches Al/CuO : (a) présence de tous les éléments dans les couches, (b) Distribution des atomes Oxygènes dans les couches

Ces images confirment la présence de tous les éléments espérés dans chacune des couches, Al et CuO. Nous observons aussi clairement que la répartition des atomes d'oxygène n'est pas homogène dans toute l'épaisseur du CuO : c'est plus dense au niveau des pieds des colonnes de CuO. De plus il semble qu'il y ait une concentration de O au niveau des interfaces avec l'Al ce qui laisse penser que des atomes d'oxygène sont piégés dans la zone d'interface pendant le procédé de dépôt. De plus nous observons des atomes de Cu dans les couches d'aluminium de part et d'autre de l'aluminium. Les interfaces sont composées d'atomes de Cu, Al en plus des atomes oxygène.

Sur la partie interface Al sur CuO (partie supérieure du diagramme), nous observons une migration des atomes d'oxygène de la couche de CuO voisine vers la zone d'interface. Il semblerait donc que pendant le dépôt de l'Al sur le CuO, des atomes d'oxygène diffusent spontanément du CuO vers l'Al pour l'oxyder formant alors une interface à base d' AlO_x . Nous observons aussi des agrégats d'atomes de Cu dans les couches d'Al. Cette mobilité des atomes de Cu dans les couches Al sont en cours d'expertise par l'équipe modélisation à l'échelle atomique d'A. Esteve et al au LAAS. En faisant la spectroscopie EDX individuellement pour chaque couche nous observons l'élément principal dans chaque couche plus l'existence des autres éléments (cf. figure 28)

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

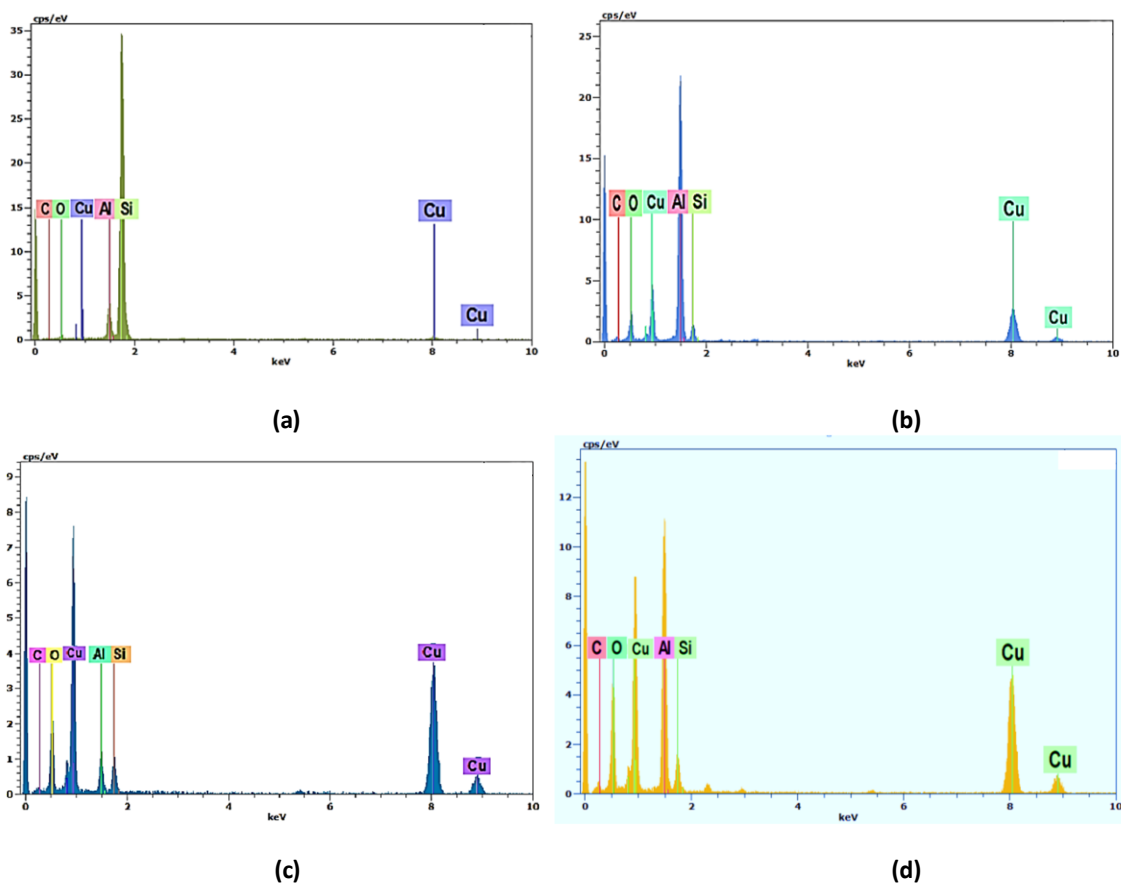


Figure 28. Spectres EDX dans les différents couches: (a) Substrat de silicium, (b) Couche Aluminium, (c) Couche CuO, (d) Zone d'interface

Pour approfondir ces observations, nous avons analysé chimiquement les interfaces par technique XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

3.2.1 Principe des analyses XPS

Le principe général dans les techniques d'analyses des surfaces et interfaces consiste à envoyer un faisceau (électrons, rayons X, ions) qui interagit avec la surface du solide. En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques, qui sont détectés et analysés de différentes façons, selon la technique choisie. La spectroscopie des photoélectrons X ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) fait partie de méthodes d'analyse des surfaces qui permettent d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables dans cette technique. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette méthode nous permet d'analyser chimiquement les interfaces entre les couches déposées. Le principe de la spectroscopie XPS consiste à analyser en énergie cinétique les photoélectrons émis lors de l'irradiation par un faisceau mono énergétique de photons X. Le principe de cette méthode consiste à l'excitation de la surface du matériau à l'aide d'un faisceau de rayons X, en absorbant l'énergie $h\nu$ par les atomes de la surface afin de pouvoir retrouver leur états de stabilité initial ils émettent un électron. L'électron éjecté contient la

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

totalité de l'énergie de photon émise sur la surface. Généralement les photons possèdent une énergie de 1 à 2Kev, cette énergie relativement élevée provoque les électrons de la couche intérieure de l'atome (cf. figure29). Le spectromètre XPS mesure l'énergie cinétique des électrons éjectés de la surface de l'échantillon par E_{kin} (équationn°2). Si on prend le niveau de Fermi comme référence pour calculer l'énergie ($E_F=0$), nous pouvons calculer E_{kin} par l'équation suivante :

$$E_{kin} = h\nu - E_b \quad (2)$$

Où E_b c'est la différence de l'énergie entre le niveau fermi et énergie nécessaire pour arracher de photoélectron.

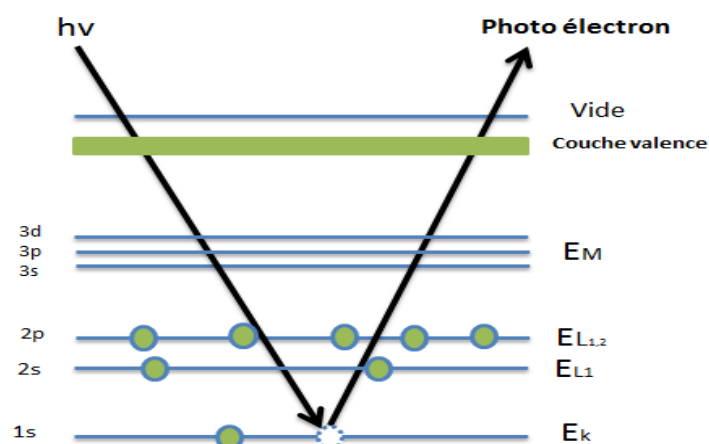


Figure29. Schéma de Principe de l'analyse XPS

3.2.2 Résultats des analyses XPS

Nous avons préparé deux échantillons différents : le premier est une bicouche d'Al-50nm/CuO-50nm et le deuxième est une bicouche de CuO-50nm/Al-50nm, les deux sur substrat de silicium oxydé. Pour l'analyse chimique des couches Al/CuO, nous regardons les spectres acquis de chaque orbitale (O 1s, Al 2p et 2s, Cu 2p et Si 2p). L'analyse XPS est réalisée en continu dans l'épaisseur de l'échantillon qui est gravé par un bombardement d' Ar^+ . Ces mesures ont été faites par J. Esvan du CIRIMAT dans le cadre de la plate-forme d'analyse des surfaces. Le bombardement en Ar^+ permet de graver l'échantillon au fond et à mesurer l'expérience. Il faut 2200s pour arriver sur le Si, donc graver 50nm-Al, l'interface et 50nm-CuO.

Echantillon CuO-50nm/Al-50nm

Sur la surface de l'échantillon dans la région I, le spectre XPS sur la figure 30 montre la présence d'Al à 72,2eV (2s à 117,8eV) et d'alumine (Al_2O_3) qui est à 75,4eV (2s à 120,2eV). La présence de l'alumine était attendue car l'échantillon a vu l'air entre le dépôt et l'analyse XPS. Dans la région II, le ratio entre l'alumine et Al décroît et nous tombons sur la couche fine d'Al métallique : l'Al devient purement métallique à 72,2eV (2s à 117,8eV). Nous

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

observons aussi un peu de cuivre dans cette région ce qui montrerait que des atomes de cuivre venant de la couche CuO auraient diffusé vers la couche de Al. Ensuite, nous arrivons à la zone d'interface entre Al et CuO qui peut être divisée en deux parties : la région III et région IV. Dans la région III, la concentration des atomes d'Al est supérieure à celle des atomes de Cu et ils sont présents sous la forme d'un mélange entre aluminium métallique (Al-2s a 117,8eV) et oxyde d'aluminium (Al₂O₃-2s a120eV). La présence d'atomes de Cu dans la région III indique que des atomes Cu non oxydés existent aussi dans cette région (932,7eV).

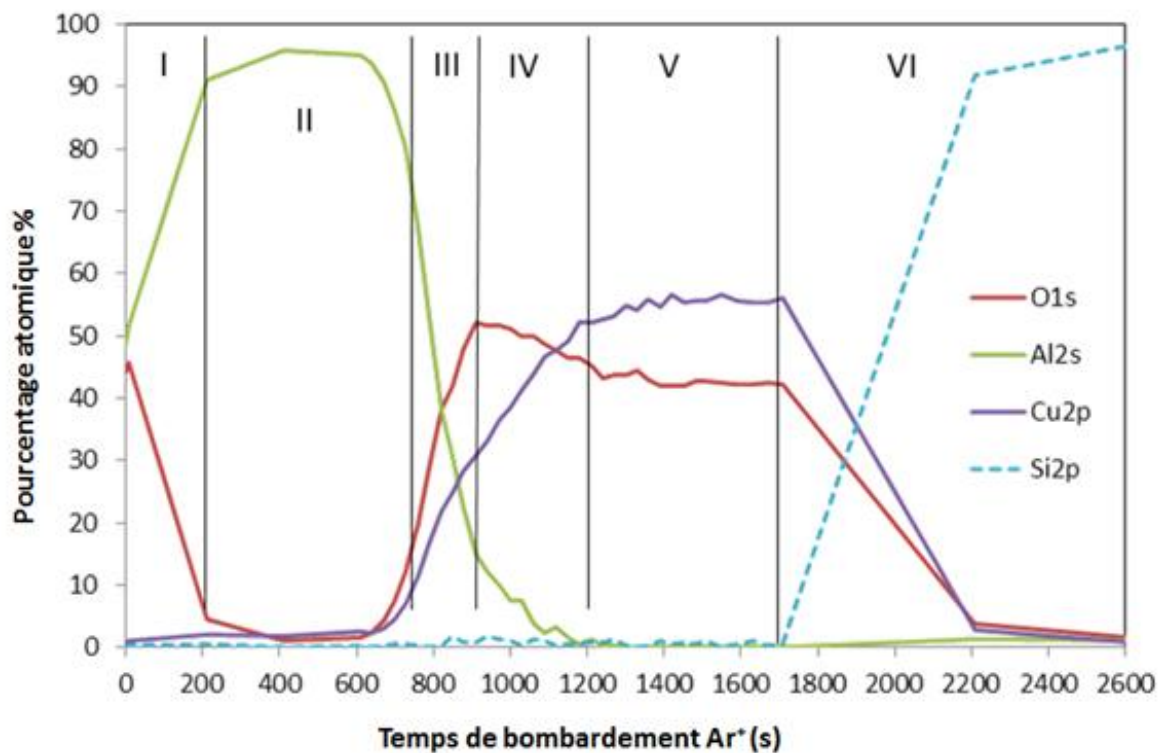


Figure 30. Diagramme donnant pourcentage des éléments atomiques O, Al, Cu et Si en fonction du temps de bombardement en Ar⁺ sur CuO-50nm/Al-50nm

En arrivant dans la région IV, nous voyons une diminution de la concentration d'oxyde d'aluminium et la présence d'atome de Cu oxydés avec un ratio Cu/O > 1,5 (à 932,4eV). La présence des atomes de cuivre sous forme de CuO est toujours remarquable dans la région V avec un ratio de 1,3 à 932,5eV. Quelques atomes d'oxygène auraient migré de la couche CuO vers la couche d'interface (zone III) pour pouvoir créer des liaisons d'oxyde d'aluminium avec les atomes d'Al dans la couche de diffusion. La présence d'atomes d'Al dans cette région est proche de zéro ce qui signifie qu'il n'y a pas de diffusion d'atomes d'aluminium dans la phase d'oxyde de cuivre en région V. Dans la dernière région considérée, VI, la concentration de CuO diminue et les atomes de Si du substrat apparaissent.

Echantillon Al-50nm/CuO-50nm

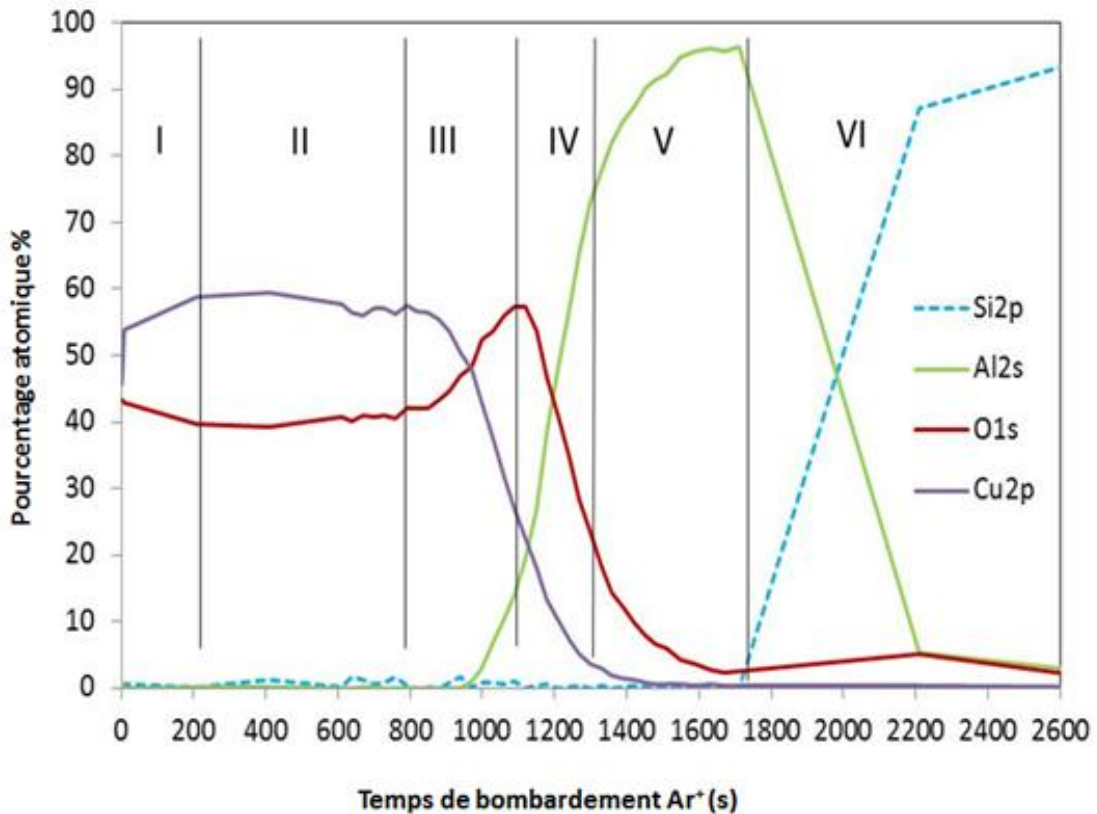


Figure 31. Diagramme donnant les pourcentage des éléments atomique O, Al, Cu et Si en fonction du temps de bombardement en Ar⁺ sur Al-50nm/CuO-50nm

Dans le cas du dépôt CuO sur Al, nous commençons l'analyse XPS sur la surface de CuO (région I). Les spectres XPS nous confirment la présence d'oxyde de cuivre CuO stœchiométrique (à 933eV). Dans la région II, la stœchiométrie de l'oxyde se modifie et commence à diminuer avec un rapport Cu/O de 1,4 à 932,4eV. Dans la région III, en avançant dans la couche CuO la concentration des atomes oxygène augmente par rapport aux atomes de cuivre. Nous avons ensuite la signature d'un oxyde d'Al non stœchiométrique (AlO_x) à 932,5eV. Dans la région IV, nous avons de l'oxyde d'aluminium à 75,5eV (2s à 120,2 eV) et un peu de CuO avec un rapport Cu/O <2 et l'aluminium métallique à 72,6eV (2s à 117,8eV), ce qui confirme que nous sommes bien dans la zone d'interface. En zone V, nous entrons dans la couche d'Al : la concentration en atomes d'Al augmente à 72,6eV (2s à 117,8eV) avec quelques petites traces d'Al₂O₃ à 75,5eV (2s 120,2eV). La concentration de CuO dans cette région est environ à zéro. Dans la dernière région (VI), la concentration en atomes d'Al diminue et nous notons une augmentation des atomes Si qui correspondent au substrat.

4 Eléments de compréhension de la formation et rôle des interfaces

Les couches d'interface entre Al et CuO ont une épaisseur de quelques nm comme nous l'avons vu en figure 25 l'objectif de la suite de cette section est d'apporter des éléments de compréhension de la formation et de la composition des interfaces entre Al et CuO qui se forment spontanément lors du dépôt successif des couches Al et CuO et d'en évaluer leur impact sur la température d'initiation et la réactivité du matériau. Pour ce faire, nous avons travaillé avec l'équipe du Prof. Y. Chabal du laboratoire LSNM (Laboratory for Surface and Nanostructure Modification) de l'université de Dallas qui a une expertise forte en caractérisation in situ de surfaces et en spectroscopie. Les travaux ont donc été réalisés dans le cadre d'une collaboration PUF (Partner University Funds) et plus récemment cette collaboration a été officialisée au CNRS par un LIA (Laboratoire International Associé). D'abord, nous allons essayer d'identifier expérimentalement les mécanismes qui sont à l'origine de la formation des interfaces : c'est-à-dire qui du cuivre, de l'aluminium ou des atomes d'oxygènes diffusent dans les couches (cf. figure 32). Ceci pourrait alors donner des éléments de compréhension sur la composition de la zone d'intermixage dans les multicouches Al/CuO que l'on a bien identifiée lors des caractérisations chimiques et structurales présentées précédemment. Le deuxième objectif de ce travail est d'évaluer la contribution des interfaces sur la réaction c'est-à-dire sur la vitesse de flamme et sur la chaleur de réaction.

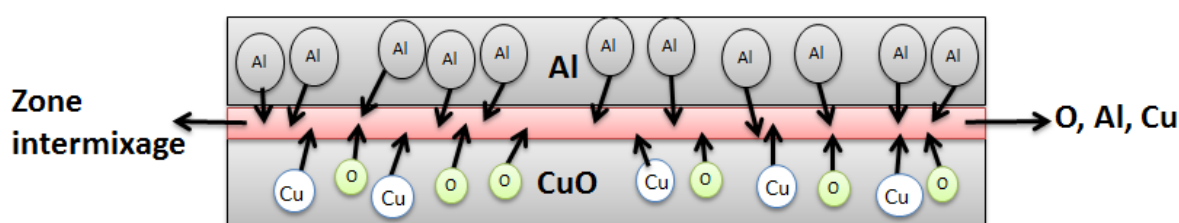


Figure 32. Schéma illustrant la diffusion des atomes Al, Cu et O entre deux couches Al et CuO

4.1 Mise en place d'une expérience visant à comprendre la formation de la couche $Al_xCu_yO_z$ entre CuO et Al

Pour cela, nous avons préparé au LAAS un échantillon constitué d'une couche de CuO de 100nm d'épaisseur sur du silicium ou du germanium. L'utilisation du germanium permet de ne pas être gêné par les modes de vibration des phonons du Silicium qui se situent en basse fréquence et qui cacheraient certains modes témoignant des interactions entre Al et CuO. Ensuite, les échantillons sont envoyés à Dallas pour dépôt d'Al sur le CuO. L'équipe de Y. Chabal a construit un bâti de dépôt d'Al atomique par évaporation e-beam (EBPVD) à très faible pression ($1,33 \times 10^{-11}$ Bar) intégrant un spectromètre (FTIR) pour analyser la formation des espèces in-situ c'est-à-dire pendant le dépôt d'Al sur CuO.

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

Pendant le dépôt d'Al, des spectres Infra Rouge sont donc réalisés à la surface de l'échantillon de CuO permettant d'accéder après traitement à la nature des espèces chimiques absorbées à la surface du CuO au fur et à mesure de l'arrivée des atomes d'Al. Les analyses sont faites à basse température (60°C). La température du substrat n'est pas contrôlée de manière précise mais, un thermocouple installé à côté de substrat nous permet de vérifier que la température ne dépasse pas 60°C.



Figure33. Photo du bâti d'évaporation e-beam développé à dallas en connexion avec un FTIR

L'intérêt de cette expérience est de pouvoir déposer les atomes d'Al à très faible vitesse (donc faible énergie) allant de 1 à 5 Å par minute à partir d'une cible d'Aluminium sur une couche fine de CuO et de suivre par FTIR in situ la pénétration des atomes d'Aluminium dans la couche de CuO. De plus après chaque dépôt, une analyse XPS est réalisée sur la surface pour compléter les analyses FTIR.

Différents échantillons ont été réalisés et nous considèrerons dans le manuscrit les résultats obtenus sur un échantillon avec 2 monocouches de Al (~4 Å) sur CuO déposées à une vitesse de 2 Å /min.

4.2 Dépôt d'une interface nanocontrôlée d'Alumine par ALD (Atomic Layer Deposition)

L'équipe de Y. Chabal a aussi mis au point un dépôt d'Alumine à partir du précurseur bien connu TMA (thriméthylaluminium) sur les surfaces de CuO réalisées à Toulouse. Quelques couches atomiques d'AlO_x (idéalement Al₂O₃ et donc nommée Al₂O₃ dans la suite même si nous ne sommes pas sûrs que l'alumine déposée soit stœchiométrique) sont alors déposées sur le CuO par ALD à 120°C à partir du précurseur TMA sur la surface de

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

l'échantillon. Le procédé mis au point à Dallas consiste à alterner des pulses de TMA avec des pulses de D₂O. Pour ce procédé, nous avons vérifié préalablement que le CuO ne se réduisait pas à 120°C. Pour cela nous avons effectué des recuits sous air à 100°C, 150°C, 200°C et 300°C et avons fait des analyses FTIR et XRD ensuite. Avant 200°C nous n'avons pas observé de phénomène de réduction du CuO. Par contre au-delà de 200°C, le CuO commence à se réduire en Cu₂O. La figure 34(a) donne le spectre XRD d'un échantillon recuit à 300°C qui montre la présence de Cu₂O. Après le recuit à 150°C nous observons un pic à 490 cm⁻¹ ce qui peut correspondre à la cristallisation du CuO. Pour les recuits à 300°C, nous observons clairement le pic d'absorption à 630 cm⁻¹ caractéristique du Cu₂O. Lee et al ayant montré la réduction de CuO en Cu₂O à 200°C [12] appuie nos résultats.

Les images HR-TEM données sur la figure 36 montrent le dépôt conforme de 5nm d'Al₂O₃ après 20 cycles d'ALD sur la surface rugueuse de CuO. L'épaisseur de cette couche d'alumine est un peu plus importante que l'épaisseur attendue sur une surface plane et contrôlée après 10 cycles d'ALD qui était de 2nm. Nous pouvons expliquer ce phénomène par l'absorption physique d'eau dans les trous pendant la réaction du TMA. Une autre raison peut être la réaction entre le TMA et la surface de CuO pendant le premier cycle qui réduit le CuO en Cu₂O.

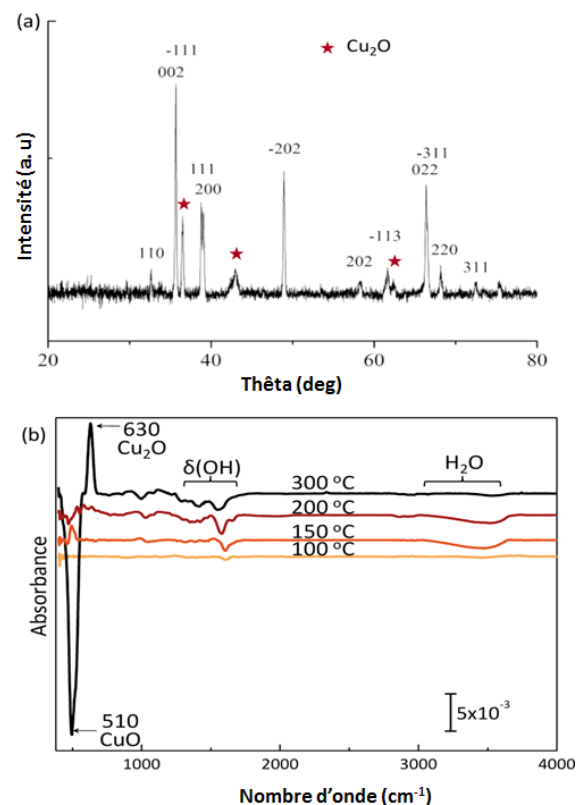


Figure 34. (a) Spectres XRD d'un échantillon avec une couche de CuO (100nm) après recuit à 300°C (b) Diagramme FTIR d'un échantillon avec une couche de CuO (100nm) après recuits à 100°C, 150°C, 200°C et 300°C pendant 60min

4.3 Résultats

Les spectres XPS dans la région correspondant au Cu2P sont reproduits figure 35 : la courbe bleue après 2 cycles d'ALD sur le CuO, la noire après dépôt CuO par pulvérisation et le rouge après le dépôt de 2 monocouches d'Al par évaporation e-beam.

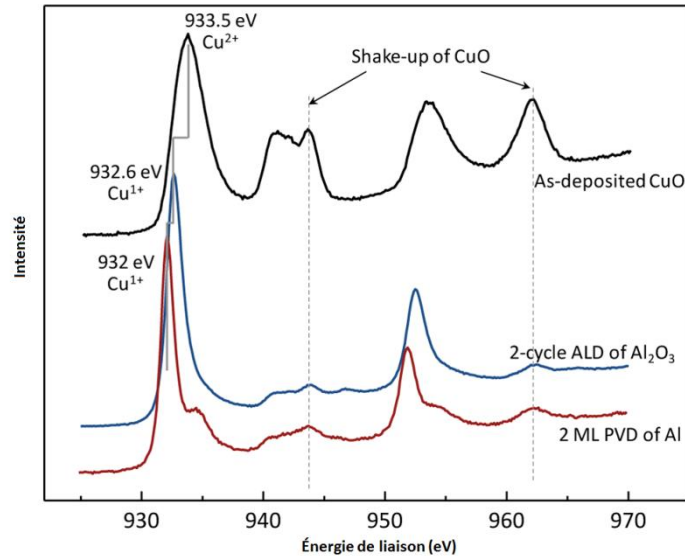


Figure 35. Spectres XPS de trois échantillons : Surface CuO (courbe noire), CuO après dépôt de 2 monocouches Al (courbe rouge) et après dépôt Al₂O₃ (courbe bleue)

Sur la courbe bleue, le décalage de Cu 2p vers les niveaux d'énergie de liaison plus basse à 932,6 eV nous indique la réduction du CuO en Cu₂O. Nous voyons aussi la réduction de CuO en Cu₂O après le dépôt des 2 monocouches d'Al. Le pic de Cu⁺¹ 2p_{3/2} après évaporation d'Al est décalé (932 eV) par rapport à celui après dépôt de l'alumine. Ce qui veut dire que l'environnement atomique de Cu est différent. Donc l'interface qui se forme spontanément par évaporation de l'aluminium Al sur le CuO, réduit le CuO en Cu₂O et crée une alumine non stœchiométrique et différente que celle créée par l'ALD.

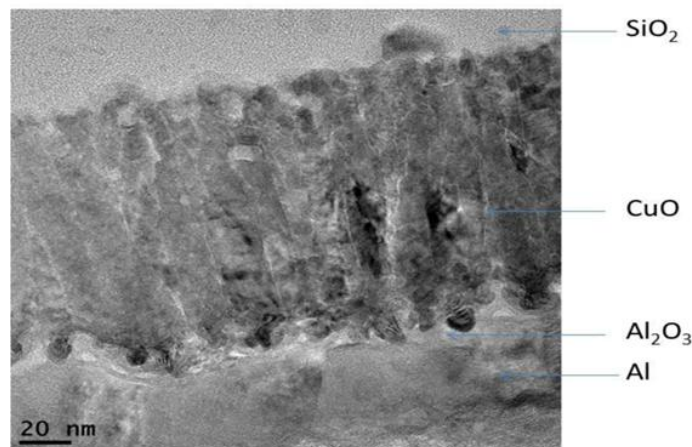
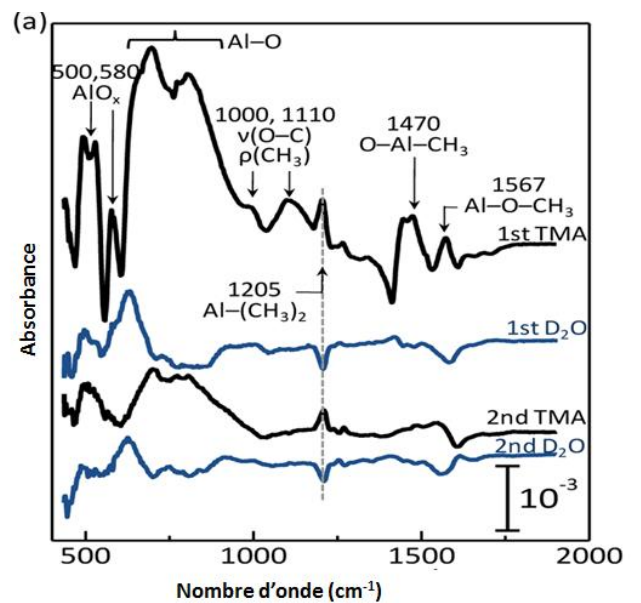


Figure 36. Spectres FTIR et photo HRTEM d'un échantillon bicouche Al/Al₂O₃/CuO - après exposition de TMA et de D₂O jusqu'à 2 cycles d'ALD à 120°C.

5 Etude de la réactivité et chaleur de réaction des multicouches

Après avoir mis au point le procédé d'élaboration des multicouches Al/CuO, nous devons aussi confirmer et déterminer les propriétés du matériau fabriqué en termes de réactivité et chaleur de réaction. Pour cela nous avons utilisé les techniques de caractérisation thermique classiques telles que la calorimétrie différentielle à balayage DSC (en anglais : Differential Scanning Calorimetry) qui est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer finement les échanges de chaleur (positive ou négative) entre un échantillon à analyser et une référence (un matériau inerte de référence). Ces travaux ont été effectués en collaboration avec le laboratoire CIRIMAT et plus particulièrement, Dr. P. Alphonse et Prof. C. Tenailleau. Pour évaluer la réactivité des matériaux, nous avons mis en place un banc de mesure de la vitesse du front de flamme par caméra rapide.

5.1 Description des analyses thermiques par DSC

La mesure par DSC consiste à déterminer la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température (entre ambiante et 700°C), sous atmosphère contrôlée. Lors de la chauffe ou du refroidissement, toute transformation intervenant dans le matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de visualiser la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur dégagée ou absorbée par intégration du pic (partie hachurée sur la figure 37).

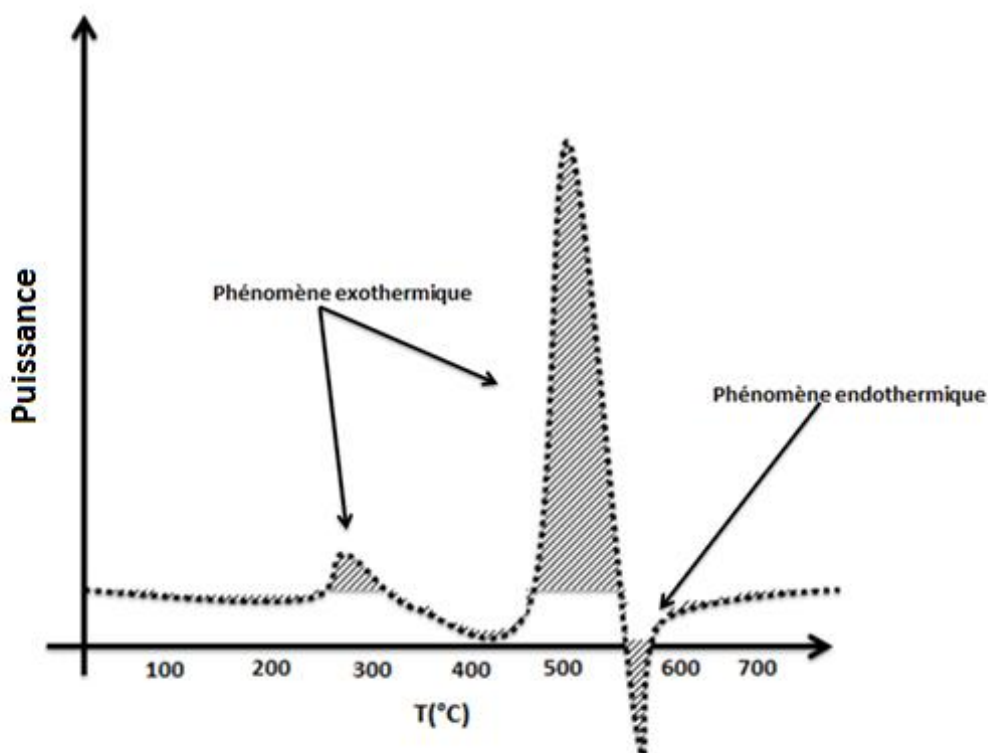


Figure 37. Schéma type d'une courbe obtenue après une analyse DSC

Les diagrammes DSC fournissent donc des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physico-chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques. Typiquement la chaleur de réaction (zone hachurée sur schéma de la figure 37) se calcule par intégration de la puissance (signal en y) sur la plage de température. Dans notre cas, nous utilisons un appareil de DSC METTLER TOLEDO et travaillons sous flux d'Argon à (99,999%) entre 23°C et 700°C avec une rampe de montée en température de 10°C/min. Avant et après chaque mesure, nous mesurons la masse de l'échantillon pour voir une perte de masse éventuelle pendant l'analyse. Les creusets utilisés sont en platine. Les masses des échantillons caractérisés sont entre 1mg et 5mg. Dans chaque expérience il y a deux balayages en température sur l'échantillon : le deuxième passage permet de soustraire la contribution du substrat.

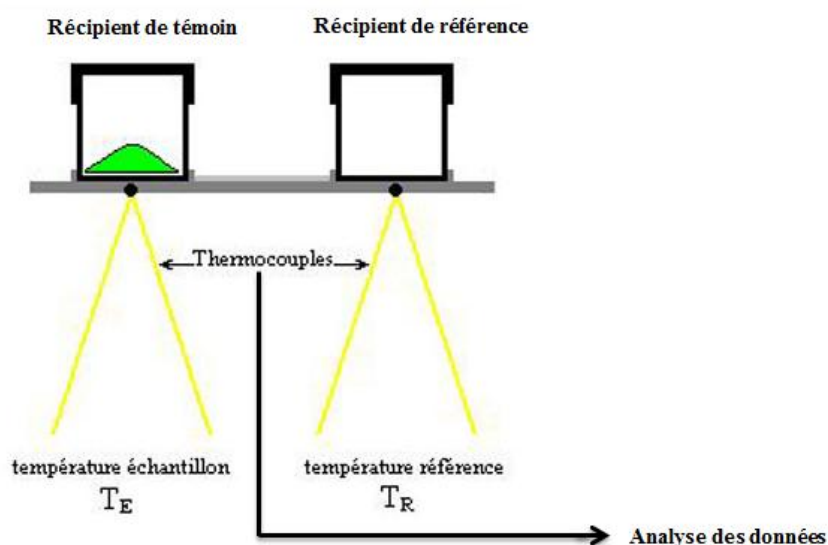


Figure 38. Principe de fonctionnement de l'analyse thermique DSC

D'autres techniques sont disponibles comme l'ATG (Analyse ThermoGravimétrie) qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique de chauffage jusqu'à 1000°C ou plus. Couplée à la spectroscopie Infrarouge, FTIR, l'ATG permet de compléter l'analyse et l'identification des produits ou gaz dégagés lors du cycle thermique. L'Analyse thermique différentielle (ATD) permet d'enregistrer la différence de température entre l'échantillon à analyser et une référence (figure 38). Ces analyses sont relatives. Les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence étalon inerte. Ces techniques d'analyses thermiques sont adaptées à un large éventail de matériaux et très largement utilisées pour caractériser les réactions thermites. Nous les avons utilisés aussi pour compléter les analyses DSC et identifier les origines des pics secondaires par exemple mais nous ne les présentons pas dans ce manuscrit.

5.2 Description du banc de mesure de la vitesse de propagation de la flamme

Pour évaluer la réactivité des nanothermites, des essais de vitesse de combustion ont aussi été réalisés avec une caméra rapide SA3 photron (max 120 000 fps). Pour ce faire, les nanothermites sont chargées sur un banc d'essai composé d'un support en céramique présentant une tranchée de 60mm de long et 5mm de large et de profondeur, dans laquelle les nanofeuillets Al/CuO sont placés (cf. figure 39). La fabrication des nanofeuillets Al/CuO est présentée en paragraphe 5.4.1.

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

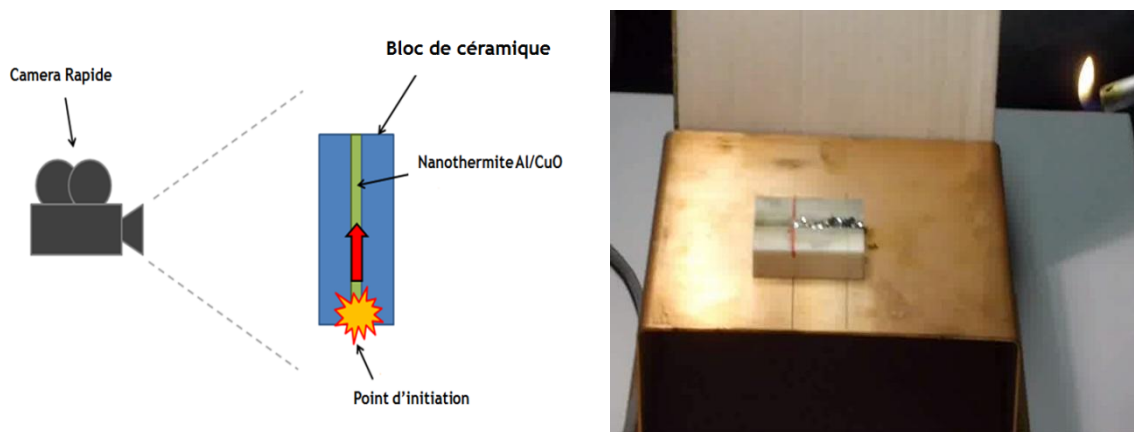


Figure 39. Schéma de l'expérience de mesure de vitesse de combustion des nanofeuilles Al/CuO

5.3 Influence de la couche barrière sur la réactivité d'une bicouche Al-100nm / CuO-100nm

Afin d'évaluer l'influence de la nature de la couche barrière entre Al et CuO sur la réactivité et la température d'initiation, nous avons effectué des analyses DSC sur différents bicouches Al/CuO. Certains comportent une couche d'Alumine déposée par ALD et d'autres non. Chacune des couches actives, Al et CuO, ont une épaisseur de 100nm.

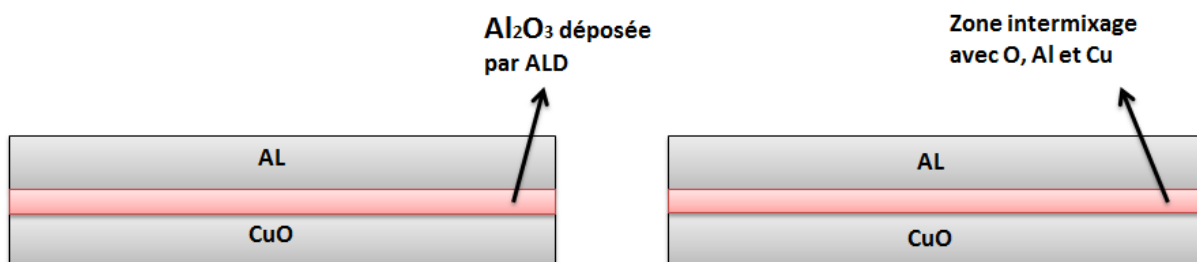


Figure 40. (a) Schéma des échantillons Bicouche Al/CuO avec la couche fine d'alumine (b) Bicouche Al/CuO avec la couche barrière naturelle

5.3.1 Préparation des échantillons

Nous partons de substrat de silicium 4". La première étape est le nettoyage du substrat dans un bain de piranha pendant 2min suivi de 15min de déshydratation à 200°C. Cela peut être complété par le plasma oxygène pendant 2-5min avec une puissance de 800W afin de nettoyer la surface de l'échantillon. Une couche de 100nm de CuO est ensuite déposée par pulvérisation cathodique sur toute la surface de la plaquette avant envoi à Dallas pour dépôt de la couche d'Al₂O₃, de différentes épaisseurs dans les conditions déjà décrites dans la partie 4.2. Une fois le dépôt d'Al₂O₃ par ALD effectué, les substrats sont récupérés au LAAS pour finaliser le procédé par un dépôt d'une couche de 100nm d'Al.

5.3.2 Résultats

Deux épaisseurs différentes d'Al₂O₃ (0,5nm après 2 cycles ALD et 2,4-/+0,5nm après 10 cycles ALD) ont été comparés avec un échantillon Al/CuO ayant une interface

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

naturelle. Les résultats de ces analyses sont présentés dans la figure 41. Les analyses thermiques DSC ont été réalisées 5 fois pour chaque échantillon dans les mêmes conditions. Et nous avons obtenu une bonne reproductibilité dans les caractéristiques exothermiques pour chaque échantillon.

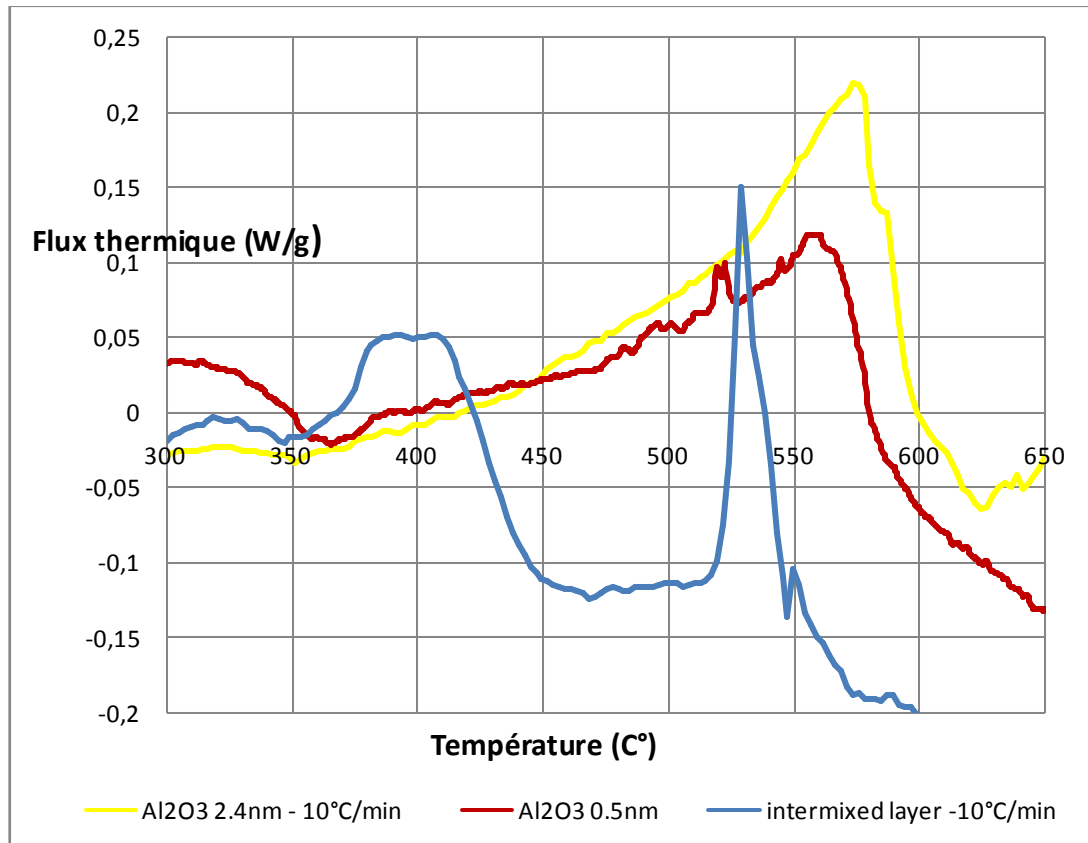


Figure 41. Diagrammes DSC obtenu pour les échantillons avec et sans couche fine d'Alumine

Pour tous les échantillons, nous observons une réaction exothermique. Par contre nous constatons que les résultats de cette réaction sont différents pour les échantillons avec la couche Al₂O₃ déposée par ALD. La nanothermite CuO/Al avec l'interface naturelle comporte un pic principal de réaction exothermique à 530°C (déclenchement de la réaction à 515°C). Un pic exothermique est aussi visible à 400°C. Pour les échantillons avec la couche fine d'Al₂O₃ déposée par ALD, nous ne voyons pas ce premier pic exothermique qui doit contribuer à la réaction et le pic exothermique principal est décalé à 570°C avec un déclenchement entre 350°C et 400°C au lieu de 515°C. En comparant les trois courbes de DSC pour les trois différents échantillons nous remarquons que la pente du pic de réaction exothermique principal est beaucoup plus élevée pour la bicouche CuO/Al à interface naturelle que pour les échantillons contenant la fine couche d'alumine déposée par ALD.

Nous constatons aussi que l'épaisseur de la couche d'alumine déposée par ALD n'est pas un point important et ne joue pas un rôle crucial dans la réaction exothermique de la nanothermite. En effet, il y a peu de différence entre les courbes jaune et rouge. Par contre il semblait qu'à 0,5nm d'Al₂O₃ nous atteignons la limite de la protection car un petit pic est

visible vers 525°C. Nous pouvons conclure que la nature de la couche d'alumine déposée initialement (estimé à 0,5nm) est beaucoup plus importante pour contrôler la température de déclenchement de la réaction que l'épaisseur de cette couche.

5.4 Influence de la stœchiométrie et de l'épaisseur des couches sur la réactivité et chaleur de réaction

Ici nous analysons des multicouches en feuillets c'est-à-dire des multicouches détachées de leur substrat pour avoir le moins d'inertie thermique possible et le plus de signal possible lors des mesures DSC.

5.4.1 Préparation des échantillons

Pour la préparation des feuillets de multicouches non supportées nous avons choisi des substrats de silicium 4". La première étape est le nettoyage du substrat dans un bain de piranha suivis de 15min de déshydratation à 200°C. Cela peut être complété par un plasma oxygène pendant 2-5min avec une puissance de 800W. Ensuite, nous déposons une couche de résine photosensible (AZ5214) que l'on recuit à 120°C pendant 2min.

Les multicouches Al/CuO sont déposées par pulvérisation cathodique sur toute la surface de la plaquette. Ensuite, la plaquette est plongée dans un bain d'acétone pendant une nuit pour dissoudre la résine sous le dépôt Al/CuO. On récupère ensuite les feuillets comme nous le voyons dans la figure 42.

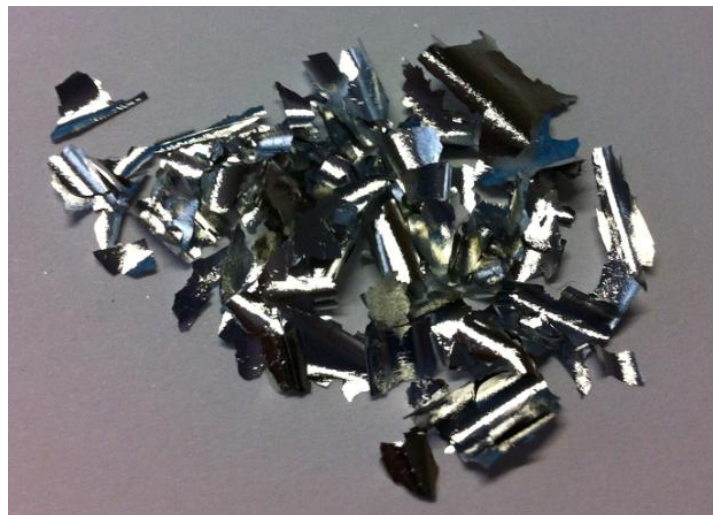


Figure 42. Photo des nanofeuillets récupérés

Deux types d'échantillons ont été préparés. Un premier lot, à stœchiométrie (\emptyset) variable, comportant une épaisseur d'Al de 100nm et des épaisseurs de couches d'oxyde de cuivre variable entre 50nm et 300nm afin de faire varier la stœchiométrie entre 2/3 et 4.

La stœchiométrie est définie comme ci-dessous :

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO :
ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

$$\phi = \frac{(R/O)_{\text{échantillon}}}{(R/O)_{\text{stoechiometrie}}}$$

Avec **R** correspondant à l'épaisseur de la couche de réducteur (Al) et **O** à l'épaisseur de la couche de l'oxydant (CuO). Au numérateur dans l'échantillon considéré et au dénominateur dans un échantillon à rapport stœchiométrique c'est-à-dire pour $\phi = 1$ Pour Al/CuO, $\phi = 1$ quand l'épaisseur de CuO est le double de celle de Al.

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



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

$$(4) \quad \frac{n_{\text{Al}}}{2} = \frac{n_{\text{CuO}}}{3} \quad n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \rho_i = \frac{m_i}{V_i}$$

L'équation 4 devient:

$$(7) \quad V_{\text{Al}} = \frac{2}{3} \frac{\rho_{\text{CuO}}}{\rho_{\text{Al}}} \frac{M_{\text{Al}}}{M_{\text{CuO}}} V_{\text{CuO}} \leftrightarrow e_{\text{Al}} = \frac{2}{3} \frac{\rho_{\text{CuO}}}{\rho_{\text{Al}}} \frac{M_{\text{Al}}}{M_{\text{CuO}}} e_{\text{CuO}}$$

Tableau 6. Masses molaires et masses volumiques d'Al et CuO

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

D'après les données du tableau 6 et de l'équation 7 on obtient :

$$e_{\text{Al}} = 0,53 e_{\text{CuO}}(8)$$

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

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

Dans ce premier lot, nous avons choisi de considérer 4 stoechiométries : $\phi = 1$ dit stoechiométriques, $\phi = 2/3$ dit « fuel poor » et $\phi = 2$ et 4 dit « fuel rich ».

Un deuxième lot à stoechiométrie $\phi = 1$, dans lequel l'épaisseur de CuO est double de celle de Al, laquelle est comprise entre 25nm et 500nm. Le nombre de couches est fixé de sorte que l'épaisseur totale d'Al soit identique dans tous les échantillons et ce quelque soit leur stoechiométrie ou leur nombre de couches. De plus pour tous les échantillons, le dépôt commence par une couche d'Al et finit par le dépôt d'une couche d'Al. Tous les échantillons sont maintenus à température ambiante pendant 1 semaine avant les caractérisations.

Dans les tableaux ci-dessous, nous résumons les différents échantillons réalisés.

Tableau 7. Différents échantillons réalisés (a) Avec les valeurs de ϕ différents (b) les échantillons avec $\phi = 1$

ϕ	Nombres couches	Epaisseur Al (nm) individuelle	Epaisseur CuO (nm) individuelle
2/3	19	100	300
1	19	100	200
2	19	100	100
4	19	100	50

(a)

$\phi = 1$	Nombres couches	Epaisseur Al (nm)	Epaisseur CuO (nm)	Chaleur de réaction (J/g)
Al-50/CuO-100	31	800	1500	1330
Al-100/CuO-200	19	1000	1800	1100
Al-200/CuO-400	7	1000	1600	710
Al-300/CuO-600	5	1200	1800	500
Al-500/CuO-1000	2	500	1000	470

(b)

5.4.2 Résultats des analyses DSC

5.4.2.1 Influence de la stoechiométrie

Les courbes DSC des échantillons à stoechiométrie variable sont données sur la figure 43.

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

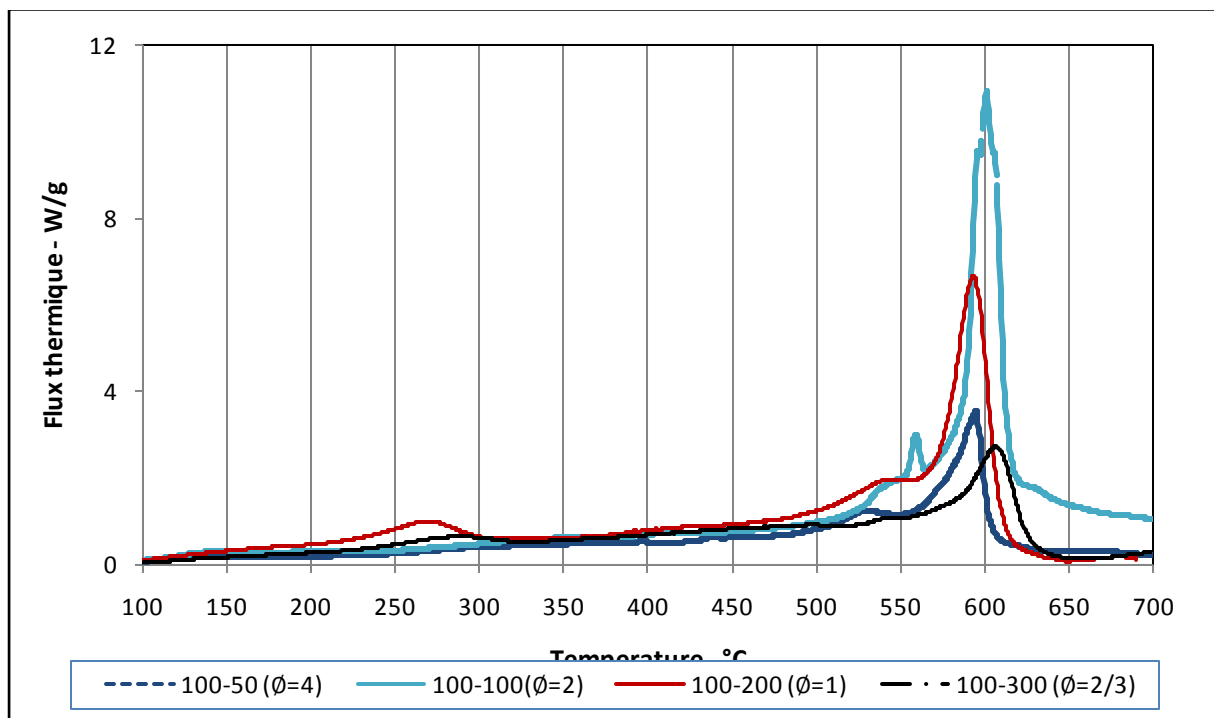


Figure 43. Diagramme DSC des différents échantillons ayant différents ϕ

Nous observons qu'il y a une réaction exothermique pour tous les échantillons après 500°C. Par contre on peut voir différents comportements thermiques. La réactivité et la température de réaction sont légèrement différentes pour les différentes valeurs de ϕ . Les pics exothermiques principaux sont observés entre 590°C et 615°C (pour $\phi > 1$, le déclenchement se situe vers 525°C et pour $\phi = 2/3$ le déclenchement est décalé à 550°C). Nous voyons aussi des pics exothermiques secondaires à basses températures pour $\phi = 1$ et 2. Ces petits pics exothermiques qui sont plus visibles pour $\phi = 1$ sont attribués à la recristallisation d'interface $Al_xCu_yO_z$ et aussi au début de la réduction de CuO à 200°C qui perd un O oxydant alors l'Aluminium (ce qui explique la réaction exothermique). Lee et al ont montré qu'à 200°C, le CuO commence à se réduire sous forme de Cu_2O sous vide [12].

Sur la figure 44 nous observons les courbes DSC correspondantes au deuxième balayage thermique des échantillons (c'est-à-dire après qu'ils aient réagi). On voit deux pics endothermiques à 600°C pour $\phi > 1$ qui sont attribués à la fusion de l'aluminium en excès dans les échantillons. Il faut noter que la fusion de l'Al pour l'échantillon 19 couches de 100nm Al-100nm CuO ($\phi = 2$) apparaît à 550°C alors que celui de l'échantillon 19 couches de 100nm Al-50nm CuO ($\phi = 4$) à 600°C. Nous pourrions expliquer ce phénomène par le fait que pour les échantillons en excès d'Al, il reste des agrégats d'Al après la réaction qui peuvent être plus ou moins gros et donc avoir des températures de fusion entre 550°C et 660°C.

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO :
ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

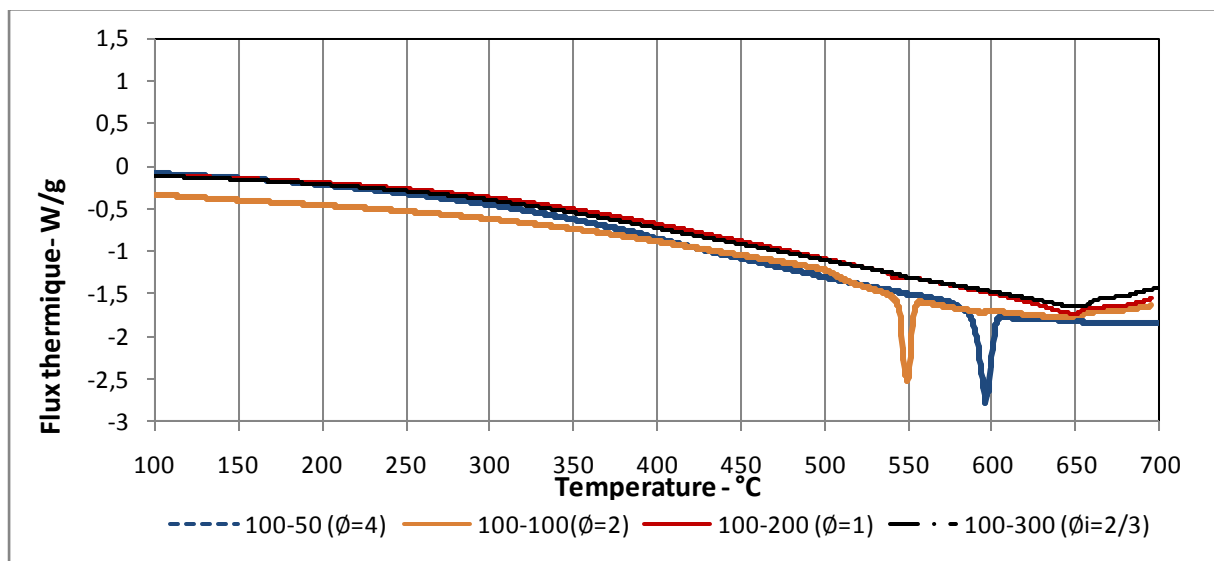


Figure 44. Courbes DSC obtenues après le 2eme passage sur les 4 différents échantillons

Nous avons tracé les valeurs expérimentales et calculé des chaleurs de réaction d'Al/CuO en fonction de ϕ sur la figure 45. Les valeurs expérimentales sont obtenues par intégration des pics principaux des diagrammes DSC dans la plage de température (entre 525°C-600°C) et en divisant le résultat par la masse ayant réagi. Les valeurs théoriques sont calculées comme suit : nous supposons que la chaleur maximale est obtenue pour $\phi = 1$ et est égale à 3,9kJ/g. Pour $\phi < 1$, c'est l'Al qui limite la réaction. La quantité de CuO étant excédentaire par rapport à Al, nous avons fait varier le nombre de moles d'Al de 0 à 2 et avons gardé fixe égal à 3 le nombre de moles de CuO. Pour chaque valeur d'Al nous avons estimé la valeur de ΔH , ϕ , CuO et Al_2O_3 .

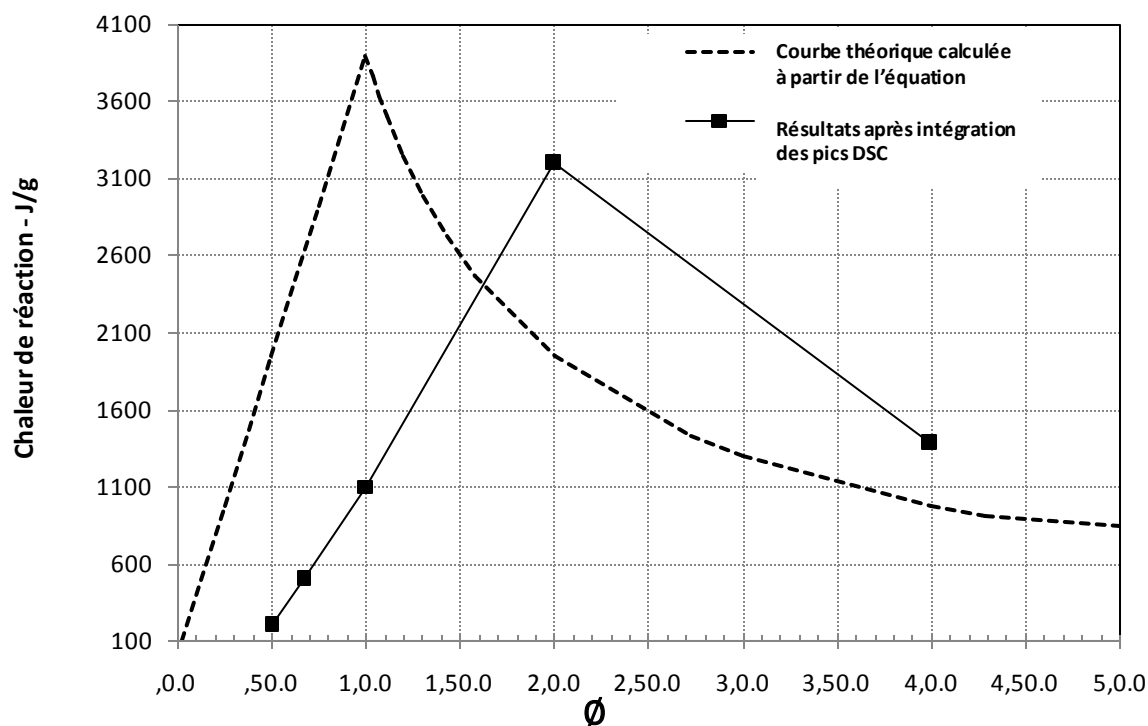
Quand $\phi > 1$, c'est l'oxygène qui limitera la réaction. Le nombre de moles d'aluminium est égal à 2 et nous avons fait varier le nombre de moles de CuO de 3 à 0. Dans le tableau ci-dessous sont rapportées les valeurs calculées de ΔH en fonction de ϕ dans les deux régimes de fonctionnement ($\phi < 1$ pour les échantillons fuel poor et $\phi > 1$ pour les échantillons fuel riche).

Tableau 8. Calculs théoriques de ΔH en fonction de ϕ

2 Al	3 CuO	Al_2O_3	3 Cu	ϕ	ΔH
0	3	0	0	0	0
0,1	3	0,05	0,15	0,05	0,195
0,2	3	0,1	0,3	0,1	0,39
0,3	3	0,15	0,45	0,15	0,585
0,4	3	0,2	0,6	0,2	0,78
0,5	3	0,25	0,75	0,25	0,975
0,6	3	0,3	0,9	0,3	1,17
0,7	3	0,35	1,05	0,35	1,365
0,8	3	0,4	1,2	0,4	1,56
0,9	3	0,45	1,35	0,45	1,755

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO :
ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

1	3	0,5	1,5	0,5	1,95
1,1	3	0,55	1,65	0,55	2,145
1,2	3	0,6	1,8	0,6	2,34
1,3	3	0,65	1,95	0,65	2,535
1,4	3	0,7	2,1	0,7	2,73
1,5	3	0,75	2,25	0,75	2,925
1,6	3	0,8	2,4	0,8	3,12
1,7	3	0,85	2,55	0,85	3,315
1,8	3	0,9	2,7	0,9	3,51
1,9	3	0,95	2,85	0,95	3,705
2	3	1	3	1	3,9
2	2,9	0,96666667	2,9	1,03448276	3,77
2	2,8	0,93333333	2,8	1,07142857	3,64
2	2,7	0,9	2,7	1,11111111	3,51
2	2,6	0,86666667	2,6	1,15384615	3,38
2	2,5	0,83333333	2,5	1,2	3,25
2	2,4	0,8	2,4	1,25	3,12
2	2,3	0,76666667	2,3	1,30434783	2,99
2	2,2	0,73333333	2,2	1,36363636	2,86
2	2,1	0,7	2,1	1,42857143	2,73
2	2	0,66666667	2	1,5	2,6
2	1,9	0,63333333	1,9	1,57894737	2,47
2	1,8	0,6	1,8	1,66666667	2,34
2	1,7	0,56666667	1,7	1,76470588	2,21
2	1,6	0,53333333	1,6	1,875	2,08
2	1,5	0,5	1,5	2	1,95
2	1,4	0,46666667	1,4	2,14285714	1,82
2	1,3	0,43333333	1,3	2,30769231	1,69
2	1,2	0,4	1,2	2,5	1,56
2	1,1	0,36666667	1,1	2,72727273	1,43
2	1	0,33333333	1	3	1,3
2	0,9	0,3	0,9	3,33333333	1,17
2	0,8	0,26666667	0,8	3,75	1,04
2	0,7	0,23333333	0,7	4,28571429	0,91
2	0,6	0,2	0,6	5	0,78
2	0,5	0,16666667	0,5	6	0,65
2	0,4	0,13333333	0,4	7,5	0,52
2	0,3	0,1	0,3	10	0,39
2	0,2	0,06666667	0,2	15	0,26
2	0,1	0,03333333	0,1	30	0,13



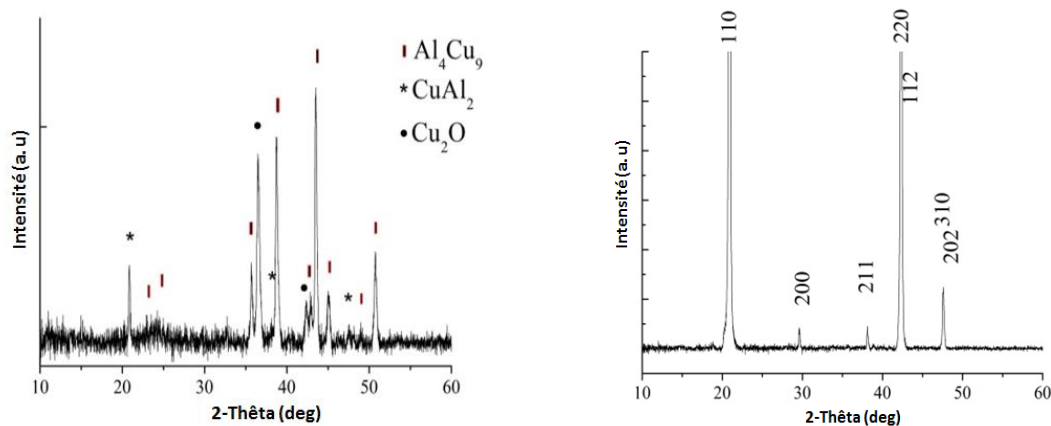
Épaisseur Al dans la bicouche = 100nm

Figure 45. Comparaison des valeurs de chaleur de réaction théorique et expérimentale

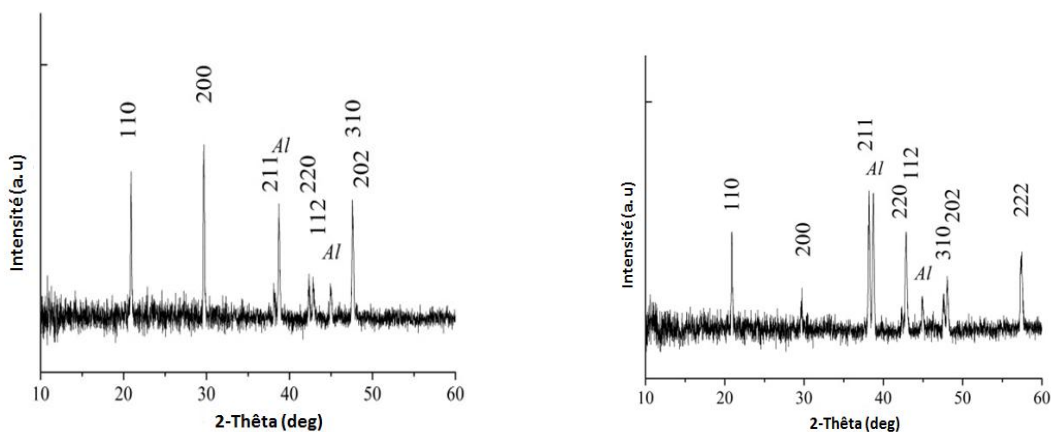
Nous constatons que notre courbe expérimentale n'est pas exactement la même que celle théorique, même si la tendance est la bonne. Dans la courbe théorique, la chaleur de réaction la plus élevée est donnée pour $\phi = 1$ alors que dans la courbe expérimentale nous observons que le point le plus élevé est donné pour $\phi = 2$. Ceci peut être expliqué par le fait que le CuO n'est pas totalement stœchiométrique sur toute l'épaisseur de la couche comme nous avons vu au cours des analyses XPS au 3.2.2 à proximité des interfaces, le CuO perd des oxygènes, donc il semblerait nécessaire de déposer plus de CuO par rapport à la théorie pour pouvoir oxyder tous les atomes de Al.

Après les analyses thermiques, chaque échantillon avec les différents valeurs de ϕ a été analysé par DRX. Cela a été fait afin de vérifier la présence des éléments après réaction (cf. figure 46).

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES



AB



CD

Figure 46. Diagramme RDX des différents échantillons après l'analyse thermique (A) 100nm-Al/200nm-Cu ($\phi=1$) (B) 100nm-Al/300nm-CuO ($\phi=2/3$), (C) 100nm-Al/100nm-CuO ($\phi=2$), (D) 100nm-Al/50nm-CuO ($\phi=4$)

Pour l'échantillon stœchiométrique ($\phi = 1$), on peut voir des traces de Cu_2Al , Cu_2O et aussi Al_4Cu_9 . Al_2O_3 n'est pas visible car amorphe. Comme prévu les traces d'aluminium sont présentes seulement pour les échantillons qui ont une stœchiométrie $\phi > 1$ c'est-à-dire les échantillons contenant un excès d'Al par rapport à l'oxygène. Pour compléter les analyses DRX qui ne permettent pas de détecter les phases non cristallines, nous avons réalisé une analyse Raman sur l'échantillon $\phi = 1$ afin de confirmer la présence d'alumine. Sur la figure 47, nous observons les résultats d'analyse RAMAN et voyons bien la présence d' Al_2O_3 à 416, 625 et à 765, on voit aussi CuAl_2 à 103, 260 cm^{-1} et le Cu_2O à 226 cm^{-1} .

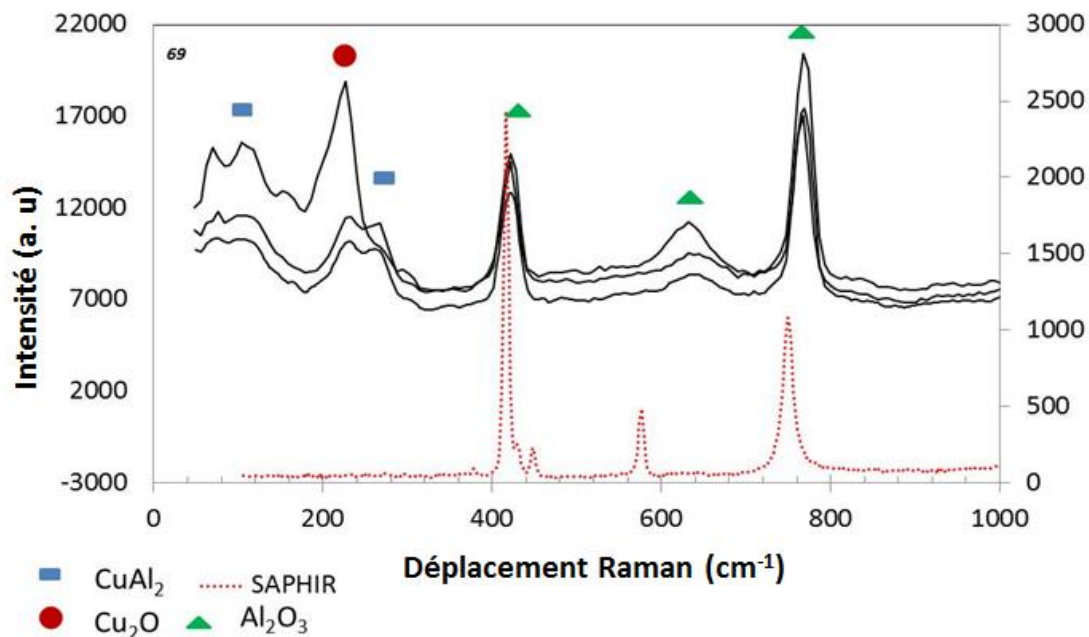


Figure 47. Diagramme Raman effectué sur les échantillons stochiométriques - $\phi = 1$

5.4.3 Influence de l'épaisseur des couches

Les analyses DSC présentés sur la figure 48 sont celles réalisées sur les échantillons $\phi = 1$ pour différentes épaisseurs d'Al. Les échantillons considérés sont donc des feuillets ayant des caractéristiques de bicouches suivants : 50nm-Al/100nm-CuO, 100nm-Al/200nm-CuO, 200nm-Al/400nm-CuO, 300nm-Al/600nm-CuO, 500nm-Al/1000nm-CuO. Les résultats montrent clairement que la chaleur de réaction libérée est fortement influencée par l'épaisseur des bicouches Al/CuO. En effet, la chaleur de réaction diminue fortement lorsque l'épaisseur des bicouches augmente, puisque pour l'échantillon 500nm-1000nm, le pic exothermique devient presque plat et la fusion de l'Al est bien marquée. Notons quand-même que la température de déclenchement est la même que pour les échantillons ayant réagi vers 525°C et nous observons aussi des pics exothermiques secondaires autour de 250°C.

Selon les analyses, les échantillons avec 500nm d'Al et 1000nm de CuO sont les moins énergétiques et nous pouvons voir aussi un pic endothermique vers 660°C, c'est à dire qu'il reste de l'Aluminium dans l'échantillon après la réaction alors que $\phi = 1$. Tout l'aluminium n'a donc pas réagi avec le CuO : seul 10% de la chaleur de réaction théorique est obtenue pour cet échantillon. Par contre le maximum est obtenu pour les échantillons avec 50nm d'Al et 100nm de CuO mais seulement 33% de la chaleur théorique est obtenue.

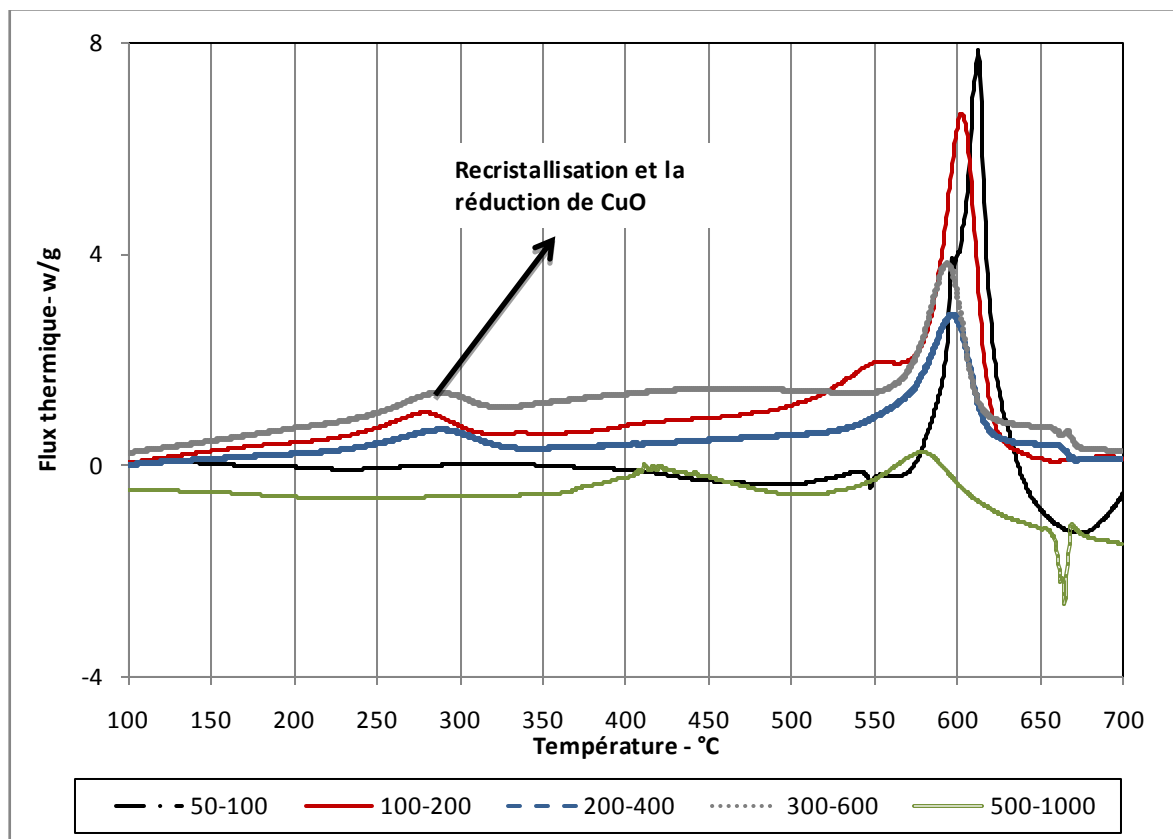


Figure 48. Diagramme DSC effectué sur différents épaisseurs de multicouches Al/CuO avec ($\emptyset = 1$)

La courbe sur la figure 49 donne les chaleurs de réaction en fonction de l'épaisseur de la couche d'Al dans les échantillons. Ces résultats issus de l'intégration des pics exothermiques témoignent qu'il y a une épaisseur optimale de l'Al proche de 50nm pour que tout l'aluminium soit oxydé par les oxygènes de l'oxyde de cuivre. Malheureusement nous n'avons pas pu explorer les épaisseurs de bicouches plus faibles 25nm-Al/50nm-CuO et plus bas car notre dépôt de pulvérisation ne nous permet pas de déposer de façon sécurisée au-delà de 50 bicouches, pour avoir des épaisseurs totales d'Al équivalentes. On attend que pour des épaisseurs très faibles d'Al, proches de 10nm, la contribution de la couche barrière qui est inerte et ne contribue pas à la réaction, sera prédominante et que donc le rendement de la réaction baissera.

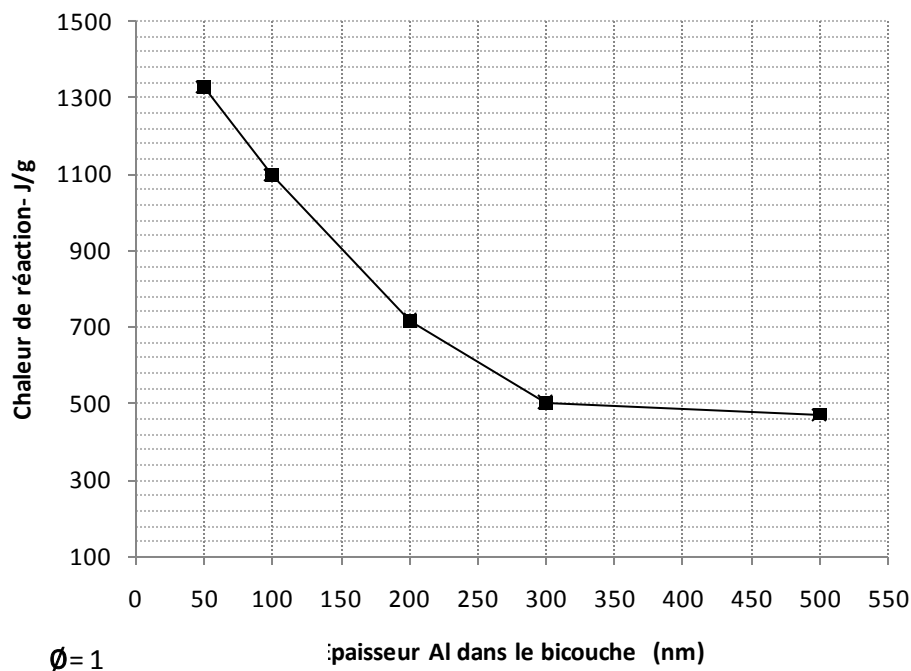


Figure 49. Courbe donnant la chaleur de réaction en fonction de l'épaisseur d'Al

5.4.3.1 Effet de recuits post-dépôt

Pour évaluer l'influence de recuit qui pourrait engendrer un épaissement de la couche barrière par redistribution des atomes, nous avons choisi de placer des échantillons ($\varnothing = 1$) contenant 19 couches de 100nm-Al / 200nm-CuO à 200°C (température choisie car inférieure à la température de réduction du CuO) pendant différentes durées : 24h, 48h et 1 semaine. Ensuite une analyse DSC est réalisée dans les mêmes conditions que celles-ci-dessus décrites. Les courbes DSC montrent que la réaction est peu influencée par le recuit à basse température, même après 1 semaine de recuit : on retrouve à peu près le même comportement thermique pour les échantillons : c'est-à-dire un déclenchement à 525°C et un pic exothermique de forme similaire.

Par contre les premiers pics exothermiques à basse température (vers 250°C) disparaissent lorsque les échantillons sont recuits. On peut alors imaginer que le fait de recuire les multicouches, permet de redistribuer les atomes aux interfaces et produire des interfaces plus homogènes. C'est ce que nous avons voulu vérifier en réalisant des TEM de chacun des échantillons avant et après les différents recuits. Les images TEM (cf. figure 50) montrent les épaisseurs de la couche barrière après ces différents recuits.

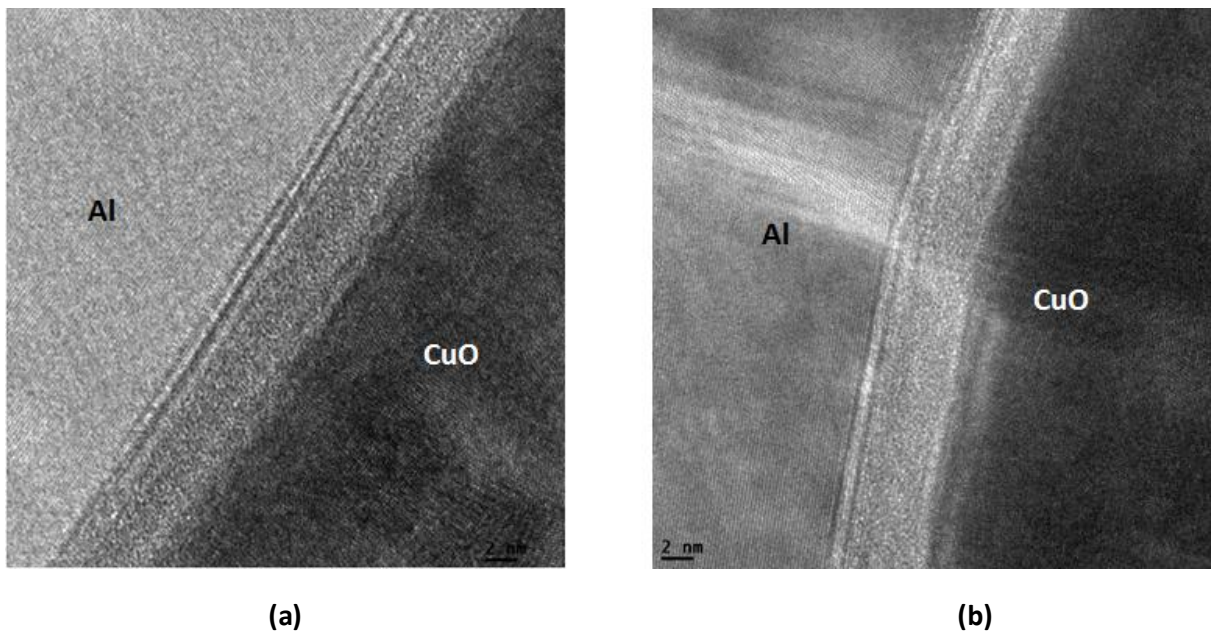


Figure 50. Les photos TEM avant et après recuit : (a) après recuit à 200°C 1 semaine, (b) sans recuit

5.4.4 Résultats des mesures de combustion

5.4.4.1 Effet des épaisseurs et stœchiométrie des couches sur la vitesse de combustion

Afin de caractériser les propriétés de la nanothermite Al/CuO nous avons préparé des échantillons de multicouches Al/CuO en flocon avec différentes stœchiométries et différentes épaisseurs de couches (tableau 8).

Les nanothermites sont allumées à l'extrémité du banc et nous suivons avec la caméra la flamme qui se propage d'une extrémité à l'autre. La vitesse d'acquisition dans cette expérience est de 25000 images par seconde. Voir photos sur la figure 51.

La vitesse de flamme dans les échantillons stœchiométriques et donc la réactivité diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur d'Al. La vitesse de combustion est de 2m/s pour une épaisseur de 500nm d'Al et augmente jusqu'à 80m/s pour une épaisseur de 50nm d'Al.

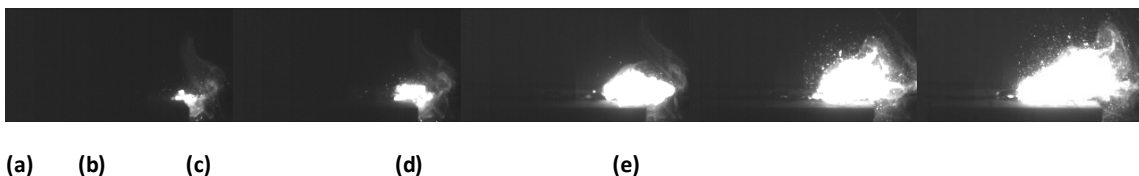


Figure 51. Photos montrant la combustion des feuillets récupérées sur la caméra rapide

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

Tableau 9. (a) Les échantillons testés avec $\phi=1$ (b) Les échantillons testés avec $\phi\neq 1$

échantillon $\phi=1$	Nombres couches	Epaisseur Al (nm)	Epaisseur CuO (nm)	V (m/s)
50-100	31	800	1500	80
100-200	19	1000	1800	27
200-400	9	1000	1600	13
300-600	7	1200	1800	10
500-1000	2	500	1000	2

(a)

échantillon $\phi\neq 1$	Nombres couches	Epaisseur Al (nm)	Epaisseur CuO (nm)	V (m/s)
100/100	21	1100	1000	37
100/300	19	1000	2700	20
1000/1000	2	1000	1000	1

(b)

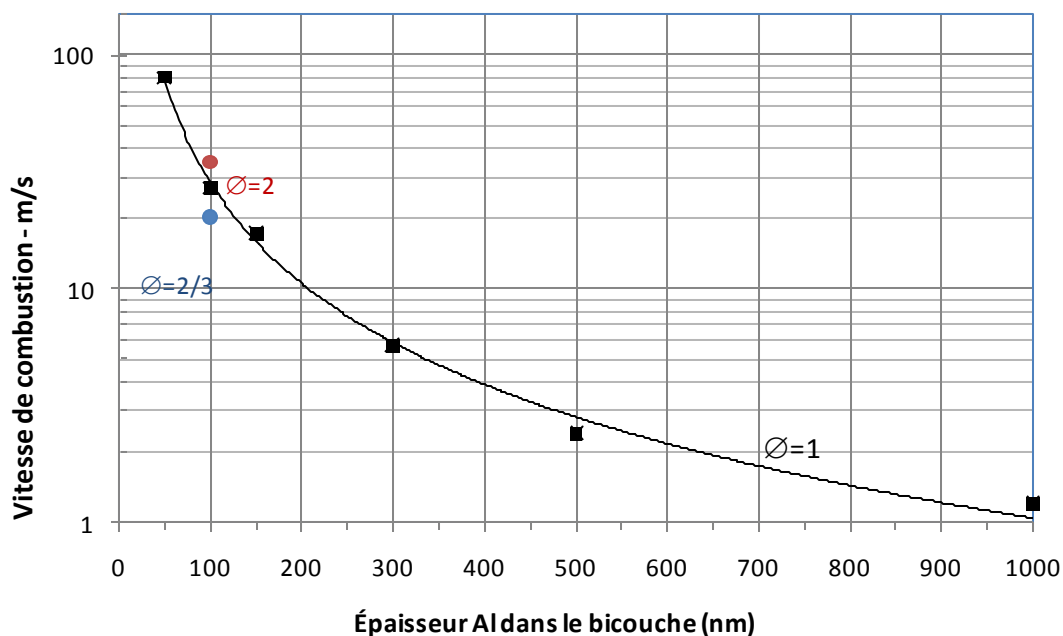


Figure 52. Vitesse de propagation en fonction de l'épaisseur d'Al et pour $\phi=1, 2$ et $2/3$

Les résultats de la vitesse de combustion sont plus faibles comparés à ceux de Weismiller et al [16], qui ont mesuré une vitesse de combustion d'environ plusieurs centaines de m/s pour un mélange de nanopoudres Al/MoO₃. Dikici et al [17] ont mesuré une vitesse de propagation de 285m/s des nanopoudres Al-80nm/MoO₃-44nm. Apperson et al [18] ont mesuré une vitesse de combustion pour CuO nanorod mélangé avec nanoparticules d'Al de 1500m/s-2300m/s. Par contre, Weihs et al ont caractérisé la vitesse

CHAPITRE2 : CARACTERISATIONS DES MULTICOUCHES Al/CuO : ANALYSES MORPHOLOGIQUES, CHIMIQUES ET THERMIQUES

de combustion des multicouches Al/CuO de 1m/s pour une épaisseur de 1 μ m ce qui est en bon accord avec nos résultats de caractérisation. Les résultats des tests de vitesse de combustion confirment que la réactivité de la nanothermite Al/CuO diminue rapidement à cause des modifications dans les interfaces de matériau. Nous avons mesuré la vitesse de combustion pour un échantillon de 100nm-Al/200nm-CuO juste après la sortie de la chambre de dépôt avec une valeur de 130m/s alors que dès que l'échantillon reste quelques heures dehors, nous avons mesuré 27m/s. Pour pouvoir comparer les résultats de vitesse de combustion en termes de vieillissement avec les résultats obtenus avec DSC, nous avons mesuré la vitesse de combustion de même échantillon (100nm-Al/200nm-CuO) avec un recuit à 200°C pendant 1h, 48h et une semaine. Nous avons trouvé la même valeur pour la vitesse de ces échantillons en comparant avec l'échantillon de référence (cf. figure 53). Donc nous avons constaté que quelques heures après la sortie de l'échantillon de la chambre de dépôt les interfaces de la nanothermite se forment mais ensuite n'évoluent pas : le matériau garde ses propriétés énergétiques même après le recuit à 200°C.

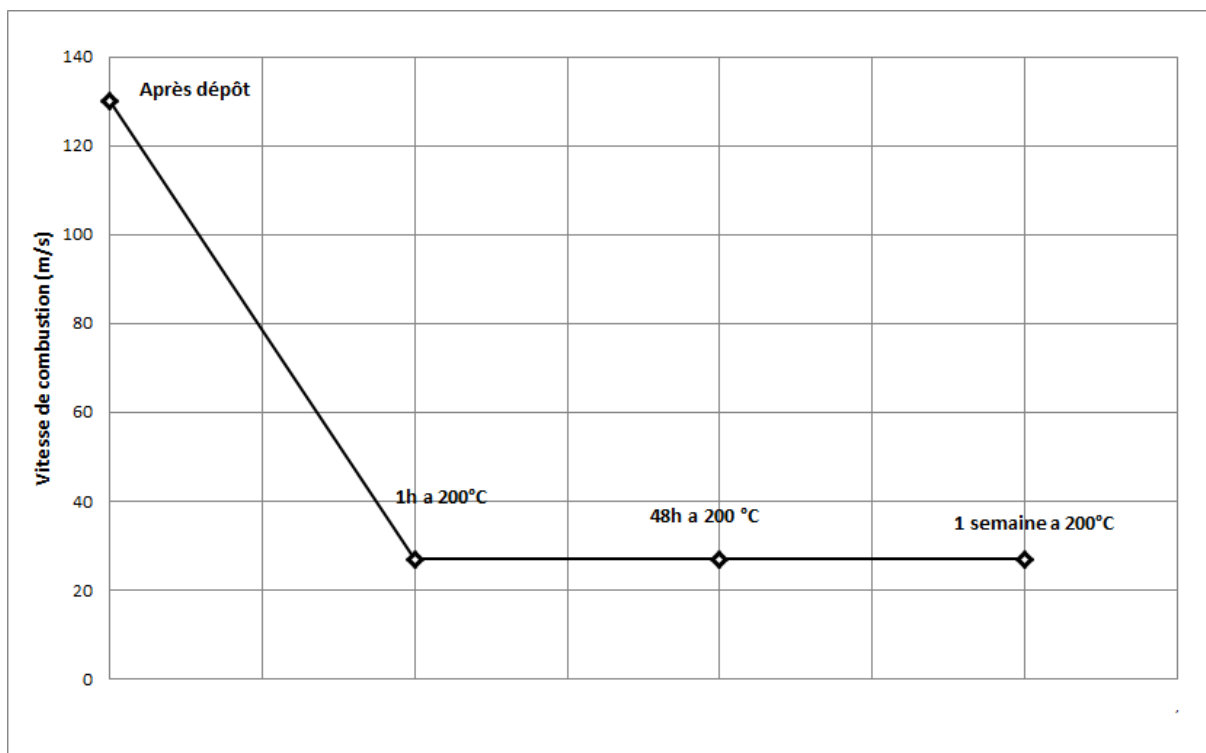


Figure 53. Effet de recuit sur la vitesse de propagation des nanofeuillettes Al/CuO à 200°C pendant 1h, 48h et une semaine.

6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé le procédé de dépôt des nanothermites Al/CuO. Nous avons utilisé la pulvérisation réactive cathodique afin de pouvoir déposer les multicouches Al/CuO à partir d'une cible d'Al sous Ar et d'une cible de Cu sous plasma oxygène. La structure, morphologie et les propriétés chimiques de ces multicouches ont été caractérisées par différents techniques d'analyses telles que la Microscopie Électronique à Transmission Haute Résolution (HR-TEM), la Diffraction des Rayons X (XRD), les Spectroscopie Photoélectron des Rayons X (XPS)... L'interface naturelle qui se forme pendant le dépôt des multicouches entre Al et CuO n'est pas équivalente en fonction de l'ordre du dépôt (Al sur CuO ou CuO sur Al). Dans le cas du dépôt Al sur CuO, nous observons une pénétration des atomes Al dans la couche CuO qui cause la réduction du CuO et il en résulte une couche d'interface irrégulière faite d'un mélange Al-Cu-O d'épaisseur moyenne de 5nm. Par contre, après le dépôt de CuO sur Al, nous observons une couche homogène, nette, d'Al₂O₃ d'épaisseur moyenne de 4nm. Cette couche est sans doute dû à l'oxygène que l'on rentre dans la chambre après le dépôt d'Al et avant le dépôt de CuO à partir de Cu. En collaboration avec l'université de Dallas, et en comparant deux types d'interface (naturelle et oxyde d'aluminium) nous avons pu montrer l'influence de cette couche d'interface dans les propriétés énergétiques et la réactivité de la nanothermite Al/CuO.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons caractérisé différents types de multicouches Al/CuO avec différents valeurs de ϕ et différents épaisseurs de bi-couches afin d'évaluer leur impact sur l'enthalpie de réaction et la vitesse de combustion de flamme. Nous avons constaté que dans les conditions stœchiométriques ($\phi=1$) la réactivité du matériau augmente lorsque l'épaisseur de la bicouche diminue. La vitesse de combustion est de 2m/s pour un échantillon 500nm-Al/1000nm-CuO et de 80m/s pour un échantillon 50nm-Al/100nm-CuO. En termes de chaleur de réaction, la valeur la plus élevée est obtenue pour $\phi=2$ et non pas pour $\phi=1$ comme attendu théoriquement. Ce phénomène peut être dû au fait que le CuO n'est pas totalement stœchiométrique sur toute l'épaisseur de la couche comme nous l'avons vu dans les analyses XPS.

CHAPITRE 3 : EXEMPLE D'APPLICATION DES MULTICOUCHES Al/CuO : CONCEPTION ET REALISATION D'UN SYSTEME D'ALLUMAGE SECURISE ET INTELLIGENT SUR PUCE

1 Introduction

Nous avons dans le chapitre précédent rappelé le procédé de fabrication de nanothermite multicouche Al/CuO. Pour cela nous avons utilisé la pulvérisation cathodique réactive afin de déposer des nanocouches d'Al/CuO dans une chambre à dépôt à partir d'une cible Cu et une cible d'Al dans un plasma oxygène. Nous avons aussi présenté les différentes caractérisations effectuées sur les multicouches Al/CuO telles que les analyses thermiques (DSC), analyses morphologiques et chimiques (XRD, XPS, Raman, TEM, EDX et ...).

L'objectif de ce dernier chapitre est de démontrer l'intérêt de ces matériaux énergétiques nanostructurés que sont les nanothermites multicouches Al/CuO dans le cadre d'une application. Plus particulièrement, nous avons choisi d'explorer l'application d'allumage de propergol en collaboration avec notre partenaire ROXEL. Nous proposons ici de concevoir et réaliser un micro-initiateur intégrant la nanothermite multicouche Al/CuO, de l'intégrer dans un allumeur sécurisé et intelligent, c'est-à-dire intégrant un micro moteur permettant d'assurer la sécurisation mécanique et de démontrer que la réaction de la nanothermite permet l'allumage d'une charge de propergol aujourd'hui utilisée dans des propulseurs.

Ce choix s'est imposé à nous pour plusieurs raisons :

- 1) La première est liée au fait que l'allumage pyrotechnique est très largement répandu dans des secteurs d'applications variés tels que l'automobile, le spatial, le militaire, et le civil. En effet pour chaque système intégrant des matériaux énergétiques qu'ils soient propergols, explosifs ou toutes autres substances pyrotechniques, un allumeur appelé aussi système de mise à feu est nécessaire pour mettre en réaction (en combustion ou détonation) le matériau pyrotechnique.
- 2) La seconde raison est liée aux relations entre ROXEL et le LAAS qui coopèrent depuis plusieurs années et ont convenu d'évaluer le potentiel des nanothermites type multicouches Al/CuO pour la conception d'allumeurs sécurisés de nouvelle génération. Dans cette coopération depuis 10 ans, le LAAS apporte ses compétences en conception et intégration de systèmes de mise à feu sécurisés tirant profit des technologies MEMS d'une part et sur la nano-ingénierie de couches minces Al/CuO pour l'amorçage pyrotechnique. ROXEL apporte son expérience industrielle pour spécifier les besoins et valider les choix techniques. Il assure aussi l'organisation des tests ; il évalue l'applicabilité des choix et analyse les chemins de valorisation qui peuvent le concerner.

2 Problématiques des systèmes d'initiation : apport

potentiel des nanothermites

L'état de l'art [1-5] et l'analyse du contexte montre que la sécurisation et la miniaturisation des systèmes d'allumage est une problématique importante à fort enjeu économique et sociétal et que depuis une dizaine d'années des travaux internationaux sont conduits en explorant différentes voies.

Aujourd'hui,

- Des briques technologiques MEMS existent [6-9] et un certain nombre de composants et dispositifs miniatures sont aujourd'hui commercialement disponibles ou en développement expérimentaux avancés. Par exemple, il est depuis peu possible d'approvisionner des moteurs électromagnétiques de taille millimétriques. Par ailleurs, les dispositifs de stockage d'énergie ont le progrès que l'on connaît qui permettent d'envisager de réaliser des systèmes miniatures autonomes. Le LAAS a contribué par ses travaux à générer des briques technologiques : depuis 2006 deux thèses ont réfléchi à la sécurisation et l'intégration de systèmes de mise à feu en technologie MEMS, P.Pennarun[10] et de H.Pezous [11].
- De nouveaux nanomatériaux énergétiques sont développés en laboratoire (cf. chapitre 1) et pourraient à terme remplacer les matériaux explosifs primaires dangereux et surtout impactés par les réglementations récentes telle que REACH(Registration, Evaluation, Authorization of Chemicals)[16] visant à réduire la toxicité et augmenter la sécurité des matières dangereuses et les systèmes les intégrant. Là encore, les thèses et travaux antérieurs réalisés au LAAS ont contribué à penser que ces matériaux étaient intéressants pour assurer l'amorçage sécurisé dans les systèmes pyrotechniques, mais la « démonstration » n'en a pas été faite jusqu'à ces travaux.

Nous proposons donc ici d'évaluer l'intégration des nanothermites multicouches Al/CuO sur une technologie d'initiation par fil chaud pour initier des propergols en collaboration avec notre partenaire industriel ROXEL.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons le cahier des charges de l'application, puis nous exposerons la conception et l'intégration d'un allumeur miniature intégrant une puce d'initiation à nanothermite et un micro-actionneur électromagnétique pour assurer les alignements et désalignements de chaînes pyrotechniques. Nous présenterons aussi brièvement la conception et la réalisation d'une électronique sur table pour la commande et les tests d'initiation.

2.1 Cahier des charges

Le cahier des charges est celui en vigueur dans l'application allumage de propulseurs de missiles. Ces exigences sont très précises et concernent essentiellement les performances et l'environnement du système. Dans notre cas, on peut les classer en deux catégories : les exigences fonctionnelles et techniques, et les autres.

- **Exigences fonctionnelles techniques :**
 - **Miniaturisation :** L'objectif est d'intégrer le micro initiateur et son électronique de commande dans un volume de l'ordre de 1 cm^3 .
 - **Performances :** L'objectif est de pouvoir initier la composition la moins sensible possible avec une puissance minimale ($<0,5\text{W}$). Les performances visées, avec la composition choisie et fournie par ROXEL, sont celles d'un inflammateur 1A/1W.
 - **Sécurisation :** le micro initiateur devra satisfaire aux recommandations du STANAG 4368 Ed 2, en ce qui concerne les sécurités de mise à feu.

- **Autres Exigences :**
 - **Fiabilité/Robustesse :** conforme aux attentes militaires (probabilité de fonctionnement d'au moins 0,9998 à tout instant de sa durée de vie).
 - **Environnement :** Le micro initiateur doit être capable d'être stocké et de fonctionner dans des conditions particulières de :
 - Température : -40°C à $+70^\circ\text{C}$.
 - Humidité – Pression : 6 heures à une humidité relative de 95% à $+60^\circ\text{C}$, sur la plage de pression 50 – 108 kPa.
 - Chocs : $\frac{1}{2}$ sinus de 100g de durée 80 ms par axe.
 - Perturbations électrostatiques (25kV, 500pF) et radiofréquences.
 - Vibrations: $10^{-5}\text{g}^2/\text{Hz}$ sur la plage de fréquence 1Hz à 2000Hz sur une durée de 6 ans.
 - **Conditionnement :** le micro initiateur sera intégré dans un propulseur, il devra donc supporter 60 MPa pendant 100ms, puis 30 MPa jusqu'à 2 minutes.

3 Conception de l'allumeur sécurisé intégrant la puce d'initiation à nanothermite

A l'issue de la phase de conception, nous avons retenu l'architecture suivante : l'allumeur est constitué de deux éléments cylindriques qui peuvent être en rotation autour d'un axe commun : un moteur ou actionneur rotatif électromagnétique (élément 1) qui entraîne un porte puce (élément 2). La puce désignant la puce d'initiation à nanothermite est un initiateur de type fil chaud sur laquelle sera déposée la nanothermite multicouche Al/CuO. La puce d'initiation sera collée sur la porte puce et

CHAPITRE 3 : EXEMPLE D'APPLICATION DES MULTICOUCHES Al/CuO : CONCEPTION ET REALISATION D'UN SYSTEME D'ALLUMAGE SECURISE ET INTELLIGENT SUR PUCE

alimentée par 2 fils électriques qui passeront par le trou prévu à cet effet. Un schéma est donné sur la figure 54.

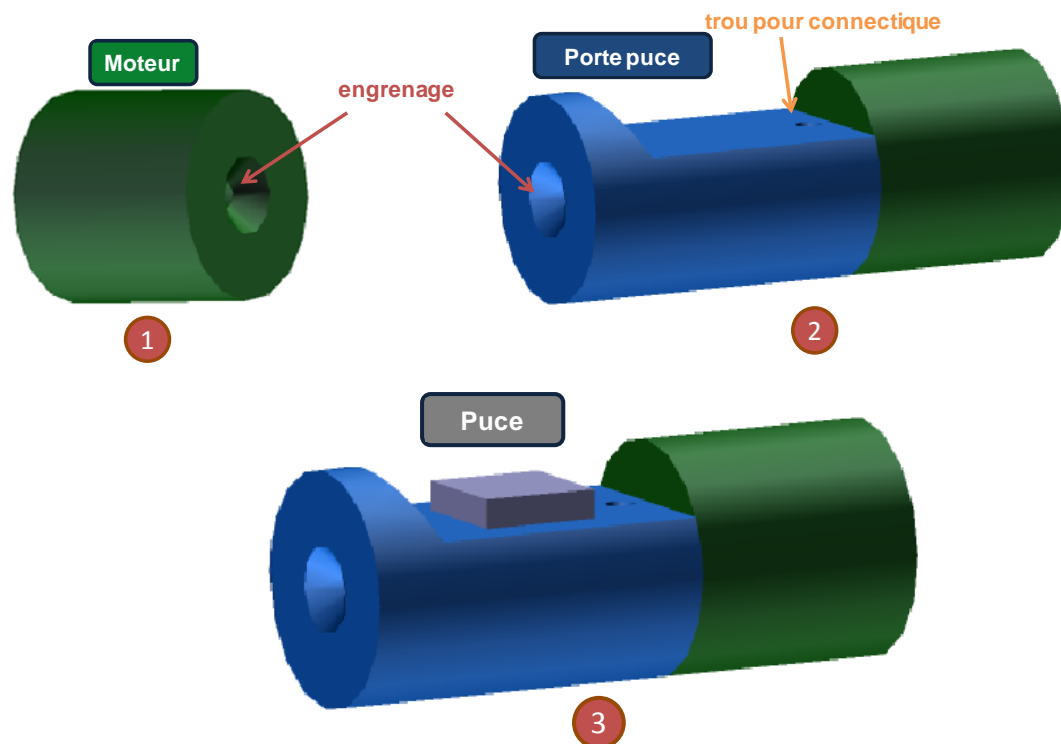


Figure 54. Schéma de l'architecture proposée

L'ensemble sera ensuite inséré dans un boîtier en aluminium (matériau choisi pour la démonstration car usinable facilement au LAAS) qui contiendra aussi la pastille de propergol à initier la nanothermite.

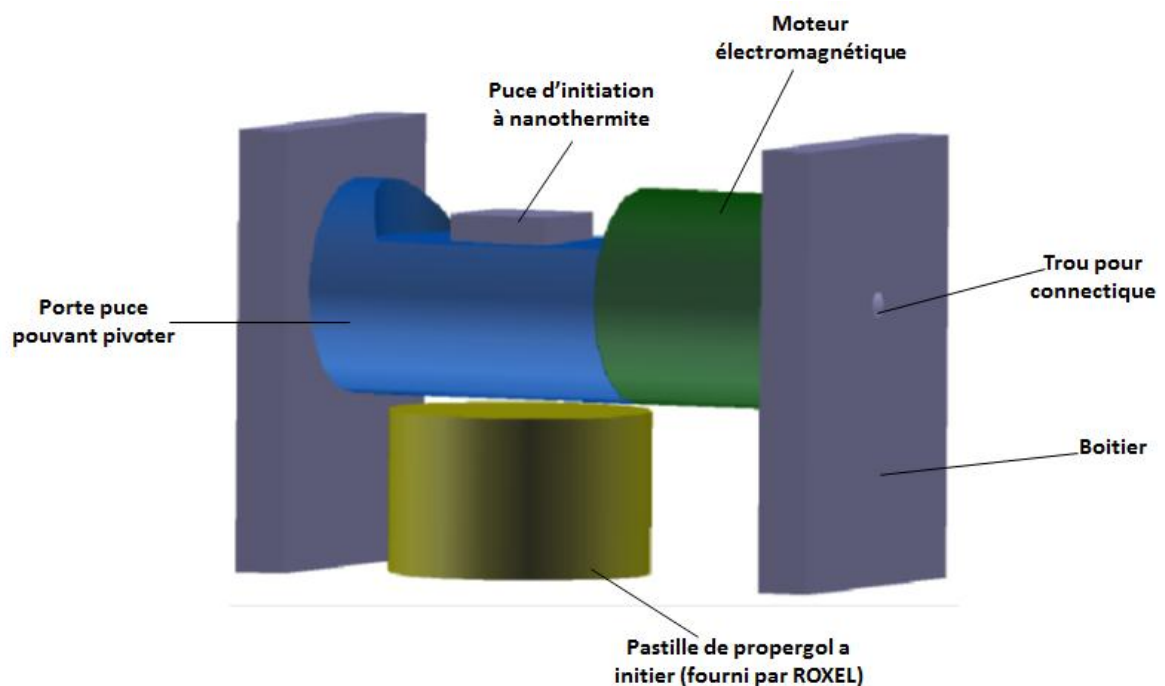


Figure 55. Vue éclatée de l'intérieur d'un allumeur telle que proposée

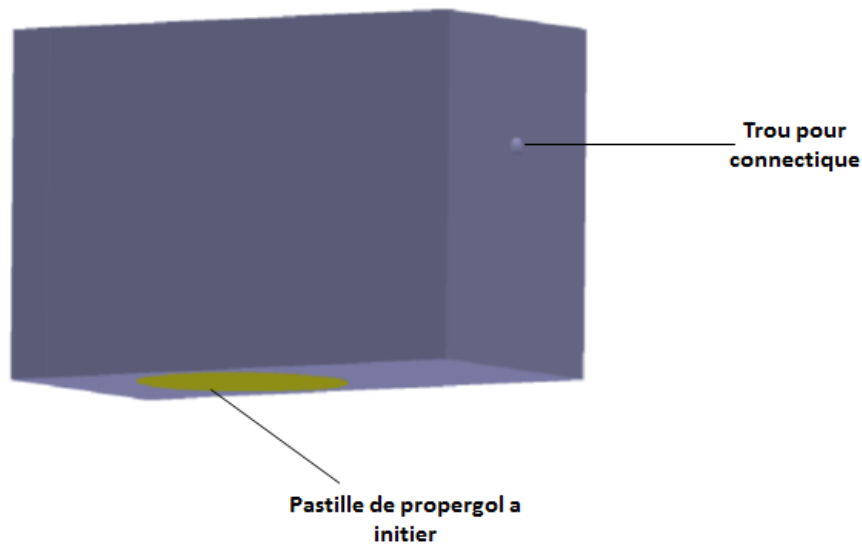


Figure 56. Vue de l'allumeur lorsque le boîtier est fermé

Physiquement donc, chaque allumeur comporte, dans un boîtier fabriqué en aluminium : un actionneur rotatif de type électromagnétique, appelé aussi par abus de langage moteur, une partie mobile portant la puce d'initiation intégrant la nanothermite et entraînée en rotation par l'actionneur depuis une position veille sécurisé (puce à nanothermite en haute) jusqu'à une position armée (puce à nanothermite face à la pastille de propergol). Cette dernière permet donc à la puce d'initiation de se retrouver en regard de la charge principale d'initiation (cf. figure 57). Les dimensions globales de l'allumeur sont fixées par ROXEL à $14 \times 14 \times 18,4 \text{ mm}^3$. Les dimensions de la puce d'initiation à nanothermite à coller sur le porte puce seront au maximum de $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$.

La figure 57 donne une conception sous catia [13], et donc une vision plus réaliste de l'allumeur tel qu'il sera assemblé.

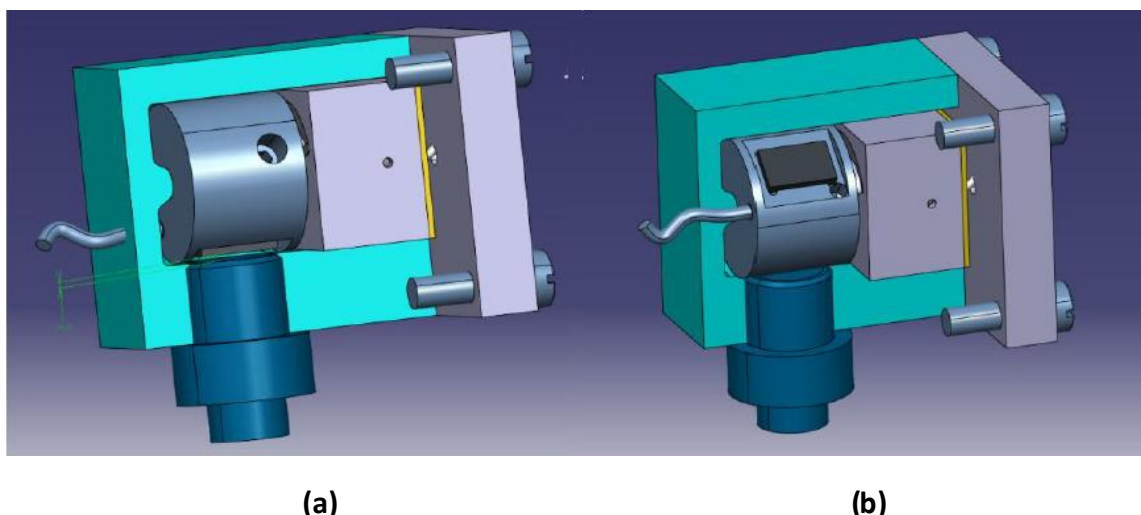


Figure 57. Vue 3 D éclatée d'allumeur motorisé (a) en position armée et (b) en position sécurisée

Le capot (en gris sur la droite de l'initiateur) permet son assemblage et fermeture finale. Le microactionneur de section carrée et gris sur le schéma est positionné sur la droite du boîtier. Le porte puce rotatif (en bleu clair) effectue une rotation de 140° entre la position sécurisée (b) et la position alignée (a) ; la technologie de l'actionneur que nous avons choisie et présenterons ultérieurement ne permet pas une rotation de 180° . Il a été vérifié lors des essais sécurité que le fonctionnement « intempestif » de la puce en position désalignée ne conduit pas à l'initiation de la charge propergol de dessous. Ce dernier est inséré dans un support (en bleu foncé ci-dessus) vissé dans le corps de l'initiateur. Elle est à charge de ROXEL et devrait être de propergol ou d'une composition d'allumage du type BKNO_3 (Boron Potassium Nitrate) ou encore MIRA (Mélange d'Inflammation Rapide).

Dans ce qui suit nous détaillons la fabrication et la caractérisation de chacun des éléments constitutifs de l'allumeur, à savoir :

- La puce d'initiation à nanothermite élément conçu et réalisé intégralement au LAAS.
- L'actionneur rotatif spécifié par nous puis sous- traité à MMT [12] pour la réalisation.

Ensuite une section sera dédiée à l'assemblage des différentes parties de l'allumeur ainsi qu'à la réalisation d'une électronique de commande déportée que l'on a conçu et dont la réalisation a été sous-traitée. Enfin, pour la démonstration d'allumage de propulseurs, 3 allumeurs motorisés ont été assemblés avec les actionneurs et 15 allumeurs sans actionneurs.

3.1 Fabrication de la puce d'initiation à nanothermite Al/CuO

La puce d'initiation est donc positionnée par collage sur le porte puce, partie mobile entraînée en rotation par l'actionneur depuis une position veille sécurisée jusqu'à une position armée.

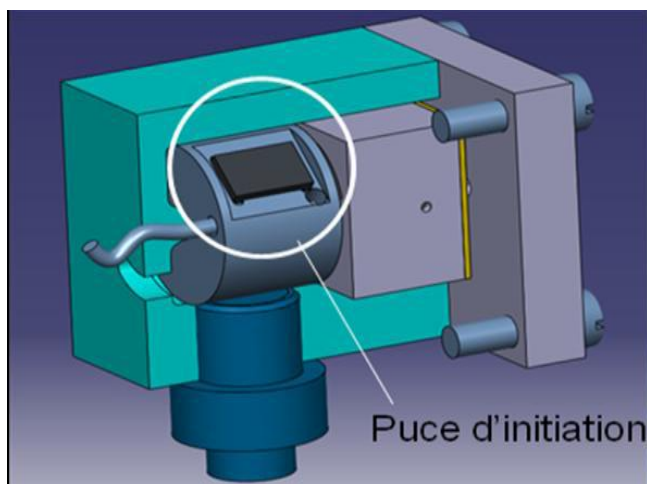


Figure 58. Puce d'initiation collée sur le porte puce

La conception de la puce d'initiation s'appuie sur le savoir-faire du LAAS en micropyrotechnie depuis les années 2000. La puce consistera en une plateforme chauffante sur substrat pyrex sur lesquels ont été préalablement déposées et structurées des résistances Cr/Pt sur laquelle est déposée la nanothermite multicouches Al/CuO. Le pyrex a été choisi pour réduire les pertes thermiques (par comparaison avec un substrat Si standard). Les connexions électriques sont en or. La géométrie de la puce d'initiation est rectangulaire car fixée par la technique de découpe utilisée en microélectronique à savoir découpage par scie diamantée.

La surface totale de la puce d'initiation à intégrer sur le démonstrateur final (dite puce d'initiation dispositif) a été choisie égale à $4\text{mm} \times 2,5\text{mm}$ afin de respecter l'encombrement fixé dans le cahier des charges du projet. Pour des questions de facilité de manipulation et connectiques, nous avons aussi réalisés des puces d'initiation dites de « tests » de $6\text{mm} \times 15\text{mm}$ afin de mesurer les caractéristiques (puissance et temps) d'initiation du matériau multicouches Al/CuO et de valider l'amorçage de propergol. Ces dispositifs de tests sont destinés, non pas à être intégrés dans le porte puce mais à tester l'amorçage en combustion de différentes compositions énergétiques.

Pour ces deux initiateurs à nanothermites que nous avons fabriqués, la surface de la nano-thermite Al/CuO est identique et fixée à $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ car c'est un bon compromis entre surface disponible et énergie dégagée. Après l'étude matériau que nous avons présentée au chapitre 2, les dépôts de nanothermites Al/CuO retenus pour la puce d'initiation, consistent en 15 couches de 100nm pour l'Al et 200nm pour le CuO. Ce nombre de couches pourra être augmenté si nécessaire par la suite. La figure 59 représente schématiquement les puces d'initiation telles qu'elles ont été conçues. Sur la figure 61, on y voit la résistance en serpentin sur laquelle est déposée la nano-thermite. Deux contacts en or sont reportés sur un bord pour la prise de contacts par soudure ou collage à la laque d'argent. La résistance électrique Cr/Pt recouvre une surface très légèrement inférieure à la surface de la nano-thermite Al/CuO. Il s'agit d'un serpentin dont le rapport longueur sur largeur (L/l) est fixé à

46,6 pour avoir une résistance d'environ 50 Ohm. Ce choix issu des précédentes études aurait pu être différent mais est cohérent avec les spécifications de tension d'initiation fournies par l'industriel.

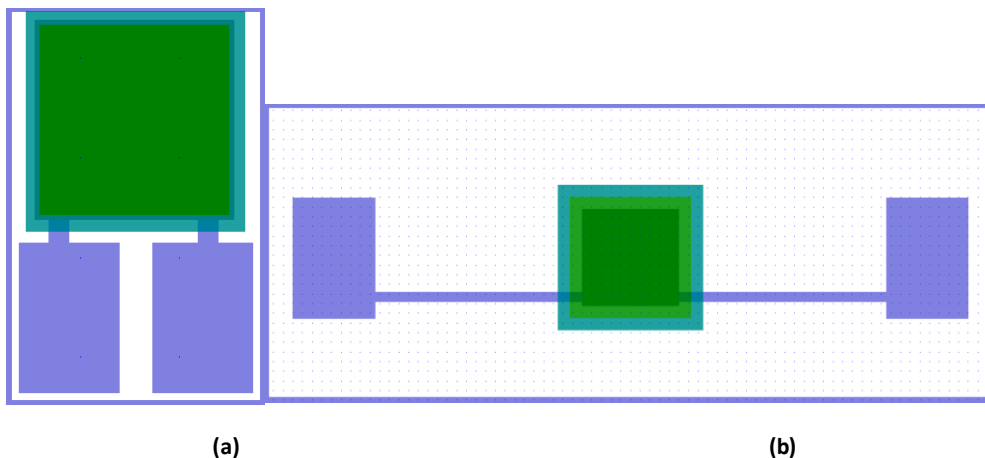


Figure 59. Schémas de la puce d'initiation : (a)dispositif et(b)test

3.2 Procédé de fabrication des puces d'initiation à nanothermites

Le procédé de fabrication s'appuie sur 4 niveaux de masques, donc 4 étapes de photolithographie.

3.2.1 Niveau 1 : Réalisation des résistances en Cr/Pt/Au

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

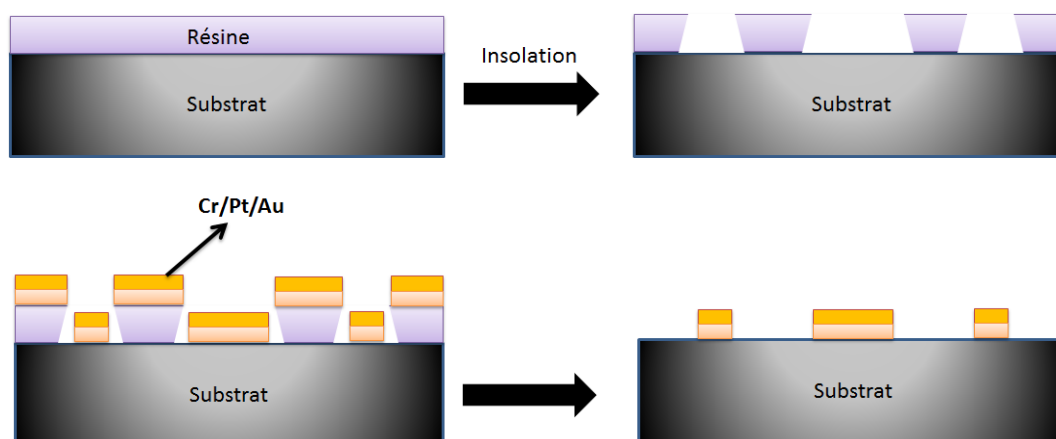


Figure 60. Schéma de dépôt métallique sur le substrat

Le dépôt métallique de chrome-platine-or (Cr : 20nm - Pt : 120nm - Au : 400nm) est réalisé par évaporation thermique sous vide secondaire ($4,9 \times 10^{-9}$ Bar) sans couper le vide: le chrome permet l'accroche du platine sur le pyrex, le platine sert de matériau résistif pour le

chauffage de la nanothermite par effet Joule et l'or permettra la prise de contacts électriques. Une étape appelée « lift-off » permet ensuite de retirer la résine au moyen d'un bain d'acétone et de révéler les motifs. La durée de la révélation est d'une douzaine d'heures.

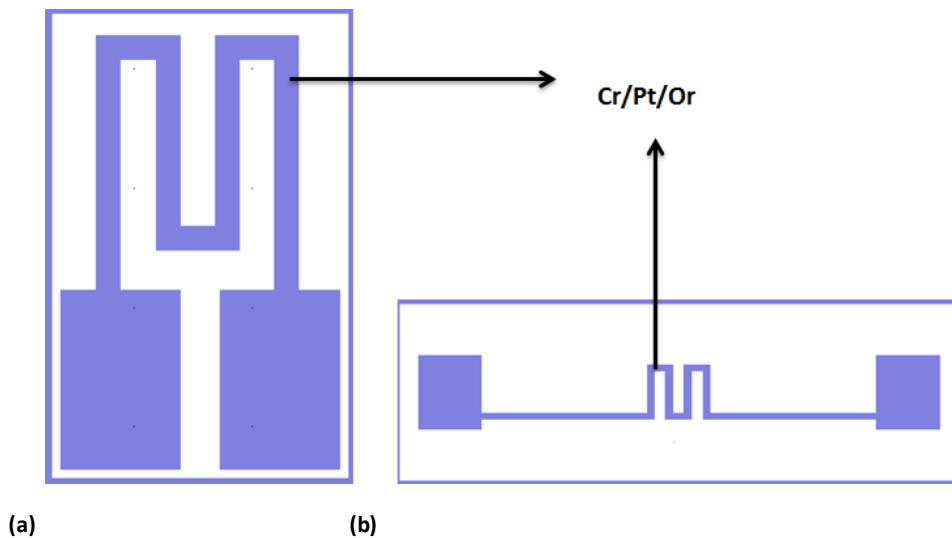


Figure 61. Schémas des résistances : (a) puce d'initiation dispositif et (b) puce initiation test

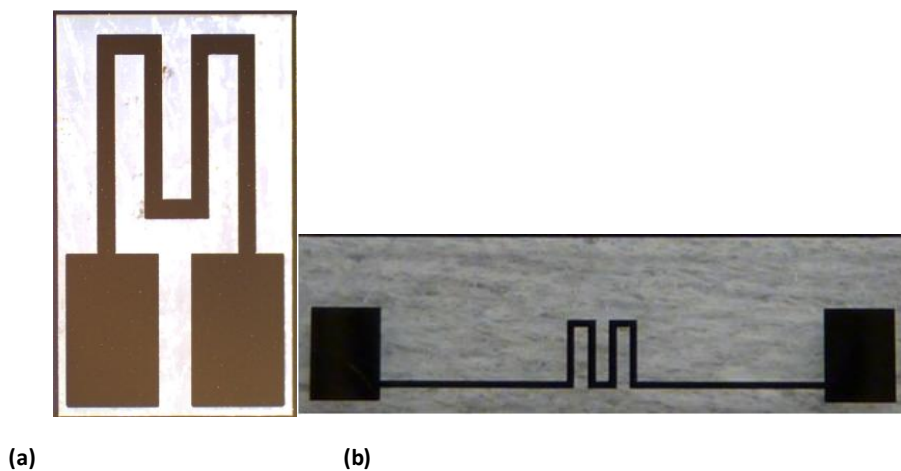


Figure 62. Photos des résistances en serpentin constituées de Cr/Pt/Au. (a) résistance de l'initiateur dispositif (b) résistance de l'initiateur test

3.2.2 Niveau 2 : Connections électriques en or

L'or est gravé sur les serpentinaux des résistances au travers du masque n°2 de résine positive PFI (épaisseur : 2,5 μ m). Le but de cette étape est de réaliser les résistances et révéler les matériaux les plus résistifs. La gravure de l'or se fait dans une solution de H₂O + KI. Le temps de gravure pour 400nm de l'or est de 30 à 45 secondes en moyenne.

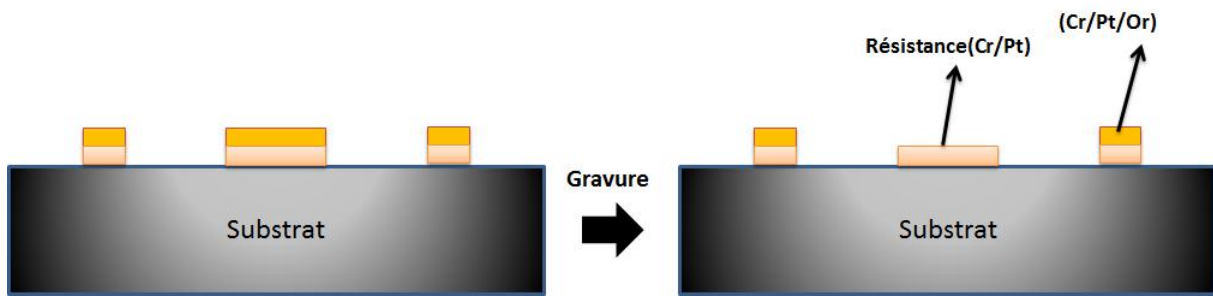


Figure 63. Schéma de réalisation des résistances en Cr/Pt

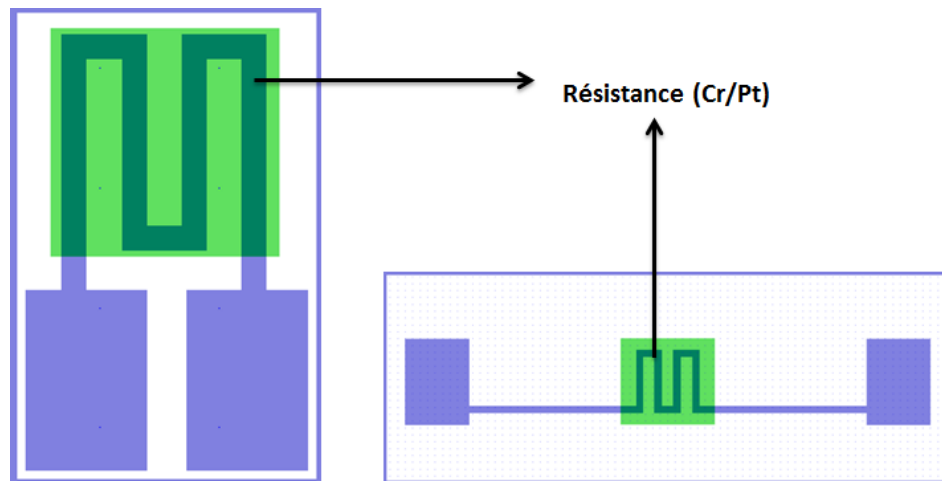


Figure 64. Schéma de masque n°2 pour la réalisation des résistances en Cr/Pt

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

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

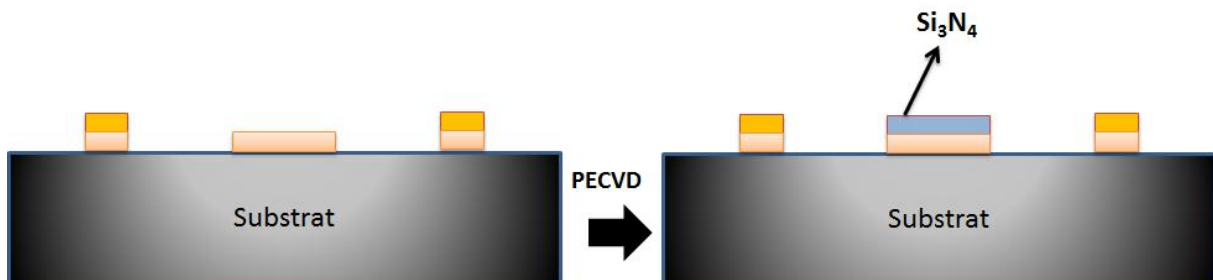


Figure 65. Schéma de dépôt la couche isolante de nitrure de silicium (Si_3N_4)

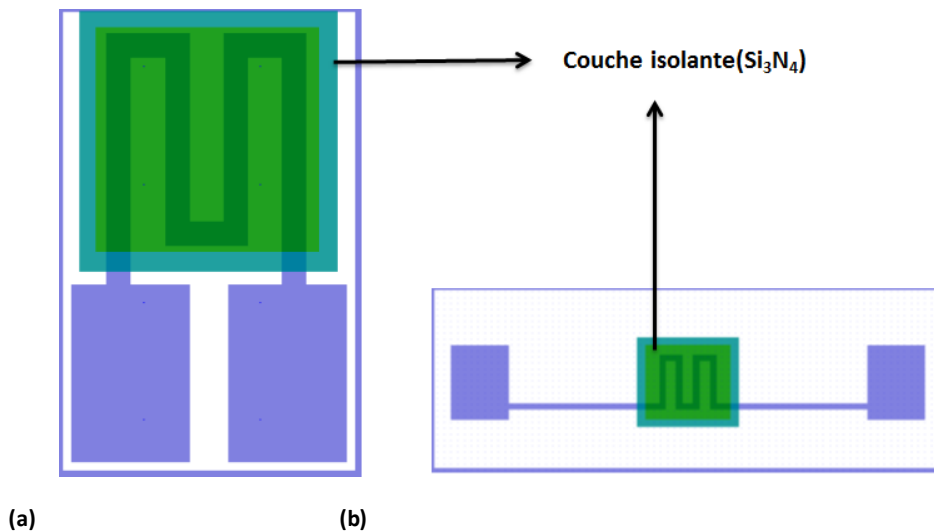


Figure 66. Schémas des résistances avec couche d'isolation électrique pour : (a) la puce d'initiation dispositif et (b) la puce initiation test

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

3.2.4 Niveau 4 : Dépôt de la nanothermite

Pour cette étape, on réalise un masque de résine négative. La nanothermite sous forme de multicouche est déposée par pulvérisation cathodique réactive conformément au procédé décrit au paragraphe précédent. Il s'agit de 15 couches (8 d'Al et 7 de CuO) de 100nm pour l'Al et 200nm pour le CuO. Une étape de « lift-off » permet ensuite de retirer la résine et de révéler les motifs. La durée de la révélation est de douze d'heures environ. Ainsi, le matériau énergétique ne subit pas de gravure chimique ou physique qui risquerait de l'endommager (cf. Figure 67).

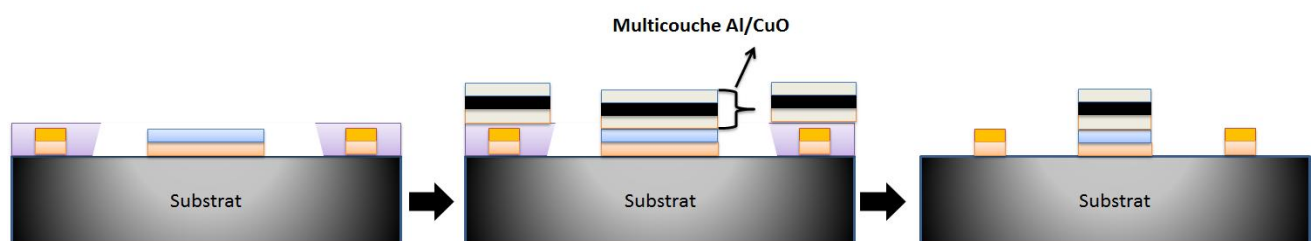


Figure 67. Schéma de description du procédé de dépôt des multicouches Al/CuO

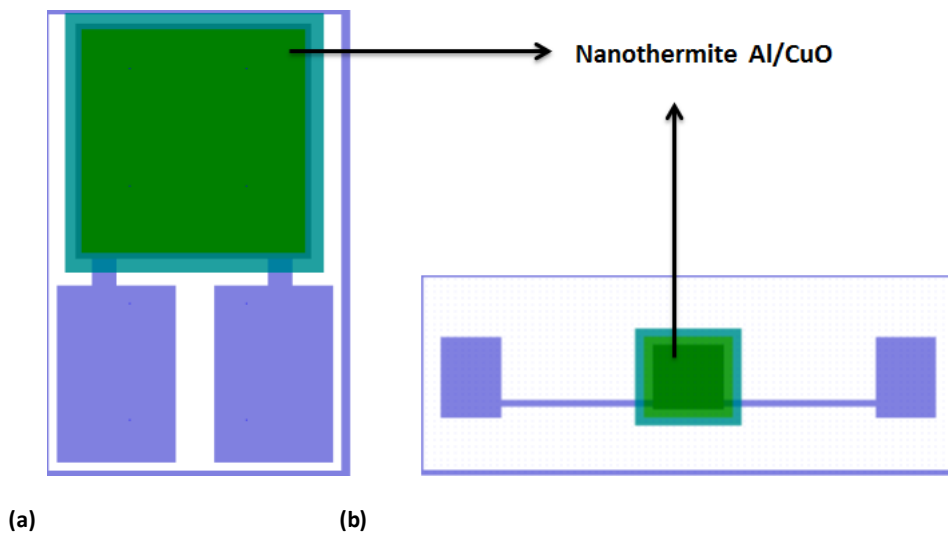


Figure 68. Schémas des initiateurs terminés avec couche de nanothermite sur les résistances électrique pour : (a) la puce d'initiation dispositif et (b) la puce d'initiation test

3.2.5 Découpe

Afin de réaliser cette étape, une résine spéciale (résine découpe) est déposée puis le substrat est découpé avec une scie diamantée en composants individuels.

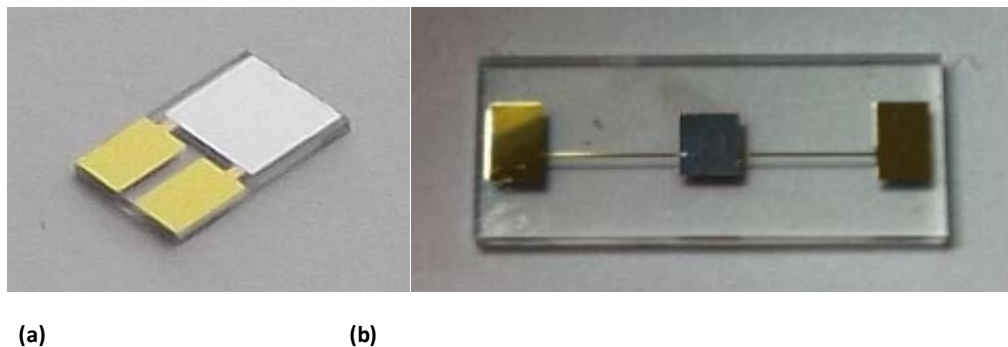


Figure 69. Photos après découpe des deux puces terminées : (a) la puce d'initiation dispositif et (b) la puce initiation test

3.3 Caractérisations électriques de l'initiation de la nanothermite Al/CuO

Les microinitiateurs sont ensuite caractérisés au moyen d'un testeur sous pointes Karl Suss PA200. Cet appareillage, équipé de deux à quatre pointes, est relié à une alimentation Agilent 4142B Moduleur DC Source/monitor (cf. figure 71 et figure 72). Afin de déterminer l'intensité de courant ou la tension nécessaire à appliquer pour initier la nanothermite par effet Joule, nous appliquons aux bornes de la résistance Cr/Pt un créneau de courant de 0.35A. Nous enregistrons le courant par une sonde de courant par effet Hall (Tektronix TCP 202) pour noter le moment de l'initiation de la thermite. Une photodiode Vishay BPV10 est positionnée à 1cm au-dessus pour détecter l'intensité lumineuse, l'initiation de la thermite et d'avoir une image de la réactivité (pente de montée, aire du pic, intensité maximale).

Un schéma du dispositif de test est donné sur la Figure 70 et des photographies en figures 71 et 72 :

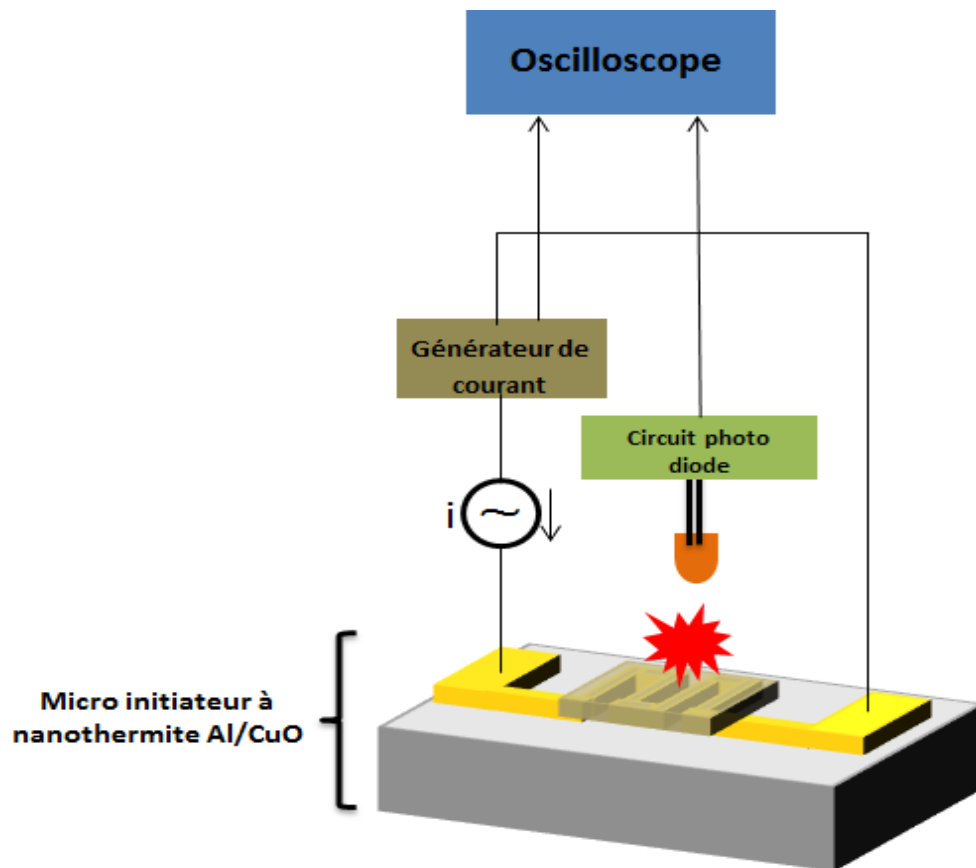


Figure70 : Schéma du dispositif de test des initiateurs à nanothermites

et nous enregistrons la réponse courant, tension aux bornes de la résistance. Pour noter le moment de l'initiation de la thermite, une photodiode est positionnée au-dessus pour détecter l'apparition du flash lumineux généré par la réaction. Le temps d'initiation est le délai entre l'application du courant et l'apparition de la tension générée par la photodiode.

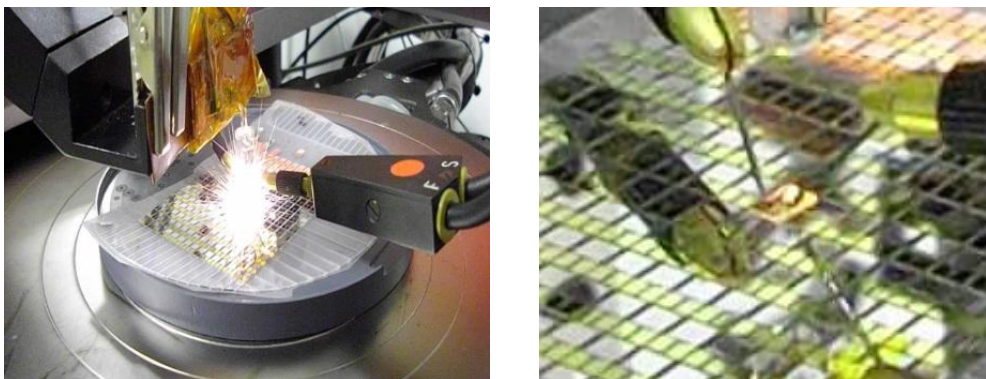


Figure 71. Photos illustrant les tests des puces d'initiation dispositif

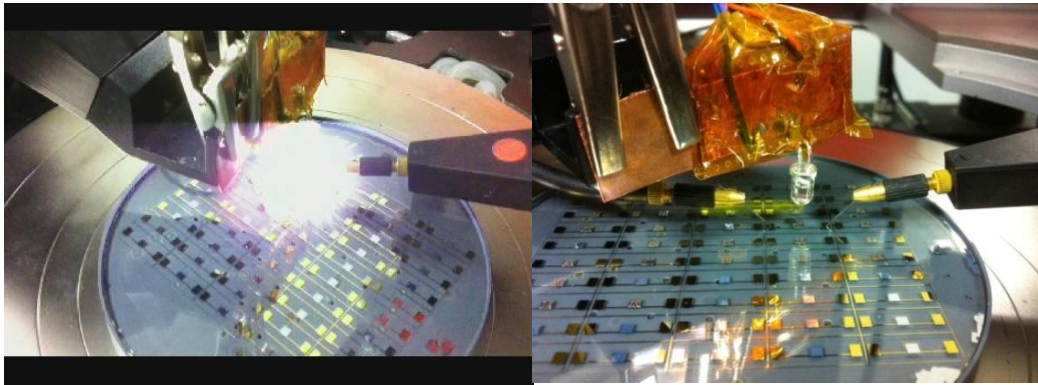
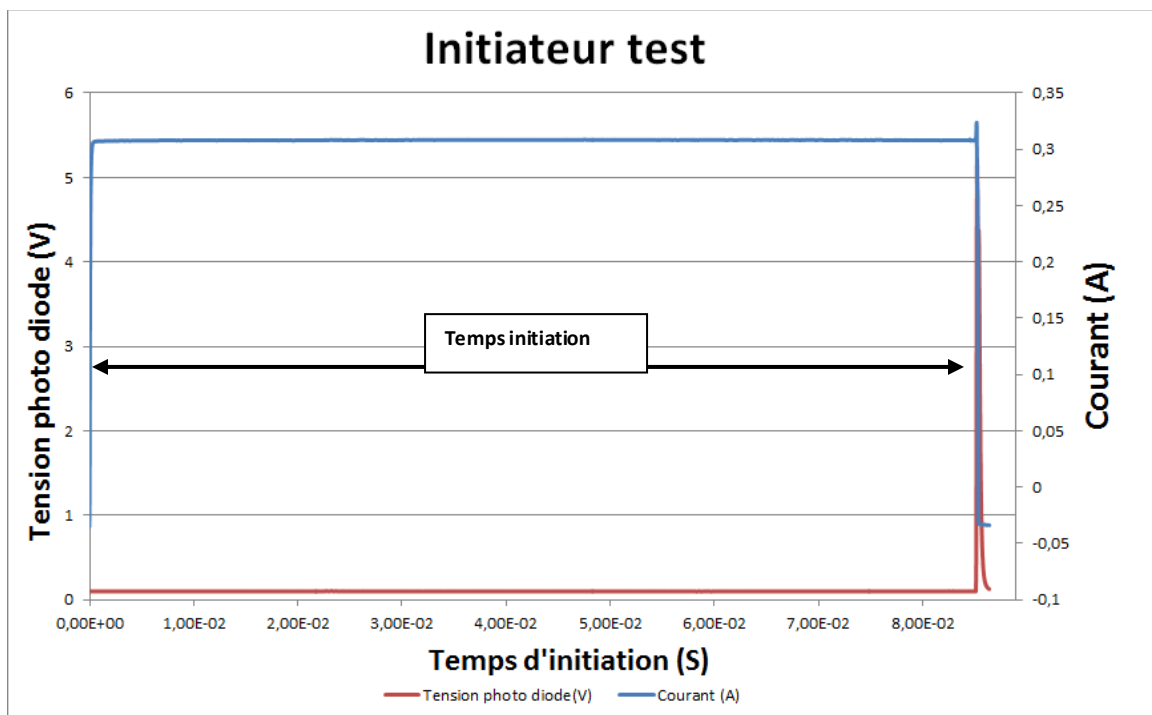


Figure 72. Photos illustrant les tests des puces d'initiation test

3.3.1 Mesure des puissances et temps d'initiation

La figure 73 représente deux courbes de courant et de tension aux bornes de la photodiode en fonction du temps pour deux tests : initiateur test et initiateur dispositif. Le courant minimal permettant l'initiation de la nanothermite est de 0,35A et la tension max est d'environ 20V (cf. figure 73). Le temps d'initiation estimé est inférieur à 200ms. 100% des initiateurs s'allume avec une dispersion sur le temps de 26%.



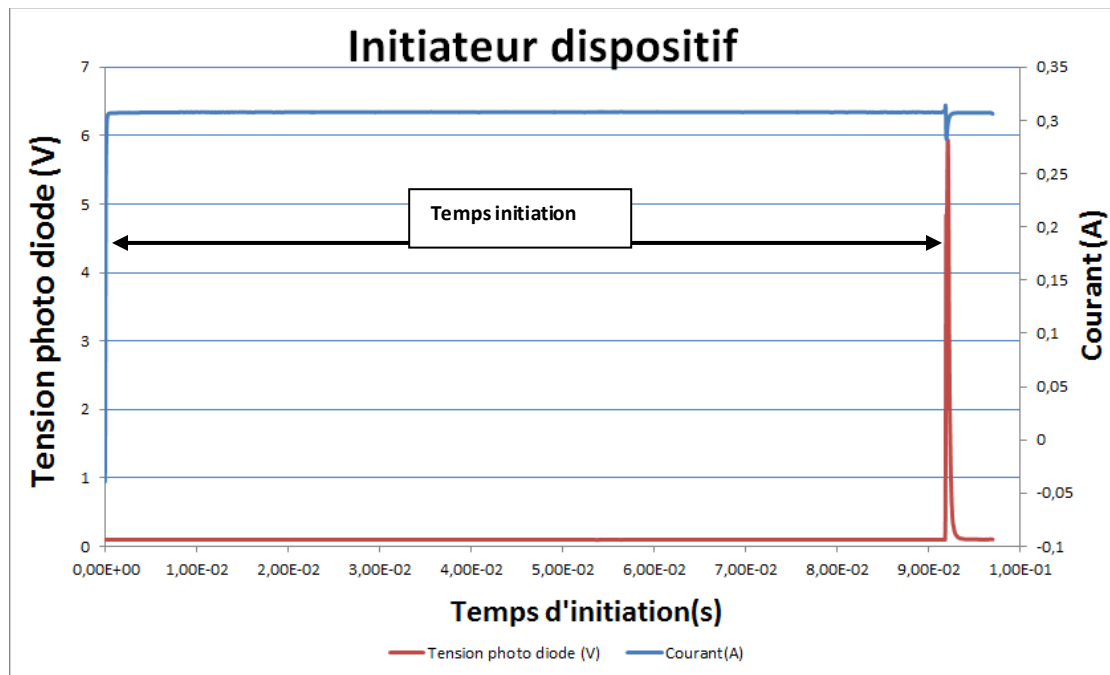


Figure 73. Exemple de courbes obtenues lors des tests d'initiation des initiateurs : test et dispositif

Nous voyons que les deux types d'initiateurs (dispositif et test), qui ont le même dépôt d'Al/CuO mais une surface de puce en verre totale différente, répondent de façon identique aux tests d'initiation sous 350mA et 20V max. Par contre, les temps d'initiation moyens sont différents : ils sont de 130ms sur les plus grosses puces contre 110ms sur les plus petites. Il y a donc une influence de la surface de chauffe et aussi thermique de l'environnement de la nanothermique sur les performances d'initiation.

Le tableau ci-dessous résume les résultats des tests électriques d'initiation pour chacune des deux puces d'initiation:

Tableau 10. Résultats des tests d'initiation en termes de temps d'initiation pour les initiateurs test et dispositif

Nanothermites : 7 couches Al(100nm) et CuO (200nm)		PUCE D'INITIATION TESTS Nombre d'échantillons testés : 10		Condition des tests : ambiante
Résistance électrique moyenne	Courant	Temps initiation moyen	Pourcentage réussite	Energie d'initiation
50ohm ($R_{min}=48$, $R_{max}=68$)	0,35A	130ms ($T_{min}=80$ ms, $T_{max}=140$ ms)	100%	0,45J
Nanothermites: 7 couches Al(100nm) et CuO (200nm)		PUCE D'INITIATION DISPOSITIF Nombre d'échantillons testés : 10		Condition des tests : ambiante

CHAPITRE 3 : EXEMPLE D'APPLICATION DES MULTICOUCHES Al/CuO : CONCEPTION ET REALISATION D'UN SYSTEME D'ALLUMAGE SECURISE ET INTELLIGENT SUR PUCE

Résistance électrique moyenne	Courant	Temps initiation moyen	Pourcentage réussite	Energie d'initiation
58ohm ($R_{min}=42$, $R_{max}=65$)	0,35A	110ms ($T_{min}=90ms, T_{max}=160$ ms)	100%	0,38J

3.3.2 Mesure des puissances de réaction

La figure 74 représente les courbes de tension aux bornes de la photodiode en fonction du temps pour les deux initiateurs (tests et dispositifs) placés tous les deux à la même distance de la photodiode. Nous remarquons peu de différence sur l'intensité (<~5%) et la largeur du flash dure pour les deux ~1ms. La taille et caractéristiques du dépôt de Al/CuO semblent donc être avoir un effet prédominant sur l'intensité lumineuse émise par les produits de la réaction.

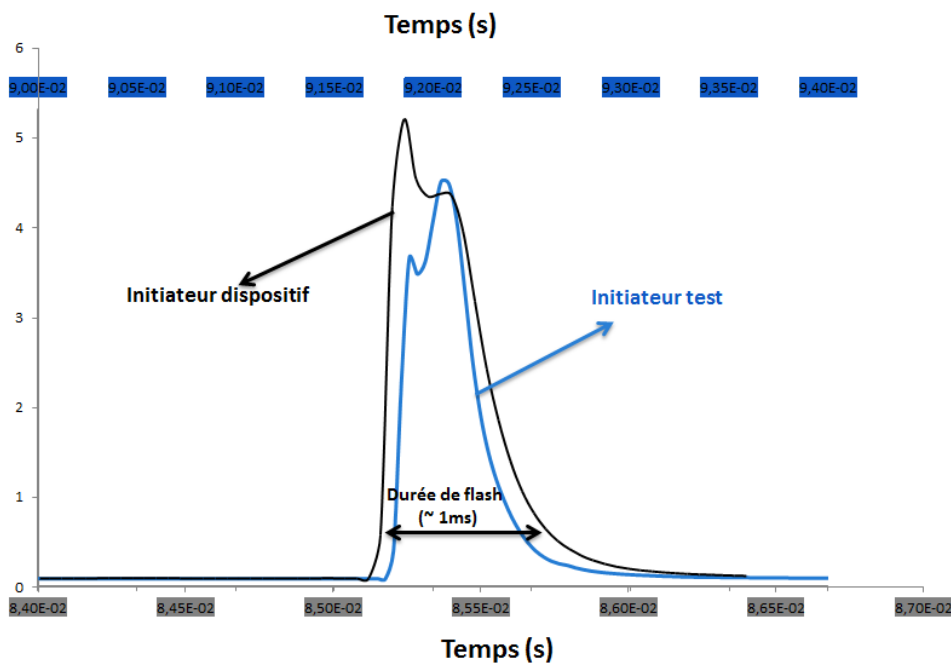


Figure 74. Courbe de tension a la sortie de la photodiode pour initiateur test (courbe bleu) et initiateur dispositif courbe noir)

Afin de s'assurer que le choix de l'épaisseur des couches individuelles de Al et CuO à 100nm et 200nm respectivement dans les multicouches, est le meilleur en terme de puissance lumineuse générée et confirmer les résultats DSC présentés au chapitre 2, nous avons réalisés des initiateurs à nanothermites de type tests avec des nanothermites composées de 3 couches 500nm Al/1000nm CuO/ 500nm Al.

Les résultats des tests d'initiation et des mesures de luminosité avec photodiode montrent que :

- Les dépôts ne se sont pas initiés complètement si bien que nous ne pouvons pas parler de temps d'initiation. Il semblerait qu'ils se soient initiés au niveau des filaments de la résistance chauffante.
- L'intensité du flash lumineux est 10fois plus élevé (8,5V au lieu de 0,85V) dans le cas du dépôt de thermitite nanostructurée (15 couches de 100nm-Al/200nm-CuO). La largeur du flash est par contre équivalente pour les deux courbes et est environ à 1ms (cf. figure 75).

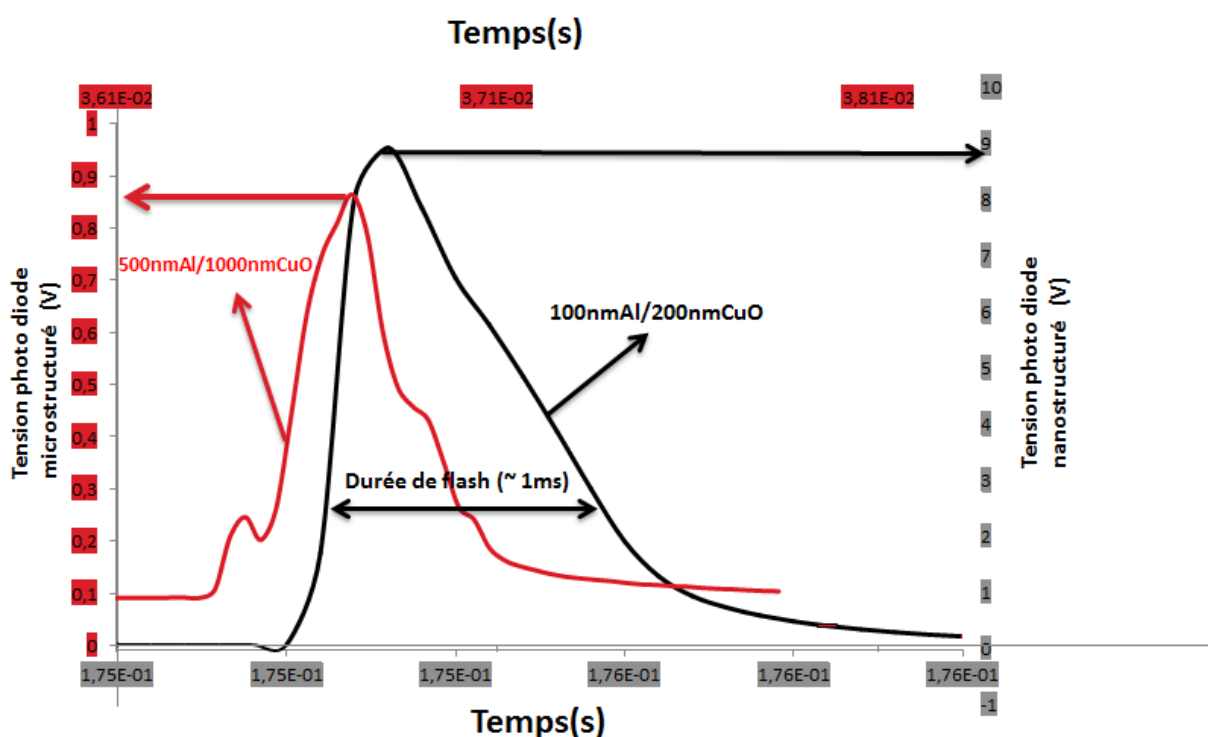


Figure 75. Les courbes de l'amplitude du flash obtenues lors des tests d'initiation pour les microinitiateurs à nanothermite Al/CuO microstructuré(courbe rouge) et nanostructuré (courbenoire)

3.4 Caractérisation de l'allumage d'un propergol par la nanothermites

Dans cette section seules les puces d'initiation tests sont considérées.

3.4.1 Description de l'expérience et du montage

Une fois les initiateurs à nanothermite Al/CuO réalisés et découpés à la scie diamantée en composants individuels, ces derniers sont montés sur des circuits de tests électriques (PCB) spécifiques que nous avons conçus et fait fabriquer spécifiquement pour

CHAPITRE 3 : EXEMPLE D'APPLICATION DES MULTICOUCHES Al/CuO : CONCEPTION ET REALISATION D'UN SYSTEME D'ALLUMAGE SECURISE ET INTELLIGENT SUR PUCE

les tests d'allumage de différentes pastilles de propergol disponible chez ROXEL. Nous avons donc conçu et assemblé un véhicule test comme schématisé sur la figure 76 et 77.

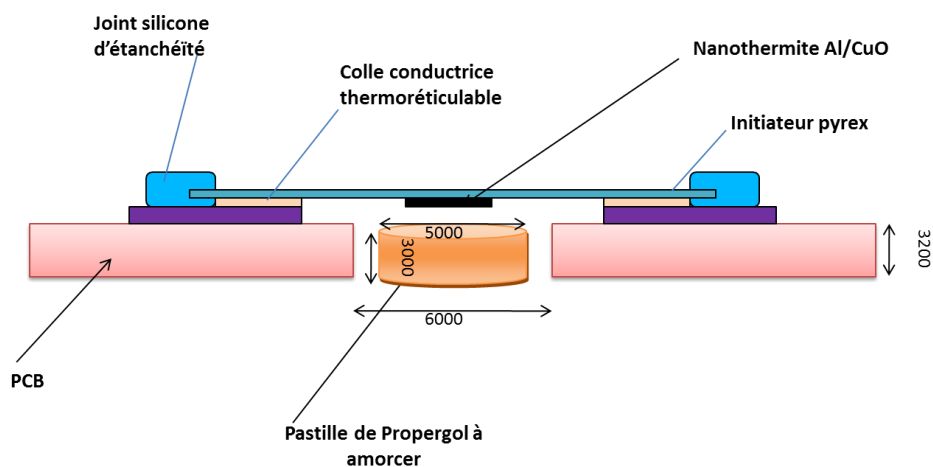
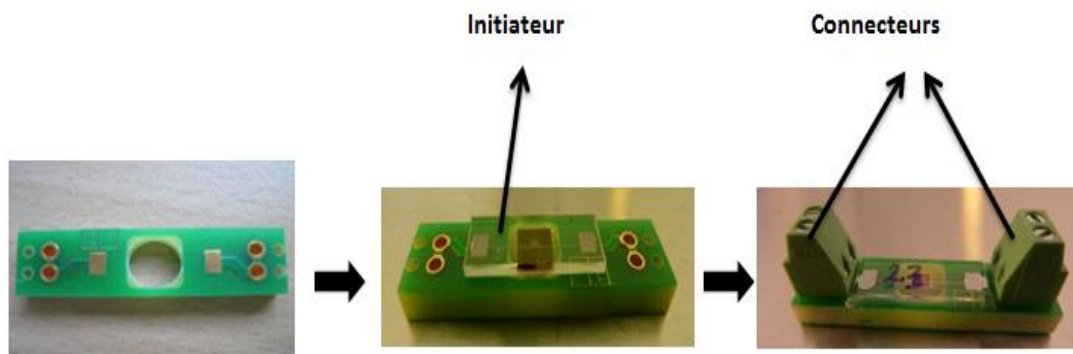


Figure 76. Schéma du véhicule test pour tester l'allumage de pastille de propergol par des nanohermites

Les puces d'initiation sont collées aux niveaux des contacts par de la colle conductrice thermodurcissable à base d'Ag. Ensuite un joint de silicone est rajouté en périphérie pour assurer l'étanchéité de la puce (cf. figure 77). Au centre du PCB, il y a un perçage de diamètre 6mm. Son épaisseur est de 3.2mm pour y positionner la pastille de propergol. Les fils d'alimentation se placent au travers des deux connecteurs de chaque cote de PCB.



Figur 77. Circuit PCB conçu et fabriqué pour les tests d'amorçage et différentes phases de l'assemblage du véhicule test d'allumage de pastille de propergol

Les tests sont réalisés chez ROXEL pour des questions de sécurité mais nous les avons suivis. Les résultats des tests ont été positifs avec 3 différentes charges secondaires testées :

- 1 pastille de composition TBA1
- 1 composition de BKNO3
- 1 bâtonnet de propergol composite

Les trois compositions ont été initiées avec succès en les mettant en contact avec la puce à nanothermite.

4 L'actionneur rotatif d'armement et désarmement

Sur la base d'un cahier des charges, l'actionneur rotatif a été conçu avec les caractéristiques suivantes:

- Base carrée de 4mm × 4mm × hauteur 5mm.
- Course de 140°.
- Couple de maintien sans courant aux deux positions extrêmes de 35μN.m.
- Une alimentation en tension continue permet de générer la rotation de l'actionneur un sens ou l'autre selon la polarité de la tension d'alimentation.
- Alimentation électrique minimale $V=1,5V$, $I=0,75A$ ($P=1,13W$).
- Temps de parcours < 20ms avec une alimentation en tension de 1,5V.

Pour l'application, l'actionneur a été choisi bistable, c'est à dire stable sans courant dans les positions extrêmes : désarmée et armée. Cela signifie que l'effet magnétostatique (effet des aimants sans courant) maintient l'actionneur de manière stable dans chacune des positions extrêmes. Le passage d'une position à l'autre s'effectuant par le passage d'un courant électrique dans un bobinage.

N'ayant pas de compétence particulière en actionnement électromagnétique, cette partie a été sous-traitée à MMT [12] qui a conçu et développé un dispositif répondant à notre cahier des charges. L'actionneur proposé se compose d'un stator ferromagnétique, sur lequel on place un bobinage. Ce stator présente 2 pôles ferromagnétiques. La partie rotor est composée d'un aimant disque comportant également 2 pôles ainsi que d'une culasse ferromagnétique.

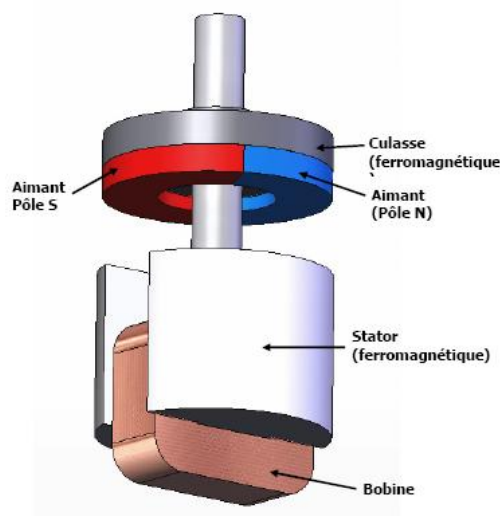


Figure 78. Schéma de la composition de l'actionneur rotatif proposé par MMT

CHAPITRE 3 : EXEMPLE D'APPLICATION DES MULTICOUCHES Al/CuO : CONCEPTION ET REALISATION D'UN SYSTEME D'ALLUMAGE SECURISE ET INTELLIGENT SUR PUCE

Le fonctionnement de l'actionneur est tel que le passage du courant dans la bobine crée un couple sur le rotor. Le sens du couple dépend du sens du courant dans la bobine. La course d'un tel actionneur est théoriquement limitée à environ 150°. Dans la pratique, compte tenu des frottements, la course est limitée à 120° - 140°. Si on dépasse cette course, le couple n'est plus suffisant pour assurer la rotation de l'actionneur. Il faut donc placer des butées mécaniques afin de limiter la course. Le détail de l'actionneur et sa description et ses performances sont données en annexe1. Les actionneurs rotatifs (cf. figure 79 et 80) ont été approvisionnés au LAAS puis montés sur les porte- puces et testés pour vérifier leur capacité à mettre en rotation ces derniers.

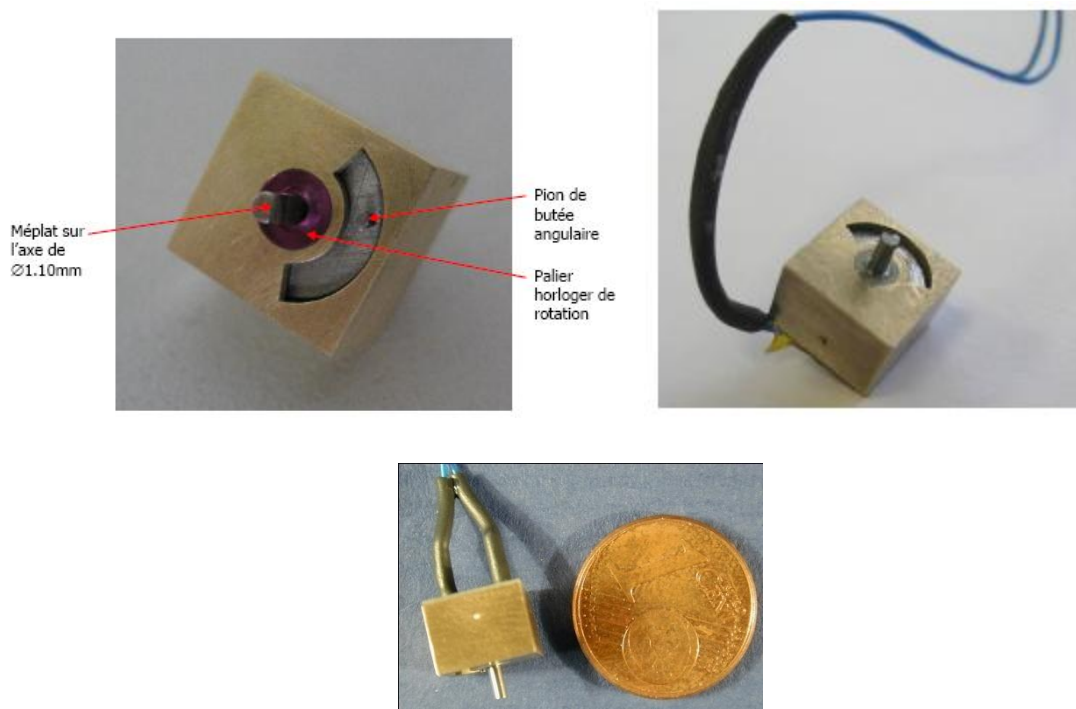


Figure 79. Photos de trois prototypes d'actionneurs rotatifs réalisés et testés

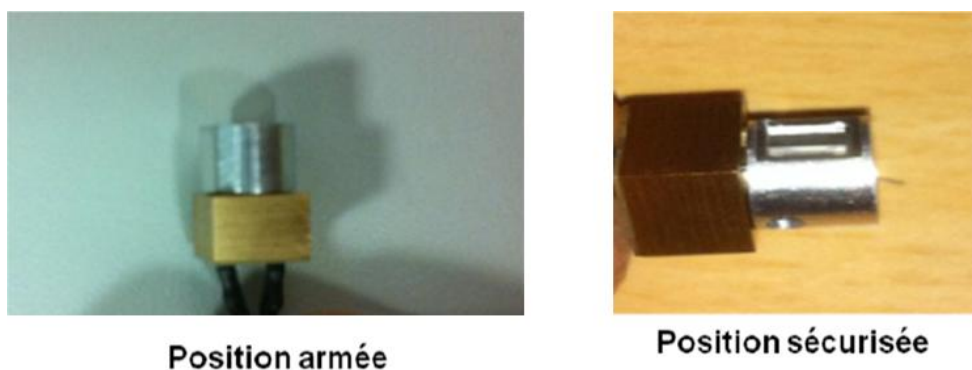


Figure 80. Photos du fonctionnement des actionneurs avec porte puce

La fonctionnalité de l'actionneur rotatif conçu par MMT a été confirmé au LAAS. Pour cela nous avons alimenté l'actionneur avec une tension de 3,5V. La commutation de

l'actionneur est bien testé avec un arrêt sur les positions de butées, dans les deux sans une fois actionneur seul et une fois avec le porte puce fabriqué au LAAS.

5 Assemblage des démonstrateurs

Trois allumeurs complets ont été assemblés: ils comprennent chacun dans le boîtier en aluminium : 1 porte puce, 1 puce d'initiation à nanothermite et un actionneur rotatif. Nous avons vérifié le bon assemblage des démonstrateurs en mesurant les valeurs de résistances des initiateurs et des actionneurs rotatifs. Sur les photos ci-dessous sont illustrés les différents éléments et parties assemblés. Pour l'assemblage, nous avons suivi les étapes suivantes :

- d'abord coller la puce d'initiation sur la porte puce. Pour cela nous utilisons une colle glue liquide.
- souder les deux câbles de connectique sur les contacts de la puce. Le fil utilisé est un câble multibrin souple de diamètre 0,7mm. À travers le perçage prévu pour la connectique, nous passons les deux câbles et nous soudons les câbles sur les contacts. Cette étape est délicate car il faut faire attention à la température pour qu'elle n'endommage pas la nanothermite. Les photos des figures 81, 82 et 83 nous montrent différentes étapes d'assemblage de l'allumeur.

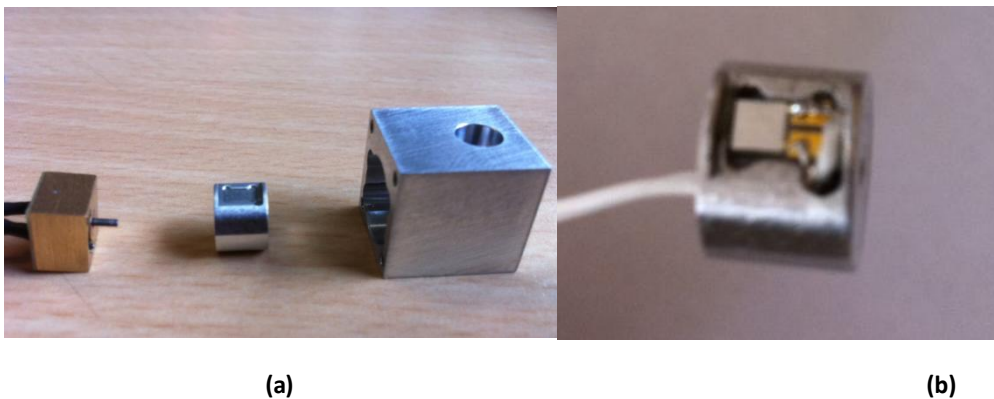


Figure 81. (a) Actionneur rotatif, porte puce (sans puce d'initiation) et boîtier avant assemblage et (b) 1 puce d'initiation collée et connectée sur porte puce



Figure 82. Photos des porte puces avec la puce d'initiation collée et câblés



Figure 83. Un allumeur motorisé assemblé

6 Electronique de commande

Nous avons conçu une électronique de commande pour permettre une évaluation du fonctionnement d'un démonstrateur complet. Cette électronique a été conçue pour initier deux micro-allumeurs. Elle a vocation de démontrer la faisabilité technique et d'évaluer les questions de mise en œuvre dans la préparation d'un démonstrateur. Un cahier des charges de la démonstration a donc été convenu avec ROXEL qui a fixé la forme et le volume du logement de l'électronique. Ces spécifications sont restées compatibles avec les performances habituelles des technologies d'assemblage électronique PCB-composants sur étagère.

Dans l'état fonctionnel, il est prévu 3 étapes:

1. **Armement électrique de l'allumeur:** le circuit de charge, c'est-à-dire, une capacité est alimentée l'énergie (charge de 50V) pour permettre ensuite l'envoi dans la résistance de la puce d'initiation à nanothermite.

2. **Armement mécanique de l'allumeur:** l'actionneur rotatif est alimenté ($V=1,5V$, $I=0,75A$) de sorte de positionner la puce d'initiation à nanothermite face à la charge à initier. L'allumeur est reçu initialement en position sécurisée, donc nanothermite non alignée avec bloc de propergol.
3. **Mise à feu :** l'énergie électrique est envoyée à la puce d'initiation par décharge (décharge de 50V dans la résistance de la puce d'initiation). La mise à feu est commandée par un interrupteur.

Le schéma ci-dessous donne un synoptique de la commande (cf. figure 84).

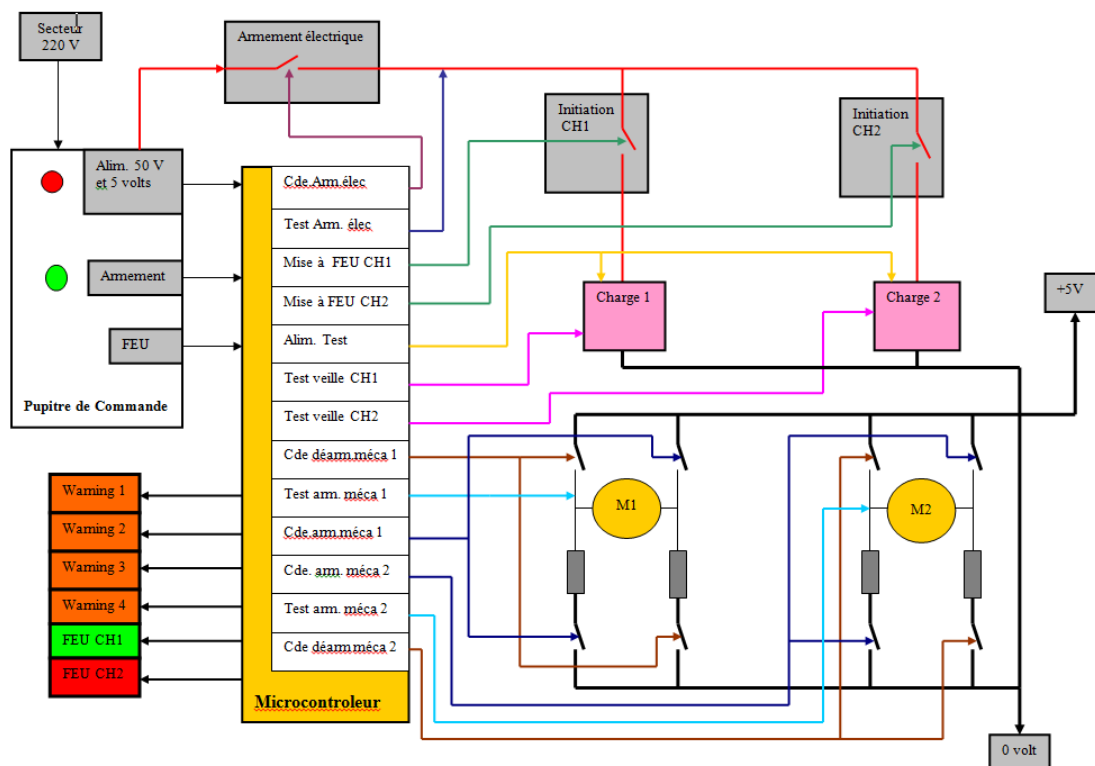


Figure 84.Synoptique de l'électronique de commande

Dans le synoptique, les « décisions » sont « simulées » par un pupitre de commande manuel (actions sur interrupteurs électriques) qui comporte les sources d'énergie électrique et les alimentations des différents circuits et commandes. L'ensemble est contrôlé par un microcontrôleur unique gérant, d'un côté des indicateurs (renvoi des informations) de l'état du système et de l'autre toutes les commandes : le synoptique met en évidence :

- M1 et M2 correspondent aux actionneurs rotatifs 1 et 2 présentent dans chacun des allumeurs.
 - Charge 1 et charge 2 correspondent aux puces d'initiation à nanothermite 1 et 2.
- L'électronique a été réalisé sur PCB sur trois niveaux comme le montre la figure et photo 85.

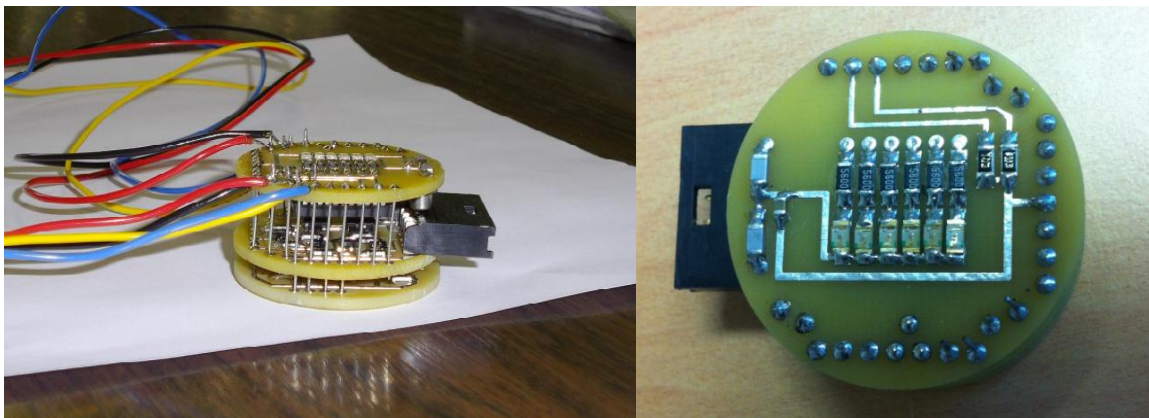
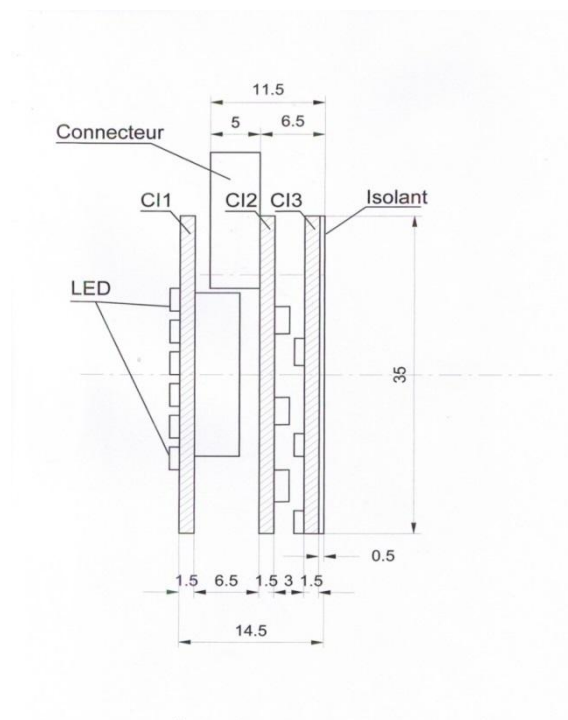


Figure 85. Électronique de commande fabriquée par VALCAPE

7 Résultats des tests finaux

7.1 Tests d'allumage en position sécurisée

La figure 86 rappelle la position de la puce à nanothermite en position sécurisée, c'est-à-dire à 120° de la charge à initier.

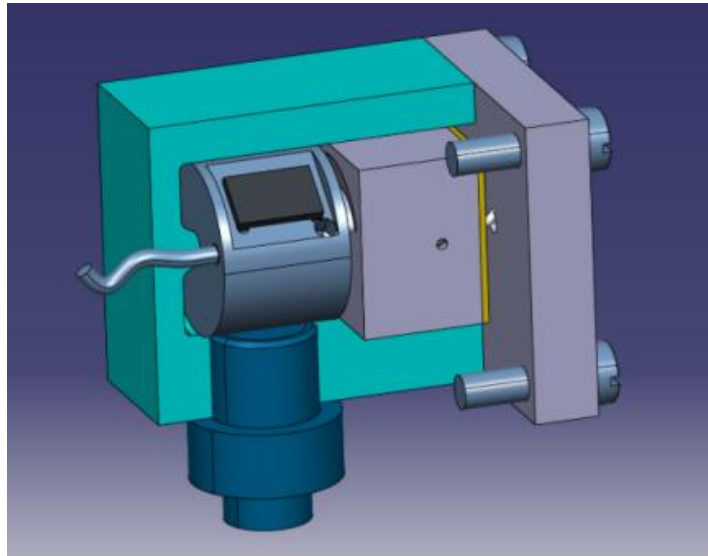


Figure 86. Schéma de l'allumeur en position sécurisée

Les tests et les résultats sont les suivants :

- 1 tir à +20°C allumage puce OK, transmission au bloc relais en propergol
- 1 tir à +20°C allumage puce OK, NON transmission au bloc relais en propergol
- 1 tir à +85°C allumage puce OK, NON transmission au bloc relais en propergol
- 1 tir à +85°C allumage puce OK, NON transmission au bloc relais en propergol
- 1 tir à -54°C allumage puce OK, NON transmission au bloc relais en propergol
- 1 tir à -54°C allumage puce OK, NON transmission au bloc relais en propergol

Nous voyons que la nanothermite s'allume dans tous les tests même à température négative, mais le signal ne se transmet pas au propergol, ce qui est souhaité puisque le système est en position sécurisée. Sauf dans le 1^{er} cas à 20°C. Cela peut être dû à une pollution de l'interstice porte-puce/corps par de la poudre d'allumage MIRA lors des séquences d'armement/désarmement successives avant tir ou un interstice trop grand (constat avant essai d'un jeu important).

7.2 Tests d'allumage en position armée

La figure 87 rappelle la position de la puce à nanothermite en position armée, c'est-à-dire à face à la charge à initier. Ces tests ont été réalisés sur les trois démonstrateurs réalisés avec l'actionneur rotatif.

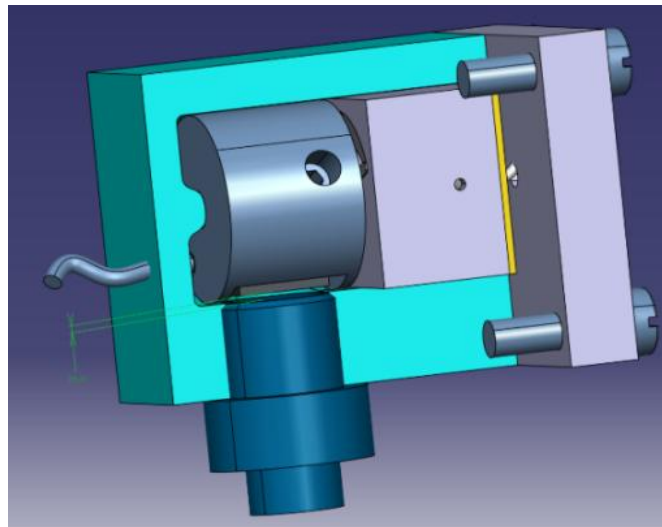


Figure 87. Schéma de l'allumeur en position armée

Les résultats sont les suivants :

- 1 tir à +20°C allumage puce OK, transmission au bloc relais en propergol
- 1 tir à +85°C allumage puce OK, transmission au bloc relais en propergol, mesure de pression OK
- 1 tir à -54°C allumage puce OK, NON transmission au bloc relais en propergol

Nous voyons que la nanothermite s'allume dans tous les tests et le signal se transmet au propergol ce qui est souhaité, sauf dans le dernier cas à -54°C.

D'autres tests suivront chez ROXEL pour affiner ces résultats qui sont très prometteurs car nous avons démontré que la nanothermite même en fine couche (seulement 7 couches d'Al-100nm/CuO-200nm) pouvait initier un propergol au travers d'un interstice de 200 μ m. Pour améliorer la fiabilité, une couche plus épaisse de thermitite peut être envisagée sans modifier le procédé de dépôt et de réalisation des initiateurs.

En résumé, il faudrait envisager d'augmenter l'épaisseur de la nanothermite sur l'initiateur pour avoir une plus grande quantité d'énergie dégagée sur une même surface. Cette solution, qui reste à valider, est largement envisageable en raison d'une faible contrainte dans le matériau multicouche (< 50 MPa). En effet dans cette étude seulement 7 couches de Al/CuO ont été déposées, alors que nous pouvons en empiler jusqu'à une trentaine. Sans doute, l'énergie dégagée par la nanothermite n'est pas suffisante pour permettre l'initiation du propergol dans 100% des cas. Ensuite, chaque matériau à amorcer présente des caractéristiques d'initiation spécifiques. Des tests similaires sont donc nécessaires pour chaque application nécessitant un propergol différent, plus ou moins sensible. Les tests que nous effectuons se font sous air et donnent donc des résultats différents de ceux qui pourraient être réalisés sous atmosphère confinée.

Pour résumer, l'objectif de cette expérimentation a été validé. La nanothermite en couche mince Al/CuO développée au laboratoire est capable d'initier un propergol au contact mais aussi à une distance de 200µm environ. D'autres tests seront entrepris dans les mois qui suivent dans le cadre d'un projet industriel qui va débiter sur la même thématique.

8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu réaliser un micro-initiateur intégrant une couche mince de nanothermite Al/CuO, l'intégrer dans un allumeur sécurisé et « intelligent » miniature (de quelques cm³ de volume) intégrant un micromoteur en plus de l'initiateur. Nous retiendrons que la nanothermite permet l'allumage d'une charge de propergol aujourd'hui utilisée dans des propulseurs, ce qui est extrêmement prometteur car cela ouvre la perspective de remplacer les initiateurs à matériaux explosifs qui sont impactés par REACH par des matériaux nanothermites en couches minces déposable de façon collective sans manipulation de produits dangereux. Des travaux complémentaires sont nécessaires. En l'occurrence il conviendrait de travailler sur l'optimisation :

- de la masse de la nanothermite (surface et épaisseur du dépôt) afin d'obtenir des rendements d'allumage de 100%.
- Sur l'environnement thermique, c'est-à-dire confiner la nanothermite pour que toute l'énergie du flash se transmette au propergol à initier.

C'est un travail qui sera conduit prochainement avec ROXEL.

Avec le développement de l'intelligence répartie (internet des objets) on assiste à une augmentation considérable des exigences en termes de sources d'énergie. Les besoins sont en faveur de sources compactes, légères et puissantes pour les MEMS dans les dernières années. Les sources d'énergies traditionnelles ne suffisent pas à répondre à la demande pour une forte intensité d'énergie. Cet écart devrait se creuser à l'avenir, avec les appareils électroniques qui ont besoin de plus de puissance pour soutenir des

CONCLUSION GENERALE

fonctionnalités améliorées. Les matériaux énergétiques composés ont des densités d'énergie considérables : la forte densité énergétique deviendra une alternative technologique attrayante pour les microsystèmes électriques utilisant les sources d'énergie embarquées. Pour répondre à la demande croissante de miniaturisation des sources d'énergie de densités plus élevées, différents générateurs de puissance à micro-combustion sont en cours de développement dans le monde. Dans les 5-10 dernières années, la recherche a été très active dans le développement et l'évaluation des différents types de nanomatériaux réactifs. Plusieurs approches, y compris celles basées sur le mélange de nanopoudres, sur les **nanofeuillets multicouches**, et sur les poudres nanocomposites micrométriques ont fait l'objet d'une enquête sur une large gamme de compositions de matériaux.

C'est dans ce contexte que, dans les années 90, le LAAS a commencé une nouvelle approche dans le domaine de la pyrotechnie « **MICROPYROTECHNIE** » qui a été basée sur l'intégration des microsources d'énergies dans les microsystèmes, avec la thèse de C. Rossi pour les applications militaires, aérospatiales, automobile, médicales, etc.

Notre travail de thèse a été centré sur deux objectifs :

- Caractériser des nanothermites Al/CuO en multicouches par différentes méthodes : calorimétrie à balayage différentielle (DSC), microscopie électronique en transmission (TEM), diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie de photoélectrons émis sous rayons X (XPS) et microscopie à force atomique (AFM). Notre objectif était l'étude de la morphologie des couches et leurs propriétés chimiques : il s'agit de comprendre l'influence de la stoechiométrie et des épaisseurs des couches sur les paramètres de réactivité de la nanothermite Al/CuO, comme la chaleur de réaction et la vitesse de combustion.
- Application des nanothermites Al/CuO dans les microsystèmes de mise à feu : il s'agit de s'appuyer sur les procédés technologiques en salle blanche (lab-on-chip) afin de fabriquer un micro-initiateur à nanothermite sur puce. Les dispositifs réalisés ont été caractérisés électriquement dans la perspective d'une intégration finale dans un micropopulsuer.

Dans le **chapitre 1** nous avons décrit divers procédés d'élaboration des matériaux énergétiques. Nous avons ensuite présenté l'intérêt de la réalisation des dispositifs d'allumage miniaturisés à l'aide des matériaux très énergétiques qui soient compatibles avec les technologies de la microélectronique. Différents procédés technologiques de fabrication des matériaux énergétiques miniaturisés tels que, le mixage des nanopoudres, arrested reactive miling (ARM), sol-gel et auto-assemblages des nanopoudres ainsi que les procédés de nanostructurations 1D, 2D et les multicouches ont été présentés et comparés. Nous avons montré l'influence de la structure des matériaux énergétiques sur la libération d'énergie et l'importance d'une démarche de nanostructuration parmi les procédés de réalisation.

CONCLUSION GENERALE

Parmi les différentes possibilités offertes par les procédés technologiques et les couples énergétiques, nous avons choisi le couple Al/CuO déposé en phase vapeur, déjà proposé par M.Petrantoni.

Le **chapitre 2** a été consacré à la présentation d'un procédé technologique déjà mis au point par notre équipe et qui consiste à fabriquer des empilements de couches minces d'Al/CuO par évaporation thermique (dans notre cas pulvérisation cathodique). Les multicouches Al/CuO sont déposées à partir d'une cible Al sous argon et d'une cible Cu sous plasma oxygène et plasma Ar. Différentes techniques d'analyse telles que TEM, XRD, XPS et DSC ont été utilisées dans cette partie afin de pouvoir caractériser la structure et la morphologie de la nanothermite Al/CuO. Dans la première partie de ce chapitre nous avons travaillé sur les zones d'intermixture qui se forment à l'interface entre la couche Al et la couche CuO. Nous avons observé que la formation de cette zone d'interface dépend de couches. Nous avons vu qu'en déposant la couche CuO sur Al, une fine couche homogène d'alumine se forme à l'interface due à l'oxydation de l'aluminium pendant la génération du plasma oxygène. Par contre, en déposant la couche Al sur CuO, cette interface devient très irrégulière avec une pénétration des atomes d'Al dans la couche CuO. Donc, une étude approfondie de l'interface a été menée en collaboration avec l'université de Dallas afin de montrer l'influence de cette couche d'interface dans la réactivité de la nanothermite Al/CuO, en comparant deux types d'interfaces (interface naturelle et oxyde d'aluminium).

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les caractérisations thermiques ont été réalisées sur différents échantillons avec différentes épaisseurs de couches et différentes valeurs de ϕ pour une évaluation de leur influence sur l'enthalpie de réaction et la vitesse de combustion. Nous avons montré que dans les conditions stoechiométriques c'est-à-dire pour $\phi=1$, la réactivité du matériau augmente en diminuant l'épaisseur des couches et nous avons mesuré la vitesse de combustion à environ 2m/s, pour les échantillons microstructurés et 80m/s pour les échantillons nanostructurés.

Le **chapitre 3** concerne la réalisation d'un allumeur sécurisé intelligent en intégrant un micro initiateur à nanothermite Al/CuO. Pour cela, nous avons fabriqué, en salle blanche, un micro initiateur sur pyrex avec un procédé de fabrication collective. Nous avons réalisé deux types différents d'initiateur sur puce : initiateur test, afin de pouvoir faire les tests de caractérisation, au LAAS, et initiateur dispositif pour une intégration finale dans le micro-allumeur. Une fois le micro initiateur fabriqué, nous avons procédé à sa caractérisation électrique afin de voir les capacités énergétiques de la nanothermite Al/CuO sur puce, en termes de temps d'initiation et de puissance de réaction. Nous avons constaté que le temps d'initiation diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches de la nanothermite Al/CuO, ce qui est un bon compromis avec les résultats du chapitre 2 sur la réactivité. Le temps d'initiation, mesuré pour les deux types d'initiateurs (test et dispositif), est estimé inférieur à 200ms avec une dispersion de 26%. La capacité énergétique des micro-initiateurs à nanothermite Al/CuO a été confirmée par les résultats de tests effectués chez ROXEL en

CONCLUSION GENERALE

allumant une charge explosive secondaire. Dans la dernière partie de ce chapitre, une étude de réalisation d'un microactionneur rotatif, en collaboration avec MMT, a été faite sur la base du cahier des charges demandé par ROXEL. Nous avons donc intégré l'ensemble du micro-initiateur et micro-allumeur motorisé avec une électronique de commande conçue par Valcap, permettant une évaluation de fonctionnalité d'un démonstrateur complet, dans un boîtier d'aluminium fabriqué par ROXEL, pour les tests finaux chez ROXEL. Les résultats de ces tests ont montré une bonne fonctionnalité de l'ensemble du micro-allumeur.

En résumé, l'objectif de ce travail de recherche a été de mettre au point un procédé d'intégration des couches énergétiques de type nanothermite Al/CuO dans les microsystèmes pour la réalisation de microsources d'énergie. Ce projet a été initié au LAAS par la thèse de M. Petrantoni qui a mis au point le procédé d'élaboration de la nanothermite Al/CuO sur puce et suit à ces travaux, j'ai commencé ma thèse qui a été orientée vers l'évaluation des propriétés énergétiques de la nanothermite Al/CuO, en utilisant diverses techniques d'analyse, afin d'améliorer les performances et la capacité énergétique pour les futures applications.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE:

- [1] W. S. N. Trimmer, Microrobots and micromechanical systems, *Sensors and actuators*, Vol. 19, Issue 3, pp. 267-287, (1989)
- [2] L. S. Fan, Y. C. Tai, R. S. Muller, Integrated movable micromechanical structure for sensors and actuators, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 35, pp. 724-730, (1988)
- [3] L. S. Fan, Y. C. Tai, R. S. Muller, IC-processed electrostatic micromotor, *Proc. 1988 IEEE int. Electron Devices Meeting, San Francisco, CA, USA*, pp. 666-669, 1-14 December, (1988)
- [4] L. Zimmermann, J. P. Ebersohl, F. Le Hung, J. P. Berry, F. Baillieu, P. Rey, B. Diem, S. Renard, P. Caillat, Airbag application: a microsystem including a silicon capacitive accelerometer, CMOS switched capacitor electronics and true self-test capability, *Sensors and actuators A*, Vol. 46, Issues 1-3, pp. 190-195, (1995)
- [5] K. H. L. Chan, S. R. Lewis, Y. Zhao, R. T. Howe, S. F. Ban, R. G. Marcheselli, An integrated force-balanced capacitive accelerometer for low-g application, *Sensors and Actuators A*, 52-54, pp. 472-476, (1996)
- [6] S. Santoli, Hyper-interspersed nano/MEMS-architecture design for new concepts in miniature robotics for space exploration, *Acta astronautica*, Vol. 44, Issues 2-4, pp. 117-122, (1999)
- [7] T. A. Grönland, P. Rangsten, M. Nese, M. Lang, Miniaturization of components and systems for space using MEMS-technology, *Acta Astronautica*, Vol. 61, Issues 1-6, pp. 228-233, (2007)
- [8] J. Xiong, Z. Zhou, D. Sun, X. Ye, Development of a MEMS based colloid thruster with sandwich structure, *Sensors and actuators A*, Vol. 117, Issue 1, pp. 168-172, (2005),
- [9] A. Arshak, K. Arshak, D. Waldron, D. Morris, O. Korostynska, E. Jafer, G. Lyons, Review of the potential of a wireless MEMS and TFT Microsystems for the measurement of pressure in the GI tract, *Medical Engineering & Physics*, Vol. 27, Issue 5, pp. 347-356, (2005)
- [10] A. Nisar, N. Afzulpurkar, B. Mahaisavariya, A. Tuantranont, MEMS-based micropumps in drug delivery and biomedical applications, *Sensors and actuators B*, Vol. 130, Issue 2, pp. 917-942, (2008)
- [11] J. J. Gau, E. H. Lan, B. Dunn, C. M. Ho, J. C. S. Woo, A MEMS based amperometric detector for E. Coli bacteria using self-assembled monolayers, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 161, Issues 9-12, pp. 745-755, (2001)
- [12] R. Khanna, MEMS fabrication perspectives from the MIT Microengine Project, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 163-164, pp. 273-280, (2003)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [13] X. Zhang, J. Zhang, T. Wang, D. Zheng, X. Li, B. Xia, Assembly and performance testing of a MEMS-based μ PEMFC with the help of a spiral micrometer, *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, Issue 12, pp. 3454-3457, (2008)
- [14] M. A. Perez, U. Nguyen, S. Knappe, E. A. Donley, J. Kitching, A. M. Shkel, Rubidium vapor cell with integrated Bragg reflectors for compact atomic MEMS, *Sensors and actuators A*, In press, Available online 9 June, (2009)
- [15] C. Rossi, D. Esteve, Pyrotechnic micro actuators, in: *EUROSENSORS XI*, Varsovie (Pologne), 21–24 Septembre, (1997)
- [16] C. Rossi, D. Est`eve, C. Mingu´es, Pyrotechnic actuator: a new generation of Si integrated actuator, *Sens. Actuators A: Phys.* 74 (1–3) (1999) 211–215, (1999)
- [17] C. Rossi, D. Esteve, N. Fabre, T. Do Conto, V. Con´ed´era, D. Dilhan, Y. Gu´elou, A new MEMS based microthrusters for microspacecraft applications, in: *Proceedings of the Micro/Nanotechnology for SpaceApplications (MNT'99)*, Pasadena (USA), 10–15 April, (1999)
- [18] D. Mathieu, S. Beaucamp, *Mat´eriaux ´energ´etiques*, *Technique de l'ing´enieur*, AF 6 710, , (2004)
- [19] <http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/348.htm>, communiqu´e de presse, *Mat´eriaux ´energ´etiques et nouvelles technologies*, (2003)
- [20] <http://fr.scribd.com/doc/28712054/A-propos-des-materiaux-energetiques-SNPE>
- [21] L. L. Wang, Z. A. Munir, Y. M. Maximov, Review Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials, *J. Mater. Sci.* **28**, 3693-3708, (1993)
- [22] L. M. Surhone, M. T. Timpledon, S. F. Marseken (Ed.), *betascript publishing*, Nano-Thermite oxidizer, Exothermic Reaction, Reducing Agent, Reactive Material, Thermite, Iron Oxide, Aluminium, Nanoparticle, (2010)

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUE

- [1] A. Arshak, K. Arshak, D. Waldron, D. Morris, O. Korostynska, E. Jafer, G. Lyons, Review of the potential of a wireless MEMS and TFT Microsystems for the measurement of pressure in the GI tract, *Medical Engineering & Physics*, Vol. 27, Issue 5, pp. 347-356, (2005)
- [2] A. Nisar, N. Afzulpurkar, B. Mahaisavariya, A. Tuantranont, MEMS-based micropumps in drug delivery and biomedical applications, *Sensors and actuators B*, Vol. 130, Issue 2, pp. 917-942, (2008)
- [3] S. Santoli, Hyper-interspersed nano/MEMS-architecture design for new concepts in miniature robotics for space exploration, *Acta astronautica*, Vol. 44, Issues 2-4, pp. 117-122, (1999)
- [4] T. A. Grönland, P. Rangsten, M. Nese, M. Lang, Miniaturization of components and systems for space using MEMS-technology, *Acta Astronautica*, Vol. 61, Issues 1-6, pp. 228-233, (2007)
- [5] J. Xiong, Z. Zhou, D. Sun, X. Ye, Development of a MEMS based colloid thruster with sandwich structure, *Sensors and actuators A*, Vol. 117, Issue 1, pp. 168-172, (2005)
- [6] J. J. Gau, E. H. Lan, B. Dunn, C. M. Ho, J. C. S. Woo, A MEMS based amperometric detector for E. Coli bacteria using self-assembled monolayers, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 161, Issues 9-12, pp. 745-755, (2001)
- [7] R. Khanna, MEMS fabrication perspectives from the MIT Microengine Project, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 163-164, pp. 273-280, (2003)
- [8] X. Zhang, J. Zhang, T. Wang, D. Zheng, X. Li, B. Xia, Assembly and performance testing of a MEMS-based μ PEMFC with the help of a spiral micrometer, *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, Issue 12, pp. 3454-3457, (2008)
- [9] M. A. Perez, U. Nguyen, S. Knappe, E. A. Donley, J. Kitching, A. M. Shkel, Rubidium vapor cell with integrated Bragg reflectors for compact atomic MEMS, *Sensors and actuators A*, In press, Available online 9 June, (2009)
- [10] C. Rossi, doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Conception et réalisation d'un système de réhydratation pour patch transdermique à partir de micro actionneurs pyrotechniques, (1997)
- [11] D.H. Lewis Jr., S.W. Janson, R.B. Cohen, E.K. Antonsson, Digital micropropulsion, *Sens. Actuators A: Phys.* 80 (2) (2000) 143–154, (2000)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [12] D.W. Youngner, S.T. Lu, E. Choueiri, J.B. Neidert, R.E. Black III, K.J. Graham, D. Fahey, R. Lucus, X. Zhu, MEMS megapixel microthruster arrays for small satellite stationkeeping, in: Proceedings of the 14th Annual/USU Conference on Small Satellite, (2000)
- [13] K. Takahashi, H. Ebisuzaki, H. Kajiwara, T. Achiwa, K. Nagayama, Design and testing of mega-bit microthruster arrays, in: Proceedings of the Nanotech AIAA Conference, Houston, (2002)
- [14] B.S. Tanaka, R. Hosokawa, S. Tokudome, K. Hori, H. Saito, M. Watanabe, M. Esashi, MEMS-based solid propellant rocket array thruster with electrical feedthroughs, *Trans. Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci.* 46 (2003) 47–51,(2003)
- [15] Y. Zheng, Z. Gaofei, L. Baoxuan, H. Songqi, Design, fabrication and test of MEMS propulsion with solid propellant, in: Proceedings of the Fourth Round Table on Micro/Nano Technologies for Space, ESA-ESTEC, Mai, (2003)
- [16] Y. Zhao, B.A. English, H. DiBiaso, G. Yuan, M.G. Allen, Polymeric microcombustors for solid-phase conductive fuel, *Sens. Actuators A: Phys.* 111 (2/3) 260–266, (2004)
- [17] D. Teasdale, V. Milanovic, P. Chang, K. Pister, K. Bohringer, Microrocket for smart dust, *Smart Mater. Struct.* 10 (6) (2001) 1145– 1155,(2001)
- [18] W. Lindsay, D. Teasdale, V. Milanovic, K. Pister, C. Fernandez- Pello, Thrust and electrical power from solid propellant microrockets, in: Proceedings of the 14th IEEE International Conference on Micro-Electro-Mechanical Systems, Technical-Digest, MEMS-2001, Piscataway, NJ, USA, 2001, pp. 606–610, (2001)
- [19] P.Q. Pham, D. Briand, C. Rossi, N.F. De Rooij, Downscaling of solid propellant pyrotechnical microsystems, in: Proceedings of the Transducers'03, June 8–12, Boston, 2003, pp. 1423–1426, (2003)
- [20] H.H. DiBiaso, B.A. English, M.G. Allen, Solid-phase conductive fuels for chemical microactuators, *Sens. Actuators A: Phys.* 111 (2/3) 260–266 ,(2004)
- [21] T. Troianello, Precision foil resistors used as electro-pyrotechnic initiators, in: Proceedings of the 51st Electronic Components and Technology Conference, 29 May–1 June, (2001)
- [22] D.S. Stewart, Miniaturization of explosive technology and microdetonics, in: XXI ICTAM, 15–21 August, Warsaw, Poland, (2004)
- [23] C.C. Hong, S. Murugesan, G. Beaucage, J.W. Choi, C.H. Ahn, A functioning on-chip pressure generator using solid chemical propellant for disposable lab-on-a-chip, *Lab-on-a-Chip* 3 (4) (2003) 281–286, (2003)
- [24] Reactive Nano Technologies, Inc. Applications <www.rntfoil.com/site/applications>.

BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] Wang J, Besnoin E, Duckham A, Spey SJ, Reiss ME, Kino OM, et al. Appl Phys Lett 2003;83:3987,(2003)
- [26] L. E. Fried, M. Riad Manaa, P. F. Pagoria and Randall L. Simpson, Design and Synthesis of Energetic Materials, Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 291-321, (2001)
- [27] J. W. Tringe, A. E. Gash and T. W. Barbee, Substrate Effects in Electrical Initiation of Nanolaminate Thin Films, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **896**, 0896-H03-06, November 28-30, (2005)
- [28] D. Teasdale, V. Milanovic, P. Chang, K. Pister, K. Bohringer, Microrocket for smart dust, Smart Mater. Struct. 10(6), 1145-1155, (2001)
- [29] W. Lindsay, D. Teasdale, V. Milanovic, K. Pister, and C.F. Pello, Thrust and Electrical Power from Solid Propellant Microrockets, Technical Digest of the 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2001), Piscataway, USA, pp. 606-610, (2001)
- [30] B. W. Asay, S. F. Son, J. R. Busse, and D. M. Oschwald, Ignition Characteristics of Metastable Intermolecular Composites, Prop. Explos. Pyrotech. **29**(4), 216-219, (2004)
- [31] R. Zaharieva and S. Hanagud, Synthesis and Characterization of Dual Functional Energetic Structural Materials, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 896, 0896-H01-02, November 28 – 30, (2005)
- [32] J. Cochran, J. Clark, D. McDowell, T. Sanders and N. Thadhani, Linear Cellular Alloys in Lightweight Steels and Composites: Fabrication, Quasi-static and Dynamic Properties, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 896, 0896-H02-01, November 28 – 30, (2005)
- [33] D. Eakins and N. Thadhani, Role of Constituent Configuration on Shock-Induced Reactions in a Ni+Al Powder Mixture, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 896, 0896-H06-04, November 28 – 30, (2005)
- [34] L. Ferranti and N. N. Thadhani, Dynamic Impact Characterization of Epoxy-Cast Al+Fe₂O₃ Mixtures, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 896, 0896-H06-05, November 28 – 30, (2005)
- [35] S. Apperson, S. Bhattacharya, Y. Gao, S. Subramanian, S. Hasan, M. Hossain, R. V. Shende, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor and S. Nicolich, On-Chip Initiation and Burn Rate Measurements of Thermite Energetic Reactions, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 896, 0896-H03-02, November 28 – 30, (2005)
- [36] R. V. Shende, S. Subramanian, S. Apperson, S. Hasan, S. Bhattacharya, Y. Gao, M. Hossain, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor and S. Nicolich, Self-assembled Ordered Energetic Composites of CuO Nanorods and Nanowells and Al Nanoparticles with High Burn Rates, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 896, 0896-H01-05, November 28 -30, (2005)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [37] A. S. Tappan, A. M. Renlund, G. T. Long, S. H. Kravitz, K. L. Erickson, W. M. Trott, M.R. Baer, Microenergetic processing and testing to determine energetic material properties at the mesoscale, 12th International Detonation Symposium, San Diego, California, August 11 - 16th, (2002)
- [38] A.S. Tappan, G.T. Long, B. Wroblewski, J. Nogan, H.A. Palmer, S.H. Kravitz, A.M. Renlund, Patterning of Regular Porosity in PETN Microenergetic Material Thin Film, 32nd International Pyrotechnics Seminars, Karlsruhe, Germany, pp. 134, June 28-July 1, (2005)
- [39] A. Tappan, G. Long, A. Renlund and S. Kravitz, Microenergetic Materials – Microscale Energetic Material Processing and Testing, 41st AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno Nevada, January 6-9, (2003)
- [40] D.A. Koninck, U. Bley, V. Gass, D. Briand, N. F. Rooij, Pyromems igniter based on a temperature gradient: concept, fabrication and characterization, Proceedings Power MEMS, pages 108-111, (2009)
- [41] D. Briand, Phuong Quyên Pham, N. F. de Rooij, Reliability of freestanding polysilicon microheaters to be used as igniters in solid propellant microthrusters, Sensors and Actuators A 135(2), 329–336, (2007)
- [42] P. Broyer et al, ElectroActive Lab on Card, Journées Nationales du Réseau de Recherche en Micro et Nano Technologies, Cassis, 11-13 octobre, France, (2004)
- [43] K. L. Zhang, S. K. Chou, S. S. Ang and X. S. Tang, A MEMS-based Solid Propellant Microthruster with Au/Ti Igniter, Sensors and Actuators A, 122(1), 113-123, (2005).
- [44] K. Takahashi, H. Ebisuzaki, H. Kajiwara, T. Achiwa, K. Nagayama, Design and Testing of Mega-Bit Microthruster arrays, NanoTech 2002 - "At the Edge of Revolution", AIAA conference, Houston, Texas, 9-12 September, (2002)
- [45] C. Rossi, D. Estève and C. Mingués, Pyrotechnic actuator: a new generation of Si integrated actuator, Sensors and Actuators 74, 211–215, (1999)
- [46] G. A. Ardila Rodriguez, doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, Conception, simulation et réalisation d'un micro actionneur à base de matériau énergétique pour l'actionnement microfluidique, (2008)
- [47] S. H. Fischer, M. C. Grubelich, Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics and Combustibles Metals, 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, California, July 27–31, (1998)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [48] C. Rossi Z. Kaili, D. Estève, P. Alphonse, P. Tailhades, C. Vahlas– 2007- Nanoenergetic Materials for MEMS A Review, *Journal of microelectromechanical systems*, vol. 16, no. 4, august ,(2007)
- [49] C. Rossi, Nano matériaux énergétiques : perspectives d'intégration dans les microsystèmes, *Technique de l'ingénieur*, NM 5 050, 1 – 18, (2008)
- [50] L. E. Fried, M. Riad Manaa, P. F. Pagoria and Randall L. Simpson, Design and Synthesis of Energetic Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 291-321, (2001)
- [51] P. Politzer and J. S. Murray, Theoretical and computational chemistry, Elsevier, Energetic Materials, Part 2. Détonation, Combustion, (2003)
- [52] <http://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/novel-energetic-materials.htm>, Novel Energetic Materials
- [53] M. E. Brown, S. J. Taylor, and M.J. Tribelhorn, Fuel-oxidant Particle Contact in Binary Pyrotechnic Reactions, *Prop. Explos. Pyrotech.* **23**, 320-327, (1998)
- [54] K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni, and N. Mauran, "A Nano Initiator Realized by Integrating Al/CuO-Based Nanoenergetic Materials with a Au/Pt/Cr Microheater", *IEEE/ASME Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 17, no. 4, pp. 832-836, (2008)
- [55] B. S. Bockmon, M. L. Pantoya, S. F. Son, B. W. Asay, and J. T. Mang, Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites, *J. Appl. Phys.* **98**, 064903, (2005)
- [56] M. L. Pantoya, J. J. Granier, Combustion Behaviour of Highly Energetic Thermites: Nano Versus Micron Composites, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **30**, 53, (2005)
- [57] B. Le Bret, Nanotechnology into applications, Energetic nanomaterials: toward technological breakthrough, *CLEFS CEA – No.52*, (2005)
- [58] L. Wang, D. Luss, et K. S. Martirosyan, « The behavior of nanothermite reaction based on Bi₂O₃/Al », *J. Appl. Phys.* **110**, 074311 , (2011)
- [59] M. R. Wheismiller, J. Y. Malchi, R. A. Yetter, T. J. Foley. dependence of flame propagation on pressure and pressurizing gas for al/CuO nanoscale thermite, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 32, Issue 2, Pages 1895–1903, (2009)
- [60] S. Chowdhury , K. Sullivan , N. Piekial , L. Zhou and M. R. Zachariah.– diffusive vs Explosive Reaction at the Nanoscale, *J. Phys. Chem. C*, **114** (20), pp 9191–9195, , (2010)
- [61] M.R. Wheismiller, J.Y. Malchi, J.G. Lee, R.A. Yetter, T.J. Foley. Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing

BIBLIOGRAPHIQUES

thermites, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 33, Issue 2, Pages 1989–1996, (2011)

[62] K. J. Blobaum, A. J. Wagner, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother, T. P. Weihs—investigating the reaction path and growth kinetics in CuO_x/Al multilayers foils, journal of applied physics, Vol 94, n° 5 ,1 september (2003)

[63] K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko, and T. P. Weihs – Deposition and characterization of a self-propagating CuO_x/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry, J. Appl. Phys. **94**, 2915 (2003)

[64] J.Kwon, J.M.Ducere, P.Alphonse, M.bahrami, M.Petrantoni, J.F.Veyan, C.Tenailleau, A.Esteve, C. Rossi and Y.Chabal, Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (3),pp 605–613, (2013)

[65] C. E. Aumann, G. L. Skofronick, and J. A. Martin.“Oxidation Behavior of Aluminum Nanopowders,”Journal of Vacuum Science and Technology B, Microelectronics and Nanometer Structures ,Vol. 13, No. 3, 1995, pp. 1178–1183, (1995)

[66] B.S. Bockmon, M.L. Pantoya, S. F. Son, B.W. Asay,J.T. Mang.- Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites , journal of applied physics; 9/15/2005, Vol. 98 Issue 6 , p 064903, (2005)

[67] S. Valliappan, J. Swiatkiewicz, J. A. Puszynski, Reactivity of Aluminium Nanopowders With Metal Oxides, Powder Technol, 156, 164 ,(2005)

[68] P. Zhu, R. Shen, Y. Ye, X. Zhou, and Y. Hu. — Energetic igniters realized by integrating Al/CuO reactive multilayers films with Cr films J. Appl. Phys. 110, 074513, (2011)

[69] K.S.Martirosyan, L. Wang, A. Vicent, D. Luss. Synthesis and performance of bismuth trioxide nanoparticles for high energy gas generator use. Nanotechnology.20(40):405609, (2009)

[70] C. D. Yarrington, B. Lothamer, S. F. Son, T. J. Foley, Combustion Properties of Silicon/Teflon/Viton and Aluminum/Teflon/Viton Composites,47th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including The New Horizons Forum and Aerospace Exposition, Orlando,FL, USA, January 5–8,2009, AIAA-760 ,(2009)

[71] C. D. Yarrington, S. F. Son, T. J. Foley, Combustion of Silicon/Teflon/Viton and Aluminum/Teflon/Viton Energetic Compo-sites,J. Propul. Power,26, 734, (2010)

[72] R. Thiruvengadathan, G.M.Belarde, A. Bezmelnitsyn, Maxim Shub,W. Balas-Hummers, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay– Combustion Characteristics of Silicon-based nanoenergetic Formulations with reduced Electrostatic Discharge Sensivity , Propellant Explosives Pyrotechnics, (2011)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [73] K. Zhang, C. Rossi and G.A. Ardila Rodriguez, Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113117, (2007)
- [74] 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 ». *J. Appl. Phys.* **108**, 084323, (2010)
- [75] S. BHATTACHARYA, Y. GAO, S. APPERSON, S. SUBRAMANIAM, R. SHENDE, S. GANGOPADHYAY and E. TALANTSEV. – A Novel On-Chip Diagnostic Method to Measure Burn Rates of Energetic Materials. *Journal of Energetic Materials*, vol. 24, p. 1-15, (2006)
- [76] K.B. Plantier, M.L. Pantoya, A.E. Gash. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique. *Combustion and Flame*;140:299–309,(2005)
- [77] V. E. Sanders, B. W. Asay, T. J. Foley, B. C. Tappan, A. N. Pacheco, S. F. Son. Reaction propagation of four nanoscale energetic composites (Al–MoO₃, Al–WO₃, Al–CuO, and Bi₂O₃). *Journal of Propulsion and Power*;23(4):707–14,(2007)
- [78] J.A. Puszynski, C.J. Bulian, J.J. Swiatkiewicz. Processing and ignition characteristics of aluminum–bismuth trioxide nanothermite system. *Journal of Propulsion and Power*;23(4):698–706, (2007)
- [79] W.L. Perry, B.L. Smith, C.J. Bulian, J.R. Busse, C.S. Macomber, R.C. Dye, S. F. Son. Nano-scale tungsten oxides for metastable intermolecular composites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*;29(2):99–105, (2004)
- [80] E. L. Dreizin, M. Schoenitz. Nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling. US Patent Application 20060053970; published in March, (2006)
- [81] M. Schoenitz, T. Ward, E. Dreizin. Preparation of energetic metastable nanocomposite materials by arrested reactive milling. *Materials Research Society Proceeding*;800:AA2.6.1–2.6.6, (2004)
- [82] M. Schoenitz, T.S. Ward, E.L. Dreizin. Fully dense nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling. *Proceedings of the Combustion Institute*;30:2071–8, (2005)
- [83] S. Umbrajkar, M. A. Trunov, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, R. Broad. Arrested reactive milling synthesis and characterization of sodium-nitrate based reactive composites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*;32(1):32–41,(2007)
- [84] E.L. Dreizin, M. Schoenitz, Y. L. Shoshin, M.A. Trunov. Highly-energetic nanocomposite powders produced by arrested reactive milling. In: International annual conference of ICT 2005, thirty-sixth (Energetic Materials). p. 138/1– 138/12, (2005)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [85] S. M. Umbrajkar, M. Schoenitz, E.L. Dreizin. Control of structural refinement and composition in Al–MoO₃ nanocomposites prepared by arrested reactive milling. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*;31(5):382–9, (2006)
- [86] S.M. Umbrajkar, S. Seshadri, M. Schoenitz, V. K. Hoffmann, E. L. Dreizin. Aluminum-rich Al–MoO₃ nanocomposite powders prepared by arrested reactive milling. *Journal of Propulsion and Power*;24(2):192–8, (2008)
- [87] E. Marioth, H. Kroeber, S. Loebbecke, H. Krause. Comparison of nanoparticulate thermite mixtures formed by conventional and supercritical fluid processes. In: International annual conference of ICT, thirty-seventh (energetic materials). Fraunhofer-Institut fuer Chemische Technologie. p. 113/1–113/7, (2006)
- [88] S. Gangopadhyay, R. Shende, S. Subramanian, K. Gangopadhyay, S. Hasan. Ordered nanoenergetic thermites as self-assembled nanostructures with tunable combustion properties. U.S. Pat. Appl. Publ. US 2007095445 A1 20070503, (2007)
- [89] S. Subramaniam, S. Hasan, S. Bhattacharya, Y. Gao, S. Apperson, M. Hossain, R. Shende, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor and S. Nicolich. Self-assembled ordered energetic composites of CuO nanorods and nanowells and Al nanoparticles with high burn rates. *Materials Research Society Symposium Proceedings*;896:9–14, (2006)
- [90] S.R. Apperson, V. Shende, S. Subramanian, D. Tappmeyer, S. Gangopadhyay, Z. Chen, K. Gangopadhyay, P. Redner, S. Nicolich, and D. Kapoor. Generation of fast propagating combustion and shock waves with copper oxide/aluminum nanothermite composites. *Applied Physics Letters*;91. Article No. 243109, (2007)
- [91] Mehendale B, Shende R, Subramanian S, Gangopadhyay S, Redner P, Kapoor D, et al. Nanoenergetic composite of mesoporous iron oxide and aluminum nanoparticles. *Journal of Energetic Materials*;24:341–60, (2006)
- [92] J. Y. Malchi, T. J. Foley, and R. A. Yetter, Electrostatically Self-Assembled Nanocomposite Reactive Microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**(11), 2420–2423, (2009)
- [93] S. H. Kim and M. R. Zachariah, Enhancing the Rate of Energy Release from NanoEnergetic Materials by Electrostatically Enhanced Assembly, *Adv. Mater.* **16**(20), 1821–1825, (2004)
- [94] A. Prakash, A. V. McCormick, and M. R. Zachariah, Aero-Sol-Gel Synthesis Nanoporous Iron-Oxide Particles: A Potential Oxidizer for Nanoenergetic Materials, *Chem. Mater.* **16**, 1466–1471, (2004)
- [95] A. Prakash, A. V. McCormick, and M. R. Zachariah, Synthesis and Reactivity of a Super-Reactive Metastable Intermolecular Composite Formulation of Al/KMnO₄, *Adv. Mater.* **17**(7), 900–903, (2005)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [96] F. Séverac, P. Alphonse, A. Estève, A. Bancaud, C. Rossi, « High-Energy Al/CuO Nanocomposites Obtained by DNA-Directed Assembly », *Advanced Functional Materials*, Vol 22, Issue 2, pages 323–329, January 25, (2012)
- [97] R. Shende, S. Subramanian, S. Hasan, S. Apperson, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor, S. Nicolich, W. Balas., « Nanoenergetic Composites of CuO Nanorods, Nanowires, and Al-Nanoparticles » *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 33, Issue 3, page 239, June, (2008)
- [98] J. Sun, M. L. Pantoya, and S. L. Simon, Dependence of size and size distribution on reactivity of aluminum nanoparticles in reactions with oxygen and MoO₃,” *Thermochimica Acta* 444(2), 117-127, (2006)
- [99] T. M. Tillotson, A. E. Gash, R.L. Simpson, L. W. Hrubesh, Jr. Jh. Satcher, J. F. Poco. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies. *Journal of Non-Crystalline Solids*;285(1–3):338–45,(2001)
- [100] A. E. Gash, T. M. Tillotson, Jr. Jh. Satcher, L.W. Hrubesh, R.L. Simpson. Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron(III) oxide monoliths from Fe(III) salts. *Chemistry of Materials*;13(3):999–1007,(2001)
- [101] A. E. Gash, T. M. Tillotson, Jr. Jh. Satcher, L.W. Hrubesh, R.L. Simpson. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*;285(1–3):22–8, (2001)
- [102] B.J. Clapsaddle, D.W. Sprehn, A.E. Gash, J. H. Satcher Jr et R.L. Simpson – A Versatile Sol-gel Synthesis Route to Metal-silicon Mixed Oxide Nanocomposites That Contain Metal Oxides as the Major Phase. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 350, p. 173-181 ,(2004)
- [103] L. Menon, S. Patibandla, K. Bhargava Ram, S. I. Shkuratov, D. Aurongzeb, M. Holtz, J. Berg, J. Yun et H. Temkin– Ignition Studies of Al/Fe₂O₃ Energetic Nanocomposites. *Applied Physics Letters*, vol. 84, no 23, p. 4737-4737,(2004)
- [104] A. Prakash, A.V. McCormick et M.R. Zachariah– Tuning the Reactivity of Energetic Nanoparticles by Creation of a Core-Shell Nanostructure. *Nano Letters*, vol. 5, no 7, p. 1357-1360, (2005)
- [105] E. Ma, C. V. Thompson, L.A. Clevenger LA, K.N. Tu. Self-propagating explosive reactions in Al/Ni multilayer thin films. *Applied Physics Letter*;57(12): 1262–4, (1990)
- [106]] 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 ». *J. Appl. Phys.* **108**, 084323, (2010)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [107] J. Wang, O. Knio and T. P. Weihs, US Patent, 2005/0082343A1, Method of joining using reactive multilayer foils with enhanced control of molten joining materials, April 21, (2005)
- [108] M. L. Pantoya and J. J. Granier, Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: nano versus Micro Composites, Prop. Explos. Pyrotech. **30**(1), 53, (2005)
- [109] J. J. Granier, M. L. Pantoya, Laser ignition of nanocomposite thermites, Combustion and flame **138**, 373 – 383, (2004)
- [110] R. J. Harrach, Estimates on the ignition of high-explosives by laser pulses, J. Appl. Phys., **47**(6), 2473 - 2482 (1976)
- [111] M. E. Brown, S. J. Taylor et M. J. Tribelhorn – Fuel-oxidant Particle Contact in Binary Pyrotechnic Reactions. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol. 23, p. 320-327, (1998)
- [112] M. Petrantoni, « Nanomatériaux énergétiques sur puce », LAAS-CNRS, (2010)
- [113] P. Zhu, R. Shen, N. N. Fiadosenka, Y. Ye, Yan. Hu. Dielectric structure pyrotechnic initiator realized by integrating Ti/CuO-based reactive multilayer films J. Appl. Phys. **109**, 084523, (2011)
- [114] K. Sullivan, G. Young, and M.R. Zachariah “ Enhanced Reactivity of Nano-B/Al/CuO MIC's" Combustion and Flame 156, 302, (2009)
- [115] T. A. Vine, S. Tinston, and R. Fairhurst, Application of Physical Vapor Deposition to the Manufacture of Pyrotechnics. Proceedings of the 28th International Pyrotechnics Seminar, Adelaide, Australia, p. 725, 4-9 nov ,(2001)
- [116] J.L. Cheng , H.H. Hng , Y.W. Lee , S.W. Duc, N.N. Thadhani “Kinetic study of thermal- and impact-initiated reactions in Al–Fe₂O₃ nanothermite” Combustion and Flame 157 2241–2249, (2010)
- [117] M. Petrantoni, C. Rossi, L. Salvagnac, V. Conedera, C. Tenailleau, A. Chapelle, P. Alphonse Manifestation sans acte : 3rd Russian-French Seminar Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers (NEPL-2009), Toulouse (France), N° 09812 “Al/CuO thermite : Multilayer by reactive magnetron sputtering head to head with nanowires by thermal treatment, 16-17 Novembre, (2009)
- [118] K. Zhang, C. Rossi, P. Alphonse, C. Tenailleau, S. Cayez, J.Y. Chane-ching « Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate, Applied Physics A, Vol.94, N°4, pp.957-962, Mars , N° 09047, (2009)
- [119] K. B. Plantier, M. L. Pantoya, and A. E. Gash, Combustion waves speeds of nanocomposites Al/Fe₂O₃ : the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique, Combust. Flame **140**, 299-309, (2005)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [120] F. Shimojo, A. Nakano, R. K. Kalia, and P. Vashishta, Enhanced reactivity of nanoenergetic materials: A first-principles molecular dynamics study based on divide-and-conquer density functional theory, *Appl. Phys. Lett.* **95**(4), 043114 - 043114-3, (2009)
- [121] L. Menon, S. Patibandla, K. Bhargava Ram, S.I. Shkuratov, D. Aurongzeb, M. Holtz, J. Berg, J. Yun, and H. Temkin, Ignition Studies of Al/Fe₂O₃ Energetic Nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.*, **84**(23), 4737-4737, (2004)
- [122] J. J. Granier, M. L. Pantoya, Laser ignition of nanocomposite thermites, *Combustion and flame* **138**, 373 – 383, (2004)
- [123] C. Rossi, K. Zhang, D. Estève, P. Alphonse, P. Tailhades, and C. Vahlas, Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review, *J. Microelectromech. Syst.* **16**(4), 919, (2007)
- [124] Y. Liu, X. Fan, M. Zhang, and X. Qin, Chemical Reaction of In-situ Processing of NiAl/Al₂O₃ Composite by Using thermite Reaction, *Journal of Wuhan university of technology – Mater. Sci. Ed.* **20**(4), 90, (2005)
- [125] K. Zhang, C. Rossi, P. Alphonse, C. Tenailleau, S. Cayez, J. -Y. Chane-Ching, Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **94**(4), 957-962, (2008)
- [126] K. Zhang, C. Rossi, P. Alphonse and C. Tenailleau, Synthesis of NiO nanowalls by thermal treatment of Ni film deposited onto a stainless steel substrate, *Nanotechnol.* **19**, 155605, (2008)
- [127] V. E. Sanders, B. W. Asay, T. J. Foley, B. C. Trappan, A. N. Pacheco, and S. F. Son, Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and Bi₂O₃), *J. Propul. Power* **23**(4), 707, (2007)
- [128] K. Zhang, C. Rossi and G.A. Ardila Rodriguez, Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113117, (2007).
- [129] N. A. Manesh, S. Basu and R. Kumar, Experimental flame speed in multi-layered nanoenergetic materials, *Combust. Flame*, **157**(3), 476-480, (2010)
- [130] http://www.sfepa.com/index.php?option=com_content&view=article&id=51&Itemid=58
- [131] C. Rossi, D. Esteve Micropyrotechnics, a new technology for making energetic microsystems: review and prospective *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 120, issue 2 (May 17), p. 297-310, (2005)
- [132] K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, P. Alphonse et G.A. Rodriguez, Development of a Nano Al/CuO Based Energetic Material on Silicon Substrate, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113117 (2007)

BIBLIOGRAPHIQUES

[133]<http://fr.scribd.com/doc/28710557/Guide-des-equipements-energetiques-PyroAlliance>

[134]http://www.sfepa.com/index.php?option=com_content&view=article&id=51&Itemid=58

CHAPITRE2 : ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE DES MULTICOUCHES Al/CuO ET INFLUENCE DES INTERFACES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. S. Martirosyan, L. Wang, A. Vicent, D. Luss, « Nanoenergetic Gas-Generators : design and performance », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 34, Issue 6, pages 532–538, December, (2009)
- [2] K. J. Blobaum, A. J. Wagner, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother, T. P. Weihs – investigating the reaction path and growth kinetics in CuO_x/Al multilayers foils, *Journal of Applied Physics*, Vol 94, n° 5, pages 2923, 1 September (2003)
- [3] K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko, and T. P. Weihs – Deposition and characterization of a self-propagating CuO_x/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry, *J. Appl. Phys.* **94**, 2915 (2003)
- [4] A. Jagminas, J. Kuzmarskyte and G. Niaura, Electrochemical formation and characterization of copper oxygenous compounds in alumina template from ethanolamine solutions, *Appl. Surf. Sci.* **201**, 129-137, (2002)
- [5] Y. C. Zhang, J. Y. Tang, G. L. Wang, M. Zhang and X. Ya Hu, Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor, *J. Cryst. Growth* **294**, 278–282 (2006)
- [6] 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 ». *J. Appl. Phys.* **110**, 094505, (2011)
- [7] M. Petrantonì, « Nanomatériaux énergétiques sur puce », (2010)
- [8] C. Vallée, Introduction aux plasmas froids (1ère partie), cours de 3ème année, Polytech'Grenoble (2005)
- [9] J.A. Thornton and D.W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, *Thin Solid Films*. in press.
- [10] P.S. Wang, L.D. Haws, W.E. Moddeman, Al/Cu₂O Thermite Compatibility Studies by X-Ray Photo-Electron and X-Ray-Induced Auger-Spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, **5**(4): p. 297-308, (1982)
- [11] J. Morales, L. Sanchez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells, Volume 49, Issue 26, Pages 4589–4597, (2004)
- [12] S. Y. Lee, N. Mettlach, N. Nguyen, Y. M. Sun, J. M. White, Microwave assisted growth of copper germanide thin films at very low temperatures, *Appl. Surf. Sci.*, 206, 102, (2003)
- [13] S. M. Umbrajkar, M. Schoenitz, and E.L. Dreizin, Exothermic reactions in Al-CuO nanocomposites. *Thermochimica Acta.* **451**(1-2): p. 34-43, (2006)

BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] A. Ermoline, D. Stamatis, and E.L. Dreizin, Low-temperature exothermic reactions in fully dense AlCuO nanocomposite powders. *Thermochimica Acta*. **527**: p. 52-58, (2012)
- [15] D. Stamatis, Z. Jiang, V. K. Hoffmann, M. Schoenitz, and E. L. Dreizin, Fully Dense, Aluminum-Rich Al-CuO Nanocomposite Powders for Energetic Formulations. *Combustion Science and Technology*. **181**(1): p. 97-116, (2009)
- [16] M. R. Weismiller, J. Y. Malchi, R. A. Yetter, T. J. Foley. Dependence of flame propagation on pressure and pressurizing gas for an Al/CuO nanoscale thermite. *Proceedings of the Combustion Institute*, **32**: p. 1895-1903, (2009)
- [17] B. Dikici , S. W. Dean , M. L. Pantoya , V I. Levitas and R. Jason Jouet, Influence of Aluminum Passivation on the Reaction Mechanism: Flame Propagation Studies. *Energy & Fuels*. **23**: p. 4231-4235, (2009)
- [18] S. Apperson, R. V. Shende, S. Subramanian, D. Tappmeyer, S. Gangopadhyay, Z. Chen, K. Gangopadhyay, P. Redner, S. Nicholich, and D. Kapoor, Generation of fast propagating combustion and shock waves with copperoxide/aluminum nanothermite composites. *Applied Physics Letters*, 2007. **91**(24).
- [19] J. Kwon, J.M. Ducere, P. Alphonse, M. Bahrami, M. Petrantonì, J.F. Veyan, C. Tenailleau, A. Esteve, C. Rossi and Y. Chabal, Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (3), pages 605–613, (2013)
- [20] N. A. Manesh, S. Basu and R. Kumar, Experimental flame speed in multi-layered nanoenergetic materials, *Combust. Flame*, **157**(3), 476-480 (2010)
- [21] Y. Yang, D. Xu, K. Zhang, « Effect of nanostructures on the exothermic reaction and ignition of Al/CuOx based energetic materials », *Journal of Materials Science*, Volume 47, Issue 3, pp 1296-1305, (2012)
- [22] K. Zhang, C. Rossi and G.A. Ardila Rodriguez, Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113117, (2007)
- [23] M. Petrantonì, 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 ». *J. Appl. Phys.* **108**, 084323 (2010)
- [24] F. Séverac, P. Alphonse, A. Estève, A. Bancaud, C. Rossi, « High-Energy Al/CuO Nanocomposites Obtained by DNA-Directed Assembly », *Advanced Functional Materials*, Vol 22, Issue 2, pages 323–329, (2012)

**CHAPITRE3 : CONCEPTION ET REALISATION D'UN SYSTEME
D'ALLUMAGE SECURISE ET INTELLIGENT SUR PUCE A BASE
DE NANOTHERMITE MULTICOUCHES Al/CuO**

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Lee, K. Kim, and S. Kwon, "Design, fabrication, and testing of MEMS solid propellant thruster array chip on glass wafer," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 157, no. 1, pp. 126 – 134, (2010)
- [2] D. A. de Koninck, D. Briand, L. Guillot, U. Bley, V. Gass, and N. F. de Rooij, "Ignition and combustion behavior in solid propellant microsystems using Joule-effect igniters," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 20, no. 6, pp. 1259 –1268, (2011)
- [3] D. A. de Koninck, D. Briand, and N. F. de Rooij, "A shadow-mask evaporated pyroMEMS igniter," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 21, no. 10, p. 104013, (2011)
- [4] D. A. de Koninck, F. M. Lopez, D. Briand, and N. F. de Rooij, "Foil-level fabrication of inkjet-printed pyroMEMS balloon actuators," in *2012 IEEE 25th International Conference on Micro ElectroMechanical Systems (MEMS 2012)*, pp. 64 –67, 29 Feb. 2012, (2012)
- [5] X. Pi, Y. Lin, K. Wei, H. Liu, G. Wang, X. Zheng, Z. Wen, and D. Li, "A novel micro-fabricated thruster for drug release in remote controlled capsule," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 159, no. 2, pp. 227 – 232, (2010)
- [6] X. Qiu, R. Tang, R. Liu, H. Huang, S. Guo, H. Yu, "A micro initiator realized by reactive Ni/Al nanolaminates" *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS*, Vol 23, no.12 PP: 2140-2144, (2012)
- [7] Guo. R, Hu. Y, Shen. Rq, Ye. Yh, Wu. LZ .A microinitiator realized by integrating KNO₃@CNTs nanoenergetic materials with a Cu microbridge, *chemical engineering journal*, Vol 211, PP 31-36, (2012)
- [8] C.S. Staley, C.J. Morris, R. Thiruvengadathan, S. J. Apperson, K. Gangopadhyay and S. Gangopadhyay, Silicon-based bridge wire micro-chip initiators for bismuth oxide–aluminum nanothermite, *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING*, Vol 21, (2011)
- [9] S.K. Chou, W.M. Yang, K.J. Chua, J. Li, K.L. Zhang Development of micro power generators – A review, *Applied Energy* 88 1–16 , (2011)
- [10] P. Pennarun, Conception et intégration d'un micro-initiateur sécurisé sur silicium à base de micro-interrupteurs pyrotechniques, LAAS-CNRS, (2006)
- [11] H. Pezous, Conception et intégration en technologie MEMS d'une microamorce sécurisée, LAAS-CNRS, (2009)
- [12] <http://www.movingmagnet.com>
- [13] <http://www.3ds.com/products-services/catia/>
- [14] M. Petrantoni, « Nanomatériaux énergétiques sur puce », LAAS-CNRS, (2010)

BIBLIOGRAPHIQUES

[15] K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni, and N. Maura, "A Nano Initiator Realized by Integrating Al/CuO-Based Nanoenergetic Materials with a Au/Pt/Cr Microheater", IEEE/ASME Journal of Microelectromechanical Systems, vol. 17, no. 4, pp. 832-836, (2008)

[16] Règlement (CE) n° 1907/2006 du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission, JOUE du 30 décembre 2006

ANNEXE 1

Actionneur rotatif miniature

1. conception et réalisation de l'actionneur

La Figure 25 qui suit donne le plan d'ensemble de l'actionneur conçu : l'encombrement est de 8x8x6mm³. Le rotor de l'actionneur est guidé en rotation par deux pierres horlogères et en déplacement axial par une troisième pierre plate

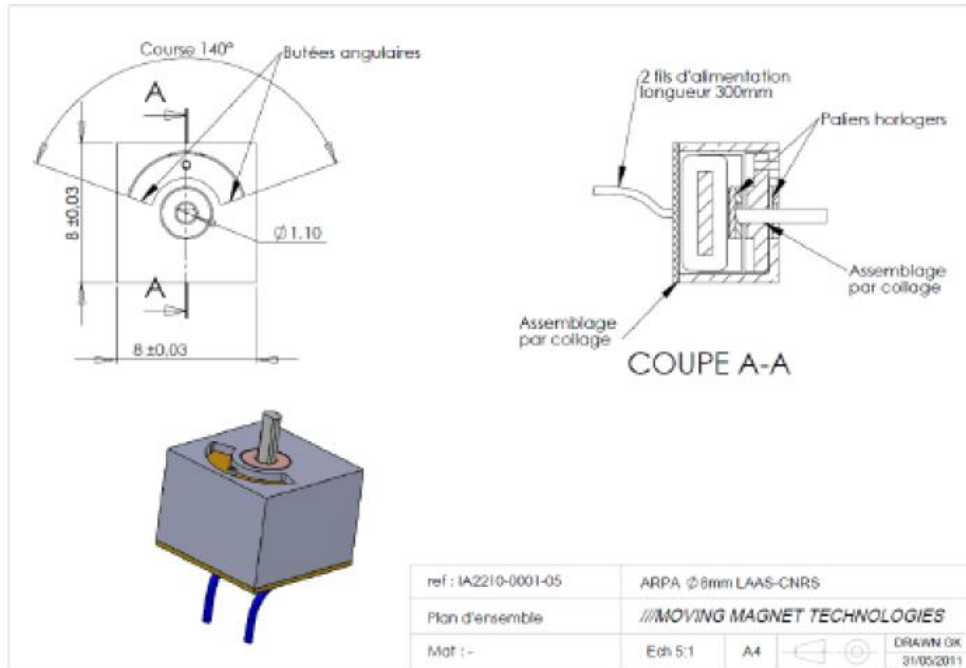


Figure 2. Plan d'ensemble de l'actionneur rotatif

Trois prototypes ont été réalisés, suivant le plan ci-dessus représenté et caractérisés avant intégration dans le dispositif d'amorçage. Le premier prototype d'actionneur présentait une faiblesse au niveau du positionnement du rotor. Celui-ci présentait un alésage cylindrique et était maintenu sur l'axe à l'aide d'un collage. Compte tenu des chocs générés en fin de course, ce collage n'a pas tenu. Pour les prototypes n°2 et n°3, un méplat a été réalisé sur l'axe et le rotor afin d'assurer un arrêt en rotation de façon mécanique. Les efforts dus aux chocs sont ainsi repris par ce méplat et non par un collage.

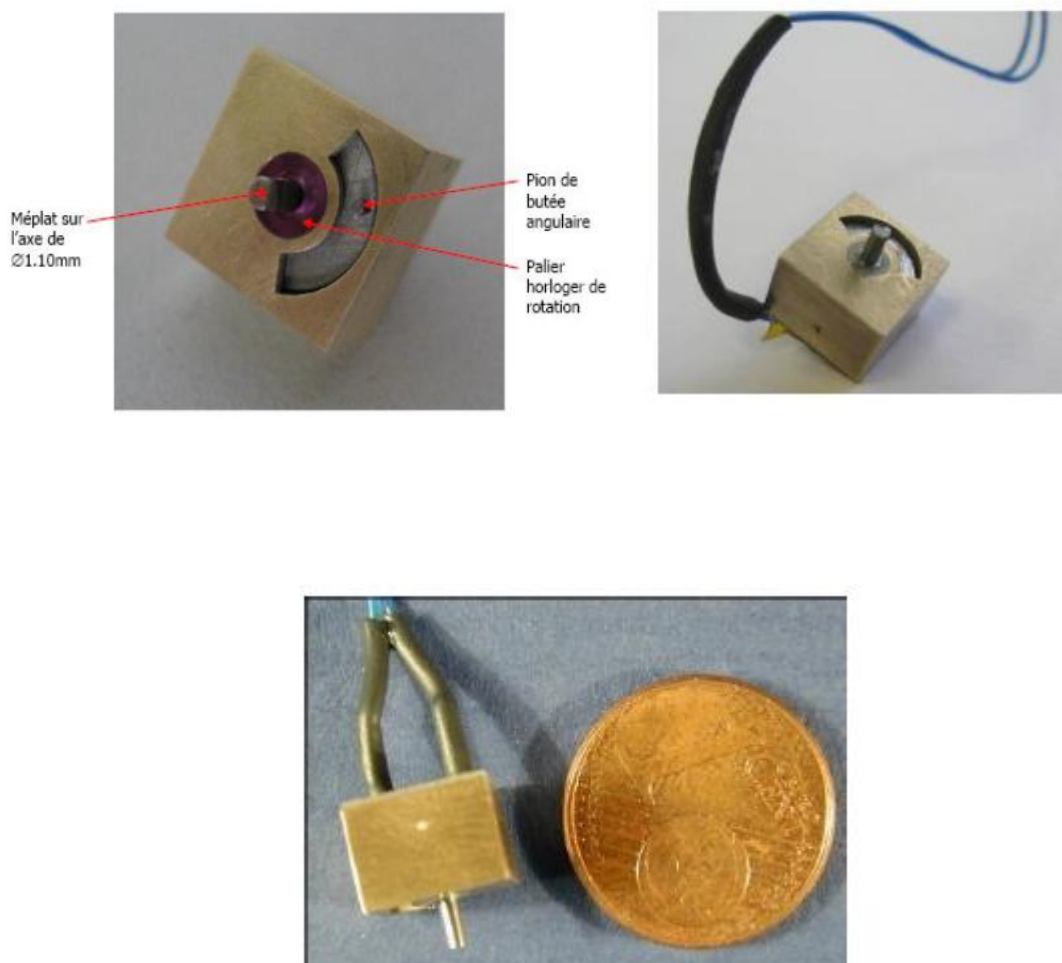


Figure 3. Photos des trois prototypes d'actionneurs rotatifs réalisés et testés

1.1 Caractérisations des actionneurs

Les mesures électriques sont effectuées à 25°C et les résultats obtenus sont les suivants :

Prototype n°1

Résistance de bobine (inclus les fils d'alimentation externe) **R=8.3ohm.**

Nombre de spires de la bobine **Nbobine = 152**

L'inductance de l'actionneur **L = 4.6x10⁻⁴ H**

Prototype n°2

Résistance de bobine (inclus les fils d'alimentation externe) **R=8.8ohm.**

Nombre de spires de la bobine **Nbobine = 152**

L'inductance de l'actionneur **L = 8.0x10⁻⁴ H.**

Prototype n°3

Résistance de bobine (inclus les fils d'alimentation externe) **R=8.4ohm.**

ANNEXE 1

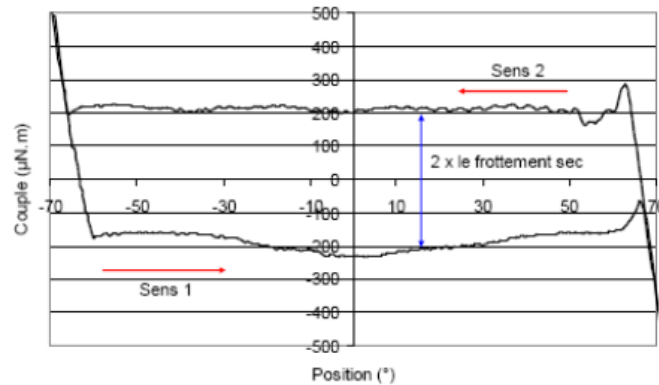
Nombre de spires de la bobine **Nbobine = 152**

L'inductance de l'actionneur **L = 7.1x10⁻⁴ H**

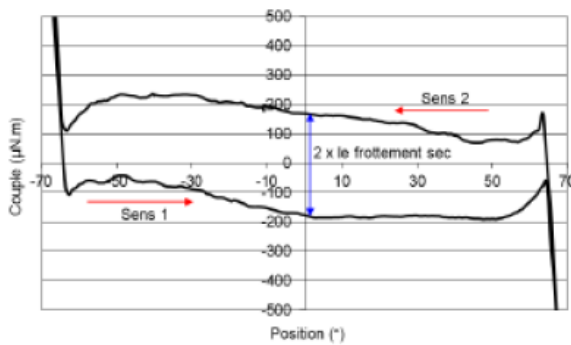
1.1.1 Mesures de couple statique

(a). Couple sans courant

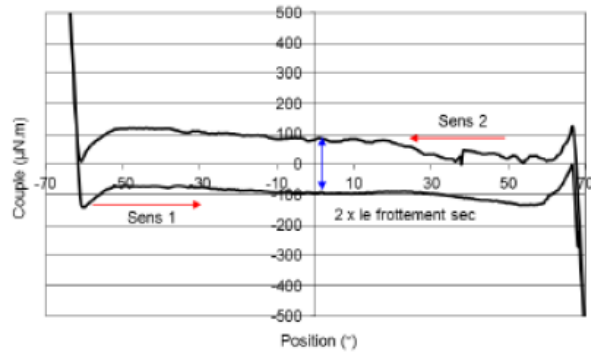
Les mesures de couple sont effectuées en quasi statique, c'est-à-dire que la rotation de l'actionneur est faite sur une durée de quelques secondes. Cela permet de ne pas avoir l'influence de couple du frottement visqueux ni des pertes fer dans l'actionneur. On représente en figures suivantes les courbes de couple sans courant des prototypes 1, 2 et 3 dans les deux sens de rotation.



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Courbe de couple sans courant dans les deux sens de rotation : (a) prototype n°1, (b) prototype n°2, (c) prototype n°3

La mesure de la courbe de couple sans courant permet de mesurer le frottement statique. L'écart entre la courbe dans un sens et dans l'autre représente 2 fois le couple de frottement sec, soit :

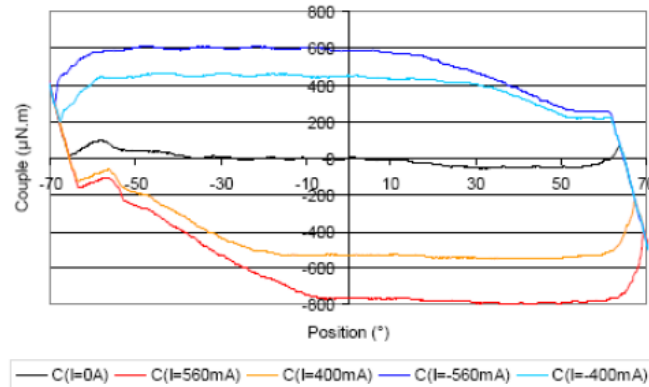
- prototype 1 : un peu moins de 200µN.m.
- prototype 2 : environ 200µN.m.

ANNEXE 1

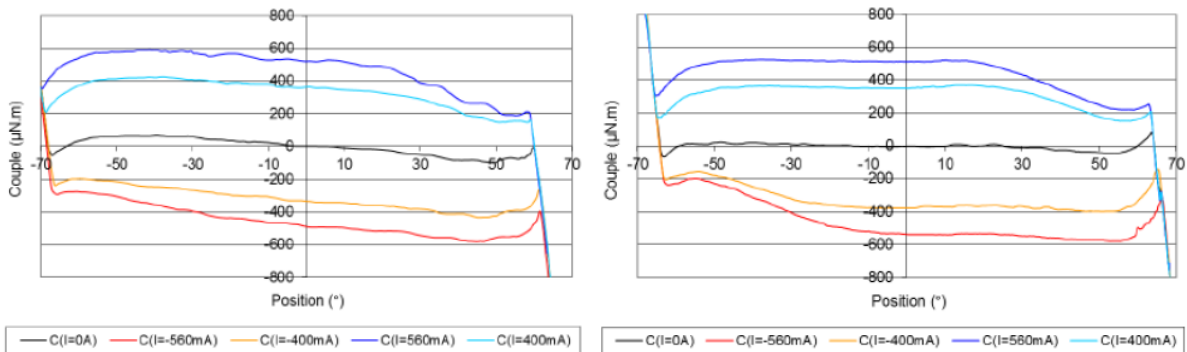
- prototype 3 : $100\mu\text{N.m}$.

(b). Couple avec courant

Les mesures de couple avec courant sont effectuées dans un seul sens de rotation (sens 2 dans ce cas) et on retranche le couple de frottement à toutes ces courbes. De ce fait, le couple sans courant est centré sur 0.



(a)



(b)

(c)

Figure 5. Courbe de couple avec une alimentation en courant de $\pm 400\text{mA}$ et $\pm 560\text{mA}$: (a) prototype n°1, (b) prototype n°2, (c) prototype n°3

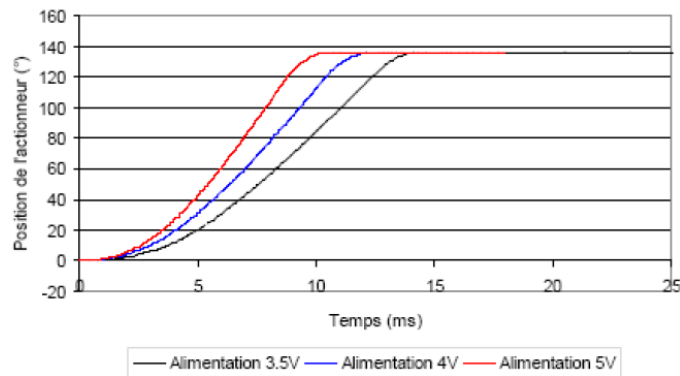
On constate sur les courbes des figures ci-dessus, que le couple généré avec un courant de 400mA est supérieur à $200\mu\text{N.m}$ en début de course et permet donc de vaincre les frottements afin d'assurer la rotation de l'actionneur. On constate de plus que la course est d'environ 130° , et que la valeur du couple croit rapidement entre -65° et -60° . De ce fait, une réduction de la course de 130° à 120° permettrait d'accroître de manière significative le couple en début de course (couple de déblocage). Le couple obtenu avec l'actionneur 2 est sensiblement équivalent à celui obtenu sur le premier prototype. Sur le prototype 3, le

ANNEXE 1

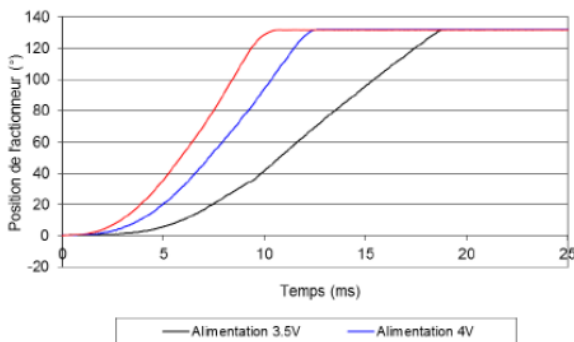
couple généré avec un courant de 400mA est supérieur à $100\mu\text{N.m}$ en début de course et permet donc de vaincre les frottements afin d'assurer la rotation de l'actionneur.

(c). Mesures dynamiques

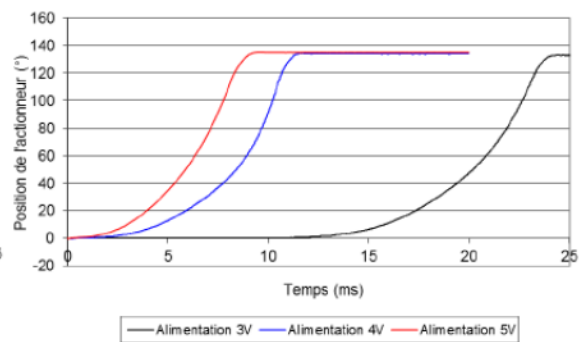
Les mesures dynamiques sont réalisées en ajoutant un aimant cylindrique permettant de réaliser la mesure. Cet aimant associé à une sonde sans contact nous permet de réaliser un capteur de position angulaire simple. L'inertie de cet aimant est d'environ $2.5 \times 10^{-9} \text{ kg.m}^2$. Cette inertie est environ 3 fois supérieure à l'inertie du porte puce. De ce fait, les temps de parcours avec le porte puce seront inférieurs à ce qui est mesuré ici. On note que les durées mesurées sont largement inférieures aux 100ms indiquées dans le cahier des charges (voir tableaux ci-dessous).



(a)



(b)



(c)

Figure 6. Evolution de la position en fonction du temps pour différentes tensions d'alimentation : (a) prototype n°1, (b) prototype n°2, (c) prototype n°3

ANNEXE 1

Tableau 1. Le temps de parcours en fonction de tension d'alimentation

Prototype 1					
Tension alimentation (V)	5	4	3,5		
Temps de parcours (ms)	10	12,5	14,5		
Prototype 2					
Tension alimentation (V)	3	3,5	4	4,5	5
Temps de parcours (ms)	18,5	15	12,2	10,3	9,8
Prototype 3					
Tension alimentation (V)	3	3,5	4	4,5	5
Temps de parcours (ms)	24,3	13,5	11,4	10,4	9,3

ANNEXE 1

On constate dans les tableaux ci-dessus que le temps de parcours varie de 9,3ms à 24,3ms en fonction de la tension d'aimantation. Pour une tension inférieure à 3,5V, le couple n'est plus suffisant pour vaincre le frottement. Pour une tension d'alimentation supérieure à 3,5V, le temps de parcours est inférieur à 15ms. On recommande donc pour cet actionneur rotatif une tension d'alimentation comprise entre 3,5V et 5V.

(d). Influence de la température

Les spécifications du projet indiquent une plage de température de fonctionnement variant de -50°C à +50°C. Cette variation de température a un effet sur la résistance de la bobine et sur la rémanence de l'aimant. L'évolution de ces paramètres en fonction de la température est représentée dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 2. L'effet de l'évolution de température sur la résistance de l'actionneur

Prototype 1		
	Résistance de la bobine (écart par rapport à la valeur à 25°C %)	Rémanence de l'aimant (écart par rapport à la valeur à 25°C %)
-50°C	5,9ohm (-29%)	1,36T (+11%)
+25°C	8,3ohm (0)	1,26T (0)
+50°C	9,1ohm (+10%)	1,22T (-3%)
Prototype 2		
	Résistance de la bobine (écart par rapport à la valeur à 25°C %)	Rémanence de l'aimant (écart par rapport à la valeur à 25°C %)
-50°C	6,2ohm (-29%)	1,36T (+11%)
+25°C	8,8ohm (0)	1,26T (0)
+50°C	9,7ohm (+10%)	1,22T (-3%)
Prototype 3		
	Résistance de la bobine (écart par rapport à la valeur à 25°C %)	Rémanence de l'aimant (écart par rapport à la valeur à 25°C %)
-50°C	6,0ohm (-29%)	1,36T (+11%)
+25°C	8,4ohm (0)	1,26T (0)
+50°C	9,2ohm (+10%)	1,22T (-3%)

On peut considérer que le couple délivré est proportionnel au courant et à la rémanence de l'aimant. Dans le cas d'une commande en courant, on a une baisse de 3% du couple si la température passe de 25°C à 50°C et une hausse du couple de 11% si la température passe de 25°C à -50°C. Dans le cas d'une commande en tension, la résistance varie selon la température, et à tension constante, ce courant augmente de 29% si la température passe de 25°C à -50°C et baisse de 10% lorsque la température passe de 25°C à 50°C.

2. Conclusion

Le premier prototype d'actionneur rotatif mesuré dans ce rapport permet de valider le fonctionnement de l'actionneur. Il est nécessaire d'alimenter l'actionneur avec une tension supérieure à 4V, soit une puissance électrique d'environ 2W. Dans ce cas, le couple généré est suffisant pour assurer la rotation, le temps de parcours est très largement inférieur aux 100ms indiqués dans la spécification. La course de cet actionneur est de 130°. On peut noter également le couple de frottement qui est assez important. Ce frottement est probablement dû à des défauts d'alignement des deux paliers. Une amélioration de ce point devrait être envisagée dans le cas de la réalisation de nouveaux prototypes.