



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Baptiste JULIEN

Le 24 juin 2022

Étude des mécanismes d'initiation et de combustion dans des films réactifs multicouches Al/CuO : influence d'additifs et de porosité.

Ecole doctorale : **GEETS - Génie Electrique Electronique, Télécommunications et Santé : du système au nanosystème**

Spécialité : **MicroNano Systèmes**

Unité de recherche :

LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Thèse dirigée par
Carole ROSSI

Jury

M. Stany GALLIER, Rapporteur
M. Alain BILLARD, Rapporteur
M. Diederik DEPLA, Examineur
M. Alain ESTEVE, Examineur
Mme Carole ROSSI, Directrice de thèse
M. Lionel PRESMANES, Président

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps ma directrice de thèse Carole Rossi, qui m'a permis d'intégrer son équipe au sein du LAAS-CNRS en décembre 2018 et qui m'a fait confiance tout au long de ces 3.5 années. Les objectifs n'étaient pas très clairs au début mais tu as su très rapidement les adapter à mon profil scientifique, ce qui m'a permis de m'épanouir dans mon travail. Merci pour ton suivi constant et tes retours toujours pertinents. Je remercie également Alain Estève pour toutes ces discussions scientifiques intéressantes et fructueuses, ainsi que pour tes conseils toujours bienveillants. A quand une visite dans ton vignoble ? J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous deux. Merci enfin à David Pech pour avoir intégré son équipe à la notre, diversifiant les problématiques de recherche. Je souhaite à cette nouvelle équipe NEO d'être fructueuse dans ses recherches.

Je remercie les membres de mon jury qui ont accepté de juger mon travail de thèse. Merci à Stany Gallier et Alain Billard pour avoir lu et évalué ce manuscrit. Merci également à Lionel Presmanes et Diederik Depla pour avoir examiné mes travaux et assisté à ma soutenance.

J'aimerais remercier maintenant l'ensemble du personnel technique du laboratoire. Je remercie dans un premier temps l'ensemble du service TEAM de la salle blanche, pour leur suivi et leur précieuse aide lors des nombreux procédés de fabrication que j'ai pu réaliser. Merci notamment à Ludo avec qui j'ai passé de nombreux moments devant le bâti de pulvérisation, à découvrir de nouveaux problèmes. Sans rancune pour le concours de pétanque hein... Un énorme merci à David pour avoir réalisé tous mes shadow-mask en Nickel, et pour tes précieux conseils quant à certains process. Merci à Pascal pour tous tes dépôts CVD, pour tes conseils et ta bonne humeur. Merci à Véro pour m'avoir éduqué les « bonnes manières » en salle blanche. Merci à Laurent et Adrian en photolithographie pour votre aide et votre expertise. Merci à Benjamin pour tous tes efforts pour maintenir accessible le FIB, si prisé ! Merci également à Boubou pour ta bonne humeur et pour m'avoir dépanné sur quelques gravures. Enfin, merci au reste des membres de TEAM avec qui j'ai peut être moins eu la chance d'échanger, mais sans qui la salle blanche du LAAS ne fonctionnerait pas. Du côté de la plateforme de caractérisation, merci particulièrement à Nicolas pour ton aide précieuse en carac élec, notamment à mes débuts. Et merci pour cette partie de boules endiablée à la finale du concours de la fête du LAAS ! Merci également à Sandrine pour ton aide que ce soit en salle C211 ou S25.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide de Claudie et Teresa du Centre de Microcaractérisation Castaing. Merci pour les nombreuses coupes FIB et analyses TEM que vous avez pu faire pour moi, ainsi que les nombreuses heures de discussions et débats devant l'écran à s'émerveiller, mais aussi à se demander ce que ça peut être ce « truc ». Merci pour votre expertise dans ces techniques de caractérisation, j'ai énormément appris grâce à vous. J'aimerais également remercier l'équipe de Prof. M. Zachariah à l'Université de Riverside en Californie, avec qui j'ai eu la chance de collaborer et sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Un grand merci en particulier à Haiyang pour les nombreuses caractérisations de front de combustion, ainsi que pour ton expertise.

Un énorme merci à Andréa, qui a été la première à m'accueillir et m'intégrer dans l'équipe avant même d'avoir commencé ma thèse. Merci à toi pour m'avoir formé aux différentes techniques en salle blanche, où je n'avais jamais mis les pieds auparavant. Merci de m'avoir transféré tes connaissances et ta technique, et surtout merci d'avoir été patient avec moi. Et enfin merci pour ta constante bonne humeur, que ce soit en salle blanche ou en dehors, ce fut un plaisir de travailler avec toi. Un grand merci également à Séverine, avec qui j'ai passé beaucoup de temps en salle blanche. Tu m'as accompagné dans beaucoup de process. Je n'oublierai pas les nombreuses heures de discussion devant le TFE ainsi que les histoires excitantes dans ton bureau. Le travail paraissait beaucoup moins long de la sorte.

Mes remerciements vont maintenant aux membres de l'équipe NEO (anciens et actuels), dans laquelle j'ai commencé, évolué, vu des collègues partir vers d'autres horizons, et enfin avec laquelle je suis devenu un « ancien ». Merci dans un premier temps aux anciens et maintenant docteurs : Ségo, ma collègue de bureau, je n'oublierai jamais ces étranges anecdotes et nombreux fous rires que nous avons eu au bureau et lors des (trop) nombreuses pauses café. Je suis fier de t'avoir inculqué ma philosophie des GIFs. Guillaume, merci pour avoir fait tourner le « monolithe » tant de fois, ceux qui savent se souviendront. Sarah, ce fut un plaisir d'avoir échangé avec toi de nombreuses heures dans ton bureau, notamment à critiquer la dernière saison de GoT... Et merci à tous les trois pour ce super voyage à Boston. Un grand merci à toi Jérémy, tu as toujours été bienveillant à mon égard, et tu as toujours su m'aiguiller vers la bonne voie. Tu m'as énormément aidé à mes débuts. Merci pour ta précieuse aide et ton expertise, notamment pour tout ce qui est dépôt de nanoparticules. Merci également pour les quelques apéros chez toi ! Sylvain, merci d'avoir partagé mon bureau pendant presque deux ans. J'ai apprécié travailler et échanger avec toi, tu as toujours su m'aider et me conseiller quand il fallait. Je me rappellerai aussi de toi comme le maître d'Excel, et comme celui qui a son nom sur une page Wikipédia ! Merci à Émilien pour ta contribution dans certains de mes travaux, ainsi que pour m'avoir bien dépanné avec Latex lors de ma rédaction. Merci à Florent, boss du bureau aquarium, fier représentant des doctorants et organisateur de barbecue. Merci à Eugénie la niçoise, toujours de bonne humeur. Xuwen, as a visiting student you only stayed for a year in the team but it was a pleasure to share this office with you. You have been a good fellow, always nice to me. I hope you enjoyed your time in France. Merci également à Jensheer, Botayna, Yasser, Hicham, Elliott, Shirin, Raid. Je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite.

My next acknowledgments go to those I met during this PhD, from the NEO group or not, and who I spent most of my time with, working, talking, drinking (too much).

First, to my dear friend Tao, or Dr. Wu (not Who). You have been an amazing colleague during these years. I really enjoyed working with you, you have a brilliant mind full of ideas, always relevant. Thank you for this time passed in the cleanroom, debating of anything, and talking about which bar or restaurant we could try next. Time has passed, and you became more than a work fellow, you became a true friend. You have always been caring of me, especially in the tough moments. Thank you for having been this guy, always up for anything. No time to get bored with

you, I had so much fun with you, and I am sure I will keep having fun with you. Thank you for having shared with me your culture, which was so unknown for me. I will always remember this amazing chinese dinner at your place! Finally, thank you for all the time you dedicated to me during these years, sincerely. I will always remember it. Never change. I wish you the best for your scientific career. Xièxiè, wǒ de péngyǒu.

Isabel, since I know you, you have been one of my best friend during these years. I enjoyed this time in lab talking to you about movies and stuff, at lunch or during coffee breaks. I will always remember our little ritual with Tao, staying late in lab, eating chips and talking about anything for hours. Thank you for sharing some of your mexican culture with me, I really appreciated it. I can't remember all the parties and bar night we had together, but for sure I will remember some jaja! Thank you for always having been friendly with me. I wish you the best in this finale step of your PhD, I am sure you will do an amazing defense, def! Muchas gracias.

Felipe Augusto Sodr  Ferreira de Sousa, merci pour tous ces moments passés ensemble dans ton bureau. Que ce soit   parler science ou   débattre sur les meilleurs paris foot   faire, pour au final perdre de l'argent... Tu as été un excellent collègue et est devenu un excellent ami. Merci   toi et Gabi pour m'avoir fait découvrir la gastronomie brésilienne, avec votre excellente feijoada, c'était délicieux. Merci pour ton support durant ces années ainsi que pour ta constante bonne humeur. Je te souhaite tout le meilleur pour ta carrière et dans ta vie personnelle. On se voit au Brésil h h . Obrigado meu amigo.

Vit, my dear friend, it has been a pleasure to share some gym sessions together. There are pictures of you working out I will never forget... Despite you alternating your time between Toulouse and Praha, you have been a very close friend to me here, and I will remember these Covid parties we had. Thank you for welcoming us in Praha this year, what a great city, I will come back for sure. Beer cheaper than water works for me. Thanks to you I became a great amateur of Pils. Na zdrav ! Best of luck in your PhD. D kuji.

To my german friend Corbi, my former ping-pong opponent and my dear mate, always ready to loose a bet. You have always been friendly with me, since I know you. I will always remember you in this dinosaur suit haha! And what a performance in the pétanque tournament, I am impressed! I am sure you will get to the finale next year. I wish you the best in your PhD. Danke.

Kamil, since you arrived here you have been a very good friend to me. I enjoyed sharing lunch break and coffees with you and the group, playing cards, talking about politic and crypto. I will remember this restaurant where you took us, the best lebanese food I have ever had! I wish you the best for your next position, and for your career.

Vidushi, I only know you for few months but you quickly became a good friend to me. It has been a pleasure to share this office with you during these months. I will remember the time passed in the cleanroom together, and the deep scientific discussions we had, too deep sometimes... It was a pleasure to introduce you to my work. I am 100 % sure you will do an amazing PhD. And I promise, I will keep practicing to keep my « shit » and « sheet » together. I am still waiting for your call to have an authentic Indian meal haha! Wish you the best.

J'aimerais remercier également mes autres collègues et amis que j'ai pu c toyer

pendant ce temps au laboratoire. Élise, merci d'avoir toujours été bienveillante avec moi, je n'oublierai pas ton excellent bœuf bourguignon. T'es une cuisinière en chef! Et merci pour tous ces verres pris ensemble et ces soirées bien arrosées. Bon courage pour ta thèse. Aarushee, despite we have been working in the same experiment room for a while, I only got to know you well right before your graduation. But plenty of time now to catch up! You have always been nice to me, and a good drinking mate too. I wish you the best in Germany. Merci à la team des « anciens », Marion, Luca, Benjamin, Nicolas, Lyne, Clara, Anaïs (et ceux que j'oublie), grâce à qui j'ai été intégré au mieux dans cette aventure au LAAS. Merci à vous tous pour m'avoir accueilli. Baptiste le coach, merci pour m'avoir fait découvrir le rugby flag, et merci pour tous tes efforts pour avoir maintenu cette activité dont j'ai pris fortement gout. Pour sûr je vais continuer de venir tant que je peux. Un merci plus général à toute la team rugby : Jérôme, Paul, Margot, Mareva, Valentin, Olivia, et tous ceux que j'oublie. Kostis, I didn't know you much but the few times hanging out together showed me how good friend you are to me. You are just starting this crazy journey which is the PhD, but with Sylvain as big brother in the team nothing bad can happen for you haha! Thank you for your time my friend, I will definitely come to visit you in Greece. Mouaad, mon collègue de la cité phocéenne, et mon pointeur, ce fut un plaisir de discuter des matchs de l'OM cette année. Seconde place en Ligue 1, seconde place au tournoi de pétanque du LAAS, pour moi ce n'est pas une coïncidence. Merci pour tout et à jamais les premiers. On se voit à Marseille. Merci au « mexican gang », Gabriel y Raul, always up to drink mucha cerveza. Don't loose yourself in Delirium jaja! Gracias mis amigos. Enfin, merci à mes voisins de couloir Ali, et Titouan pour m'avoir supporté jusqu'à la fin. Le « salut docteur » quotidien des derniers jours était, je l'avoue, plus que satisfaisant.

Je remercie également ceux avec qui j'ai partagé ma passion la musique, grâce au club *LalaLAAS* du laboratoire. Dans un premier temps un grand merci aux incroyables musiciens que sont Pierre, Didier, Antonio, Fuccio et Ariane, avec qui j'ai pu intégrer le groupe de jazz du labo, et qui m'a permis de jouer lors de ma première fête du LAAS en 2019. Ce fut un plaisir de replonger dans le monde du jazz avec vous. Merci à tous. Merci également aux virtuoses Benjamin et Tom, mes voisins de couloir avec qui j'ai apprécié échanger ces quelques jams lors de mes derniers mois, jams qui bien souvent partent bien trop loin, mais c'est ça qu'on aime n'est ce pas? Vous êtes des monstres. Au plaisir de se retrouver pour jammer. Merci à vous deux.

Mes remerciements vont maintenant à tous mes amis à l'extérieur du LAAS. Je remercie l'intégralité du clan du Dubliner : Quentin, Floris, Nico, Alexis, Pauline, Tim, Chloé, Agathe, Florent, Jérémy, Clément, Noémie, Coco, Clémentine, Benoit, Yaakoub, en espérant n'oublier personne. Merci à vous tous pour avoir rendu mes mercredi soir moins difficiles, mais mes jeudi matin plus compliqués. Merci pour votre support durant ces années.

Pour finir, merci à ma famille sans qui je ne serais là. Vous avez toujours cru en moi et vous avez toujours su me supporter dans les moments difficiles. Je vous aime.

Table des matières

Remerciements	2
Introduction générale	11
1 Les nanothermites, introduction, état de l'art et problématique	17
I Les matériaux énergétiques	18
I.1 Définitions et propriétés	18
I.2 Les thermites, un matériau énergétique composite inorganique	21
I.3 Les nanothermites, intérêts applicatifs et enjeux technologiques	23
II Les nanothermites, procédés d'élaboration et d'intégration	25
II.1 Structure 3D : mélange de nanopoudres	25
II.2 Structure « 2D » : les multicouches ou nanolaminés	28
II.3 Autres types de structure	31
II.4 Rapport massique, rapport d'équivalence et stoechiométrie . .	32
II.5 Cas du couple Al/CuO	33
III Mécanismes d'initiation et de combustion des nanothermites	34
III.1 Initiation de la réaction Al/CuO	35
III.1.1 Initiation thermique sous faible vitesse de chauffe - Analyses calorimétriques	35
III.1.2 Initiation thermique sous forte vitesse de chauffe (fil chaud ou laser)	40
III.1.3 Initiation par choc	48
III.1.4 Initiation par décharge électrostatique	49
III.2 Combustion et propagation du front de réaction	49
III.3 Résumé	59
IV Problématique et objectifs de thèse	60
2 Modulation des propriétés d'initiation de multicouches Al/CuO par l'intégration de nanoparticules d'or	63
I Fabrication des échantillons	64
I.1 Élaboration des multicouches Al/CuO	65
I.1.1 Nanothermites de référence (<i>Al/CuO-ref</i>)	65
I.1.2 Nanothermites avec nanoparticules d'or intégrées (<i>Al/CuO-</i> <i>GNP</i>)	66
I.2 Fabrication de feuillets pour les analyses thermiques	68
I.3 Fabrication des initiateurs	69
I.3.1 Choix et préparation du substrat	70
I.3.2 Dépôt et mise en forme du filament	70
I.3.3 Dépôt de la nanothermite et découpe	72

II	Effet des nanoparticules d'or sur l'initiation et les propriétés de combustion des multicouches	73
II.1	Sous rampe de chauffage rapide : délai et énergie d'initiation	73
II.1.1	Banc expérimental et méthodes	74
II.1.2	Résultats	76
II.2	Sous rampe de chauffe lente	77
II.2.1	Méthode expérimentale	78
II.2.2	Résultats	79
II.2.3	Détermination des énergies d'activation par analyse Kissinger	82
II.2.4	Conclusion	84
III	Impact de l'intégration des nanoparticules d'or sur la croissance des multicouches et leur évolution sous chauffage	85
III.1	Observation de la structure interne des multicouches avec et sans nanoparticules	85
III.2	Évolution de la structure après recuit à 400 °C	89
III.3	Évolution de la composition des multicouches après recuit à 400 °C	91
III.3.1	Méthodes expérimentales	91
III.3.2	Analyses XRD	92
III.3.3	Analyses STEM-EELS	93
III.3.4	Résumé	98
III.4	Corrélation entre analyses microstructurales et caractéristiques d'initiation	98
IV	Résumé et conclusions	103
3	Caractérisation du front de réaction lors de la combustion de multicouches Al/CuO : effet de la stoechiométrie, d'additifs et de la porosité	107
I	Caractérisation du front de réaction par pyrométrie à haute résolution spatiale et temporelle	109
I.1	Banc expérimental	109
I.2	Vitesse globale, vitesse locale et corrugation	110
I.3	Préparation des échantillons tests	111
II	Caractérisation du front de réaction dans les multicouches Al/CuO : effet de la corrugation	112
II.1	Configurations des multicouches	113
II.2	Caractérisation macroscopique : vitesse globale et température de flamme	113
II.3	Caractérisation microscopique	115
II.3.1	Vitesse locale et corrugation du front	115
II.3.2	Structure de la zone de réaction	118
II.4	Résumé	119
III	Influence de l'ajout de nanoparticules sur la combustion de multicouches Al/CuO 1:1	120
III.1	Élaboration des multicouches Al/CuO intégrant des nanoparticules Au et SiO ₂	121

III.2	Caractérisation du front de flamme : vitesse globale, locale, température de flamme et corrugation	121
III.3	Analyse et discussion	123
III.4	Résumé	126
IV	Influence de la porosité sur la combustion macroscopiques multicouches Al/CuO 2:1	126
IV.1	Élaboration des multicouches Al/CuO intégrant des micro-pores	127
IV.2	Caractérisation macroscopique : vitesse globale et température de flamme	129
IV.3	Caractérisation microscopique du front de flamme	130
IV.4	Analyses et discussion	132
IV.5	Résumé	138
V	Conclusion	138
4	Étude de l'influence de contraintes mécaniques, résiduelles ou locales, sur la combustion de multicouches Al/CuO	141
I	Évaluation des contraintes résiduelles dans les multicouches Al/CuO .	143
I.1	Définition et mesure	143
I.2	Cas d'une bicouche Al/CuO et CuO/Al	144
I.3	Cas d'un multicouche Al/CuO	145
II	Influence des contraintes sur la vitesse de combustion des multicouches Al/CuO 2:1	146
II.1	Préparation des substrats verre précontraints	147
II.2	Préparation des échantillons pour mesure de la vitesse de combustion	148
II.3	Mesure de la vitesse de combustion globale	149
II.4	Résultats et analyses	149
III	Influence des contraintes locales sur la vitesse de combustion des multicouches Al/CuO 2:1	151
III.1	Dépôt et structuration des plots de Si ₃ N ₄ et Au sur substrat verre.	152
III.1.1	Réalisation des plots en Si ₃ N ₄	153
III.1.2	Réalisation des plots en Au	154
III.2	Microstructuration des substrats verre par gravure physique .	156
III.3	Préparation des échantillons pour mesurer la vitesse de propagation de la flamme	157
III.4	Résultats	158
III.4.1	Influence de la taille des plots h sur la vitesse de combustion	158
III.4.2	Influence de la période p du réseau de plot	159
III.4.3	Influence de la fraction volumique de plots	161
III.4.4	Influence du matériau constitutif des plots	161
III.5	Résumé	164
IV	Impact des contraintes locales sur la microstructure des multicouches Al/CuO 2:1	164
IV.1	Analyse de la microstructure par SEM	165
IV.2	Analyse chimique par STEM-EELS	165
V	Analyse et discussion	167

V.1	Propriétés physico-chimiques et énergétiques d'un multicouche Al/CuO 2:1	170
V.1.1	Propriétés thermiques	170
V.1.2	Propriétés énergétiques (enthalpie et température de flamme)	172
V.2	Impact de l'épaississement des interfaces sur les propriétés physico-chimiques du multicouche	173
V.2.1	Estimation de T_f^*	174
V.2.2	Estimation de α^*	175
V.3	Impact de la dégradation du multicouche sur la vitesse de combustion	176
VI	Conclusion	177
Conclusion générale		179
A Principe de la spectroscopie EELS et application au multicouche Al/CuO		185
B Modèle COMSOL d'un initiateur de type NBW03		189
Bibliographie		194
Résumé		209

Introduction générale

Ces dernières décennies ont été fortement marquées par des progrès technologiques majeurs, notamment grâce aux nanosciences. Par exemple, des nouveaux moyens d'élaboration, tel que les techniques de dépôt en phase vapeur, et le développement des moyens de caractérisation avancés tel que la microscopie électronique, ont accompagné l'émergence des nanotechnologies, science et technologie du nanomètre (10^{-9} m), révolutionnant nombreux secteurs applicatifs. Notons que grâce aux nanotechnologies, des sauts technologiques ont déjà été réalisés dans les technologies de l'information et de la communication (la téléphonie étant l'exemple le plus illustratif). De plus, les progrès substantiels en science des matériaux durant ces dernières années ont permis le développement de nouveaux matériaux, plus solides, plus résistants ou encore mieux déformables.

D'un point de vue de la recherche, les nanotechnologies recèlent un potentiel considérable d'avancées des connaissances dans les domaines disciplinaires que sont Physique, Chimie, Biologie ou encore l'Ingénierie, qui en s'unissant, conçoivent et inventent les technologies transversales (interdisciplinaires) qui irrigueront demain de multiples secteurs d'activités et transformeront sans aucun doute notre vie quotidienne.

Un secteur qui impacte fortement notre vie de tous les jours est la pyrotechnie, que l'on connaît principalement au travers des feux d'artifices mais dont les applications sont plus largement répandues au travers des systèmes airbags, des mines de démolition, ou d'autres pyromécanismes touchant à divers secteurs (siège éjectable, système de séparation d'étages dans l'aérospatiale, système d'autodéfense aérien...). Ces systèmes pyrotechniques utilisent des matériaux énergétiques formulés à partir de molécules organiques, à base de CHNO, capables de stocker pendant des années une énergie « dormante », puis la délivrer soudainement par stimulation externe. Ainsi les systèmes pyrotechniques de toutes tailles sont les seuls capables de réaliser des actionnements puissants tel que propulser, casser, détruire ou encore gonfler.

En marge des matériaux énergétiques CHNO, les compositions thermites à base de poudres de métal et d'oxyde métallique suscitent aussi beaucoup d'attention dans les communautés scientifiques, de par leur capacité à libérer, via une réaction d'oxydoréduction, une très grande densité d'énergie (jusqu'à 21 kJ.cm^{-3}) sous l'action d'un stimulus externe thermique, électrique ou encore mécanique. De plus, les réactions de combustion de tels matériaux peuvent atteindre des températures extrêmement élevées (souvent plus de $3000 \text{ }^\circ\text{C}$), ce qui est impossible avec des matériaux énergétiques conventionnels CHNO. Les thermites ont d'abord été principalement utilisées dans les industries de soudure de rails et de découpe, mais finalement peu explorées car leur réaction est trop lente et donc non auto-entretenu.

A la fin du XXème siècle, les nanotechnologies et notamment les techniques de synthèse de nanopoudres permettent la redécouverte du potentiel des thermites grâce au développement en laboratoire de matériaux thermites « nanométriques », constitués d'un mélange de nanopoudres métalliques, très souvent l'aluminium (Al) et d'oxydes métalliques. Plus communément appelées « nanothermites », ces nanomatériaux énergétiques se sont alors révélés extrêmement intéressants puisque la proximité des réactifs, issue de leur taille, leur confère des vitesses de décomposi-

tion comprises entre 1 et 1000 m.s⁻¹. En effet, la proximité des réactifs augmente les surfaces effectives de contact et réduit ainsi les longueurs de diffusion atomique, rendant ces thermites compétitives par rapport aux matériaux CHNO.

Il s'en est suivi de nombreux travaux de recherches visant à explorer l'impact des morphologies et la nature des poudres. Des nanothermites à base d'Al avec des oxydes tels que MoO₃, CuO, Bi₂O₃, Fe₂O₃ ou encore I₂O₅ ont été élaborées et caractérisées sous différentes formes (nanofils, nanoparticules, couches minces...), dans des dimensions allant de quelques nm à quelques centaines de nm.

Aujourd'hui, il est clairement établi que la taille des réactifs, la nature de l'oxyde métallique, la densité du mélange métal/oxyde, la nature et l'épaisseur de la couche barrière (oxyde d'aluminium ou autres), les possibles additifs, ou encore la morphologie des réactifs sont des facteurs importants permettant de régler précisément les propriétés énergétiques de ces systèmes réactifs que sont les nanothermites. D'un point de vue applicatif, nombreux travaux ont démontré le réel potentiel d'intégration de ces nanothermites dans des dispositifs pyrotechniques miniatures pour générer du gaz, de la chaleur ou initier une chaîne pyrotechnique.

La communauté scientifique autour des matériaux énergétiques est essentiellement concentrée aux USA et en Chine. Moins présente en Europe, elle n'en est pas moins très active. Le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) de Toulouse se place parmi les leaders mondiaux, avec une originalité qui est l'élaboration et l'intégration de couches minces énergétiques Al/CuO dans des dispositifs de type MEMS (MicroElectroMechanical Systems) pour réaliser des actionnements puissants localisés (mm³-cm³) [1–4], appelés aussi « pyroMEMS ».

Notamment, le LAAS a mis au point un procédé, utilisant une technique de déposition en phase vapeur (PVD) et permettant d'intégrer directement sur des MEMS, des empilements de nanocouches Al et CuO (appelées multicouches ou nanolaminés) dont les épaisseurs individuelles et le nombre de couches sont précisément contrôlés en fonction des propriétés réactives et énergétiques recherchées. De plus, la non-toxicité de ces matériaux et leur excellente stabilité dans le temps sont un net avantage pour de nombreuses applications allant de la défense à la sécurité civile en passant par l'aérospatiale.

Au cours des 10 dernières années, nombreuses démonstrations d'application des nanothermites multicouches, aussi appelés nanolaminés, ont été réalisées au sein de l'équipe NEO du LAAS. Les travaux de thèse de G. Taton [5], L. Glavier [6], A. Nicollet [7] et J. Pouchaïret [8] ont été le fruit de la conception et de la réalisation de divers microsystèmes pyrotechniques et actionneurs intelligents pour des applications dans le spatial, la défense, l'automobile ou encore la sécurité des systèmes. Pour donner un exemple, A. Nicollet a réalisé un dispositif sectionneur à base de nanothermites Al/CuO, capable de rompre très rapidement une connexion électrique en cuivre, par génération de pression [9]. Les résultats très convaincants de ces travaux ont permis de montrer le réel potentiel qu'ont ces matériaux énergétiques, pour les applications de sécurités ultimes, aujourd'hui au cœur de nombreuses préoccupations.

Malgré ces perspectives prometteuses, l'exploration de ces matériaux dans les applications souffre d'un manque de connaissances fondamentales autour des mécanismes d'initiation, de combustion et de vieillissement. Sans compréhension claire de ces mécanismes, on comprend aisément que la haute réactivité et la sensibilité des nanothermites peut devenir un problème pendant l'élaboration ou lors de leur stockage, ce qui peut mener à des comportements erratiques ou des réactions non désirées.

Dans une thèse récente, G. Lahiner [10] s'est attaché à étudier les mécanismes de vieillissement thermique de ces matériaux. Il a montré que jusqu'à 250 °C, pratiquement aucun effet n'est observé sur les propriétés des nanothermites en multicouches [11]. En revanche, les mécanismes réactionnels, lors de l'initiation ou de la combustion des nanothermites apparaissent être beaucoup plus complexes à sonder car ils interviennent dans des faibles intervalles de temps (μ s-ms), à une échelle très locale (μ m-nm) et font intervenir des processus physico-chimiques complexes mettant en jeu plusieurs espèces (métaux, oxydes) ainsi que différentes phases (condensée et gaz).

Mon travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse ci-dessus cités. déjà réalisés au sein de l'équipe NEO du LAAS. Il se nourrit d'un état de l'art fourni d'une décennie de travaux sur les mécanismes d'initiation et de combustion dans les nanothermites, détaillés dans le premier chapitre de ce manuscrit. Orienté d'un point de vue fondamental, mon travail s'est attaché à **mettre en place des systèmes modèles permettant d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes d'initiation et de combustion dans les nanolaminés Al/CuO, et trouver des solutions d'ingénierie pour les régler.**

L'étude de l'initiation des nanolaminés Al/CuO a constitué le premier objectif de mon travail. Nous avons exploré l'intégration de nanoparticules au sein de la structure multicouche du matériau pour moduler les caractéristiques d'initiation et avons montré que l'intégration de nanoparticules au sein du multicouche altère la structure interne du matériau déposé, améliorant sa réactivité par la modification des chemins de diffusion. Ces travaux publiés dans la revue ACS Applied Nano Materials [12] sont détaillés dans le Chapitre 2.

Le second objectif de mon travail a consisté à sonder les mécanismes de combustion, notamment lors de la propagation de la flamme dans ces mêmes nanolaminés Al/CuO, par pyrométrie à haute résolution spatiale et temporelle. Cette étude a mis en évidence la corrugation du front de flamme sous certaines conditions et son impact sur les vitesses de combustion. Cette étude a été publiée dans le journal ACS J. Phys. Chem. C [13]. Nous avons également étudié l'influence d'additifs ou de micro-pores intégrés dans le multicouche, sur la combustion. Ces études sont détaillées dans le Chapitre 3 et ont également fait l'objet de publications scientifiques dans les revues Nanotechnology et ACS Applied Energy Materials [14, 15].

Enfin, le dernier objectif de mon travail de thèse a été l'étude de l'influence des contraintes mécaniques sur les propriétés de combustion des multicouches Al/CuO.

Faute de pouvoir modifier les contraintes résiduelles des empilements sans modifier la nature chimique des couches Al et CuO, nous avons choisi d'insérer des défauts dans le multicouche (marque) dans le but de fragiliser localement la microstructure de l'empilement. Les résultats de cette étude sont détaillés dans le Chapitre 4 montrent l'impact négatif et important de ces contraintes sur la combustion et ont été publiés dans Thin Solid Films [16].

Chapitre 1

Les nanothermites, introduction, état de l'art et problématique

Introduction

Les matériaux énergétiques ont, comme leur nom l'indique, la capacité de stocker et délivrer rapidement une importante quantité d'énergie. A la fin des années 90, les travaux de thèse de C. Rossi ont proposé d'intégrer ces matériaux dans des microsystèmes (MEMS), dans le but de réaliser des actionneurs pyrotechniques, ou pyroMEMS, pour le domaine médical. Ces travaux ont ensuite ouvert la voie à de nombreux travaux scientifiques et technologiques innovants, visant à étudier des nouveaux matériaux et combinaisons de matériaux susceptibles d'être de bons candidats pour l'intégration dans des microsystèmes voués à l'aérospatial [3, 17–19], la défense [20, 21], ou encore la sécurité des personnes [9, 22–24].

Malgré les avancées scientifiques de la communauté autour de ces matériaux, des efforts sont encore nécessaires pour une meilleure compréhension des processus physico-chimiques qui régissent leur comportement réactionnel. Notamment, comprendre les mécanismes d'initiation, de combustion ou encore de vieillissement apparaît être indispensable pour maîtriser et moduler les différentes propriétés énergétiques en vue de l'intégration dans des dispositifs applicatifs.

Ce premier chapitre a pour but, dans un premier temps, de poser le contexte général dans lequel s'est déroulé ce travail de thèse, avant d'en exposer la problématique. Ainsi, nous introduisons les matériaux énergétiques, ainsi qu'une classe particulière que sont les matériaux thermites. De là, nous évoquerons l'émergence des nanothermites grâce aux récents efforts de nanostructuration. Nous ferons le tour des propriétés générales des nanothermites afin de poser le cadre et le vocabulaire nécessaire pour entrer plus en détail dans la science des nanothermites. Dans une seconde partie, nous ferons un état de l'art des avancées actuelles de la compréhension des différents mécanismes réactionnels au sein de ces nanomatériaux. Enfin, nous finirons sur les problématiques qui ont motivé ce travail de recherche.

I Les matériaux énergétiques

I.1 Définitions et propriétés

Les matériaux énergétiques sont par définition des matériaux qui ont la capacité de stocker une grande quantité d'énergie chimique et la libérer sur un intervalle de temps très court ($1 \mu\text{s}$ - 100 ms), par le biais de réactions principalement d'oxydoréduction fortement exothermiques. Ces réactions sont apparentées à des réactions de combustion avec des vitesses de décomposition allant du $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ au $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Le stimulus nécessaire pour enclencher cette réaction est souvent un apport thermique, mais il peut être également sous la forme d'une excitation électrique, d'un pulse laser ou encore d'un choc mécanique. Les matériaux énergétiques sont principalement connus au travers des explosifs, des compositions pyrotechniques, des propergols (produit de propulsion, utilisé notamment pour dans les moteurs de fusées) ou encore des carburants. Les gaz chauds émis à grande vitesse par la réaction servent dans la plupart des cas à détruire ou à propulser. Parmi les matériaux énergétiques les plus populaires, on cite le célèbre trinitrotoluène $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$, ou TNT, explosif découvert en 1863 et utilisé principalement dans le secteur militaire, industriel et l'industrie

minière. Il sert également d'unité de référence (équivalent TNT) pour déterminer la puissance des gros explosifs tels que les bombes atomiques.

Néanmoins, on trouve également les matériaux énergétiques autour de nous dans notre vie quotidienne. Un exemple concret est celui des airbags présents dans les véhicules. Ces systèmes utilisent des actionneurs pyrotechniques à base de propergols solides (azoture de sodium, nitrate d'ammonium). La combustion de ces propergols génère le gaz (N_2) permettant de gonfler le ballon. Cette combustion est accompagnée d'une détonation provoquée par l'accélération supersonique du front de réaction. Cependant ces substances, telle que l'azoture de sodium, sont très toxiques et très instables.

* * *

Les performances d'un matériau énergétique sont d'abord caractérisées par sa réactivité, soit la vitesse à laquelle son énergie chimique est libérée, processus gouvernée par la diffusion des espèces mises en jeu dans la réaction (réactifs). Cette dernière est déclenchée lorsque la quantité d'énergie apportée au matériau permet de franchir la barrière énergétique requise pour initier la diffusion des espèces réactives. Cette quantité d'énergie est aussi appelée énergie d'activation. Ces propriétés constituent la **cinétique de réaction**. L'**exothermicité**, ou **chaleur de réaction** (ΔH) illustre la quantité d'énergie libérée par la réaction. Pour illustrer le pouvoir énergétique, on parle de densité énergétique, quantité d'énergie libérée par gramme ou par volume de matière. Enfin, la **sensibilité** à des stimuli externes, tels qu'une décharge électrostatique ou un impact est une caractérisation importante, tout comme leur vieillissement dans le temps car ce sont des matériaux stockés sur de longues périodes de temps (décennies).

Il est conventionnel de catégoriser les matériaux énergétiques en fonction de leur sensibilité et leur réactivité. Les plus sensibles et réactifs sont les explosifs primaires et les moins sont les propergols. Mais il est aussi convenu de catégoriser les matériaux énergétiques selon leur formulation : les monomoléculaires et les composites.

Les matériaux dits monomoléculaires sont, comme leur nom l'indique, composés d'une seule molécule très souvent organique, comportant des groupes oxydants et réducteurs jouant le rôle de combustibles et de comburants. Dans ces matériaux, les réactions sont intramoléculaires et ainsi, les vitesses de réaction sont extrêmement rapides (jusqu'à des dizaines de $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$) car principalement contrôlées par la cinétique chimique de la réaction, et non par la diffusion de matière. Le trinitrotoluène (TNT) ou la nitroglycérine $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$ utilisée dans la dynamite sont des exemples fameux de matériaux énergétiques monomoléculaires. Les énergies dégagées par les matériaux monomoléculaires peuvent atteindre la dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$. Cependant, l'extrême sensibilité et réactivité de ces matériaux (due à l'intimité des réactifs qui sont présents au sein d'une seule et même molécule) rend très difficile leur optimisation et le contrôle de leurs propriétés énergétiques.

Les matériaux dits composites sont composés eux de plusieurs réactifs distincts, très souvent un mélange entre un élément oxydant, et un élément réducteur. Contrai-

rement aux matériaux monomoléculaires, la réactivité de ces matériaux dépend de la proximité entre les réactifs. De plus, les réactifs étant souvent des matériaux métalliques et des oxydes métalliques, leur structure atomique en grains limite les processus de diffusion atomique entre eux. C'est pourquoi leur vitesse de réaction sont bien plus lentes que celles des matériaux monomoléculaires, variant entre le mm.s^{-1} et la centaine de m.s^{-1} . En revanche, les densités énergétiques, ou enthalpies de réaction, atteintes par les matériaux composites sont plus élevées, souvent plus du double de celles des monomoléculaires, comme certains explosifs. La Figure 1.1 montre des différences considérables dans les enthalpies maximales de combustion entre les métaux et les explosifs monomoléculaires. Leur plus faible sensibilité et réactivité rend possible une meilleure optimisation du rapport oxydant/réducteur lors de l'élaboration, et permet donc une meilleure maniabilité des propriétés énergétiques visées.

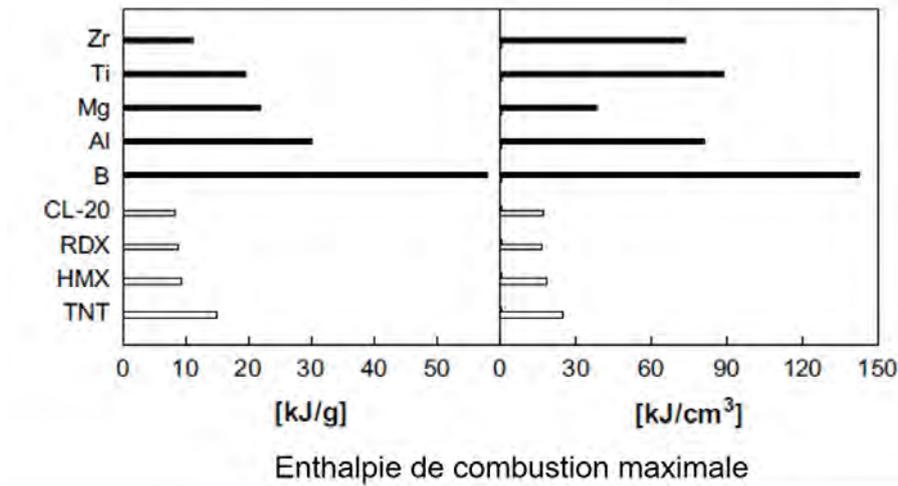


FIGURE 1.1 – Enthalpie de combustion maximale pour certains explosifs monomoléculaires en comparaison avec certains métaux.

Parmi les matériaux énergétiques composites, on peut citer notamment la célèbre poudre noire (Figure 1.2), un matériau organique de type CHNO ($10 \text{ KNO}_3 + 4 \text{ S} + 2 \text{ C}_7\text{H}_{30}$). Ce matériau également dénommé poudre à canon ou poudre à fusil car il est le plus ancien explosif chimique connu et le seul utilisé pour canons et fusils jusqu'au XIXème siècle. Cette poudre est constituée d'un mélange de soufre, de charbon de bois et de nitrate de potassium (salpêtre). Les deux premiers jouent le rôle de combustibles tandis que le nitrate de potassium est le comburant, libérant l'oxygène pour venir oxyder le soufre et le carbone. Ce matériau composite a l'avantage d'être relativement stable tout en requérant une faible quantité d'énergie pour initier sa réaction exothermique. Cependant elle n'est plus utilisée de nos jours dans les armes modernes, en raison de sa faible efficacité comparée à celle des explosifs modernes. Parmi cette catégorie de matériau, on peut également citer les propergols composites. Le terme propergol signifie à l'origine un composé, sous forme liquide ou solide, constitué d'un mélange d'un comburant et d'un combustible, destiné à la propulsion d'un moteur fusée. Cependant ces composés sont similaires à ceux utilisés dans les systèmes airbags automobiles. Ces propergols composites comportent

un liant polymérique réducteur de type silicone. La charge oxydante est constituée de perchlorate d'ammonium (NH_4ClO_4) et de nitrate de sodium (NaNO_3). La combustion de ce composite produit une quantité de gaz, essentiellement du diazote, servant à gonfler le sac de l'airbag.

Parmi les matériaux énergétiques d'intérêt, nous pouvons aussi mentionner les bimétalliques, constitués d'un couple de métaux. A la différence de la plupart des matériaux énergétiques, la réaction exothermique ici n'est pas une réaction de combustion, dans le sens où il n'y a aucun phénomène d'oxydation et de réduction, ni de gaz émis ou d'espèces chimiques libérées, mais une réaction intermétallique. La chaleur de réaction est souvent comprise entre 1 et 10 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$. Les principaux couples de matériaux bimétalliques étudiés sont Al/Ni, Al/Co, Al/Ti, Al/Pt ou encore Al/Zr. L'équipe de T. P. Weihs de l'Université de Johns Hopkins aux USA ; est très active autour de ce type de matériaux et a notamment beaucoup étudié le couple Al/Ni [25–31].



FIGURE 1.2 – Poudre noire, aussi appelée poudre à canon.

Dans ce travail de thèse nous nous concentrerons essentiellement autour sur un autre type de matériau énergétique composite, les thermites, que nous allons présenter.

I.2 Les thermites, un matériau énergétique composite inorganique

Une thermite est un matériau énergétique composite composé d'un mélange d'un élément métallique A (combustible, ou « fuel ») et d'un oxyde métallique OM (comburant). Un stimulus externe tel qu'un apport thermique, une excitation électrique ou encore un choc mécanique permet d'initier une réaction d'oxydoréduction entre le métal et l'oxyde, réaction qui a la particularité pour certains métaux, d'être fortement exothermique. La réaction générale d'une thermite s'écrit sous la forme :



Lors de cette réaction s'opère donc un transfert d'oxygène entre l'oxyde et le métal. Le métal s'oxyde, et dans le même temps l'oxyde initial se réduit. Il en résulte la

formation d'un oxyde métallique OA , et d'un métal M . Les produits de réaction de thermites (OA et M) peuvent être sous forme liquide ou gazeuse en cours de réaction, avant de se solidifier en fin de réaction. Cette réaction exothermique libère une quantité d'énergie appelée enthalpie massique de réaction ΔH , exprimée en J.g^{-1} (Tableau 1.1). Dans le cas d'une réaction exothermique, l'enthalpie de réaction est définie thermodynamiquement comme négative, car le système interne (le matériau) perd de l'énergie. Cependant, dans le domaine des matériaux énergétiques, on parle souvent de chaleur de combustion ou chaleur de réaction, que l'on exprime positivement.

Les thermites se décomposent selon une combustion lente, avec une vitesse largement inférieure à la vitesse du son dans l'air, comprise entre le mm.s^{-1} et le m.s^{-1} . En revanche, la flamme générée par la combustion de thermites peut atteindre des températures avoisinant les $3000\text{ }^\circ\text{C}$, permettant des applications de soudures localisées. D'ailleurs, les thermites à base d'Al et d'oxyde de fer ont d'abord été utilisées pour la soudure de rails sur les chemins de fer, après leur découverte au XIXème siècle. Actuellement, elles sont encore utilisées dans certaines usines de découpe ou de soudure, ou encore dans le domaine militaire avec la réalisation de grenades incendiaires par exemple. Les thermites apparaissent aussi dans la fiction : dans un épisode de la série TV américaine *Breaking Bad*, le chimiste Walter White utilise un mélange de poudre d'aluminium et d'oxyde de fer pour faire fondre la serrure d'une porte blindée.

Parmi les métaux, l'aluminium (Al) est souvent utilisé dans les thermites, de part sa très bonne affinité avec l'oxygène, sa stabilité à l'ambiante ainsi que son faible coût. C'est alors qu'on appelle aussi réaction d'aluminothermie une réaction de thermite mettant en jeu une poudre d'aluminium. Les nombreux couples d'aluminothermites se distinguent par le choix varié de l'oxyde métallique, qui va influencer différents paramètres caractéristiques de combustion. Ces principaux paramètres sont la chaleur de réaction ΔH que nous avons définie plus haut, la température adiabatique de réaction, et la quantité de gaz produit par la réaction, c'est à dire à la température de réaction. Ces trois principales propriétés définissent les performances des matériaux thermites. Nous pouvons également y ajouter la densité maximale théorique (TMD), qui correspond au taux de compaction maximal atteignable, calculé théoriquement. Le Tableau 1.1 recense quelques couples d'alumino-thermites les plus communs, ainsi que leurs propriétés, issues de calculs thermodynamiques et reportés par S. Fischer et M. Grubelich [32].

Nous voyons donc qu'il est nécessaire de bien choisir le couple métal/oxyde en fonction de l'application envisagée. Par exemple, le couple à base d'oxyde de bismuth BiO_2 est très adapté si la production de gaz est un critère important même si sa chaleur de réaction est assez faible (2.2 kJ.g^{-1}), comparé au couple Al/CuO (4.08 kJ.g^{-1}), ce qui le rend moins adapté pour l'intégration dans un initiateur ou un actionneur miniature. En comparaison, les couples Al/CuO ou Al/MoO₃ sont plus adaptés à être intégrés dans ce type de dispositifs, au prix d'une production de gaz plus faible. Enfin, le couple Al/Fe₂O₃ produit très peu de gaz tout en ayant une chaleur de réaction parmi les plus élevées, ce qui le rend adapté aux applications de chauffage localisé pour soudure par exemple.

Al/OM	TMD (g.cm ⁻³)	Température adiabatique de réaction (K)	ΔH (kJ.g ⁻¹)	Gaz produit (g.g ⁻¹)
Al/CuO	5.109	2843	4.08	0.3431
Al/Fe ₂ O ₃	4.175	3135	3.96	0.0784
Al/NiO	5.214	3187	3.44	0.0063
Al/Bi ₂ O ₃	7.188	3253	2.12	0.8941
Al/MoO ₃	3.808	3253	4.70	0.2473

TABLE 1.1 – Propriétés thermodynamiques de quelques couples d'alumino-thermites parmi les plus étudiés, supposés en proportion stœchiométrique.

Jusque dans les années 90, les thermites étaient élaborées à partir de poudres métalliques et d'oxyde constituées de particules de taille macroscopique (100 μm - 1 mm), limitant leur réactivité. En d'autre terme, leur combustion était trop lente, nécessitant un apport d'énergie pour entretenir la réaction, limitant grandement leurs applications. La réduction de taille des poudres métalliques grâce aux avancées technologiques du XXème siècle ont ravivé l'intérêt des chercheurs et ingénieurs pour ses matériaux qui, faute d'application, avaient été oubliés durant des décennies.

I.3 Les nanothermites, intérêts applicatifs et enjeux technologiques

L'émergence des nanosciences et des nanotechnologies à la fin du XXème siècle a permis de réduire considérablement la taille des dispositifs et composants électroniques, mais aussi d'élaborer des nanoobjets tels que des nanoparticules, des nanofils ou encore des nanotubes. Pour les matériaux thermites, la réduction de taille des réactifs sous la centaine de nanomètre (poudres métalliques et poudres d'oxyde) modifie considérablement les caractéristiques et les performances de combustion. Certaines propriétés physiques ou chimiques peuvent être améliorées, comme la température de fusion du métal lorsque la taille de particule atteint l'échelle de la dizaine de nanomètre. En effet, à cette échelle là, le nombre d'atomes en surface devient supérieur au nombre d'atomes en volume (Figure 1.3). Or, les atomes de surface sont moins énergétiquement liés aux autres, de par leur nombre d'atomes voisins moins important. Il en résulte une énergie de cohésion globale inférieure à un matériau massif, et il est alors plus aisé de casser les liaisons inter-atomiques, pour opérer un changement de phase. Lai *et al.* [33] ont montré que la température de fusion de particules d'Al diminuait de 140 °C par rapport à la température de fusion du bulk (660 °C), pour des tailles de 20 nm. Dans le cadre de réaction aluminothermique, l'abaissement de la température de fusion de l'Al diminue le temps d'auto-inflammation et raccourcit les délais d'initiation [34]. Cette température aussi appelée température d'initiation, est la température à laquelle la réaction d'oxydo-réduction se déclenche.

Réduire les tailles des réactifs permet également d'augmenter leur surface spécifique de contact et donc la réactivité, puisque la réaction de thermique s'opère sur la surface des réactifs. Shimizu *et al.* [35] ont montré que la vitesse de réaction augmentait avec le nombre de points de contact entre les réactifs dans le système Fe₂O₃-V₂O₅. En 1998, Brown *et al.* [36] ont aussi montré que pour le système

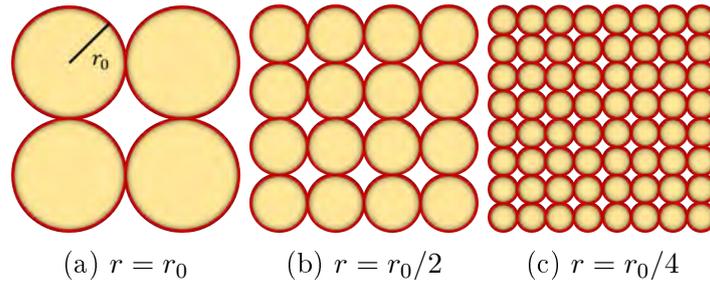


FIGURE 1.3 – Influence du rapport surface sur volume S/V lorsque le diamètre des particules r_0 diminuent. (a) $S/V = 3/r_0$, (b) $S/V = 6/r_0$, (c) $S/V = 12/r_0$.

Sb/KMnO₄, la vitesse de combustion augmentait de 2–8 à 2–28 mm.s⁻¹ en réduisant la taille des particules de 14 à 2 μm. Les travaux de Bockmon *et al.* [37] sur le couple Al/MoO₃ ont montré une augmentation de la vitesse de combustion de 750 à 950 m.s⁻¹ en réduisant la taille des particules d’Al de 121 à 80 nm. Ils ont également montré qu’en dessous de 80 nm la vitesse de combustion devenait indépendante de la taille des particules d’Al, ce qui peut être expliqué par la dominance de la couche d’oxyde présente à la surface de l’Al, inhibant la réaction. Nous reviendrons sur ce point dans la prochaine section.

Cependant, il est à noter que la réduction de la taille des réactifs augmente considérablement la sensibilité de la thermité, ce qui peut être un inconvénient car une trop grande sensibilité diminue la stabilité du mélange à la température ambiante. Une grande sensibilité permet une bonne réactivité mais diminuant sa stabilité, et donc la sécurité d’utilisation, ce qui impacte négativement son applicabilité. En effet, si la taille des réactifs est inférieure à 50 nm, le matériau thermité devient très sensible aux chocs mécaniques ou aux impulsions électrostatiques et des initiations non désirées peuvent avoir lieu. Cela rend plus difficile leur manipulation tant pour les étudier que pour les intégrer dans un dispositif applicatif.

* * *

Dans les années 90s ont émergé dans les laboratoires de recherche les « nanothermites », plus réactives et plus sensibles que les thermites conventionnelles, à l’échelle macroscopique. Entre les années 1990 et 2000, de nombreux mélanges Al + oxydes ont été réalisés et caractérisés en terme de température d’initiation et de vitesse de combustion. Les équipes les plus actives étant celles de M. Zachariah, E. Dreizin, M. Pantoya ou T. Weihs, aux USA. Il est maintenant établi que les couples Al/CuO, Al/Fe₂O₃ et Al/MoO₃ étaient parmi les plus intéressants car très sensibles à l’initiation et offrant des vitesses de combustion pouvant atteindre plusieurs centaines de m.s⁻¹, tout en étant stables et peu sensibles à la friction ou aux décharges électrostatiques. Les années 2000 sont elles caractérisées par l’élaboration de nouvelles méthodes de synthèse (nanochimie) ou de nouveaux procédés technologiques pour structurer les réactifs (Al et oxydes) de manière plus intime, ou les intégrer dans des dispositifs pour susciter des applications industrielles.

Nous allons résumer dans la suite quelques procédés innovants pour élaborer des nanothermites sous diverses formes (couches minces, nanofils, structures « core-

shell »...), permettant de varier les propriétés énergétiques. Notamment, l'équipe de C. Rossi [38] du LAAS a été la première en Europe à utiliser des techniques de pulvérisation cathodique pour mettre en forme des empilements de couches minces d'Al et d'oxyde de cuivre CuO, d'épaisseurs contrôlées (comprises entre 50 et 500 nm), permettant l'initiation de ces nanothermites dans divers microsytèmes pyrotechniques intelligents [9, 22, 39], pour des domaines applicatifs variés allant du spatial (lanceurs) à l'automobile (initiateur airbag) en passant par la sécurité (destruction de puces).

II Les nanothermites, procédés d'élaboration et d'intégration

La partie précédente nous a permis d'introduire l'émergence des nanothermites. Cette partie est consacrée à une description détaillée de ces matériaux, et sert à définir ce qui constitue les principales caractéristiques des nanothermites. Nous discuterons également de leurs procédés d'élaboration et de leur structuration.

Mais avant, rappelons que comme pour les thermites conventionnelles, le choix des constituants (métal et oxyde) de la nanothermite est important vis à vis des propriétés énergétiques telles que l'enthalpie de réaction ΔH , la température de réaction, la vitesse de combustion ou encore la pression générée par la réaction. Pour illustrer les différences, on peut citer l'étude de Sanders *et al.* [40] qui a caractérisé la pression générée et la vitesse de propagation du front de réaction de quatre nanothermites à base de nanopoudre d'Al. Le Tableau 1.2 résume les résultats obtenus : la pression plus importante générée par Al/Bi₂O₃ est attribuée à l'évaporation à faible température du bismuth (1837 K). Le couple Al/CuO lui, possède une vitesse de combustion pouvant atteindre 525 m.s⁻¹. En revanche, d'autres facteurs peuvent largement influencer ces propriétés, voir même inverser certaines tendances. Ces autres facteurs que sont le taux de compactage, l'intimité des réactifs, la stoechiométrie, la géométrie des réactifs (couche, nanofil, particule...), sont fixés par les procédés de synthèse de la nanothermite comme nous allons le voir dans ce qui suit.

Couple de nanothermite	Pression générée (bar)	Vitesse de propagation (m.s ⁻¹)
Al/MoO ₃	16.5	320
Al/Bi ₂ O ₃	25.1	425
Al/WO ₃	17.9	365
Al/CuO	17.2	525

TABLE 1.2 – Résumé des valeurs de pression et de vitesse de propagation des quatre couples de nanothermites, issus des travaux de Sanders *et al.* [40]

II.1 Structure 3D : mélange de nanopoudres

La structure la plus largement étudiée de par sa simplicité de mise en oeuvre, est le mélange de nanoparticules métalliques et d'oxyde. Le métal utilisé est très souvent l'aluminium, pour les raisons évoquées plus haut. Les nanoparticules d'Al

possèdent une couche native d'oxyde Al_2O_3 à leur surface. Il en résulte une structure « core-shell » (ou cœur-coquille), assurant leur stabilité. La Figure 1.4 montre une représentation schématique de la structure d'une particule d'aluminium, montrant le cœur d'Al pur et sa coquille d'alumine, ainsi qu'une image de microscopie électronique en transmission d'une nanoparticule d'Al. L'épaisseur de la couche native varie entre 2 et 5 nm selon la technique d'élaboration des nanoparticules, et est indépendante de la taille des particules sous air. L'alumine native est amorphe, mais l'augmentation de la température lui permet d'évoluer dans différentes structures cristallines, dont la phase γ qui se forme aux alentours de 550 °C.

La formation de la couche d'alumine en surface de la particule d'Al étant indépendante de la taille de cette dernière, sa proportion augmente quand la taille de la particule diminue, ce qui peut fortement impacter ses propriétés réactives (sensibilité et réactivité). En effet, de par son rôle d'isolant thermique, la présence de l'alumine ralentit les transferts thermiques entre l'oxyde et le métal, impactant directement sur la réactivité du mélange en diminuant les vitesses de combustion [41]. Granier *et al.* [34] ont montré que pour un mélange Al/MoO₃, les délais d'initiation sont indépendants de la taille des particules d'Al pour des diamètres inférieurs à 100 nm, alors que Chowdhury *et al.* [42] ont montré que les délais d'initiation de nanothermites Al/CuO augmentait linéairement avec l'épaisseur de la couche d'alumine. Ainsi, on définit la proportion massique d'aluminium dit actif, qui représente le cœur de la structure composé d'aluminium pur, non oxydé :

$$\varphi_{Al_{actif}} = \frac{m_{Al}}{m_{Al} + m_{Al_2O_3}} \quad (\text{II.1})$$

La quantité d'Al actif dépend fortement du procédé de fabrication des nanoparticules. Piercey *et al.* [43] ont recensé plusieurs résultats sur des nanoparticules d'Al d'origines différentes et de tailles différentes, et la quantité d'Al actif est en effet très variable et non cohérente.

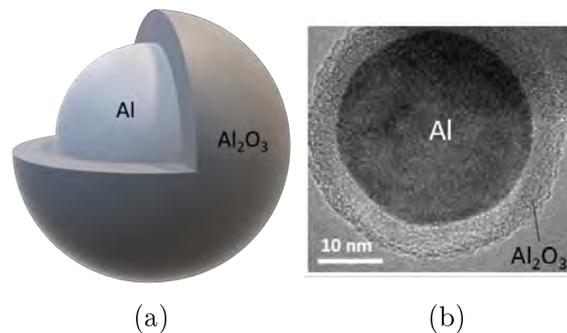


FIGURE 1.4 – (a) Structure type core-shell d'une particule d'Al. (b) Image de microscopie électronique en transmission (MET) d'une nanoparticule d'Al, montrant le cœur d'Al actif et sa couche d'alumine d'environ 5 nm.

Une des techniques les plus simples pour obtenir une nanothermite en poudre est le mélange par ultra-sons. Cela consiste à insérer les nanopoudres d'Al et d'oxyde dans un solvant inerte, tel que l'hexane ou le DMF (N,N-Diméthylformamide), puis, à l'aide d'une canne ou d'un bain à ultra-sons, à agiter le mélange pour obtenir un

mélange homogène et limiter les agrégats. La solution est ensuite chauffée à basse température pour permettre au solvant de s'évaporer (environ 70 °C pour l'hexane). Les nanopoudres peuvent ensuite être caractérisées en microscopie électronique (Figure 1.5) puis leur combustion testée. La fabrication de nanothermites par mélange de nanoparticules est simple mais souffre d'une faible reproductibilité des mélanges obtenus et ne permet pas de contrôler le taux de compaction de la nanothermite, ce qui a un impact direct sur les propriétés énergétiques du matériau ainsi fabriqué. Il convient donc après mélange des nanopoudres, de les compacter à l'aide d'une tige métallique par exemple. Le taux maximal de compaction reste cependant limité à moins de 50 % TMD.

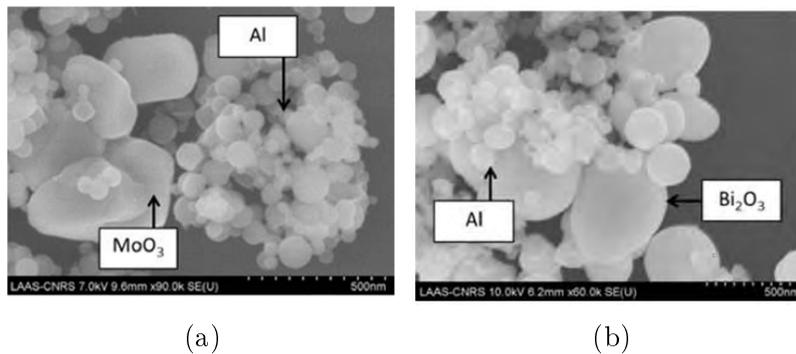


FIGURE 1.5 – Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanothermites Al/MoO₃ (a) et Al/Bi₂O₃ (b) obtenues grâce à un mélange par ultra-sons [39].

D'autres méthodes ont été développées pour contrôler au mieux les morphologies et les surfaces de contact des nanopoudres. Parmi elles, on peut citer les méthodes d'assemblage dirigé, qui consistent à utiliser des agents intermédiaires moléculaires fonctionnalisant les surfaces des nanoparticules, afin de créer des liaisons ou d'optimiser les interactions électrostatiques entre les nanoparticules. Nous ne rentrerons pas en détail dans ces méthodes d'ingénierie moléculaire, mais nous citons deux travaux de thèse dans l'équipe NEO du LAAS : les travaux de T. Calais qui a développé une méthode d'assemblage de nanoparticules d'Al et de CuO par brins d'ADN greffés en surface [44–48]. Cette méthode a permis de montrer une amélioration des propriétés énergétiques de nanothermites Al/CuO ainsi obtenues (+ 650 % sur la chaleur de réaction ΔH) [49]. Les travaux de thèse de S. Palussière se sont concentrés sur la synthèse de nanoparticules de CuO à partir de précurseurs organométalliques et de ligands, afin d'améliorer les performances énergétiques, une fois assemblées avec les nanoparticules d'Al [50]. Là encore, les performances des mélanges obtenus sont particulièrement intéressantes puisque des analyses thermiques ont permis de mettre en évidence une réaction exothermique sous les 500 °C. Cela est attribué à la décomposition des ligands en éléments organiques (H₂O et CO₂) qui favorise la réduction du CuO en Cu₂O puis Cu.

Pour former une nanothermite « 3D » à partir de poudres, il est aussi possible d'appliquer la technique appelée « Arrested Reactive Milling » (ARM), qui consiste à mixer et broyer mécaniquement un mélange de poudre microscopique. Le mélange de poudre métallique et d'oxyde est introduit dans un tambour horizontal (ou moulin) sous argon, mis en rotation par un moteur. Des petites billes en acier sont

introduites dans la chambre et servent d'éléments de broyage. De cette manière la réaction de combustion entre l'élément métallique et l'oxyde peut être déclenchée mécaniquement via la friction et les chocs mécaniques. Une nanothermite est alors obtenue lorsque le procédé de broyage est interrompu juste avant que la réaction de combustion ne soit déclenchée. Cette technique est très intéressante car elle permet la création d'une nanothermite dense, constituée de réactifs (Al et oxyde) de tailles comprises entre 50 et 100 nm, à partir de poudres initiales de taille microscopique. Les réactifs, le métal et l'oxyde, sont alors en contact bien plus intime, ce qui est difficile d'obtenir avec un mélange de nanopoudres réalisés par ultrasons. Le procédé ARM présente aussi l'avantage d'être relativement simple et peu coûteux, et possède une bonne versatilité vis à vis des réactifs utilisables. Par contre, c'est un procédé qui nécessite un excellent contrôle des paramètres de broyage pour limiter la fraction de matériau qui a réagi au sein de la poudre obtenue. En effet, même si la réaction auto-entretenue n'est pas déclenchée au sein du matériau, il se peut que localement, la réaction entre l'Al et l'oxyde soit déclenchée. Tout l'art du procédé est donc de l'arrêter avant la propagation de l'initiation dans tout le matériau.

* * *

En résumé, les nanothermites « 3D », souvent obtenues à partir de nanopoudres ou de poudres broyées, est le type de structuration le plus utilisé dans la communauté de par sa simplicité et le moindre de coût de fabrication. Cependant, comme mentionné, il est relativement difficile de contrôler avec précision le taux de compaction, la densité ou l'homogénéité du mélange. Cela impacte directement la reproductibilité des performances énergétiques de la poudre, d'une expérience à une autre. De plus, ces mélanges, lorsque la taille des particules est inférieure à 100 nm, sont souvent assez sensibles aux impacts, frottements ou encore aux phénomènes électrostatiques [51–53]. Enfin, les nanothermites ainsi obtenues sont difficilement intégrables dans des systèmes miniatures et dans les microsystèmes, même si les progrès récents dans de nouvelles techniques d'intégration telles que l'impression 3D [54], le dépôt par jet d'encre [55] ou l'électrodéposition [56], pallieront à ces difficultés.

II.2 Structure « 2D » : les multicouches ou nanolaminés

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur, ou PVD (Physical Vapor Deposition), ont été appliquées à l'élaboration de matériaux nanothermites principalement par les équipes de M. Zachariah [13, 57–59], T. Weihs [25, 27, 60–62], R. Shen [63–66] ainsi que notre équipe (NEO) au LAAS [38, 67–69]. Parmi les techniques de PVD, la pulvérisation cathodique (ou « sputtering » en anglais) est la mieux adaptée à l'élaboration de thermites car elle permet de déposer des couches minces de métaux et d'oxydes métalliques, allant de la dizaine à la centaine de nanomètres, et de les empiler.

Les premiers empilements thermites ont été explorés par l'équipe de T. Weihs à l'Université de Johns Hopkins : ils ont réalisé des empilements de bicouches Al/CuO entre 0.5 et 1 μm d'épaisseur, par pulvérisation cathodique [61, 62]. Leurs analyses thermiques ont permis d'obtenir une chaleur de réaction de $3.9 \pm 0.9 \text{ kJ.g}^{-1}$, ce qui est largement comparable à la valeur théorique indiquée dans le Tableau 1.1. De

plus, ils ont montré que la quantité d'énergie était suffisante pour permettre une réaction auto-entretenu.

Rapidement en suivant, l'équipe NEO du LAAS a elle aussi exploité le potentiel de ces structures multicouches Al/CuO déposées par pulvérisation cathodique. Les travaux de thèse de M. Petrantoni [70], puis M. Bahrami [71] ont permis de mettre au point le procédé permettant le dépôt de multicouches Al/CuO, chacune des couches ayant une épaisseur comprise entre 50 nm et 1 μm . Les propriétés énergétiques de ces nanothermites ont aussi été caractérisées en fonction de l'épaisseur des couches ou de la stoechiométrie. Depuis, l'étude de multicouches Al/CuO constitue le principal axe de recherche de l'équipe. D'un point de vue fondamental, malgré la bonne compréhension globale des mécanismes réactionnels de ces nanothermites « 2D », il reste de nombreux points à élucider notamment sur les mécanismes mis en jeu lors de l'initiation, de la propagation de la flamme ou encore du vieillissement de ces matériaux. Outre la simplicité de la mise en oeuvre, ces matériaux ont l'avantage d'être des structures dites « modèles idéaux », aux paramètres contrôlables et reproductibles. De plus, ces matériaux ont un excellent niveau de pureté car ils sont élaborés sous vide. Toutes ces caractéristiques font des ces thermites multicouches d'excellents candidats pour mener à bien des études fondamentales. Par ailleurs, les procédés PVD permettent la fabrication en série et rendent ces matériaux totalement intégrables dans des micro-dispositifs et actionneurs intelligents. En effet, divers travaux de thèses de l'équipe (G. Taton, L. Glavier et A. Nicollet) ont démontré le potentiel des nanothermites structurées en feuillets par PVD, pour l'initiation pyrotechnique [5–7]. Ces travaux ont notamment permis de concevoir un nouveau type d'initiateur pyrotechnique, ou « pyroMEMS », développé au LAAS et utilisant le fort potentiel des systèmes multicouches Al/CuO.

La Figure 1.6 présente un cliché de microscopie électronique en transmission (MET) d'un multicouche Al/CuO obtenu par pulvérisation cathodique, constitué de 15 bicouches, chaque couche faisant 150 nm d'épaisseur. La qualité du dépôt permet d'observer la structure en grains de l'Al ainsi que la croissance colonnaire du CuO. On peut également noter que l'interface entre les couches est bien définie et mesure entre 5 et 10 nm. Cette couche interfaciale native est composée d'un mélange d'aluminium, de cuivre et d'oxygène, et est typique du processus de dépôt. Le plasma O_2 présent dans la chambre lors du dépôt de CuO a pour effet d'oxyder la surface de la couche d'Al, avant que le CuO ne se dépose par dessus. De plus, on peut largement distinguer cette couche interfaciale de la couche native d'oxyde à la surface d'une particule d'Al. En effet, les atomes qui se déposent par pulvérisation acquièrent une énergie permettant meilleure pénétration en surface, ce qui est différent dans le cas d'une couche d'oxyde se formant à l'air.

La nanostructuration en couches minces autorise également d'inclure des couches interfaciales métallique ou d'oxyde relativement facilement au sein de la nanothermite, afin de modifier ses propriétés de combustion. L. Marín *et al.* [72] ont déposé une fine couche de Cu (5 nm) à l'interface entre les couches d'Al et de CuO et ont montré que cette couche de Cu permet d'améliorer la vitesse de réaction d'un système de 7 bicouches (72 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ contre 44 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des échantillons Al/CuO classiques). Cette couche interfaciale favorise la pénétration des atomes de Cu dans la

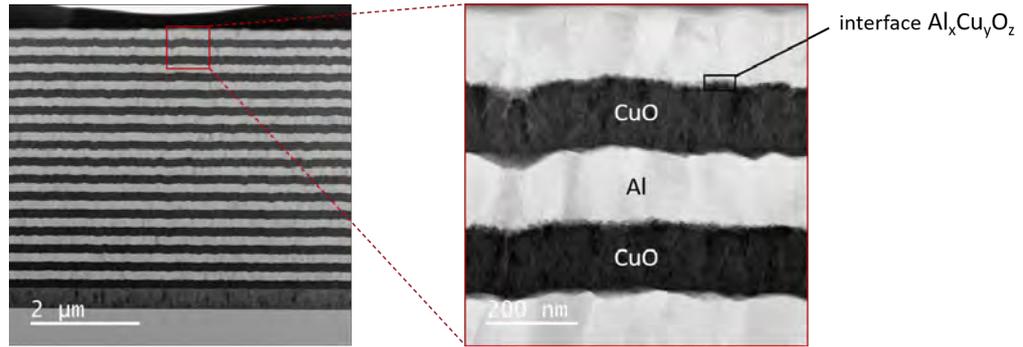


FIGURE 1.6 – Image MET d’un multicouche Al/CuO constitué de 15 bicouches 150nm/150nm.

couche d’Al et donc la formation rapide d’intermétalliques Al-Cu autour de 175 °C. Les mêmes auteurs ont également réalisé des travaux similaires en déposant une fine couche d’oxyde de zinc ZnO aux interfaces [73]. Les couches Al/CuO ont été déposées par pulvérisation cathodique mais le film de ZnO a été lui déposé par Atomic Layer Deposition (ALD), dans un autre bâti de dépôt. Par des mesures calorimétriques, ils ont montré que la chaleur de réaction atteignait 98 % de la valeur théorique pour des multicouches comportant les interfaces ZnO, contre 74 % pour les multicouches classiques. Les auteurs expliquent cela en partie par la formation d’un film de $ZnAl_2O_4$ durant la réaction, permettant d’inhiber l’oxydation native du réservoir d’Al à basse température ainsi que la formation d’alliages intermétalliques, responsables de réaction parasites à basses température.

* * *

En résumé, la nanostructuration « 2D » en multicouche possède divers avantages par rapport au mélange de poudre qui rendent ces systèmes intéressants d’un point de vue fondamental et technologique :

- Le dépôt sous vide permet d’obtenir des matériaux d’une grande pureté, denses et de façon contrôlée. Les chemins de diffusion des espèces réactives sont réduits, et les surfaces de contact maîtrisées, ce qui améliore considérablement la réactivité du matériau.
- Les morphologies des réactifs et les couches interfaciales sont bien définies et surtout modifiables.
- La bonne reproductibilité de fabrication fait de ces structures multicouches des systèmes modèles réalisables pour sonder les processus physico-chimiques qui opèrent durant les réactions d’initiation ou de combustion.
- Il est extrêmement facile de modifier avec précision les configurations des multicouches, ce qui permet de moduler les propriétés énergétiques en fonction de l’étude souhaitée.
- Les procédés de fabrication sont largement compatibles avec les technologies MEMS, et permettent une intégration facile sur puces.

Les limitations de ces matériaux sont qu’ils sont seulement disponibles en couches minces, donc en faible quantité, ce qui en limite leur application à l’initiation.

II.3 Autres types de structure

Il existe dans la littérature d'autres structures de nanothermite que nous allons rapidement évoquer dans ce qui suit, sans les détailler.

Structure « core-shell »

Une structure core-shell est, comme nous l'avons vu pour une particule d'aluminium dans la section II.1, constituée d'un coeur et d'une coquille qui l'enveloppe. Le principe de la nanothermite « core-shell » est de déposer une fine couche d'oxyde sur une particule métallique. Cette structure a l'avantage de réduire les distances de diffusion et de maximiser les surfaces de contact entre les réactifs, mais les techniques d'élaboration sont encore très difficile à maîtriser. Qin *et al.* [74] ont par exemple réalisé de telles structures en déposant par ALD une fine couche de Fe_2O_3 d'une vingtaine de nm à la surface de particules d'Al commerciales. Huang *et al.* [75] ont étudié les propriétés énergétiques de nanothermites core-shell Si/ Fe_2O_3 élaborées par électrochimie. Ils ont trouvé que la température d'initiation était abaissée (~ 550 °C) par rapport à des mélanges classiques de nanopoudres dont la température d'initiation se situe souvent au dessus de 650 °C.

L'épaisseur de la couche d'oxyde autour de la particule métallique est un paramètre qui est contrôlé précisément, grâce aux techniques de déposition ALD ou d'électrochimie. Cependant, ces procédés restent assez complexes à mettre en oeuvre, par rapport à des procédés de structuration en multicouches par exemple, ce qui en limite leur portée et intérêt.

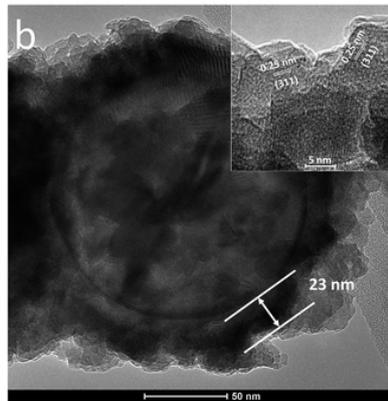


FIGURE 1.7 – Image MET d'une structure core-shell Al/ Fe_2O_3 , issue des travaux de Qin *et al.* [74]. La particule d'Al est recouverte d'une fine couche de Fe_2O_3 de 23 nm.

Nanofils ou nanotubes

Certaines équipes ont élaboré des nanofils de thermites, ou même des nanotubes. Ces structures sont souvent composées d'une matrice de nanofils d'oxyde métallique (de quelques nm à quelques centaines de nm de diamètre), sur laquelle l'aluminium est ajouté. On peut noter deux principales manières d'intégrer l'aluminium. La première consiste à utiliser des nanoparticules d'Al que l'on mixe avec les nanofils [76, 77]. De cette façon, les particules d'Al peuvent venir « décorer » la surface des nanotubes. Dans la seconde, un film d'Al est déposé en phase vapeur sur les nanofils, ce qui a

pour effet de créer une structure core-shell avec l'aluminium comme coquille [78, 79].

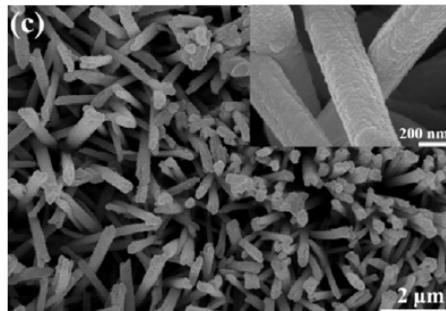


FIGURE 1.8 – Image MEB montrant des nanofils de CuO recouverts d'un film d'Al, tiré des travaux de Ke *et al.* [79]

Bien que ces structures soient innovantes et intéressantes d'un point de vue procédé et structure, elles restent cependant relativement peu étudiées car les matériaux obtenus possèdent des faibles masses et les procédés ne permettent pas un facteur d'échelle. Notons aussi que ces procédés présentent une mauvaise reproductibilité, et par conséquent les résultats issus des caractérisations des propriétés énergétiques sont peu convaincants.

II.4 Rapport massique, rapport d'équivalence et stoechiométrie

Nous avons vu que le choix des réactifs (Al et oxyde) influait grandement sur les propriétés énergétiques des thermites. D'autres facteurs ont un rôle important, comme la stoechiométrie qui décrit dans quelles quantités sont partagés les réactifs. Pour les thermites, on dit qu'un mélange est dans des conditions stoechiométriques lorsque le métal et l'oxyde sont présents dans des proportions pour lesquelles la réaction alumino-thermite est complète, sous atmosphère inerte et sans apport d'oxygène extérieur. Cette condition est atteinte en choisissant le bon rapport massique entre le métal et l'oxyde. On parle alors de rapport massique stoechiométrique. Ce rapport dépend de la stoechiométrie de la réaction ainsi que des masses molaires des différents réactifs. Le Tableau 1.3 recense ces quantités pour les principaux couples d'alumino-thermites d'intérêt.

Dans la suite, nous préférons utiliser la notion de rapport d'équivalence φ , défini comme le ratio entre le rapport massique expérimental (*exp*) et le rapport massique stoechiométrique (*st*) :

$$\varphi = \frac{(m_{Al}/m_{OM})_{exp}}{(m_{Al}/m_{OM})_{st}} \quad (\text{II.2})$$

Attention, dans le cas de nanoparticules d'Al de petites tailles, il est nécessaire de prendre en compte le taux d'Al actif (vu dans la partie précédente) dans le calcul du rapport d'équivalence [80]. Un rapport d'équivalence $\varphi = 1$ correspond donc à un mélange parfaitement stoechiométrique. Ainsi, « Al-rich » ou « Al-lean » désigne

respectivement des échantillons riches ($\varphi > 1$) ou pauvres ($\varphi < 1$) en Al. Dans la pratique, les réactions de combustion des thermites s'effectuent souvent à l'air, milieu oxydant, et les meilleures performances énergétiques sont obtenues avec un excès d'Al. Prentice *et al.* [81] ont par exemple montré qu'un rapport d'équivalence $\varphi = 1.4$ était optimal pour la combustion de nanoparticules Al/WO₃.

* * *

Dans le cas de nanothermites multicouches, il est difficile voire impossible de mesurer précisément la masse de chaque réactifs déposés. C'est pourquoi le rapport d'équivalence est alors calculé en fonction des épaisseurs de couches déposées. Dans le cas de multicouches Al/CuO, on montre facilement que la condition stoechiométrique de l'empilement est obtenue lorsque l'épaisseur de la couche d'Al est quasiment égale à la moitié de l'épaisseur de la couche de CuO. On obtient la relation :

$$\frac{e_{Al}}{e_{CuO}} = \frac{\varphi}{1.88} \simeq \frac{\varphi}{2} \quad (\text{II.3})$$

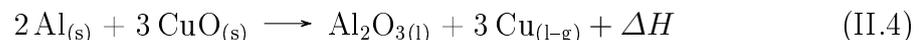
où e_{Al} et e_{CuO} sont respectivement les épaisseurs des couches d'Al et de CuO. Pour indiquer la stoechiométrie d'une configuration, on peut également employer la notation $\varphi:1$. Par exemple, pour une configuration $\varphi = 2$, on pourra écrire 2:1. Nous utiliserons quelques fois cette notation par la suite. La relation II.3 est évidemment différente pour les autres couples de thermites, et dépend des densités et masses molaires des différents réactifs, comme le résume le Tableau 1.3.

Al/OM	Réactifs	Rapport massique stoechiométrique
Al/CuO	2Al + 3CuO	1/4.422
Al/Fe ₂ O ₃	2Al + Fe ₂ O ₃	1/2.959
Al/NiO	2Al + 3NiO	1/4.154
Al/Bi ₂ O ₃	2Al + Bi ₂ O ₃	1/8.629
Al/MoO ₃	2Al + MoO ₃	1/2.666
Al/MnO ₂	4Al + 3MnO ₂	1/2.415
Al/TiO ₂	4Al + 3TiO ₂	1/2.219

TABLE 1.3 – Rapports massiques de quelques couples de thermites, correspondant à des conditions stoechiométriques.

II.5 Cas du couple Al/CuO

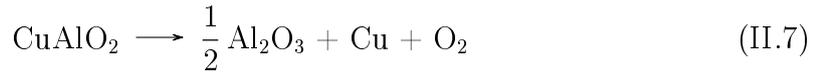
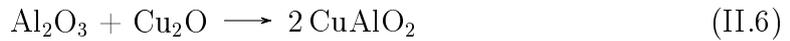
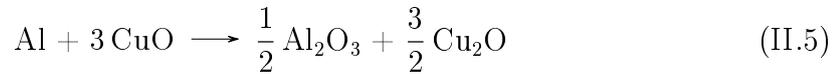
Dans le cas du couple Al/CuO, le plus étudié et le plus documenté, à proportion stoechiométrique, l'aluminium et l'oxyde de cuivre réagissent suivant la réaction thermite suivante :



où ΔH représente la chaleur de réaction, dont la valeur théorique maximale est 4.1

$\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ [32]. De par sa forte exothermicité, les espèces mises en jeu subissent au cours de la réaction des transitions de phases. C'est le cas par exemple de l'Al qui possède une température de fusion à 933 K, largement inférieure à la température adiabatique de la réaction située à 2843 K. Les deux espèces produites par la réaction sont théoriquement de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), et du cuivre (Cu) qui peuvent être tous les deux sous forme liquide ou gazeuse, car leur température d'évaporation respective (3250 K et 2835 K) est inférieure ou proche de la température de réaction.

Il est à noter que des réactions intermédiaires ont lieu au cours de la réaction et produisent d'autres composés comme des intermétalliques Al_xCu_y ou des oxydes ternaires $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$. Ces réactions intermédiaires ne sont pas évidentes à identifier, et sont le sujet de certaines études. De plus, elles dépendent de plusieurs facteurs tel que la stoechiométrie du mélange de thermitite ou de l'environnement. A l'aide d'analyses thermiques par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et TGA (Thermogravimetric Analysis), Wang *et al.* ont notamment proposé que la réaction thermitite Al/CuO s'opérait suivant trois étapes : dans un premier temps, vers 570 °C, l'Al s'oxyde en Al_2O_3 en réagissant avec le CuO qui lui se décompose en Cu_2O (II.5). Cette réaction est exothermique. Ensuite, entre 800 et 900 °C une réaction endothermique s'opère dans laquelle l'alumine réagit avec le Cu_2O pour former CuAlO_2 (II.6). Rapidement, vers 1000 °C, ce dernier se décompose pour former Al_2O_3 , Cu et O_2 (II.7). Cependant, il est difficile d'identifier ces réactions intermédiaires uniquement par des analyses thermiques, et il faut donc être prudent quant à l'interprétation de ces résultats.



III Mécanismes d'initiation et de combustion des nanothermites

Les nanothermites ont connu, ces 3 dernières décennies, de réelles avancées dans leur élaboration et leur structuration. Aussi, les nombreux résultats expérimentaux obtenus (enthalpie de réaction, vitesse de combustion ou encore énergie d'initiation) dans les laboratoires de recherche aux USA, en Chine ou en Europe, ont montré que les propriétés énergétiques des nanothermites étaient largement dépendantes de nombreux facteurs, tels que la nature de l'oxydant, la nanostructuration (1D, 2D ou 3D), l'environnement (confiné ou non) ou encore le type de stimulus appliqué pour l'initier.

Cependant, peu de modèles précis existent aujourd'hui pour expliquer et prédire la variation des propriétés énergétiques de ces matériaux en fonction des paramètres

de structure et d'environnement, faute de connaissances précises des mécanismes fondamentaux qui régissent l'initiation et la combustion des nanothermites. Les conditions extrêmes comme les températures de flamme avoisinant les 3000 °C associées aux fortes pressions générées par la réaction dans le cas de combustion en volume clos, rendent l'investigation expérimentale compliquée, et demandent souvent des moyens de caractérisation avancés, pas toujours accessibles. De plus, les temps de réactions à l'échelle des réactifs nanométriques courts ($\sim \mu\text{s}$ - ms) nécessitent, si on veut les sonder *in-operando*, des moyens de caractérisation très rapides, là encore peu disponibles. C'est dans ce contexte que s'est inscrite ma thèse de doctorat en 2018. Avant d'en détailler précisément la problématique, je propose de résumer dans ce qui suit, les principales connaissances publiées sur les mécanismes d'initiation et de combustion des nanothermites, en focalisant principalement sur le couple Al/CuO qui a été très étudié au cours des trois dernières décennies. Nous balaierons les principaux résultats expérimentaux mais aussi les travaux théoriques.

III.1 Initiation de la réaction Al/CuO

Pour être initiée, la nanothermite nécessite d'être très rapidement chauffée jusqu'à une température seuil, appelée température d'auto-inflammation ou d'initiation, au delà de laquelle la réaction d'oxydoréduction s'amorce. La vitesse de chauffe dépend fortement de la technique utilisée pour initier le matériau et se situe dans une gamme allant de $10^2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ par fil chaud jusqu'à $10^{12} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, pour des initiations réalisées à l'aide d'un laser par exemple. Il est important de noter que la nature des mécanismes de réaction menant à l'initiation du matériau fluctue en fonction de la mise en forme des nanothermites (mélange de poudres non compact ou matériaux denses) mais aussi de la vitesse de chauffe. Ainsi, nous distinguerons les expériences d'initiation à très forte rampe de chauffage, par fil chaud ou laser par exemple, des techniques de caractérisation de l'initiation à faible vitesse de chauffe tel que lors des analyses de thermogravimétrie (TGA) ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), pour lesquelles les rampes de température sont souvent de l'ordre de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces techniques de caractérisation ont beaucoup été utilisées dans les années 90-00 pour étudier les mécanismes réactionnels de réaction de thermites, et notamment l'oxydation de poudres de divers métaux [82–84]. Nous commencerons cette partie par présenter quelques travaux intéressants autour de la caractérisation des mécanismes d'oxydation des nanopoudres d'Al sous air, qui constitue le coeur de la réaction thermites, puis de nanothermites Al/CuO, avant de décrire les travaux qui se sont concentrés sur l'initiation des nanothermites sous forte vitesse de chauffe.

III.1.1 Initiation thermique sous faible vitesse de chauffe - Analyses calorimétriques

Nanopoudres d'Al

L'équipe de E. Dreizin au NJIT à Newark, USA a étudié la cinétique d'oxydation de nanopoudres d'Al par analyse thermique. Il a montré en particulier que le point de fusion et la température de début d'oxydation de poudres d'Al de taille nanométrique sont tous les deux plus bas que pour le cas du bulk. De plus, les analyses TGA, réalisées sous oxygène/argon, montrent que l'évolution du gain de masse, provoqué par l'oxydation de l'Al, présente des différences pour des tailles de particules de 44

nm, 80 nm et 121 nm (apparition de pseudo-plateaux) [85]. Ces différents plateaux indiquent que la cinétique d'oxydation des particules d'Al est complexe et s'opère sur plusieurs étapes.

Dans une autre étude, les auteurs ont identifié, toujours à l'aide d'analyse TGA, plusieurs étapes lors du processus d'oxydation de poudres d'aluminium. Grâce à des caractérisations complémentaires par diffraction de rayons X (XRD), ils ont mis en évidence, lors de ces différentes étapes, plusieurs changements structurels de l'alumine Al_2O_3 au cours de la réaction. En effet, l'oxyde d'aluminium, nativement présent sous forme amorphe à la surface des particules d'Al, subit une cristallisation aux alentours de 550 °C dans une phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entre 600 et 1000 °C environ, cette couche d'alumine se transforme partiellement dans une autre phase similaire $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, puis enfin dans une phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le couplage entre analyse élémentaire par XRD et analyse thermique par TGA a montré que la cinétique d'oxydation de poudres d'aluminium est contrôlée par les multiples transformations structurelles de l'alumine présent à la surface des particules.

En France, l'équipe de M. Coulet au laboratoire MADIREL à Marseille a également étudiée les mécanismes d'oxydation de poudres d'aluminium sous air par TGA. Dans une étude publiée, les poudres sont constituées de particules d'environ 100 nm de diamètre, et présentent une couche d'oxyde native de 3 nm. Les auteurs retrouvent le pseudo-plateau, indiquant un processus d'oxydation en deux temps (Figure 1.9) : pour des températures jusqu'à 600 °C, une première phase d'oxydation a lieu, avec la diffusion de l'oxygène et de l'aluminium à travers la couche d'alumine, menant à une structure core-shell. L'oxydation reprend ensuite vers 660 °C, après fusion de l'aluminium, ce qui a pour effet d'accélérer la diffusion de l'Al à travers la couche d'oxyde. Il en résulte la formation d'une couche d'Al métallique à l'extérieur de la couche d'alumine, confirmé par des analyses TEM, ce qui indique que la seconde phase d'oxydation a lieu à l'extérieur, en surface de la couche d'oxyde. Une autre étude plus récente (2020), montre que la morphologie et la microstructure de nanopoudres d'Al influent sur leur réactivité. Plusieurs types de nanopoudres d'Al ont été formées par « ball-milling » (ou broyage à billes), en faisant varier la taille des billes utilisées dans le moulin. Des analyses par TGA ont montré que les particules dont l'aire de surface est la plus importante débutent leur oxydation à plus basse température [86].

Nanothermites Al/CuO

Là encore, c'est l'équipe de E. Dreizin qui a lancé les premiers travaux sur l'analyse de l'initiation des réactions Al/CuO dans des nanothermites denses préparées par ARM à partir d'analyses thermiques. Dès 2006, Umbrajkar *et al.* a pu mettre en évidence différentes étapes lors de la réaction Al/CuO, illustrées par les signatures exothermiques détectées par DSC. Dans cette étude, des mélanges de nanothermites Al/CuO ont été préparés par ARM, avec plusieurs temps de broyage, ce qui affecte considérablement la taille des particules finales ainsi que l'homogénéité du mélange final. La Figure 1.10 présente les courbes DSC obtenues lors de la réaction Al/CuO sous argon pour différentes vitesses de chauffe (5, 20 et 40 K.min⁻¹), et pour deux temps de broyage différents, 16 min (échantillon 2) et 60 min de broyage

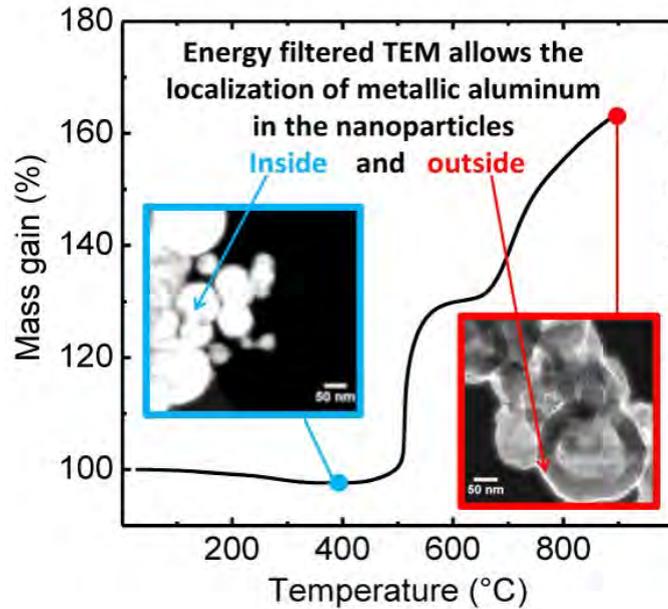


FIGURE 1.9 – Graphe TGA, issu des travaux de M. Coulet [87], montrant l'évolution du pourcentage de masse lors de l'oxydation sous air de nanoparticules d'Al. Le pseudo-plateau autour de 600 °C indique la présence de deux étapes lors du processus d'oxydation, séparées par la fusion du coeur d'aluminium. Les micrographes TEM montrent la morphologie des particules en début et en fin d'oxydation, indiquant la formation d'une couche d'Al à la surface de la couche d'alumine.

(échantillon 3). Dans un premier temps, on remarque que le temps de broyage influence considérablement la réaction Al/CuO. En effet, pour l'échantillon 3 ayant subi 60 min de broyage, l'analyse DSC montre 3 pics caractéristiques correspondant à 3 évènements exothermiques. Grâce à des analyses élémentaires par XRD à différentes températures permettant d'identifier les produits de réaction, les auteurs ont proposé un schéma de réaction en attribuant chaque pic exothermique à une réaction. Le premier évènement (■) est identifié par un large pic de faible intensité à basse température entre 350 et 600 K, et est attribué à la décomposition du CuO ($4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$). Il est suivi par un autre large pic plus intense (●) entre 600 et 800 K, que les auteurs attribuent à la diffusion des espèces réactives à travers l'alumine amorphe. Enfin, le dernier évènement (▲) est illustré par le pic le plus intense entre 825 et 930 K, qui correspond à la diffusion des espèces à travers l'alumine cristalline. Nous pouvons noter que pour l'échantillon qui a subi seulement 5 min de broyage, seul le dernier évènement est détecté (△), et aucune réaction à basse température n'est identifiée. Ces travaux ont représenté un premier pas considérable dans la compréhension des mécanismes d'initiation et de la cinétique de la réaction Al/CuO, et ont notamment permis de poser une base solide pour les nombreuses études qui ont suivi par la suite.

L'équipe de T. Weihs à l'Université de John Hopkins à Baltimore, à été une des premières à déposer et caractériser des nanothermites Al/CuO_x denses en multicouche. Au cours de deux études publiées en 2003 par Blobaum *et al.* [61,62], les auteurs ont caractérisé par la thermodynamique de la réaction par des analyses thermiques, mettant en évidence deux pic exothermiques majeurs (Figure 1.11b. Grâce à

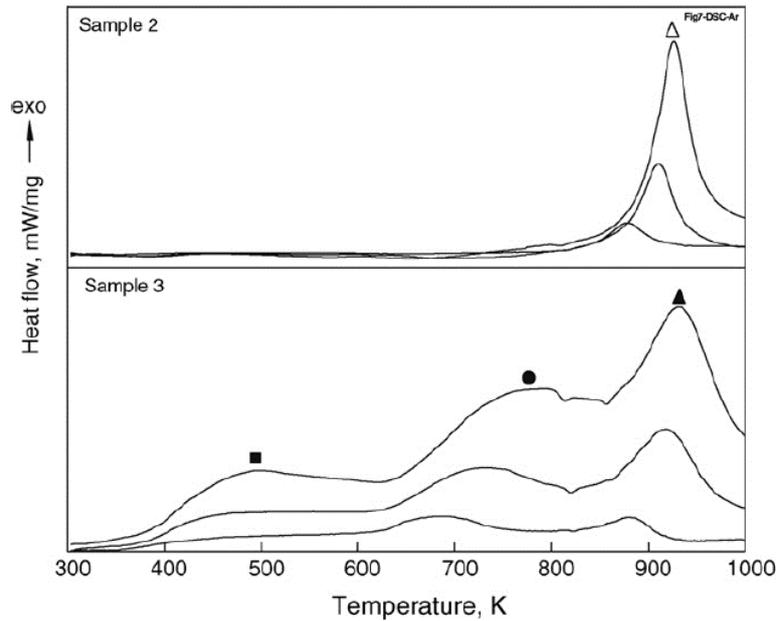


FIGURE 1.10 – Courbes DSC obtenues sous atmosphère d’argon pour des mélanges de nanopoudres Al/CuO fabriqués par ARM, avec un temps de broyage de 16 min (échantillon 2) et de 60 min (échantillon 3). Résultats issus des travaux de Umbrajkar *et al.* [88].

des mesures par diffraction de rayon X couplées à des analyses de la microstructure, les auteurs ont montré que la réaction commence par la décomposition de l’oxyde CuO_x en un mélange de CuO et de Cu_2O , et est suivie par la croissance d’une couche d’oxyde d’aluminium Al_2O_3 aux interfaces des couches d’Al et d’oxyde. La première réaction exothermique est attribuée à la diffusion dominante de l’oxygène vers les couches d’Al. Ainsi, au cours de cet événement, deux réactions simultanées ont lieu : la réduction du CuO_x et l’oxydation de l’Al. Cela résulte en la formation de phases de Cu (produit de réaction) aux interfaces, observées par microscopie électronique. La chaleur libérée au cours de cette réaction est attribuée à la formation de la couche d’alumine Al_2O_3 . En revanche, les auteurs à ce stade, ont eu des difficultés à expliquer le second pic exothermique et l’ont attribué à la croissance des grains de Cu et à la diffusion de l’oxygène au travers de la couche d’alumine cristalline, dont la croissance ralentit la diffusion de l’oxygène et explique la décroissance non abrupte du second pic, entre 825 et 1000 °C. Enfin, les trois faibles pics endothermiques détectés après 1000 °C sont attribués hypothétiquement à la fusion du Cu, de produits intermétalliques Al-Cu et de phases d’oxyde complexes. Ces études, bien que préliminaires, ont constitué de solides références dans la caractérisation des mécanismes réactionnels dans les multicouches Al/CuO, notamment car ces travaux corrélaient les analyses macroscopiques par DSC avec des observations structurales.

Enfin, un travail très complet a été publié en 2017 par Abdallah *et al.* de l’équipe NEO du LAAS, portant sur l’analyse des réactions Al/CuO dans des nanolaminés riches en aluminium déposés par pulvérisation [89]. Ce travail couple des analyses thermiques par DSC avec des observations de la microstructure par HR-TEM (High Resolution Transmission Electronic Microscopy) et avec des analyses chimiques par

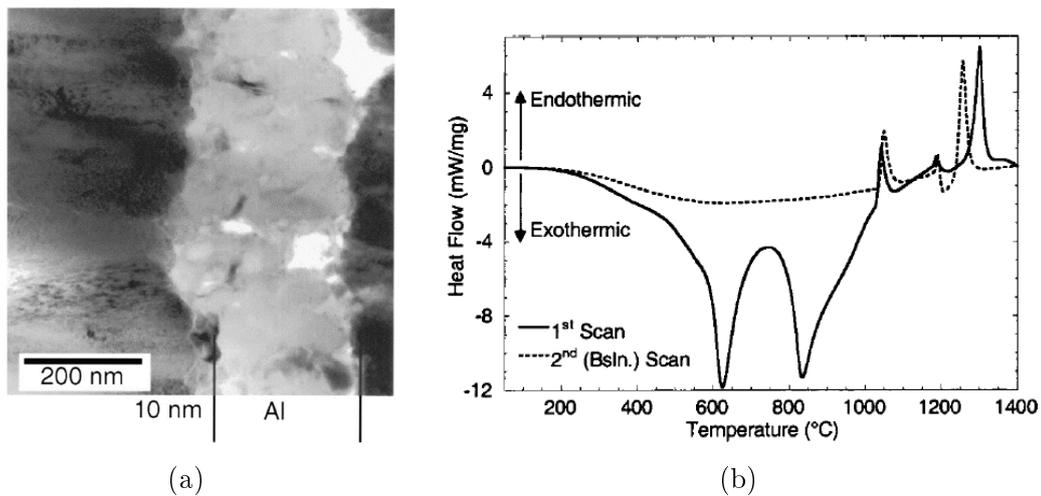


FIGURE 1.11 – (a) Image TEM du multicouche Al/CuO_x. (b) Analyse DSC du multicouche Al/CuO_x chauffé à 40 °C.min⁻¹. Issus des travaux de Blobaum *et al.* [61,62].

EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), permettant de suivre précisément l'évolution de la structure et de la composition du matériau au cours du chauffage.

Les auteurs ont pu clairement observer le changement de la structure cristalline du CuO due à la diffusion de l'oxygène vers les couches d'Al, ce qui a pour effet d'induire une perte de densité de l'oxyde et donc un rétrécissement de la couche de CuO, d'environ 27 % de l'épaisseur initiale à 700 °C, au détriment de la croissance des couches interfaciales. Plus précisément, entre 300 et 350 °C, ce rétrécissement apparaît brutalement, et montre une perte de 14 % de l'épaisseur initiale, ce qui provoque la fragilisation de la couche interfaciale d'alumine, et accélère le processus d'oxydation d'un facteur 4. De plus, une analyse chimique par EELS a permis de mettre en évidence la présence d'oxygène gazeux (O₂) aux interfaces, libéré par le CuO à partir de 200 °C. Enfin, les multicouches Al/CuO ont été caractérisés par DSC, et révèle l'existence de 3 pics exothermiques caractéristiques, comme présenté sur la Figure 1.12 : le premier pic est large (350-500 °C) et de faible intensité, et correspond à la diffusion de l'oxygène aux interfaces. Le second pic (550 °C) est fortement exothermique et correspond à l'évènement principal de la réaction aluminothermite, au cours duquel l'Al est oxydé. Durant cette étape l'oxyde d'aluminium présent aux interfaces cristallise dans la phase γ -Al₂O₃. L'oxydation de l'Al continue alors sous forme liquide à travers, et est illustré par un dernier faible pic entre 700 et 800 °C. Cet étude a permis de proposer scénario solide quant aux mécanismes menant à l'initiation dans les multicouches Al/CuO, sous chauffage lent.

* * *

En résumé, l'initiation et la cinétique de réaction entre Al et CuO ont été caractérisés de nombreuses fois à l'aide d'analyses thermiques par DSC ou TGA, sous chauffage lent. Il est maintenant établi que la réaction exothermique s'opère par diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'alumine vers l'aluminium et par contre-diffusion d'ions Al³⁺ vers l'oxyde de cuivre. De par les fortes températures

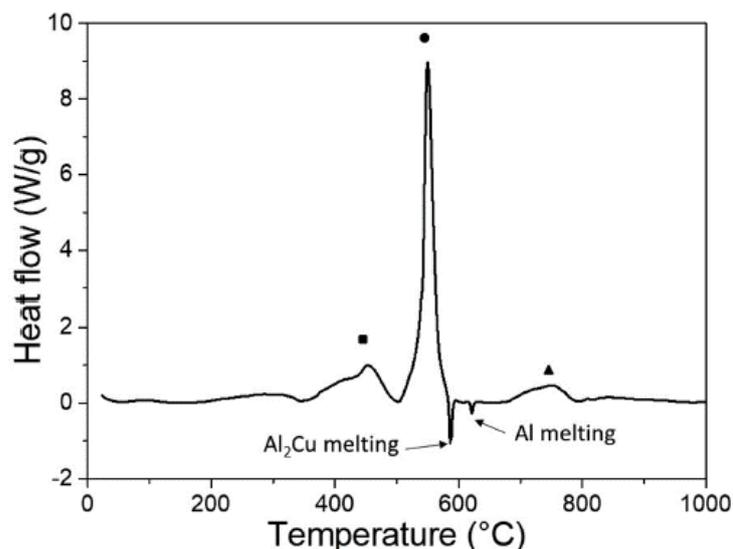


FIGURE 1.12 – Analyse DSC de feuillets multicouches Al/CuO (200nm/200nm) réalisée à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Issue des travaux de Abdallah *et al.* [89].

prises en jeu, les réactifs et les produits subissent au cours de la réaction des transitions et changements de phase. C'est le cas par exemple de l'Al, qui se liquéfie à 933 K, ce qui est largement inférieur à la température adiabatique de la réaction Al/CuO (2843 K). Les deux espèces principales produites sont l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et le cuivre (Cu) mais d'autres composés intermétalliques Al-Cu ou oxydes ternaires sont aussi détectés. La formation de ces composés dépend fortement de la stoechiométrie du mélange et peut modifier les performances de la réaction, ainsi que la température d'initiation et donc par conséquent la réactivité et la sensibilité du mélange.

Comme nous l'avons évoqué dans le début de cette section, ces caractérisations sous faible rampe de température ne rendent pas forcément compte des mécanismes mis en jeu lors d'initiation par laser, ou fil résistif par exemple, où la vitesse de chauffe est largement supérieure de plusieurs décades. Au cours des dix dernières années, d'autres études expérimentales ont tenté de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de l'initiation sous forte rampe de température ($10^6\text{-}10^{12}\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$), plus proche de la réalité applicative. Nous allons par la suite évoquer certaines de ces études ainsi que leurs résultats marquants, en les distinguant en fonction des différentes techniques d'initiation utilisées.

III.1.2 Initiation thermique sous forte vitesse de chauffe (fil chaud ou laser)

L'initiation par chauffage résistif (ou fil chaud) ou par laser sont les méthodes les plus conventionnelles pour initier des nanopoudres ou des matériaux denses comme les nanolaminés. Dans le premier cas, la technique consiste à chauffer un élément résistif, comme un fil ou un film mince (Figure 1.13). Dans le cas de nanopoudres, un micro-filament (dont le diamètre est souvent de l'ordre de la centaine de microns) est enrobé du mélange de nanothermite. Un courant électrique est envoyé dans le filament, ce qui provoque par effet Joule son auto-échauffement, et par conséquent

l'échauffement de la poudre située autour du filament. Le matériau utilisé pour le filament doit être assez résistif afin de pouvoir atteindre la température d'initiation nécessaire. Dans le cas de nanolaminés, le multicouche est déposé sur une couche mince résistive (de quelques centaines de nm) au préalable déposée sous vide sur un substrat. De la même manière, une impulsion électrique est envoyée dans la couche résistive, et provoque l'initiation du matériau.



FIGURE 1.13 – Représentation schématique du procédé d'initiation par chauffage résistif, de nanothermites sous forme (a) nanopoudres et (b) nanolaminés.

On appelle énergie d'initiation E_i l'énergie dissipée nécessaire pour initier le dispositif. Lors d'une initiation par chauffage résistif, cette énergie dépend de la valeur de la résistance R du filament ou de la couche résistive, du courant électrique I ainsi que du temps d'initiation t_i :

$$E_i = \int_0^{t_i} R(t)I^2(t) dt \quad (\text{III.1})$$

Le temps d'initiation (ou délai d'initiation) correspond au délai que met la nanothermite à s'initier. Il est souvent caractérisé à l'aide d'une caméra rapide ou d'une photodiode, permettant de capturer le premier flash lumineux caractéristique de l'initiation. La dépendance en temps de la résistance dans l'équation (III.1) illustre l'effet d'auto-échauffement de la résistance, qui provoque une variation de la valeur de la résistance durant la période de chauffe. Cette méthode permet d'obtenir des vitesses de chauffe extrêmement rapides (10^6 - 10^7 K.s⁻¹) et de déduire la température d'initiation si la loi résistance-température du matériau du filament est connue. En revanche, elle néglige l'interface pas toujours évidente entre l'élément chauffant et le matériau, impactant sans aucun doute le transfert thermique alors qu'il est souvent supposé parfait.

Dans le cas d'une initiation laser, le matériau (souvent des nanopoudres) est illuminé par un pulse laser localisé de haute énergie, ce qui provoque l'échauffement local et très rapide. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'atteindre des vitesses de chauffe extrêmement rapides ($10^9 - 10^{12}$ K.s⁻¹). L'ajustement de la puissance du laser ou de la focalisation du faisceau sur le matériau (à l'aide de diaphragme) permet de contrôler précisément l'énergie transférée au matériau et donc la vitesse de chauffe. Cependant, l'interaction du faisceau laser avec la surface du matériau fait intervenir des questions d'absorbance optique qui peuvent remettre en question l'interprétation des expériences d'initiation, notamment lorsque l'on compare différents couples de thermites.

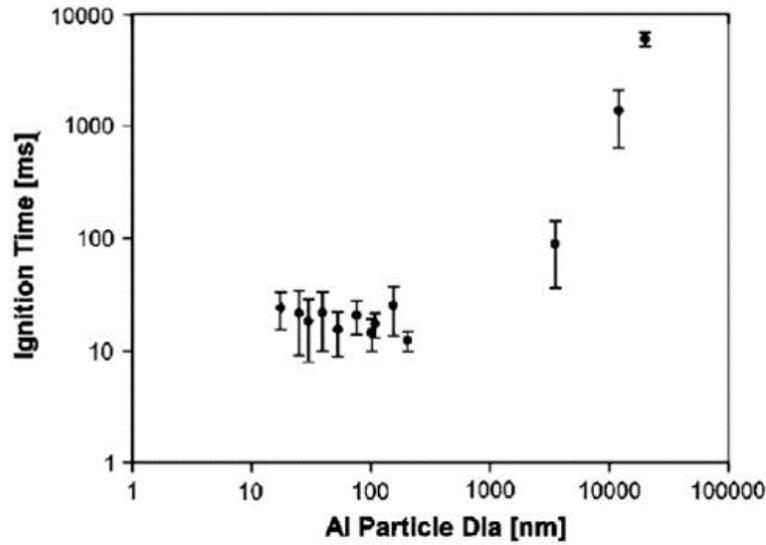
Nombreux travaux ont étudié les caractéristiques d'initiation (délai et température d'initiation) en fonction de plusieurs paramètres tels que la taille des poudres,

la stoechiométrie, du taux compaction ou encore de la nature de l'oxydant. Les résultats montrent que les dimensions des particules présentes dans le mélange nanothermite (nanométriques ou micrométriques) influe largement sur les propriétés d'initiation. Dans une étude publiée en 2004, Granier *et al.* a démontré cet effet lors de l'initiation de poudres nanothermites Al/MoO₃ par laser, pour des tailles de particules d'Al allant de 10 nm à plusieurs dizaine de microns. Il a observé que le délai d'initiation augmente drastiquement, de plusieurs ordres de grandeur, quand les particules d'Al sont de taille micrométrique (Figure 1.14a). De plus, il a également montré qu'il existe un rapport d'équivalence optimal ($\varphi = 1.2$, soit légèrement riche en Al), pour lequel les délais d'initiation sont les plus courts (Figure 1.14b). Stacy *et al.* a étudié l'influence du type d'oxydant sur l'énergie d'initiation de différents mélanges de nanothermites (Al/CuO, Al/I₂O₅, Al/C₂F₄, Al/MoO₃ et Al/Fe₂O₃) [90]. Les auteurs ont notamment démontré que confiner la poudre (dans ce cas avec une lame de verre) permet de réduire considérablement par un facteur 4-6 les temps d'initiation, notamment pour Al/CuO ou Al/MoO₃, qui présentent les meilleurs performances.

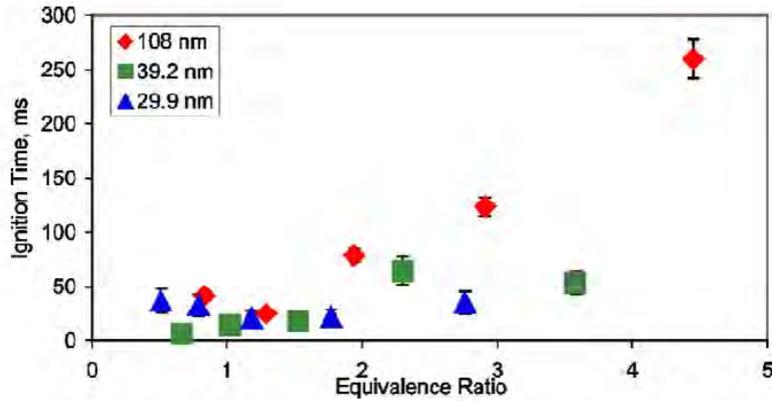
Par la suite nous allons détailler les travaux qui ont permis des avancées sur les mécanismes de l'initiation, à l'échelle microscopique. En 2009, l'équipe de M. Zachariah à l'Université du Maryland aux USA met au point une technique expérimentale qui a permis un incrément de connaissance important sur les mécanismes d'initiation dans les nanothermites sous forte rampe de température. Cette technique, appelée « T-jump/TOF-MS » (Time of Flight Mass Spectrometry) couple un dispositif d'initiation par fil chaud avec un spectromètre de masse à temps de vol hautement résolu en temps [91]. Cette technique permet d'observer l'initiation, la combustion ainsi que la décomposition de divers matériaux énergétiques, sur des échelles de temps de l'ordre de 100 μ s. La spectrométrie de masse a été largement utilisée pour étudier les réactions en phase condensée [92] mais elle est aussi intéressante pour accéder aux réactions en phase gazeuse.

Le schéma de principe du T-jump/TOF-MS est présenté en Figure 1.15a. L'initiation du matériau est réalisée par un micro filament résistif de platine (Pt) de 76 μ m de diamètre. Les vitesses de chauffe sont de l'ordre de 10⁵ à 10⁶ s. Le filament est inséré dans un spectromètre de masse à temps de vol, dont le schéma est montré en Figure 1.15a. La mesure de la résistance du filament en Pt pendant le pulse électrique permet de remonter à la température du filament, et donc à la température d'initiation du matériau. L'initiation du matériau est visualisée grâce à une caméra rapide qui détecte le flash lumineux caractéristique de l'initiation. Le banc intègre également un capteur de pression qui permettant de détecter les variations de pression dans la chambre initialement sous vide (10⁻⁷ Torr). Les spectres de masse obtenus en fonction du temps permettent de détecter les espèces ioniques libérés pendant la réaction, et donc de remonter à la cinétique de réaction *in situ*. La Figure 1.15b montre un exemple de spectres de masse résolus en temps, obtenus lors d'une expérience T-jump/TOF-MS réalisée sur des nanothermites Al/CuO riches en Al [93].

Ce dispositif expérimental a été largement utilisée par l'équipe de M. Zachariah pour l'étude des mécanismes d'initiation dans nombreuses nanothermites. Par



(a)



(b)

FIGURE 1.14 – (a) Délais d’initiation en fonction du diamètre des particules d’Al ($\varphi = 1.2$). (b) Délais d’initiation en fonction du rapport d’équivalence pour trois diamètres de particule d’Al. Issus des travaux de Granier *et al.* [34].

exemple, Sullivan *et al.* a caractérisé l’initiation de mélange de nanopoudres d’Al avec des nanopoudres de CuO, SnO₂ et Fe₂O₃. Il a montré que les nanothermites Al/CuO et Al/SnO₂ présentaient une génération de pression sur des échelles de temps plus rapide que le signal optique, alors que les mélanges Al/Fe₂O₃ ne montrent pas ce comportement. De plus, les auteurs observent des temps de combustion relativement constants dans les deux premiers cas. Cette étude expérimentale démontre que les oxydants tels que CuO et SnO₂ se décomposent et libèrent l’oxygène gazeux plus rapidement que l’occurrence des réactions en phase condensée. Pour le système Al/Fe₂O₃, la pression et les signaux optiques se produisant simultanément, indiquent que la décomposition de l’oxydant est l’étape limitant la réactivité. Ce travail a permis de pointer que les mécanismes menant à l’initiation d’alumino-thermites sont variables et dépendant de la température et de la cinétique de décomposition de l’oxyde.

Concernant le couple Al/CuO, deux autres travaux majeurs sont à considérer.

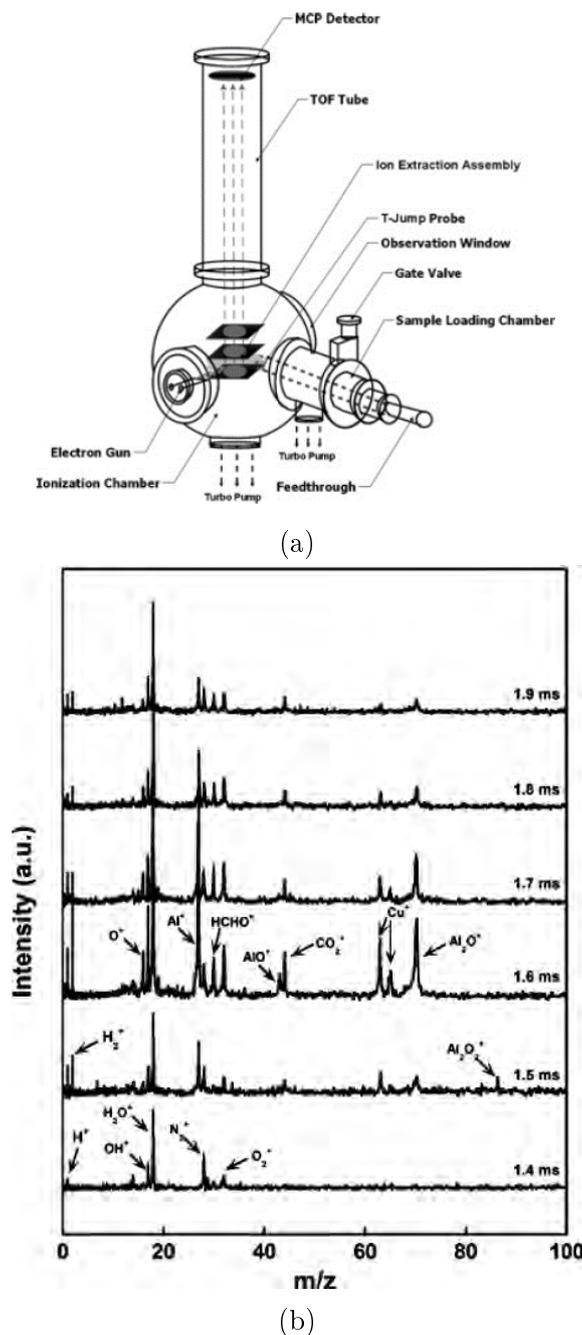


FIGURE 1.15 – (a) Schéma du T-jump/TOF-MS issu de la publication de Zhou *et al.* [91]. (b) Spectres de masse résolus en temps obtenus lors de l’initiation de nanothermites Al/CuO, issus des travaux de Jian *et al.* [93].

Jian *et al.* a employé le T-jump/TOF-MS pour caractériser l’initiation de nanopoudres Al/CuO. Le spectromètre de masse a notamment permis d’observer les décompositions intermédiaires de l’Al (Al^+ , Al_2O^+ , AlO^+ ou encore $Al_2O_2^+$ [93]. De l’oxygène en phase gazeuse (O_2^+) a également pu être observé dans la chambre, ainsi que du cuivre (Cu^+), comme le montre la Figure 1.15b. Le cuivre détecté est un produit de la réaction Al/CuO tandis que l’oxygène gazeux provient de la décomposition du CuO (Figure 1.15b).

Dans la même équipe, Egan *et al.* a appliqué la même technique pour l'étude de l'initiation de nanolaminés Al/CuO. Les multicouches ont été déposés par pulvérisation cathodique sur des filaments de Pt de $76 \mu\text{m}$ de diamètre. Pour assurer la bonne uniformité du dépôt du film, les filaments de Pt dernier sont soumis à une rotation de 6 tours par minute dans la chambre du bâti. L'épaisseur totale du multicouche est ici gardée constante à $1.8 \mu\text{m}$, mais le nombre de bicouche est le paramètre d'étude. La rapport d'équivalence est ici de 1.4 (échantillon riche en Al). Pour l'initiation, le filament est chauffé à $\sim 10^5 \text{ K.s}^{-1}$, et la réactivité est caractérisée par caméra ultra-rapide et spectrométrie de masse. Il a été montré que la température d'initiation diminue rapidement puis tend vers une asymptote, quand le nombre de bicouches augmente, et donc que l'épaisseur de bicouche diminue. Les températures d'initiation mesurées diminuent de 1250 K à 620 K pour 2 et 12 bicouches respectivement. Dans le cas d'un échantillon comportant 3 bicouches, les auteurs ont également identifié la forte présence d'oxygène gazeux (O_2) avant l'initiation (Figure 1.16a), qui provient de la décomposition du CuO ($2 \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$). En revanche, pour 6 bicouches, cette signature est minimale ce qui laisse penser que l'oxygène a complètement réagi avec l'Al avant l'initiation. Pour l'échantillon comportant 6 bicouches, après initiation, l'Al est la principale phase vapeur détectée, représentant environ deux fois plus que le Cu (Figure 1.16b). Cela peut être expliqué par l'excès d'Al dû à un rapport d'équivalence de 1.4. Des phases de Al_2O sont également détectée.

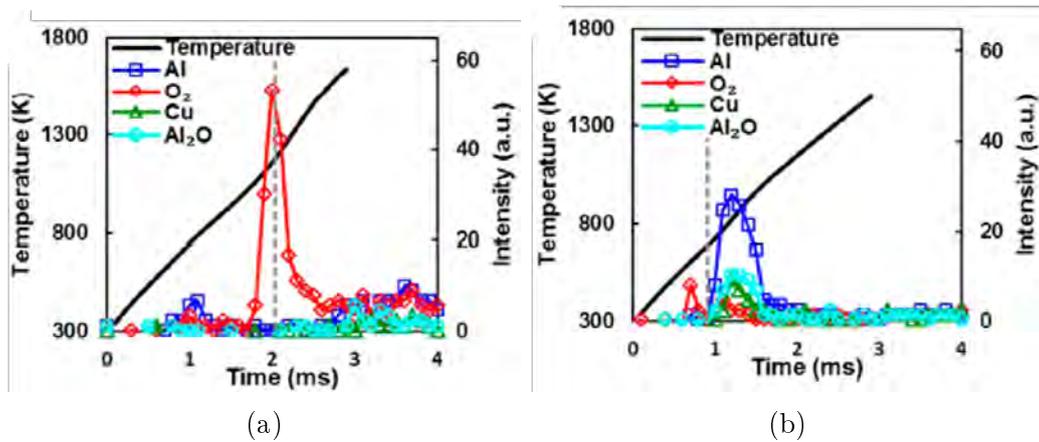


FIGURE 1.16 – Résultats du TOF-MS sur pour des multicouches Al/CuO avec (a) 3 bicouches et (b) 6 bicouches, montrant les espèces détectées lors de l'initiation. La ligne verticale en pointillés indique le temps d'initiation mesuré lors de la capture par caméra rapide. Issu des travaux de Egan *et al.* [57]

Ces études expérimentales pointent pour la première fois que les processus physiques qui mènent à l'initiation des nanothermites Al/CuO sont le fruit d'une compétition entre des mécanismes de décomposition de l'oxyde (CuO) et de diffusion en phase condensée de l'aluminium au travers de la couche de Al_2O_3 se formant au cours de la réaction. Notamment, les études réalisées sur la nanolaminés ont montré que dans certains cas, le CuO se décomposait avant l'initiation (avant l'apparition du flash lumineux) diminuant la température d'initiation. Dans d'autres, l'initiation est contrôlée par la diffusion des espèces en phase condensée, illustré par l'absence de pic de pression et de signature d'oxygène avant l'apparition du flash lumineux).

Dans ces cas, l'initiation a lieu à des températures proches de la fusion de l'Al.

Une étude très récente réalisée par l'équipe de E. Dreizin sur laquelle j'ai pu collaborer, confirme ces résultats obtenus par TOF-MS [94]. Il a été notamment montré que introduire de la porosité dans un mélange Al/CuO préparé par ARM a pour effet d'abaisser la température d'initiation, engendrant une réduction de leur délai d'allumage. Le délai d'initiation des poudres ayant subi un « pré-broyage » de l'Al dans de l'acétonitrile a été mesuré par caméra rapide, et est quasiment 3 fois inférieur au délai d'initiation du mélange référence (sans pré-broyage). Des analyses thermiques par DSC montrent la présence d'un pic exothermique à basse température (~ 600 K), dans le cas où l'Al subit un pré-broyage [95]. Des caractérisations par microscopie électronique révèlent que ce mélange comporte des nanopores. Il est alors proposé que la séparation des phases d'Al et de CuO modifie les mécanismes de réaction, impliquant la diffusion d'oxygène gazeux O_2 au sein de ces pores à travers la surface d'alumine, comme représenté schématiquement sur la Figure 1.17b. Cet oxygène est libéré par la réduction du CuO qui n'est pas en contact direct avec les grains d'Al. Le CuO présent à la surface de ces pores se réduit alors en Cu métallique, inhibant la formation d'intermétalliques Al-Cu, et donc améliorant la réactivité du matériau, qui se traduit par une initiation plus rapide.

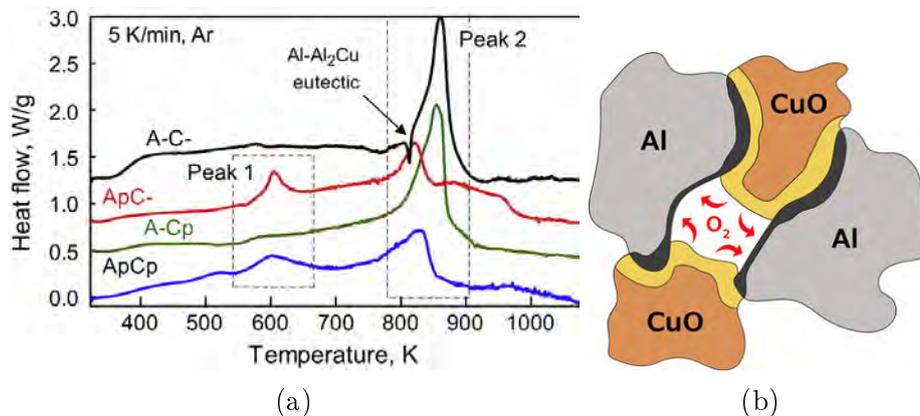


FIGURE 1.17 – (a) Courbes DSC obtenues lors de la réaction de mélanges Al/CuO préparé par ARM. La courbe rouge et la courbe bleue correspondent à des mélanges pour lesquels l'Al a subi à un pré-broyage. (b) Représentation schématique du mécanisme de diffusion de l'oxygène sous forme moléculaire au sein des pores. Issus des travaux de Mursalat *et al.* [94,95]

Malgré ces nombreux travaux, il reste beaucoup d'inconnues sur les paramètres structuraux du matériau et environnementaux qui influencent le chemin réactionnel prédominant qui mène à l'initiation : phase gazeuse versus phase condensée. C'est pourtant une question centrale car cela modifie grandement la température d'initiation et donc la sensibilité à l'allumage et la réactivité du matériau.

* * *

Les travaux expérimentaux sur l'initiation ont été complétés par de nombreuses études théoriques. Nous pouvons notamment citer l'étude menée par S. Brotman

de l'équipe NEO au LAAS qui a récemment développé un modèle théorique afin de simuler l'initiation de poudres Al/CuO, ne considérant que les mécanismes de diffusion de l'Al et de l'oxygène en phase condensée, couplés à la diffusion thermique [96]. Le système modèle ici consiste en une paire de particules sphériques d'Al et de CuO. La coalescence entre les deux particules est prise en compte, et est représentée par un angle de contact, et donc une surface de contact, ici paramètre d'intérêt 1.18a. Cela permet donc de rendre compte de l'effet dit de « sintering », ou agglomération des particules durant la réaction, effet largement discuté dans la littérature [97–100]. Son but a été d'étudier sous quelles conditions son modèle est correct et prédit bien l'initiation observée par l'expérience. Ces travaux ont notamment montré que la vitesse de chauffe a un impact majeur sur l'initiation. Pour une vitesse de chauffe rapide ($\sim 10^{11}$ K.s⁻¹), l'effet de sintering, est nécessaire pour reproduire les délais d'initiation expérimentaux qui sont de l'ordre de la dizaine nanoseconde. De plus, les simulations montrent que cet effet réduit drastiquement ces délais lorsque les tailles des particules de CuO sont en dessous de 50 nm. En revanche, pour des vitesses de chauffe moyennes ($\sim 10^5$ K.s⁻¹), le modèle reproduit les délais d'initiation expérimentaux (de l'ordre de la milliseconde) lorsqu'il n'y a pas de coalescence de particules, et indique que l'initiation dans ce cas là est simplement gouvernée par les réactions en phase condensée à l'interface. Enfin, S. Brotman a également évalué le rôle de la réaction en phase gaz vis à vis de la réaction en phase condensée. Pour cela elle s'est appuyée sur les résultats obtenus par V. Baijot, qui a développé un modèle multi-phasique (gaz et condensée), pour simuler la réaction thermitite Al/CuO [101]. Pour des vitesses de chauffe de 10^5 K.s⁻¹, l'initiation gouvernée par une phase condensée est toujours plus rapide que lorsqu'elle est gouvernée par la phase gaz (Figure 1.18b). Cependant, les différences dans les délais d'initiation calculés ne sont pas larges (~ 1 -2 ms), ce qui indique la contribution simultanée des deux effets au cours de la réaction, notamment dans le cas de nanothermites Al/CuO.

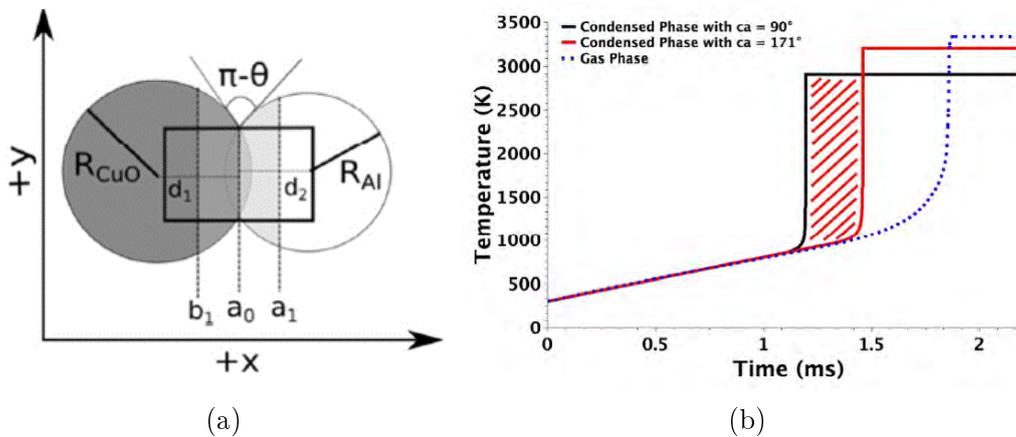


FIGURE 1.18 – (a) Représentation schématique illustrant la géométrie du modèle. (b) Évolution de la température au cours de la réaction, pour un modèle en phase condensée (pour deux angles de contact différents) et phase gazeuse.

III.1.3 Initiation par choc

Les nanothermites sont relativement peu sensibles aux impacts. Cependant, un puissant choc mécanique peut initier la réaction de thermite. Plus précisément, la propagation d'une onde de choc dans le matériau a pour effet d'augmenter très localement et très rapidement la pression, la densité, ainsi que la température, par des effets de friction. Ainsi, il apparaît des points chauds dans le matériau, qui mènent alors à l'initiation. Les vitesses d'échauffement sont comparables à celles pour une irradiation laser (10^{10} - 10^{11} K.s⁻¹). En réalité, l'interaction avec la matière d'un pulse laser extrêmement énergétique, peut conduire à la propagation d'une puissante onde de choc dans le matériau [102]. Les deux méthodes peuvent donc être comparables.

Plusieurs équipes de recherche ont étudié le comportement de nanothermites soumises à de tels chocs, et différentes méthodes expérimentales ont été développées au sein de la communauté. Bazyn *et al.* [103] ont utilisé un tube à choc [104] qui consiste à propager une puissante onde de choc sur des nanopoudres Al/Fe₂O₃ et Al/MoO₃, ce qui a pour effet de créer des conditions extrêmes de température et de pression au niveau de l'échantillon, menant à son initiation. L'avantage est de pouvoir contrôler l'environnement dans lequel les nanothermites sont plongées. Pour chacun des matériaux nanométriques, les auteurs ont observé une pré-initiation, faible et quasiment instantanée, qui est interprétée comme une initiation d'une fraction du matériau.

D'autres techniques innovantes ont également été employées. Par exemple, Cheng *et al.* [105] ont eux utilisés un pistolet à gaz comprimé dans lequel un échantillon contenant des nanopoudres Al/Fe₂O₃ est collé à un projectile de cuivre. Ce dernier est tiré sur une cible en acier trempé, à des vitesses comprises entre 200 et 500 m.s⁻¹. L'impact provoque alors l'initiation des nanopoudres. Shaw *et al.* [106] ont utilisé une technique dit « laser-driven flyer plates », dans laquelle un pulse laser de 2.5 J expulse un paillet en aluminium de 700 microns de diamètre, à partir d'une feuille d'Al en contact avec une couche de verre. Ce paillet impacte à quelques km.s⁻¹ un mélange de microparticules Al/MoO₃.

D'un point de vue fondamental, l'initiation de nanothermites par choc est intéressante pour sonder le comportement mécanique de ces matériaux lors de l'initiation. Cependant, les nombreux phénomènes qui interviennent lors d'un tel impact rendent difficile la compréhension et l'interprétation de ces mécanismes. La comparaison entre initiation par choc et initiation thermique (par fil chaud) montre des comportements différents. Cheng *et al.* ont par exemple observé que dans le cas de mélanges Al/Fe₂O₃, l'initiation dépend des propriétés mécaniques des particules [105]. En effet, le seuil d'impact (la vitesse d'impact minimale pour laquelle le mélange s'initie) est observé plus bas pour des pour des mélanges contenant des particules de taille micrométrique, comparé à des particules nanométriques. En revanche, l'initiation par fil chaud de ces mêmes mélanges montre la tendance opposée, bien connue. Cette différence est attribuée aux contraintes locales qui sont plus importantes dans le cas de particules micrométriques, due à moins de points de contacts entre les particules. Dans le cas de particules nanométriques, les points de contacts entre particules sont plus nombreux et les contraintes sont donc mieux distribuées. Shaw *et al.* attribut l'initiation par choc à des forces de cisaillement provoquées par la propagation de l'onde de choc dans le matériau [106].

Malgré quelques études intéressantes sur l'initiation de nanothermites par choc, il reste difficile de se prononcer précisément quant aux mécanismes réactionnels qui mènent à l'initiation. De nouvelles études seraient nécessaires pour continuer d'explorer cette voie, et notamment il serait intéressant de développer des modèles physico-chimiques mettant en jeu le comportement mécanique de la microstructure.

III.1.4 Initiation par décharge électrostatique

Une décharge électrostatique (ESD, en anglais) est principalement utilisée pour déterminer la sensibilité électrostatique d'un matériau ou d'un composant électronique. Une telle décharge est créée lorsque le champ électrique entre deux potentiels provoque un claquage diélectrique d'un milieu isolant. Dans l'air, il en résulte une étincelle, ou un arc électrique. Expérimentalement, on utilise souvent des condensateurs de quelques nF, que l'on charge à plusieurs kV. Leur décharge dans une électrode crée un pic d'énergie sur un très court délai (μs -ns). Dans le cas des matériaux thermites, les ESD sont principalement utilisées pour caractériser la sensibilité de nanopoudres, notamment dans un cadre applicatif, pour des questions de sécurité.

Cependant, d'un point de vue fondamental, certaines équipes utilisent de telles décharges pour initier des compositions de nanothermites, afin d'étudier les mécanismes d'initiation ou de tenter de réduire cette sensibilité par l'ajout d'autres éléments. L'équipe de E. Dreizin s'est fortement intéressé à la compréhension et à la description des mécanismes d'initiation par ESD de nanothermites à base d'Al. Ils ont notamment observé plusieurs régimes d'initiation, en fonction de l'oxydant ainsi que de la tension délivrée [107–110].

La plupart des études à ce sujet ont montré que l'effet Joule est le mécanisme principal de transfert de l'énergie de la décharge électrostatique aux poudres. D'autres études expérimentales s'intéressent à réduire la sensibilité électrostatique de ces matériaux. Siegert *et al.* [111] ont par exemple intégré des nanofibres de carbone (CNF) à une composition Al/MnO_x pour réduire sa sensibilité aux ESD. Ils ont obtenu un seuil d'initiation de 1800 mJ contre 1 mJ pour une composition classique sans CNF. Ce résultat est attribué à un phénomène de percolation où les courants électriques circulent principalement dans les fibres de carbone, ce qui limite le chauffage des nanopoudres. Cependant, cette désensibilisation n'est souvent possible qu'au détriment d'une baisse des performances énergétiques.

III.2 Combustion et propagation du front de réaction

Nous avons déjà vu que la réaction chimique qui s'opère entre les réactifs est une réaction d'oxydoréduction fortement exothermique, mettant en jeu des températures pouvant atteindre plus 3000 °C, dans des conditions confinées proches des conditions adiabatiques. La production importante de chaleur par la réaction permet, si les pertes sont faibles, à la réaction de s'auto-entretenir. En d'autres termes, l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction est suffisante pour chauffer le matériau jusqu'à sa température d'auto-inflammation, ce qui mène à une réaction en chaîne. On a alors propagation de la réaction : la nanothermite déflagre avec des

vitesse comprises entre 1 cm.s^{-1} et 100 m.s^{-1} .

Si on considère une ligne de propagation de la réaction à un temps t de la propagation, on distingue trois zones : (1) la portion du matériau qui a déjà réagi (les produits), (2) la portion du matériau qui n'a pas encore réagi (les réactifs), et enfin (3) le front de réaction, aussi appelée flamme, ou front de combustion. La Figure 1.19 montre le profil théorique de température dans les 3 zones. Le front de réaction correspond à la zone locale la plus chaude, où la réaction d'oxydoréduction s'opère. Lors de la combustion, le front de réaction peut être théoriquement considéré comme une onde plane qui se propage à une vitesse constante. On considère alors que la propagation est stable et que le régime de combustion est stationnaire.

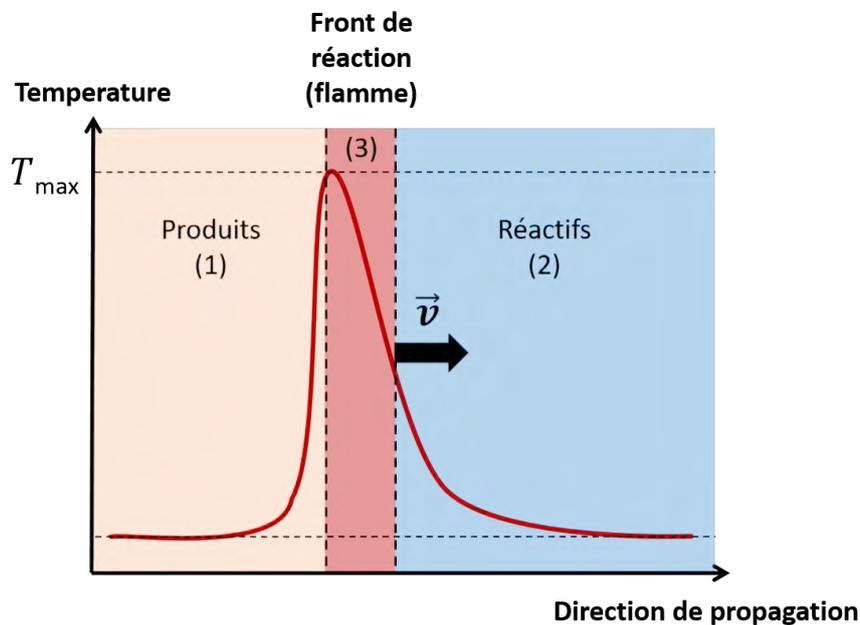


FIGURE 1.19 – Profil théorique de température lors de la propagation d'une réaction exothermique auto-entretenue. La vitesse du front de réaction v est appelée vitesse de propagation, vitesse de combustion ou encore vitesse de flamme.

Il est à noter que lorsque les pertes thermiques dans l'environnement sont trop importantes, la propagation de la réaction est interrompue, et on parle alors de « quenching ». Et, dans certains cas, la vitesse de combustion peut également présenter un caractère oscillatoire qui traduit un régime perturbé ou instable [112]. Ces phénomènes transitoires se produisent lorsque différents régimes de combustion entrent en jeu, notamment lorsqu'il y a une compétition entre les différents modes de transferts thermiques durant la réaction, comme la conduction ou la convection thermique.

Il est coutume de considérer que la vitesse de propagation du front de flamme dépend de deux facteurs : (i) de la vitesse à laquelle l'énergie produite par la réaction en zone (3) est libérée (cinétique de réaction) et, (ii) de la vitesse à laquelle cette énergie est transférée vers la zone du matériau n'ayant pas réagi (transfert de chaleur). Les mécanismes de transfert de la chaleur dépendent de plusieurs facteurs

tels que les propriétés thermiques de la nanothermite, la quantité de gaz généré, le taux de compaction du matériau ou encore l'environnement (confiné ou non). Dans le cas de nanothermites peu compactées (%TMD < 60 %) brûlant en milieu confiné, la convection des gaz chauds et l'advection balistique d'agrégats de produits de réaction en phase condensée sont les mécanismes de transfert de chaleur dominants, alors que la conduction thermique pure prévaut pour les nanothermites denses. Ces conjectures ont été déduites d'expériences montrant que des poudres de nanothermites non compactées ont des vitesses de propagation en régime stationnaire de $\sim 100 \text{ m.s}^{-1}$ [40] contre des vitesses allant du cm.s^{-1} au m.s^{-1} pour les nanothermites entièrement denses (telles que les nanolaminés) [13, 113]. Aucune donnée n'est encore disponible sur les mécanismes de transfert de chaleur régissant la combustion de mélanges denses, c'est-à-dire de poudres compactées à plus de 60 %TMD, en raison de l'impossibilité technique d'obtenir ce taux de compactage à partir de poudres.

Dans le domaine des nanolaminés, Zapata *et al.* de l'équipe NEO du LAAS a caractérisé la combustion de multicouches Al/CuO non confinés en fonction de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur de bicouche, le rapport d'équivalence (stœchiométrie) ou encore la nature du gaz environnant [113]. Pour une stœchiométrie constante, la vitesse de propagation du front de réaction diminue lorsque l'épaisseur de bicouche augmente (Figure 1.20). Cela se comprend assez facilement de car en augmentant l'épaisseur de bicouche, les distances de diffusion entre les réactifs sont allongées, ce qui affecte directement la réactivité du matériau. Les résultats montrent également que les échantillons en excès d'Al (Al/CuO 2:1) sont bien plus réactifs, avec des vitesses de propagation jusqu'à 4 fois plus grandes que pour les échantillons stœchiométriques (Al/CuO 1:1). Cette observation confirme que la propagation de la flamme dans les matériaux denses tels que les nanolaminés s'opère par conduction thermique principalement. Ainsi, en augmentant l'épaisseur de la couche d'Al dans l'empilement Al/CuO, la diffusivité thermique effective du matériau augmente, améliorant le transfert de chaleur.

Autre résultat intéressant, la température de flamme mesurées par spectrométrie optique [114] sont comprises entre 3000 et 3800 K, et sont sensiblement plus basse lorsque que la combustion s'opère sous environnement N_2 que sous air. Cela indique que l'oxygène présent dans l'air environnant participe à l'oxydation de l'Al, ce qui a été confirmé par les spectres d'émission. Ces derniers montrent que la signature de phases AlO est nettement réduite lorsque la combustion se fait sous air. De plus, les températures mesurées, supérieures au point d'ébullition de l'Al et dans certains cas supérieures à celui de Al_2O_3 , laissent penser que le multicouche se désintègre rapidement, avant la réaction complète de l'Al, et poursuit sa réaction dans l'environnement.

* * *

Approfondir la compréhension des mécanismes de transfert de chaleur dominants selon les niveaux de compaction et l'environnement des nanothermites requiert des équipements d'imagerie hautement résolus car l'épaisseur du front de flamme est de l'ordre de 10-100 μm , mais également capables de mesurer la température et les espèces en présence au cours de sa propagation (*in-operando*).

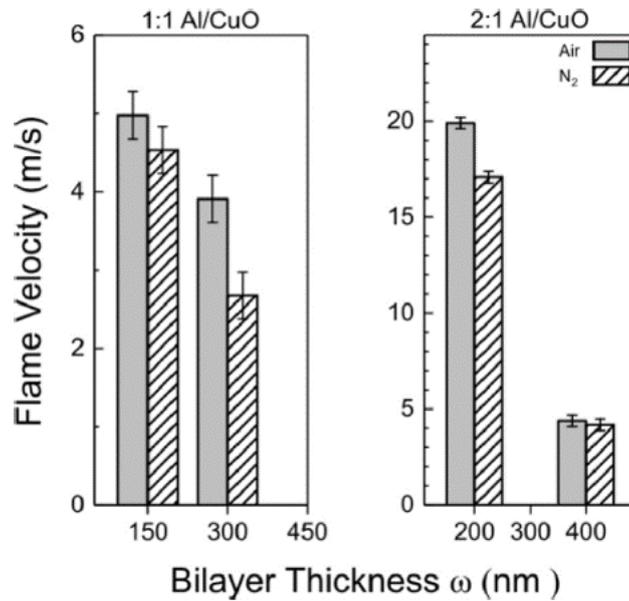


FIGURE 1.20 – Vitesse de combustion de multicouches Al/CuO (10 bicouches) en fonction de l'épaisseur de bicouche, pour une configuration stoechiométrique (1:1) et « fuel rich » (2:1), issus des travaux de Zapata *et al.* [113].

L'équipe de M. Zachariah à l'Université de Riverside en Californie, a développé au cours des dernières années un banc expérimental permettant d'observer simultanément la propagation du front de réaction au niveau macroscopique et le profil microscopique de la flamme à des résolutions spatiales de l'ordre du micron sur des plages de l'ordre de la microseconde [100]. Ce dispositif est constitué de deux caméras rapides. La première caméra (Phantom V12.1) capture le front de réaction par le dessus avec une résolution de 640×200 pixels, soit environ $78 \mu\text{m}/\text{px}$, avec une fréquence d'acquisition de 13000 images par seconde. Une seconde caméra rapide (Phantom VEO710L) capturant par dessous à 60000 images par secondes, est couplée à un objectif microscope à longue distance (Infinity Photo-Optical Model K2 DistaMax, CF-4 Objective) et permet d'obtenir une résolution de $1.7 \mu\text{m}/\text{px}$ (240×240 pixels) à une distance de travail de 54 mm. Ce dispositif permet donc de capturer simultanément le front de réaction au niveau microscopique (intégralité de la propagation) ainsi qu'au niveau microscopique, afin de caractériser la morphologie de la flamme. En complément, les deux dispositifs d'imagerie sont calibrés par une technique de pyrométrie multispectrale, afin d'estimer la température de la flamme, avec une précision d'environ 200-300 K [115].

Grâce à l'observation du front de flamme au niveau microscopique, il a été confirmé le rôle dominant des mécanismes de diffusion en phase condensée menant à un effet de « reactive sintering » [97–99, 116] dans les poudres Al/CuO. Lors de ce phénomène, les particules métalliques atteignent rapidement leur point de fusion et s'ensuit une coalescence des particules pour former des agrégats. Cela a pour effet d'augmenter considérablement les tailles initiales des particules métalliques. Wang *et al.* ont notamment pu observer *in situ* ce phénomène lors de la réaction de nanopoudres Al/CuO. Lors des observations, le front de flamme est alors déformé et discontinu. Plus précisément, comme le montre la Figure 1.21, le front de flamme

local ne se propage pas de manière linéaire dans le temps mais plutôt de façon irrégulière comme indiqué par la présence de sauts sur le graphe. Ces accélérations sont la signature d'agglomération des particules (« reactive sintering » en anglais), qui est confirmée par les images capturées par caméra. Cette étape d'agglomération est ensuite suivie d'un refroidissement local, illustré par les plateaux. Ainsi, les vitesses locales du front de réaction (au niveau microscopique) sont un ordre de grandeur supérieur à la vitesse, dite macroscopique ou globale qui est limitée par l'étape de refroidissement. Ces observations impliquent que la chaleur locale générée par l'agglomération des particules est limitée à un transfert aux zones voisines, et donc est un facteur limitant la vitesse de propagation.

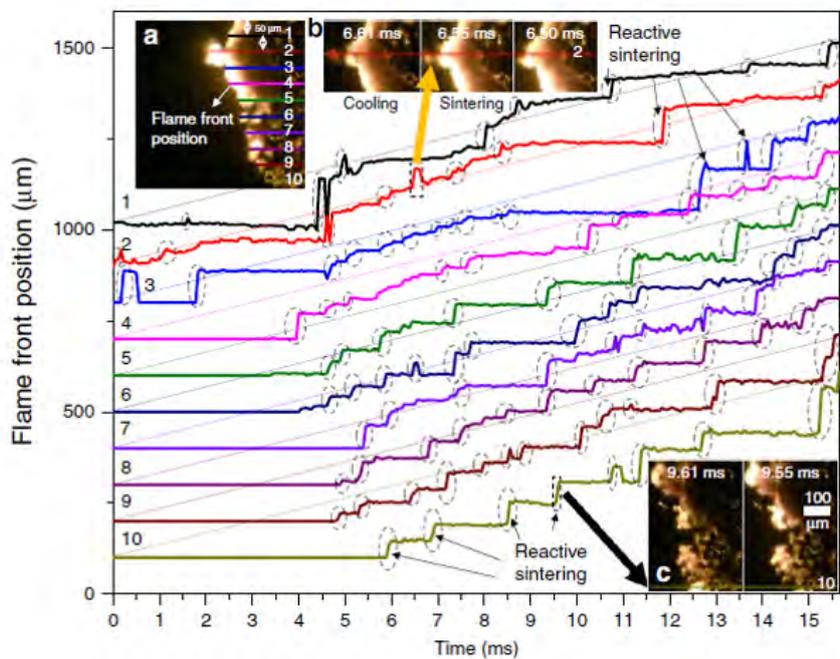


FIGURE 1.21 – Traces de la position du front de flamme au cours de la propagation, à plusieurs points de l'axe vertical. Les images optiques montrent le phénomène d'agglomération au cours de deux évènements durant la propagation. Résultats issus des travaux de Wang *et al.* [100].

Dans une autre étude récente menée par Wang *et al.* [117], cette technique expérimentale a permis de mettre en évidence le rôle des transferts thermiques convectifs lors de la combustion de nanopoudres de Al/CuO. Dans ce travail, des fibres de carbone (de diamètre $7 \mu\text{m}$ et de longueur 3 mm) ont été intégrées dans un mélange de nanopoudres Al/CuO. Le mélange a ensuite été déposé par jet d'encre le long de lignes de 3 cm de long pour les tests de propagation. Il apparaît que la vitesse de propagation est doublée lorsque la fraction massique de fibres au sein de la thermitite est seulement de 2.5% . A partir des mesures de température de flamme, une estimation du flux de chaleur montre que ce dernier augmente de 250% pour la même configuration. Les observations du front de réaction au niveau microscopique montrent que pour le mélange ne comportant pas de fibres de carbone, des particules chaudes agglomérées d'environ $100 \mu\text{m}$ sont éjectées du front, loin du matériau non réagi. En comparaison, lorsque les fibres de carbone sont intégrées au matériau, ces

dernières semblent « piéger » les particules chaudes éjectées et créer des connexions favorisant le transfert de chaleur convectif (Figure 1.22).

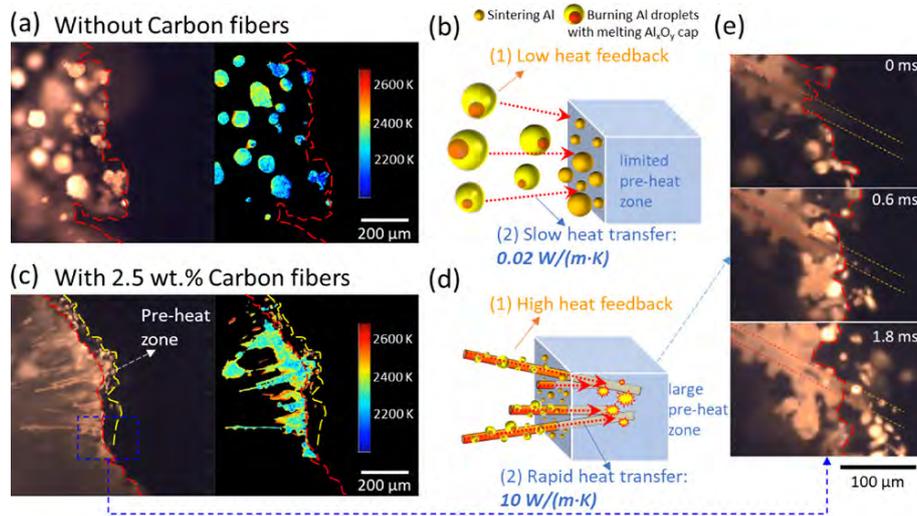


FIGURE 1.22 – Images de microscopie capturées durant la combustion des échantillons Al/CuO (a) avec et (c) sans fibres de carbone, montrant le profil thermique du front de réaction. La propagation se fait de gauche à droite. Les schémas (b) et (d) illustrent les différences dans le transfert de chaleur par les particules chaude éjectées. Issu des travaux de Wang *et al.* [117].

Toujours au sein de la même équipe, H. Wang a également étudié plus précisément l'influence de la morphologie (taille et forme) de l'oxyde sur le phénomène d'agglomération et la vitesse de combustion de nanothermites Al/CuO [118]. Il a comparé les vitesses de combustion et caractérisé le front de réaction pour des mélanges comportant des microparticules ($\sim 5 \mu\text{m}$), des microfils (diamètre de $\sim 3 \mu\text{m}$) et des nanoparticules de CuO ($\sim 40 \text{ nm}$). La vitesse de combustion est environ 27 fois plus importante avec les microfils de CuO, en comparaison avec les microparticules, et la température de flamme passe de 2550 K à 3200 K. Cette augmentation considérable de la vitesse est attribuée à la réduction de la taille des particules agglomérées, de $40 \mu\text{m}$ à $13 \mu\text{m}$, lorsque les microparticules de CuO sont remplacées par des microfils, comme le montre les images du front de flamme capturées par microscopie ultra-rapide (Figure 1.23). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec les nanoparticules de CuO. Pour expliquer cette tendance, les auteurs se sont inspiré du « modèle de poche » [119, 120], dans lequel le volume des particules agglomérées produites est contrôlé par le volume effectif des particules d'Al qui peuvent être agrégées au sein d'un matrice d'oxyde. Une simple représentation géométrique d'un tel modèle montre que la taille des « poches d'Al » est considérablement réduite (d'un facteur 3) et proche de celles obtenues dans le cas où le CuO est sous forme de nanoparticules. Cela a pour effet de limiter le phénomène d'agglomération lors de la réaction, et donc d'augmenter la vitesse de combustion.

* * *

Des efforts de modélisation ont accompagné ces travaux expérimentaux afin de corréler les observations avec des modèles de combustion. D'abord, plusieurs mo-

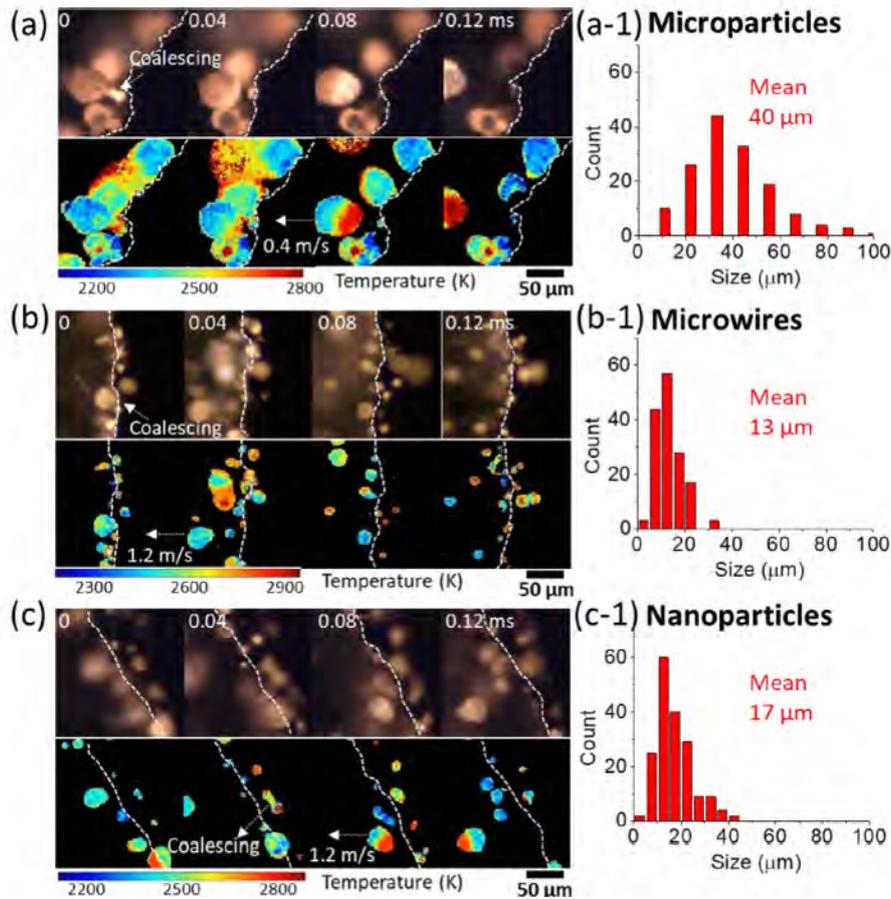


FIGURE 1.23 – Images et température du front de flamme lors de la combustion d'un mélange Al/CuO comportant (a) des microparticules de CuO, (b) des microfils de CuO et (c) des nanoparticules de CuO, montrant l'évolution de l'agglomération. Pour chaque cas, la taille moyenne des particules agrégées est mesurée. Issu des travaux de Wang *et al.* [118]

dèles continus et analytiques ont été proposés pour étudier les effets de la taille, de la stoechiométrie et de la porosité des poudres nanothermites sur leur vitesse de combustion. Kim *et al.* a par exemple développé une approche de modélisation simplifiée basée sur un modèle de transfert de chaleur continu 1D, utilisant une énergie d'activation associée à la réaction d'oxydation de l'Al, afin de prédire l'allumage et les caractéristiques de la combustion de nanothermites Al/MoO₃ [121].

Dans le même cadre, G. Lahiner et S. Brotman ont proposé des modèles continus 1D intégrant d'autres mécanismes caractéristiques de la réaction, tels que les migrations thermiquement activées d'atomes oxygène, en association avec les multiples couches barrières et les transformations de phase des réactifs et des produits. Ils ont appliqué ces modèles pour étudier l'initiation et la combustion de différentes nanothermites donc le couple Al/CuO, sous forme de nanopoudres ou de nanolaminés [96, 122, 123]. Ces approches considèrent les cinétiques de diffusion de l'oxygène au travers des différentes espèces, décrite par des lois d'Arrhenius dont les paramètres sont déterminés empiriquement.

La Figure 1.24 présente les résultats de calcul de vitesse de combustion de multicouches Al/CuO, en fonction de l'épaisseur de bicouche, du rapport d'équivalence et de l'épaisseur initiale d'alumine présente aux interfaces. De manière générale, la vitesse de combustion augmente lorsque l'épaisseur de bicouche diminue, mais chute brutalement lorsque cette épaisseur atteint une valeur critique ($\sim 25 - 50$ nm). Ceci est expliqué par la proportion importante d'alumine présente sur les interfaces, vis à vis du réservoir énergétique, ce qui a pour effet de largement pénaliser la réactivité du matériau. On note également que pour des épaisseurs faibles (100-200 μm), la stoechiométrie du matériau affecte la vitesse de combustion. En effet, comme discuté précédemment, augmenter l'épaisseur d'Al vis à vis du CuO a tendance à améliorer la diffusivité thermique effective du multicouche et donc le transfert de chaleur. Enfin, à stoechiométrie fixe, l'épaisseur initiale de la couche d'alumine aux interfaces affecte négativement la vitesse de combustion, notamment pour des épaisseurs de bicouches faibles.

Il est intéressant de noter qu'avec ces modèles, quoique intégrant des mécanismes très simplifiés, les tendances obtenues sont assez proches des tendances expérimentales et assurent une prédiction avec une précision d'environ 30 %.

Par la suite, E. Tichtchenko, de l'équipe NEO du LAAS, a amélioré le modèle de G. Lahiner en intégrant la diffusion de l'Al en plus de l'oxygène, dans un modèle 2D transitoire [124], permettant de représenter le profil thermique du front de réaction et d'accéder aux distributions spatiales des différentes espèces lors de la combustion (Figure 1.25). Cela permet alors une analyse plus poussée de la combustion, qu'une simple prédiction de la vitesse moyenne, en ayant accès à la distribution spatiales des espèces au cours de la combustion.

En 2015, V. Baijot du LAAS a proposé le premier modèle de combustion en phase gazeuse appliqué à la combustion de différents couples de nanothermites en se concentrant sur Al/CuO, dans un volume fermé, afin de simuler une expérience de bombe manométrique [101]. Il permet ainsi d'accéder à la composition de la phase gazeuse avec une précision relativement bonne (pour des pressions inférieures à 100 MPa) et avec un coût de calcul significativement faible (quelques heures voir quelques jours). Ce modèle prend en compte les réactions intermédiaires et permet de calculer les pressions partielles des différentes espèces en phase gaz (O_2 , Cu, Al, Al_2O). Les simulations présentées sur la Figure 1.26 montrent que la pression totale générée au cours de la réaction Al/CuO est principalement gouvernée par l'oxygène en phase gazeuse, qui provient de la décomposition du CuO et du Cu_2O . Les phases gazeuse de Cu et de Al_2O affectent seulement la fin de la réaction, et proviennent respectivement de l'évaporation du Cu liquide et de la décomposition de Al_2O_3 . Ce travail a permis de mettre en évidence pour la première fois la signature en phase gaz des produits de réaction et espèces intermédiaires.

Cependant, comme pour les modèles ne considérant que les réactions en phase condensée, un certain nombre de simplifications pénalisent la généralisation de cette approche, à commencer par la thermalisation spontanée de l'ensemble de la thermitte Al/CuO, c'est à dire qu'aucune chaleur n'est échangée entre les phases gazeuse et condensées, ni entre les particules d'Al et de CuO, qui possèdent pourtant des

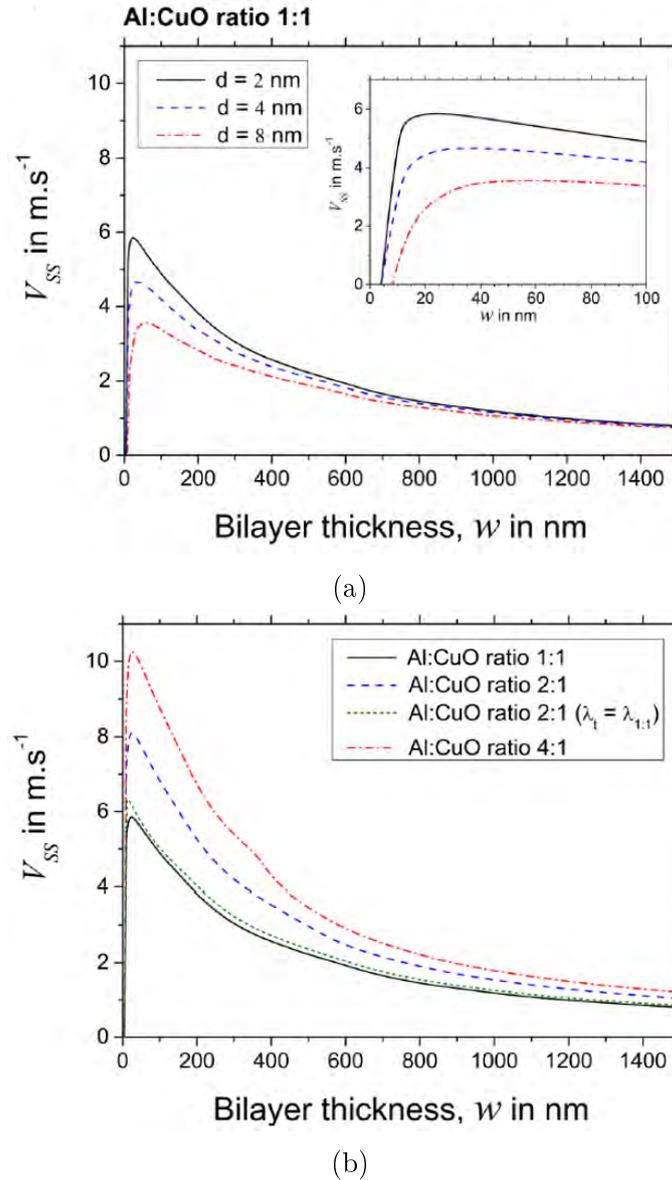


FIGURE 1.24 – (a) Vitesse de combustion d'un multicouche Al/CuO calculée en fonction de l'épaisseur de bicouche, (a) pour différentes épaisseurs initiale d'alumine et (b) pour différentes stoechiométries. Issus des travaux de G. Lahiner *et al.* [122]

diffusivités thermiques radicalement différentes. C'est ainsi que des travaux se poursuivent et tentent de remédier à ces limites.

Pour finir, dans une étude récente, Epps *et al.* a modélisé la propagation de la réaction de combustion d'un mélange de nanothermites Al/CuO, en considérant la convection en phase gazeuse contenu dans la matrice poreuse de thermitite par le biais d'une loi de Darcy [125]. L'objectif de ce travail est d'étudier les caractéristiques physiques qui jouent un rôle majeur lors de la combustion Al/CuO, notamment en évaluant le poids du régime conductif par rapport au régime advectif. La chimie du matériau est ici simplement modélisée par une unique loi d'Arrhenius. Les simulations indiquent une tendance générale dans laquelle la vitesse de combustion diminue lorsque la densité du mélange augmente, ce qui indique que la convection du

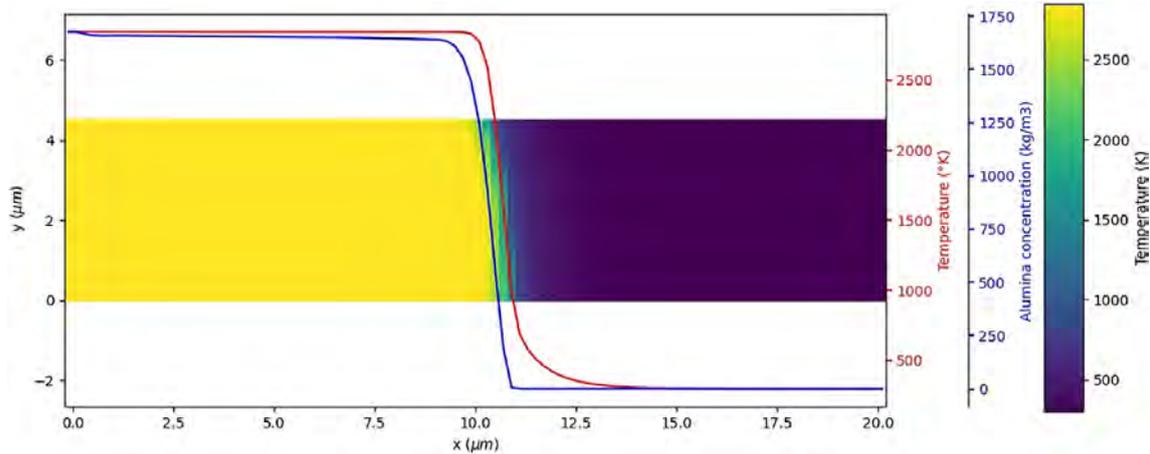


FIGURE 1.25 – Simulation de la propagation de la réaction (de gauche à droite) lors de la combustion d’un multicouche Al/CuO ($4.5 \mu\text{m}$ d’épaisseur totale), à un instant t . Les couleurs représentent la distribution de la température dans le matériau, en ne considérant pas le refroidissement des produits. Les courbes représentent la température moyenne (en rouge) ainsi que la concentration d’alumine (en bleu). Issu des travaux de Tichtchenko *et al.* [124].

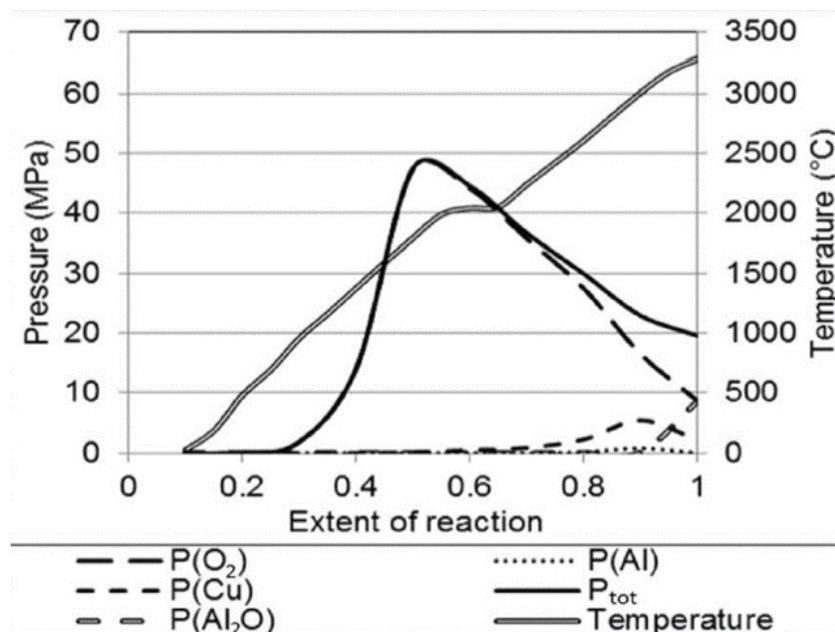


FIGURE 1.26 – Calcul des pressions partielles, de la pression totale et de la température en fonction de l’avancement de la réaction pour un mélange Al/CuO (30 %TMD). Issu des travaux de Baijot *et al.* [101].

gaz au sein des pores domine lorsque le taux de compaction est faible. Les auteurs ont également montré que le délai d’initiation augmente linéairement avec le taux de compaction. D’un point de vue des propriétés thermiques, il apparaît que seule la conductivité thermique possède un effet sur le délai d’initiation. La viscosité ou la taille des pores ne semble pas influencer l’initiation. Cela supporte l’observation d’un régime dominé par la conduction thermique lors de l’initiation.

III.3 Résumé

Après une présentation des notions qui nous seront utiles dans la suite, telle la vitesse de propagation, le front de flamme ou encore la température adiabatique, nous avons fait l'état de l'art permettant de construire des scénarios de réaction dans la nanothermite Al/CuO, sur laquelle nous nous concentrerons dans ces travaux de thèse.

De cet état de l'art, nous retiendrons que la mise en place de bancs expérimentaux spécifiques dans des équipes aux USA a permis de sonder les mécanismes qui contrôlent l'initiation (diffusion des espèces atomiques Al et O au travers de la couche d'alumine Al_2O_3) et la propagation du front de flamme. Sur ce dernier point, il est maintenant clairement établi que la propagation de ce front (la zone de réaction où les températures atteignent 2000-3000 °C) est contrôlée par la diffusion thermique pure dans les structures denses comme les nanolaminés alors que des phénomènes d'advection interviennent dans les structures poreuses. Ici l'advection est définie comment le transport de chaleur par l'éjection de matière condensée (agrégats) à haute vitesse. Le rôle de la convection des gaz vis à vis de l'advection n'est pas encore établi dans ces matériaux car il est difficile de distinguer les gaz chauds des agrégats. Aussi, le poids relatif de la conduction par rapport à l'advection dans les structures poreuses n'est que très peu documentée. En effet, les deux mécanismes de transfert thermique sont présents et coopèrent pendant la propagation de la flamme, et il est difficile de quantifier réellement leurs rapports de domination en fonction de la porosité ou de la structure du matériau.

Nous retiendrons aussi des études sur la combustion des nanothermites Al/CuO, la mise en évidence du phénomène de « reactive sintering » dépendant de la composition du matériau, de la morphologie des particules d'oxyde, ou encore de la présence d'additifs qui ralentit la combustion lorsque l'on augmente la taille des réactifs.

En ce qui concerne l'initiation, il est important de retenir que la vitesse de chauffe est un paramètre crucial influençant les chemins réactionnels. En effet, à faible vitesse de chauffe ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), les mécanismes sont séquentiellement bien établis maintenant : pour exemple, dans les structures denses comme les nanolaminés, la diffusion de l'oxygène dans l'alumine de la couche interfaciale, puis sa réaction avec les atomes de l'Al qui contre-diffusent dans cette même couche autour de sa température de fusion ($\sim 660 \text{ °C}$). Les modifications de structure de l'alumine sont aussi bien caractérisées. Dans les nanopoudres, l'Al diffuse au travers de la coquille d' Al_2O_3 (le coeur de la particule se vide) et réagit avec l'oxygène issu de la décomposition de l'oxyde à la surface, ou bien dans le gaz après évaporation.

En revanche, à plus forte vitesse de chauffe ($10^5 - 10^9 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$), ce qui représente les conditions d'auto-inflammation lors de la propagation de la flamme, le séquencage des mécanismes de réaction n'est plus clair, car les réactions sont difficiles à dissocier sur des temps très courts (μs - ms), et des gradients de température très élevés.

Enfin, l'analyse *in situ* des espèces produites au cours de la réaction, c'est à dire au cours de l'initiation, a également permis de mettre en évidence la présence de réactions intermédiaires, ainsi que la présence dans certains cas d'oxygène gazeux

avant l'initiation de la nanothermite.

IV Problématique et objectifs de thèse

Bien que la compréhension des mécanismes réactionnels dans les nanothermites, principalement Al/CuO, ait progressé considérablement dans la dernière décennie, il reste de nombreux points à élucider tant sur les nanothermites denses que sur les mélanges de poudres, ce qui limite leur applicabilité industrielle. Par exemple, dans les nanolaminés, le rôle des contraintes mécaniques, qu'elles soient produites pendant l'élaboration du matériau ou au cours de l'intégration, n'a jamais été étudié. De façon plus générale, il est maintenant important, non plus d'observer, mais de quantifier l'impact de la microstructure, de la porosité, de l'ajout d'additifs aux réactifs, sur la sensibilité à l'initiation et sur la vitesse de combustion, afin d'établir des règles de « design » pour le concepteur de nanothermites. À terme, l'objectif de ces avancées scientifiques est de pouvoir moduler précisément les propriétés énergétiques telles que le délai d'initiation, l'enthalpie de réaction ou la vitesse de combustion, en jouant sur la structuration et la composition de la nanothermite. Par exemple, l'ingénieur aurait comme choix de :

- régler la structure et pour faire varier l'intimité des réactifs.
- intégrer un matériau inerte modifiant les propriétés thermiques.
- introduire de la porosité pour en modifier les chemins réactionnels ou les mécanismes de transfert thermique.

Dans ce contexte, mon travail de thèse vise à acquérir **une meilleure compréhension des paramètres qui influencent les mécanismes d'initiation et de combustion dans les nanomatériaux énergétiques Al/CuO en multicouche.**

Nous avons choisi de travailler sur des nanothermites multicouches Al/CuO (aussi appelées nanolaminés) déposées en phase vapeur, car ces structures représentent des systèmes modèles très intéressants dans lesquels la microstructure, la stoechiométrie des réactifs, la composition (ajout d'autres éléments) ou encore la porosité peuvent être réglés de façon contrôlée. Cela permet alors de quantifier l'impact sur les vitesses de réaction et les seuils d'initiation.

Concrètement, mon travail de recherche s'est construit autour de 3 objectifs concrets que nous discutons en détail dans les différents chapitres, résumés ci-après :

1. L'influence du rapport métal/oxydant et de l'épaisseur des couches d'Al et de CuO sur la morphologie et la vitesse du front de réaction.
2. L'impact d'additifs inertes sur les propriétés thermiques et énergétiques des multicouches Al/CuO. Est-il possible de moduler ces propriétés par l'intégration d'un matériau inerte ou encore de porosité ?
3. Le rôle des contraintes mécaniques sur les propriétés énergétiques des multicouches. Plus particulièrement, comment l'état de la microstructure des nanolaminés Al/CuO peut impacter les mécanismes réactionnels.

Pour adresser ces objectifs, j'ai suivi une démarche scientifique mêlant travail technologique, expérimental et théorique afin de gagner en compréhension fondamentale des mécanismes de réaction. Ainsi, j'ai au cours de ce travail, conçu et fabriqué les structures d'étude, à savoir les multicouches Al/CuO, dans la salle blanche du LAAS. J'ai également caractérisé l'initiation et la combustion de ces matériaux à l'aide de bancs expérimentaux pyrotechniques. Enfin, j'ai développé des modèles physiques permettant d'appuyer les observations macroscopiques.

Pour terminer, j'ai eu l'opportunité dans ce travail d'établir des collaborations externes avec :

- le centre de micro-caractérisation Castaing à Toulouse, qui m'a permis de réaliser les analyses par microscopie électronique en transmission, et notamment les analyses chimiques par EELS. Les compétences et le savoir-faire de Claudie Josse et Teresa Hungria m'ont permis de m'aider dans ce travail d'analyse et d'interprétation.
- l'équipe de M. Zachariah aux USA, qui nous a donné l'accès à son banc expérimental *in-operando* permettant de caractériser à l'échelle microscopique les front de flamme pendant la combustion.

Chapitre 2

Modulation des propriétés
d'initiation de multicouches Al/CuO
par l'intégration de nanoparticules
d'or

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les nanothermites multicouches constitués de nanocouches d'aluminium et d'oxyde de cuivre sont d'excellents candidats pour réaliser des actionnements dans des microsystèmes, de par l'importante densité volumique d'énergie libérée par la réaction et leur excellente stabilité. Une grande partie des applications concernent des dispositifs d'initiation pyrotechniques qui nécessitent de pouvoir contrôler parfaitement les délais d'initiation, ou plus globalement l'énergie d'initiation. Nous avons vu que les mécanismes réactionnels menant à l'initiation sont complexes et dépendent de nombreux facteurs, liés directement au matériau (nature des réactifs, rapport d'équivalence, épaisseur des bicouches...), ou à la technique d'initiation utilisée fixant la vitesse de chauffe. Or, lorsque l'on développe un dispositif d'initiation pour une application, il est souvent difficile voire impossible de jouer sur la méthode d'initiation ou la vitesse de chauffe, car le dispositif de chauffe représente souvent la contrainte imposée par l'industriel.

Un challenge majeur est donc de pouvoir moduler les propriétés énergétiques d'initiation de façon contrôlée en jouant sur le matériau lui même. Notamment, il est encore nécessaire d'améliorer la sensibilité à l'initiation et la réactivité des multicouches Al/CuO, sans pénaliser leur stabilité, afin de rendre possible leur valorisation dans des micro-dispositifs industriels.

Dans ce chapitre, nous présentons les travaux que j'ai mené, visant à réduire les délais d'initiation des multicouches Al/CuO en incorporant des nanoparticules d'or au sein de la structure du matériau. Après la présentation du procédé de dépôt des nanoparticules dans le matériau, nous présentons l'effet de ces objets métalliques sur la microstructure du multicouche à l'aide de nombreuses techniques de caractérisation élémentaire (XRD, EDS, EELS) couplées à des analyses thermiques de par DSC. Ce travail a donné lieu à une publication scientifique dans la revue ACS Applied Nano Materials [12].

I Fabrication des échantillons

Tous les échantillons sur lesquels j'ai travaillé au cours de ma thèse ont été exclusivement fabriqués dans la salle blanche du LAAS, par mes soins et avec l'aide d'ingénieurs de l'équipe TEAM, chargée du fonctionnement de la Plate-forme de Micro et Nanotechnologies du laboratoire. La salle blanche du LAAS possède un espace de 1500 m² divisé en plusieurs zones distinctes, chacune propre à une étape de procédé (dépôt sous vide, lithographie, gravure...). De nombreux moyens de fabrication et de caractérisation sont mis à la disposition des utilisateurs, permettant la réalisation de simples échantillons d'étude, ou de dispositifs applicatifs.

I.1 Élaboration des multicouches Al/CuO

I.1.1 Nanothermites de référence (*Al/CuO-ref*)

Les couches d'Al et de CuO sont déposées par pulvérisation cathodique. Cette technique de dépôt est largement utilisée en micro-électronique pour élaborer des matériaux en couches minces, tels que des métaux, semi-conducteurs ou encore des oxydes isolants. Cette méthode a l'avantage d'être assez simple et rapide, malgré le coût machine important, et d'avoir une bonne maîtrise de la nature et des épaisseurs des couches déposées. Le principe est le suivant : le substrat sur lequel on souhaite déposer le matériau est disposé sur une plaque métallique, l'anode, reliée à la masse. Une cible du matériau désirée est elle placée sur une plaque jouant le rôle de cathode. Le tout est placé dans une chambre sous vide ($\sim 10^{-5}$ Pa). Un fort potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, et un gaz inerte, souvent l'argon, est introduit dans la chambre, ce qui a pour effet de créer un plasma froid. Les ions Ar^+ sont attirés à grande vitesse vers la cathode, et entrent en collision avec les atomes de la cible qui sont arrachés de la surface. Ces atomes viennent alors se déposer sur le substrat. Les électrons secondaires émis par la cible lors des collisions ont assez d'énergie pour ioniser les atomes d'Ar, qui vont alors répéter le même schéma, le processus est donc auto-entretenu. La Figure 2.1a illustre le principe de façon simplifiée.

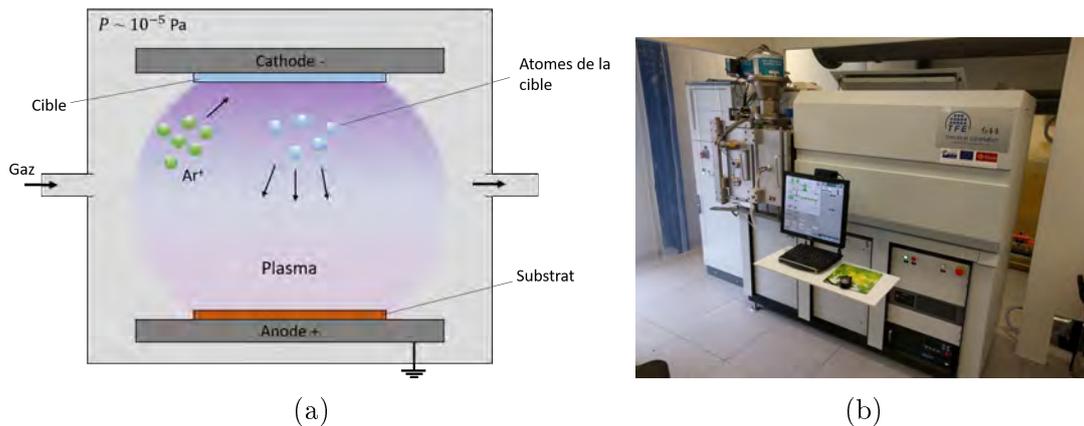


FIGURE 2.1 – (a) Schéma de principe du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique. (b) Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique Thin Film Equipment (TFE) présent au LAAS.

Pour le dépôt de couches d'oxydes métalliques, telles que l'oxyde de cuivre, un plasma d'oxygène (plasma O_2) est ajouté au plasma argon. Des calibrations et optimisations sont alors nécessaires afin de contrôler précisément les phases d'oxyde désirées. Dans le cas de l'oxyde de cuivre, la variation du rapport entre les gaz Ar/O_2 permet de varier les phases obtenues (CuO , Cu_2O ou Cu_4O_3). Dans notre cas, une étude de mise au point de dépôt de CuO a été réalisée après la réception du bâti de dépôt TFE. Il a été montré que pour une pression d'argon de 4 mTorr et une puissance de pulvérisation de 600 W, un rapport Ar/O_2 de 20/80 permet d'obtenir un film pur de CuO polycristallin. C'est ce procédé qui sera utilisé pour tous les dépôts CuO réalisés lors de l'élaboration des multicouches Al/CuO de référence, labelisés *Al/CuO-ref* dans ce chapitre.

I.1.2 Nanothermites avec nanoparticules d'or intégrées (*Al/CuO-GNP*)

Nous choisissons d'intégrer les nanoparticules d'or (Au-NPs) au sein de la première couche de CuO car se sont des objets « neutres » vis à vis de la réaction Al+CuO. De plus, l'or présente une diffusivité thermique de $127 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ajoutée à des propriétés catalytiques intéressantes pour potentiellement influencer les mécanismes d'initiation qui couple des phénomènes thermiques et chimiques. Le procédé de dépôt des nanoparticules d'or suit 3 étapes : (1) une première demi-couche de CuO (100 nm) est déposée par pulvérisation, (2) les nanoparticules d'or sont déposées sur la surface du CuO et, (3) le reste du CuO (100 nm) suivi de 14 bicouches Al(200 nm)/CuO(200 nm) puis de la dernière couche d'Al (200 nm) est déposé par pulvérisation, sur la couche comportant les nanoparticules (Figure 2.3). Le multicouche final est ainsi composé de 15 bicouches de 400 nm d'épaisseur.

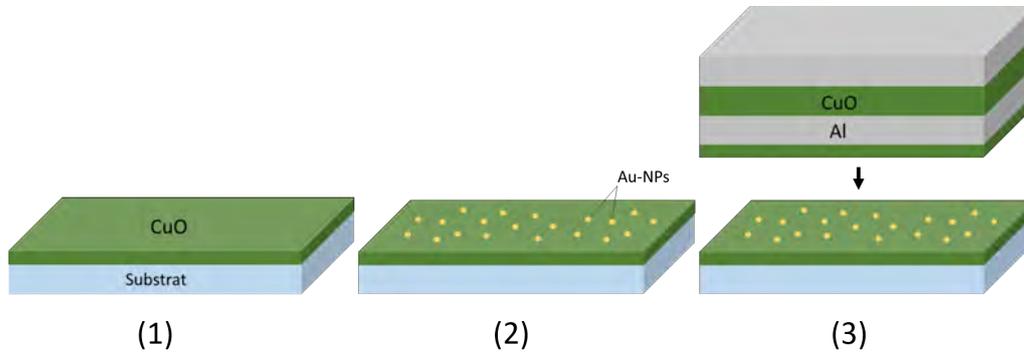


FIGURE 2.2 – Schéma simplifié des étapes de fabrication du multicouche Al/CuO comportant les nanoparticules d'or (Au-NPs).

Les nanoparticules sont déposées par photodéposition, qui consiste à faire croître des particules métalliques à la surface d'un film semi-conducteur [126], en l'occurrence l'oxyde de cuivre ici. Le substrat est plongé dans une solution aqueuse contenant un sel métallique, et est irradié par une lumière UV. Nous ne discuterons pas ici des détails de ce principe, qui nécessiterait un chapitre à part entière, mais nous pouvons simplement dire que l'excitation du CuO par des photons provoque la génération de paires électron/trou permettant la réduction des ions aurique ($\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$).

Le procédé de croissance de nanoparticules d'or sur CuO a été adapté des travaux de J. Cure [127], post-doctorant de l'équipe à mon début de thèse. D'abord, une solution aqueuse est préparée à partir de :

- une solution aqueuse de 50 mL d'acide chloraurique HAuCl_4 de concentration $[\text{Au}^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- une solution aqueuse de 0.15 mL de citrate de sodium de concentration $[\text{citrate}] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 4.85 mL d'eau déionisée (DI).
- 5 ml d'éthanol.

Le substrat avec la couche de CuO de 100 nm est ensuite immergé dans cette solution puis placé sous une lampe UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) d'une puissance de 100 W pendant 10 min. Le substrat est ensuite séché puis placé dans une étuve à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air pendant 10 min, afin d'assurer le greffage des nanoparticules d'or à la surface

du CuO. Enfin, le substrat est nettoyé à l'eau DI pour enlever tous les produits non désirés issus de la décomposition thermique des ligands présents dans le citrate.

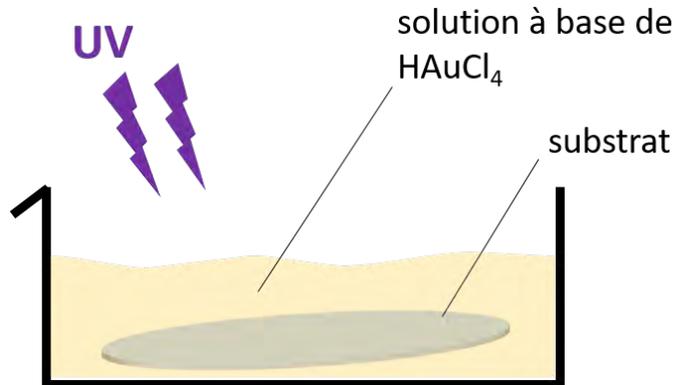


FIGURE 2.3 – Schéma du procédé de croissance de nanoparticules d'or sur un substrat comportant une couche de CuO.

La présence des nanoparticules d'or en surface du CuO est vérifiée par microscopie électronique ainsi que par diffraction de rayons X (Figure 2.4). Les particules sont comptées manuellement pour estimer une densité surfacique moyenne de particules greffées en surface. D'après les observations SEM, les nanoparticules obtenues par photodéposition présentent des tailles comprises entre 5 et 25 nm. Cependant, des agrégats de plusieurs centaines de nanomètres sont également observés.

Les mesures XRD ont été réalisées sur un film de CuO (100 nm) avant et après le dépôt des nanoparticules, en incidence rasante (GI-XRD), avec une source à radiation Cu $K\alpha$ dont la longueur d'onde est $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Les mesures ont été réalisées en mode 2θ , en balayant de 20° à 80° , avec un pas de 0.02° . Les mesures confirment la bonne nature du CuO avec notamment les deux pics caractéristiques majeurs à 38.86° et 35.69° correspondant respectivement aux plans cristallins (111) et (-111). D'autres caractéristiques au CuO sont également détectées et sont indexées sur la Figure 2.4c. Aucune signature de phases d'oxyde réduits (Cu_2O ou Cu_4O_3) n'est en revanche observée, ce qui confirme donc la bonne nature du CuO. La présence de nanoparticules d'Au est confirmée par la détection du plan cristallin (111) à 38.29° qui recouvre le plan (111) du CuO, et donc explique le gain d'intensité du pic entre les deux courbes. On détecte également des orientations mineures à 44.49° (200), 64.67° (220) et 77.66° (311). La largeur des pics mesurée indiquent des cristallites de petite taille et confirme le caractère nanométrique des particules d'or greffées en surface du CuO.

Comme indiqué plus haut, le reste du multicouche est ensuite déposé par dessus la couche de CuO comportant les nanoparticules, pour obtenir après découpe, les dispositifs initiateurs comportant des multicouches avec des nanoparticules d'or, appelés par la suite *Al/CuO-GNP*. La Figure 2.5 présente une image de coupe TEM de la première couche de CuO ainsi qu'un spectre de rayonnement de rayons X (EDS) confirmant la présence des particules d'or au sein de la couche. Le cliché TEM montre des nanoparticules (contraste très clair) d'une dizaine de nanomètre, correspondant à la taille de la majorité des particules. La spectroscopie de rayons X

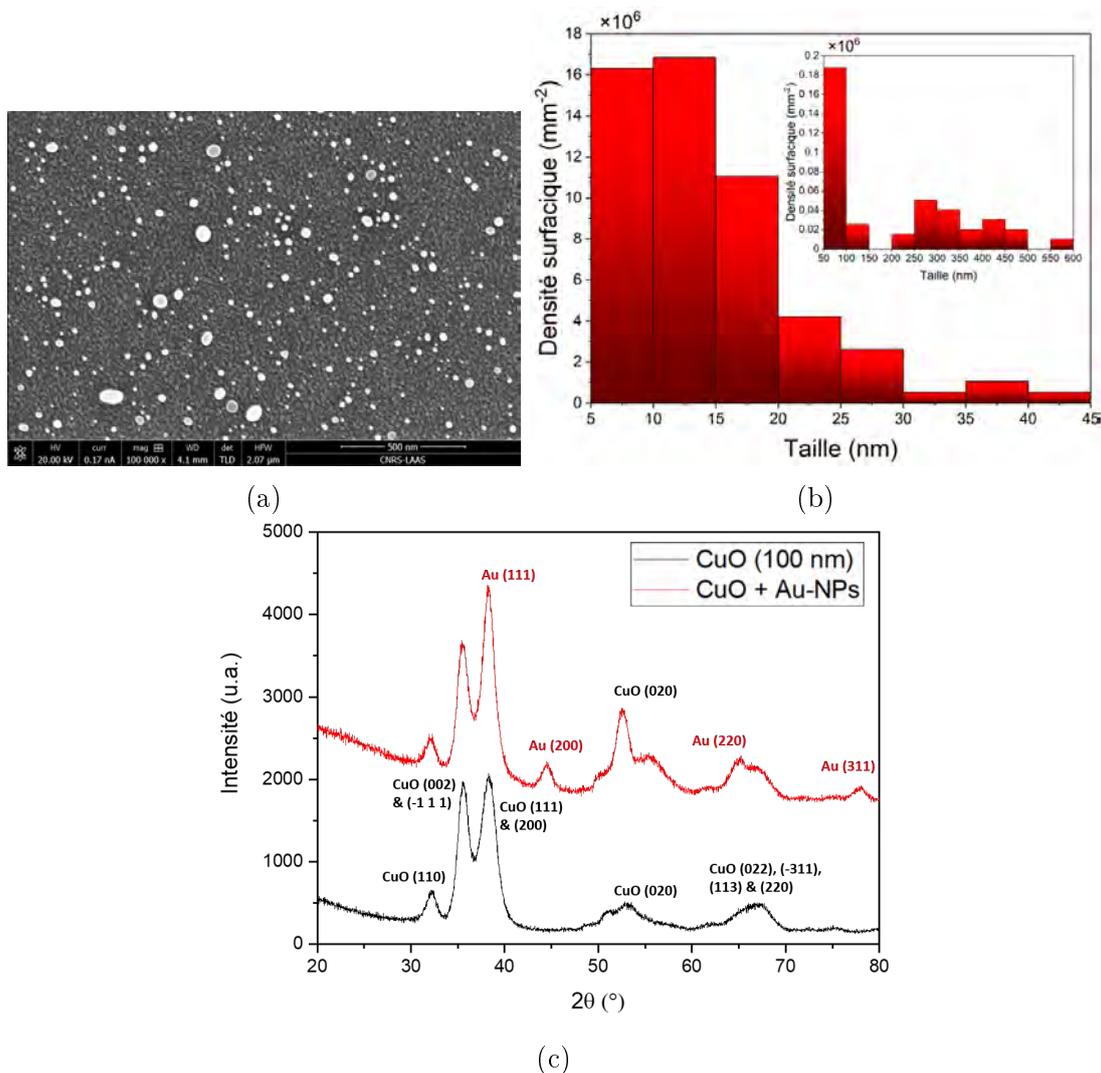


FIGURE 2.4 – (a) Image SEM montrant les nanoparticules d’Au sur la surface du CuO. (b) Distribution de taille des particules d’Au. (c) Spectres de diffraction par rayons X d’un film de CuO avec et sans nanoparticules d’or.

à dispersion d’énergie nous renseigne sur la composition chimique du matériau. Le spectre présenté correspond à la zone encadrée sur l’image électronique. L’or (Au) est détecté, confirmant la présence des particules. Du cuivre (Cu) et de l’oxygène (O) sont également détectés de par la présence du CuO. Du titane (Ti) est faiblement détecté car dans ce cas là le multicouche est déposé sur un initiateur comportant la résistance en Ti, sous la couche de CuO.

I.2 Fabrication de feuillets pour les analyses thermiques

Pour les analyses thermiques, des « feuillets » composés de 15 bicouches Al/CuO ont été fabriquées par un procédé de lift-off dont nous présentons la principe plus tard dans la section I.3.2. Ici, la nanothermite est déposée sur un wafer au préalablement structuré par photolithographie à travers un masque adéquat. Le wafer est ensuite immergé dans une solution de DMSO afin de décoller les feuillets de nanothermites du substrat. Les feuillets sont ensuite collectés, rincés à l’isopropanol ainsi que séchés.

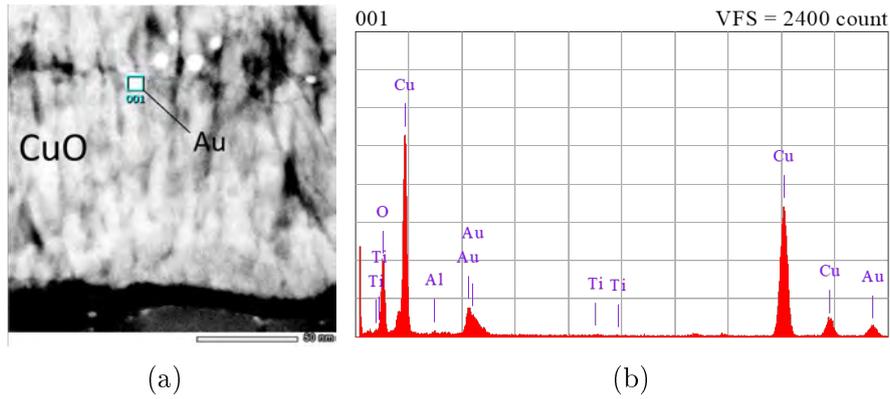


FIGURE 2.5 – (a) Image TEM de coupe transversale montrant les nanoparticules d’Au dans la première couche de CuO (b) Spectre EDS acquis dans la zone indiqué sur l’image électronique.



FIGURE 2.6 – Exemple de feuillets Al/CuO récupérés après lift-off, composés de 15 bicouches.

I.3 Fabrication des initiateurs

Lors de mon arrivée au laboratoire j’ai pu hériter d’un procédé de fabrication de puces appelées « pyroMEMS », procédé auparavant utilisé dans l’équipe pour la réalisation de dispositifs d’initiation à but applicatif, ou dans le cadre de collaborations industrielles. Un schéma simplifié en Figure 2.7 présente le principe de ces dispositifs qui consistent en un filament résistif en titane relié à des contacts en or. L’envoi d’un courant électrique dans le filament en Ti permet de chauffer par effet Joule le matériau Al/CuO déposé au contact. J’ai donc utilisé les principes de base de ce procédé afin de réaliser les échantillons permettant de caractériser l’initiation de nanolaminés Al/CuO. Le procédé, aussi appelé « process » lorsqu’il s’agit de composants MEMS, peut être divisé en deux étapes : la première consiste à réaliser la partie filament résistif qui servira à chauffer la thermitte par effet Joule.

La seconde est le dépôt du multicouche Al/CuO en contact avec le filament. Les étapes de fabrication sont détaillées ci-après.

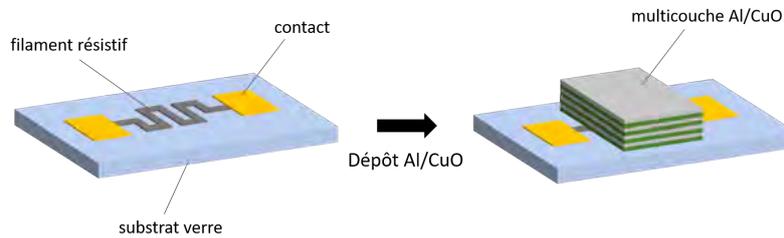


FIGURE 2.7 – Schéma de principe de l’initiateur avant et après le dépôt du multicouche Al/CuO.

I.3.1 Choix et préparation du substrat

Dans notre cas, le choix du substrat est critique de par ses propriétés thermiques. Un substrat trop conducteur tel que le silicium ($\lambda = 149 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) ne permet pas l’initiation et la propagation des multicouches Al/CuO car les pertes thermiques dans le substrat sont trop importantes. Un substrat de type verre ($\lambda = 1.2 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) est alors plus adapté. Les substrats utilisés sont des wafers de 4" (10 cm de diamètre) et ont une épaisseur de $500 \mu\text{m}$. Plusieurs initiateurs sont alors préparés sur la même plaque afin d’avoir plusieurs échantillons à disposition. Avant de commencer le procédé de fabrication, le substrat de verre est nettoyé par plasma oxygène d’une puissance de 800 W pendant 5 min afin d’assurer une bonne adhésion des résines et métaux par la suite.

I.3.2 Dépôt et mise en forme du filament

La mise en forme du filament résistif et des contacts électriques est réalisée par photolithographie optique, technique employée en micro-électronique permettant de transférer l’image d’un masque vers un substrat, à l’aide de résines photosensibles. La première étape consiste donc à réaliser les photo-masques nécessaires pour l’ensemble des étapes de mise en forme. Pour cela, le dessin du masque est d’abord réalisé sur un éditeur (Clewin), en prenant en compte les différentes couches nécessaires. Puis les photo-masques (un masque par couche) sont ensuite réalisés par lithographie laser. Pour notre type d’initiateur, cela comprend une étape de dépôt Ti/Au pour mettre en forme la résistance (filament et contacts), et une étape de gravure chimique de l’or pour faire apparaître le filament résistif en Ti.

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler avec un design de puce (labéllisé « NBW03 ») qui est parfaitement adaptés pour l’initiation. Le design a été légèrement adapté d’une étude concernant un projet industriel, afin de convenir à notre étude. La Figure 2.8 présente un schéma des puces NBW03 fabriquées dans le cadre de cette étude. La géométrie de la résistance en Ti est optimisée afin de générer un point chaud au centre du dépôt de nanothermite d’une taille de 28.4 mm^2 . Le motif de la thermite est lui aussi optimisée afin de minimiser la portion du matériau réactif en contact avec la résistance mais de maximiser la quantité de matériau.

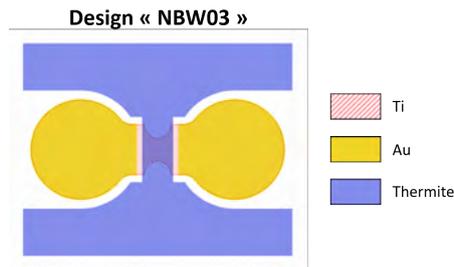


FIGURE 2.8 – Schéma des puces « NBW03 » fabriquées pour cette étude.

Le filament comportant la résistance en Ti et les contacts en Au est mis en forme par un procédé dit de « lift-off » comprenant 5 étapes (Figure 2.9) :

(1) Un film de $5\ \mu\text{m}$ de résine photosensible négative (type AZ NLOF 2035) est déposée sur le substrat verre par enduction centrifuge, qui consiste en une platine tournante à plusieurs milliers de tours par minute. La vitesse de rotation, l'accélération ainsi que le temps de rotation permet de contrôler l'épaisseur de résine déposée. La résine est ensuite recuite sur plaque chauffante à $110\ ^\circ\text{C}$ pendant 90 s afin d'évaporer les solvants contenus dans la résine.

(2) La résine est exposée à la lumière UV (405 nm) à travers le photo-masque correspondant au motif de la résistance, et la réticulation de la résine a lieu dans les zones exposées. La puissance des UV, le temps d'insolation, ou encore le type de contact entre le substrat et le masque sont des paramètres optimisés pour chaque type de résine et chaque épaisseur, et déterminent la qualité et la résolution du procédé. Après insolation, un second recuit ($110\ ^\circ\text{C}$ - 90 s) permet de terminer la réticulation de la résine.

(3) Le substrat est plongé dans un développeur de type MFCD26 afin de dissoudre les zones de résine non désirées. Dans le cas d'une résine négative, seules les zones non exposées aux UV sont dissoutes.

(4) Le substrat est ensuite inséré dans un bâti d'évaporation sous vide pour le dépôt de la couche de Ti suivie d'une fine couche d'Au ($\sim 300\ \text{nm}$). L'épaisseur de la couche de Ti, comprise entre 300 et 350 nm fixe la valeur de la résistance du filament.

(5) Le substrat métallisé est plongé dans un bain de diméthylsulfoxyde (DMSO), solvant qui dissout la résine, ne laissant le Ti/Au seulement aux endroits où la résine n'était pas présente.

L'efficacité du lift-off dépend fortement de la qualité de l'étape de photolithographie qui précède, et notamment des flans des motifs de résine qui doivent être légèrement inclinés négativement, afin de laisser une fenêtre d'ouverture au DMSO pour atteindre la résine. A la fin de cette étape, le filament et les contacts en Ti/Au sont dessinés sur le substrat.

La prochaine étape consiste à graver l'or présent au niveau du filament pour ne laisser que le Ti. Pour cela, une nouvelle étape de photolithographie consiste à venir

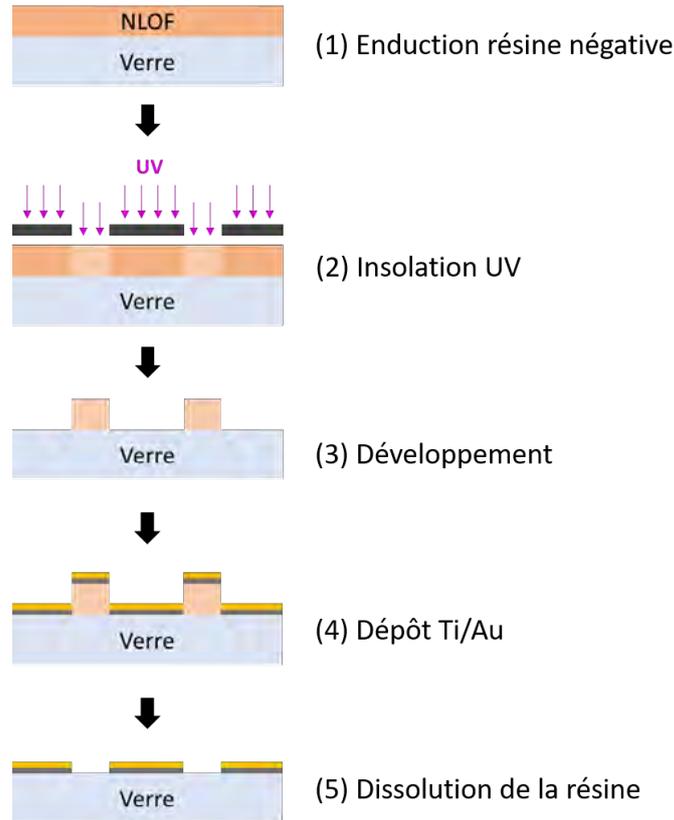


FIGURE 2.9 – Principe du procédé de lift-off utilisé pour la mise en forme des initiateurs.

enduire le substrat d'un film de $1\ \mu\text{m}$ d'une résine photosensible, cette fois-ci positive (ECI 3012). De la même façon, la résine est recuite ($90\ ^\circ\text{C}$, 1 min) puis exposée aux UV à travers un nouveau masque consistant à protéger les contacts électriques de l'exposition. Cette étape nécessite d'aligner le masque par rapport aux motifs déjà présent sur le substrat. Cet alignement est effectué manuellement, directement dans la machine d'insolation qui possède un système d'alignement précis au micron. Après un second recuit ($110\ ^\circ\text{C}$, 1 min), la résine est développée, laissant de la résine seulement au niveau des contacts. La gravure de l'or est réalisée en plongeant le substrat dans une solution mélange de iodure de potassium et de diiode ($\text{KI} + \text{I}_2$) entre une et deux minutes, en fonction de l'épaisseur d'or à graver. Une fois la gravure complète, le substrat qui comprend les filaments Ti et les contacts en Au est nettoyé à l'acétone pour enlever la résine restante. La Figure 2.10 montre une photo d'un substrat verre comportant les filaments, prêt pour le dépôt du multicouche Al/CuO.

I.3.3 Dépôt de la nanothermite et découpe

Le dépôt du multicouche Al/CuO est effectué à travers un masque solide troué, appelé « masque shadow » (Figure 2.11a) que l'on place sur la surface du substrat comportant les filaments résistifs. A noter que l'alignement est donc réalisé manuellement et peut parfois s'avérer difficile en fonction de la géométrie des dispositifs et de la résolution voulue. De plus, le masque shadow peut induire des effets d'ombrage dans certaines zones où les dimensions sont faibles, ce qui a pour conséquence

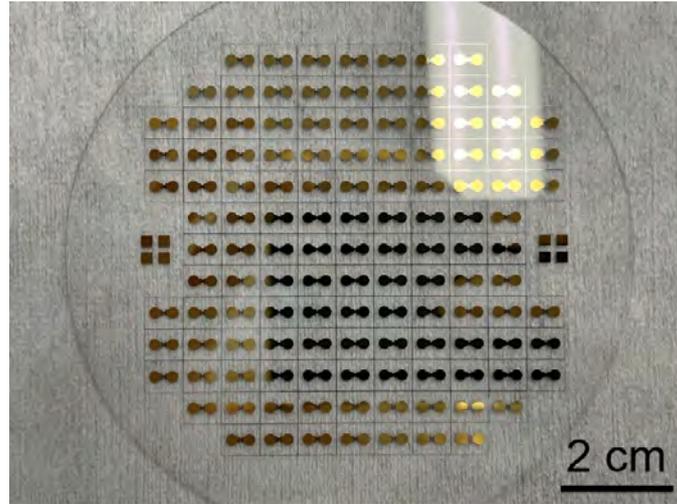


FIGURE 2.10 – Substrat verre comportant les filaments résistifs, avant dépôt du multicouche Al/CuO.

de diminuer fortement l'uniformité de l'épaisseur du dépôt dans le cas de certains motifs à faibles dimensions. Cela peut modifier la réactivité du matériau. En effet, le procédé de pulvérisation n'assure pas une bonne directivité, c'est à dire que la trajectoire des atomes déposés ne s'effectue pas parfaitement perpendiculaire à la surface du substrat. Pour réduire l'effet d'ombrage du masque, il est nécessaire d'utiliser des masques assez fins (quelques dizaines de microns d'épaisseur maximum) et de parfaire au mieux le contact entre le substrat et le masque shadow. Les masques que j'ai utilisé consistent en une feuille de nickel de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, fabriqué par électrochimie. Pour assurer un bon contact le substrat est placé entre une feuille aimantée en néodyme et le masque en Ni. Le tout est placé dans le bâti de dépôt. Le dépôt du multicouche débute toujours par une couche de CuO et se termine toujours par une couche d'Al.

* * *

Après le dépôt de la nanothermite, les substrats comportant une centaine de puces d'initiation (filaments recouverts de la nanothermite) sont alors découpés individuellement. La Figure 2.11b montre une image optique d'un initiateur après découpe. Le « H » retourné constitue la thermitte, déposée sur la résistance en Ti. La résistance électrique de l'initiateur obtenue communément avec ce type de dispositif est de l'ordre de $3\text{-}5 \Omega$.

II Effet des nanoparticules d'or sur l'initiation et les propriétés de combustion des multicouches

II.1 Sous rampe de chauffage rapide : délai et énergie d'initiation

Dans cette première étude, l'initiation de la réaction des multicouches Al/CuO se fait sous rampe thermique rapide par effet Joule, c'est-à-dire en envoyant un cou-

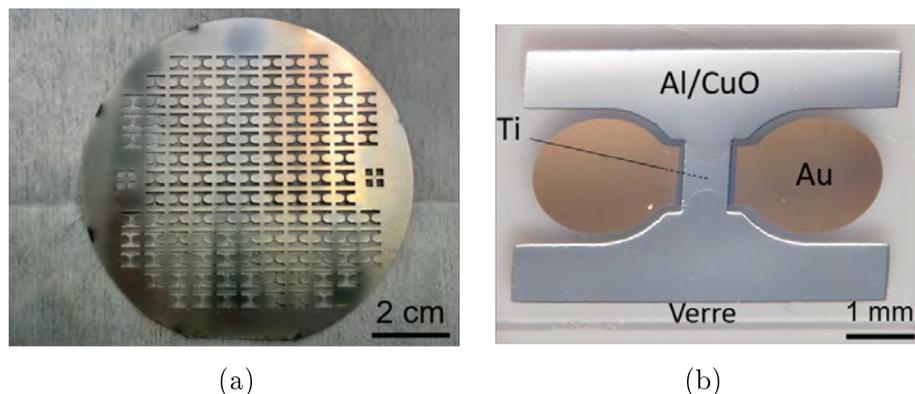


FIGURE 2.11 – (a) Masque shadow utilisé pour les dépôts de multicouches Al/CuO et (b) image optique d'un dispositif d'initiation après découpe du substrat.

rant électrique dans la résistance en Ti. L'échauffement du filament de Ti chauffe la nanothermite qui est à son contact jusqu'à sa température d'auto inflammation ce qui provoque son initiation. Ensuite la réaction se propage dans le reste de la nanothermite ce qui est détecté par le flash lumineux émis par les fortes températures de réactions. La Figure 2.14 présente un exemple d'initiation d'un multicouche Al/CuO 2:1 (15 bicouches d'une épaisseur de 400 nm, sans nanoparticules d'or), capturée à l'aide de la caméra d'un téléphone à une fréquence de 240 images par seconde. La saturation observée lors de l'allumage donne une idée de l'intensité du flash produit par la réaction. Les délais d'initiation sont donc calculés en mesurant le délai entre l'application du courant et l'apparition du flash lumineux.

II.1.1 Banc expérimental et méthodes

La Figure 2.12 présente le principe de la méthode utilisée ainsi qu'une photo du banc expérimental mis en place pour caractériser les délais d'initiation des nanothermites élaborées.

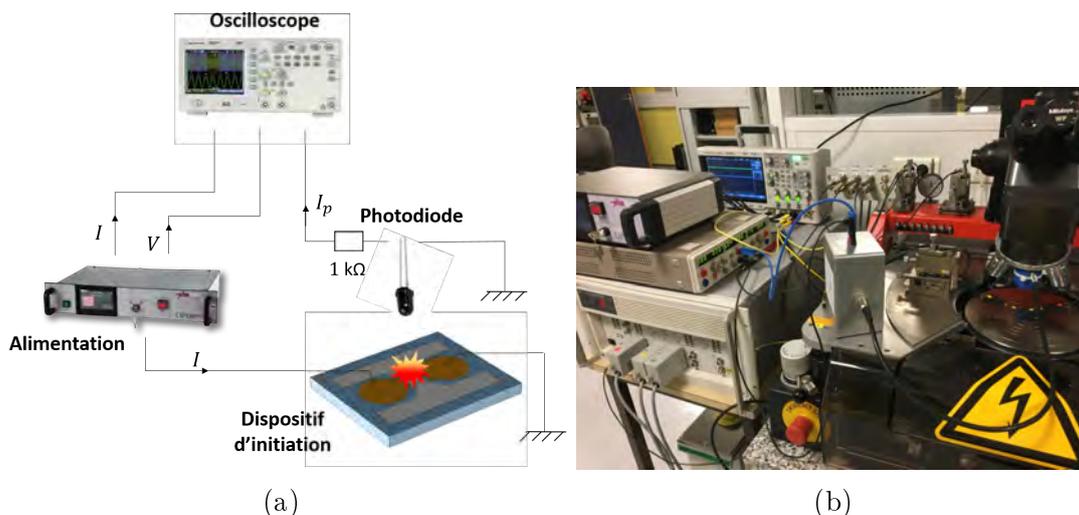


FIGURE 2.12 – (a) Schéma et (b) photo du banc de caractérisation de l'initiation.

Précisément, une station de test sous pointes qui permet de faire le contact

électrique est utilisée. Un objectif de microscope connecté à une caméra permet d'approcher précisément les pointes sur les contacts électrique et d'aligner l'échantillon. Le courant électrique est envoyé via une source pyrotechnique (NIMTECH AKLV16) générant des impulsions de courant contrôlables en intensité et en temps, et assurant des fronts de montée du courant de $\sim 25 \mu\text{s}$. Ce point est essentiel car les délais d'initiation peuvent être très courts ($\sim 100 \mu\text{s}$) et donc les caractéristiques des alimentations de laboratoire classiques ne satisfont pas ce critère. La Figure 2.13 montre le profil du courant électrique (zoomé sur $100 \mu\text{s}$), réalisée lors de l'envoi d'un pulse de 1.8 A. Dans cette expérience la durée du pulse n'est pas importante : il est fixé suffisamment long pour permettre l'initiation. Le temps auquel l'initiation intervient est détecté par une photodiode (VISHAY, BPV10) polarisée à 5 V et placée à 4 cm au-dessus de la nanothermite à caractériser. Le photocourant produit par la diode est mesuré au travers d'une résistance de $1 \text{ k}\Omega$. Enfin, il est à noter que, nous travaillons à une puissance fixe de 10 W permettant d'atteindre des vitesses de chauffe de 10^5 - $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour plus de détails, un modèle multiphysique (COMSOL) est présenté en Annexe B et estime la vitesse de chauffe de la thermité dans un initiateur de type NBW03. En fonction des légères variations de la valeur de résistance d'un initiateur à l'autre, la valeur du courant de consigne est ajustée pour obtenir une puissance d'initiation fixe égale à 10 W. Pour chaque échantillon testé, les signaux du courant, de la tension aux bornes de l'initiateur ainsi que du photocourant, sont acquis sur un oscilloscope numérique, puis traités à l'aide d'un script MATLAB maison pour en déterminer les caractéristiques d'initiation et de réaction de la nanothermite.

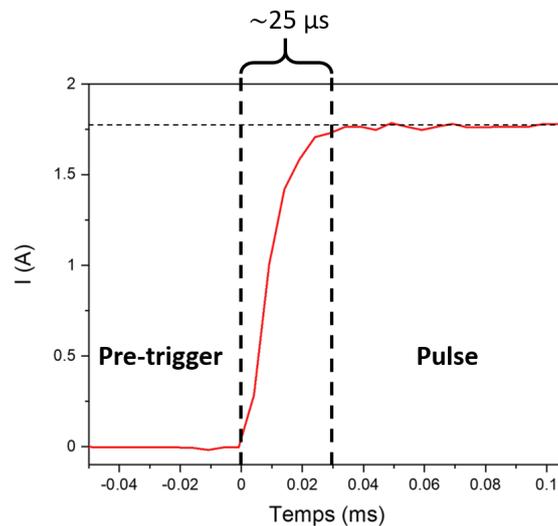


FIGURE 2.13 – Profil du courant électrique envoyé lors d'un pulse de 1.8 A, zoomé sur $100 \mu\text{s}$. Le temps de montée correspond au temps pour lequel le courant atteint sa valeur de consigne. Ce temps est de $25 \mu\text{s}$ pour la source utilisée.

Le temps d'initiation t_i (ou délai d'initiation) est défini comme étant le temps auquel la photodiode détecte une première émission de lumière. L'énergie d'initiation E_i est l'énergie nécessaire pour initier le matériau, et est définie selon l'équation III.1. Outre la mesure du temps d'initiation, la photodiode permet d'accéder à deux paramètres supplémentaires utiles de la réaction. L'intensité maximale du photocou-

rant est représentative de la température de la flamme, et l'intégrale du signal est reliée à l'énergie totale libérée lors de l'initiation. Ces deux paramètres sont utiles pour comparer les propriétés de réaction des différentes thermites même si ils ne permettent pas de remonter à la température absolue de réaction et à l'énergie totale avec cette méthode.

Pour chaque configuration de nanothermite ($Al/CuO-ref$ ou $Al/CuO-GNP$), au moins 10 tests d'initiation sont réalisés et une moyenne ainsi que l'écart sont calculés pour chaque paramètre.

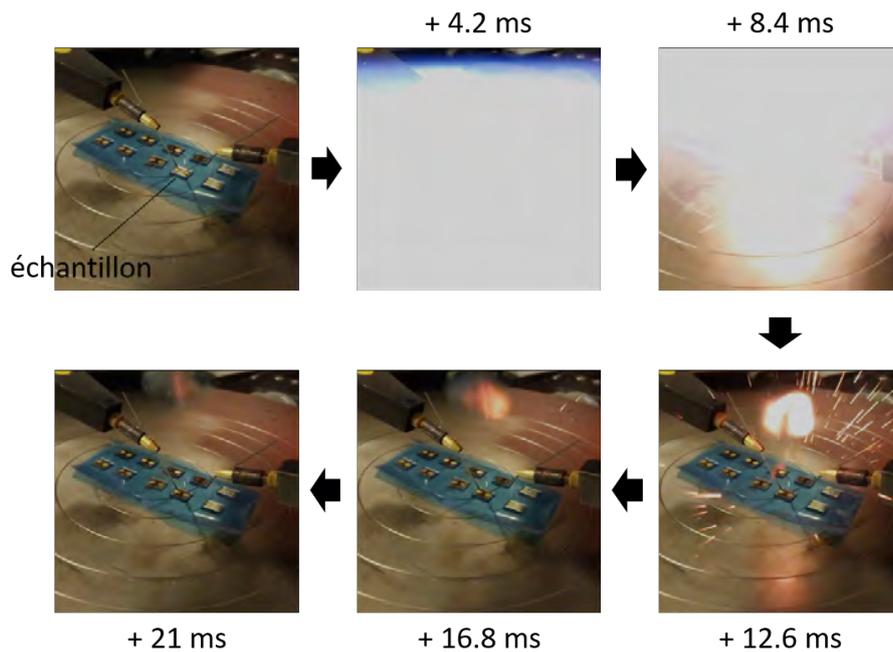


FIGURE 2.14 – Images acquises lors d'un test d'initiation. La vidéo a été capturée à l'aide d'un téléphone à une fréquence de 240 images par seconde.

II.1.2 Résultats

Les temps d'initiation (sous 10 W) des initiateurs comportant 15 bicouches Al (200 nm)/CuO (200 nm) avec nanoparticules d'or intégrées dans la première couche de CuO ($Al/CuO-GNP$) ont été comparés à ceux obtenus sur des initiateurs comportant 15 bicouches Al (200 nm)/CuO (200 nm) dits de référence ($Al/CuO-ref$) car communément utilisés dans les dispositifs pyroMEMS de l'équipe.

La Figure 2.15 montre un exemple du signal de la photodiode (ou photocourant) acquis lors d'un test d'initiation pour les deux configurations de multicouches Al/CuO, avec et sans particules d'or intégrées. Le flash lumineux émis par l'initiation du matériau provoque l'émission brutale de photocourant par la diode. Le signal atteint alors son maximum avant de redescendre à 0, après disparition de la flamme. Les temps d'initiation respectifs sont indiqués par les lignes en pointillés : ils sont mesurés à 1.56 ms et 0.24 ms pour $Al/CuO-ref$ et $Al/CuO-GNP$ respectivement. Ces valeurs sont bien représentatives des valeurs moyennes calculées sur

un total de 10 tests, indiquées dans le Tableau 2.1. Les délais d'initiation sont donc en moyenne 5.6 fois plus faibles lorsque les multicouches comportent des nanoparticules d'Or, que les multicouches de référence. Les autres caractéristiques du signal photodiode mesurées sont indiquées en Figure 2.16, et résumées dans le Tableau 2.1. Nous pouvons noter que ces caractéristiques sont assez bien conservées entre les deux configurations. En effet, la valeur du photocourant maximal est préservé à ~ 3.9 mA, ce qui indique que l'intensité de la flamme est similaire dans les deux cas. La largeur du signal est légèrement plus basse pour *Al/CuO-GNP* (7 ms contre 8 ms), ce qui a pour conséquence de réduire légèrement l'intégrale du signal (7.9 contre 8.7). Cependant, ces différences sont très légères et confirment que l'intégration de nanoparticules d'or dans la structure du multicouche n'altère pas ses performances d'initiation.

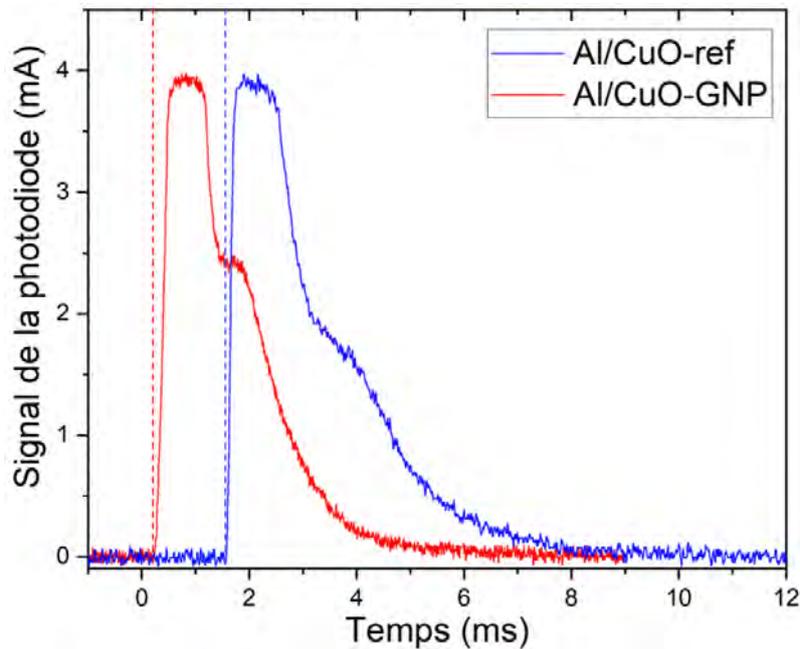


FIGURE 2.15 – Exemple de signaux émis par la photodiode (photocourant) lors de l'initiation de multicouches *Al/CuO* référence (bleu) et de multicouches comportant les nanoparticules d'Or (rouge). Les lignes verticales en pointillés indiquent la valeur du délai d'initiation dans chacun des cas.

Échantillon	t_i (ms)	Signal photodiode		
		maximum (mA)	largeur (ms)	intégrale (a.u.)
<i>Al/CuO-ref</i>	1.51 ± 0.51	3.95 ± 0.10	8 ± 1	8.7 ± 0.5
<i>Al/CuO-GNP</i>	0.27 ± 0.18	3.89 ± 0.04	7 ± 1	7.9 ± 0.5

TABLE 2.1 – Résultats des expériences d'initiation, présentant les délais d'initiation t_i et les différentes caractéristiques du signal photodiode acquis lors des tests.

II.2 Sous rampe de chauffe lente

L'analyse thermique est une méthode de choix pour étudier les mécanismes de réaction menant à l'initiation d'une nanothermite, comme présenté dans le Chapitre

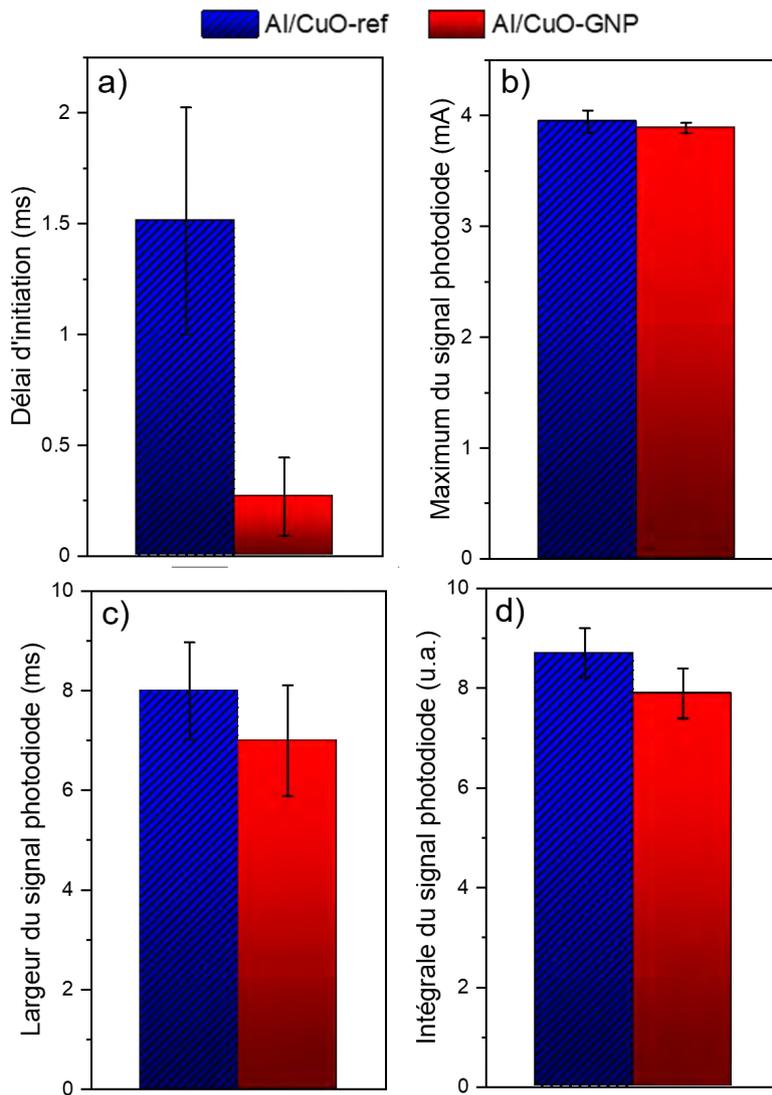


FIGURE 2.16 – Valeurs moyennes du (a) délai d'initiation, (b) du maximum du signal photodiode, (c) de la largeur du signal photodiode, et (d) de l'intégrale du signal. Les moyennes sont réalisées sur un ensemble de 10 échantillons.

1. Elle a donc été ici utilisée dans cette étude pour déterminer les températures de début de réaction (« onset »), les enthalpies de réaction ainsi que les énergies d'activation des différents mécanismes d'initiation sur chacun des configurations *Al/CuO-ref* et *Al/CuO-GNP*.

II.2.1 Méthode expérimentale

L'équipement DSC utilisé au laboratoire (NETZSCH 404 *F3 Pegasus*) est présenté sur la Figure 2.17. Au cours du chauffage, lorsqu'une réaction ou une transition apparaît dans l'échantillon, la différence de température mesurée augmente ou diminue, et permet de remonter au flux de chaleur absorbée ou dégagée par la réaction ou la transition en question. L'aire sous la courbe du flux de chaleur permet de remonter à l'enthalpie de réaction (ou chaleur de réaction) ou l'enthalpie de transition en J.g^{-1} :

$$\Delta H = \frac{1}{\beta} \int \text{signal DSC } dT \quad (\text{II.1})$$

où $\beta = dT/dt$ est la vitesse de chauffe. Le signe de cette intégrale détermine si la réaction en question est endothermique (absorbe de la chaleur) ou exothermique (dégage de la chaleur). Par convention ici, nous représentons les événements exothermiques par un signe positif tandis que les réactions endothermiques sont représentés par un signe négatif.

Ici, $\sim 7 - 8$ mg de feuillets de multicouche sont introduits dans un liner en alumine, lui même inséré dans un creuset en Pt, et chauffés avec une vitesse de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sous argon. Avant chaque expérience, une correction est réalisée : le creuset échantillon est laissé vide, et chauffé jusqu'à la température maximale sous les mêmes conditions. La courbe DSC obtenue représente la signature thermique du creuset. Ce même creuset est ensuite utilisé pour la mesure de l'échantillon. Le signal obtenu après mesure est alors soustrait au signal correction, afin de s'affranchir de l'effet du creuset. Le signal est également normalisé par rapport à la masse de l'échantillon. L'enthalpie de réaction ΔH est obtenue par l'équation II.1, en considérant l'intégrale du signal.

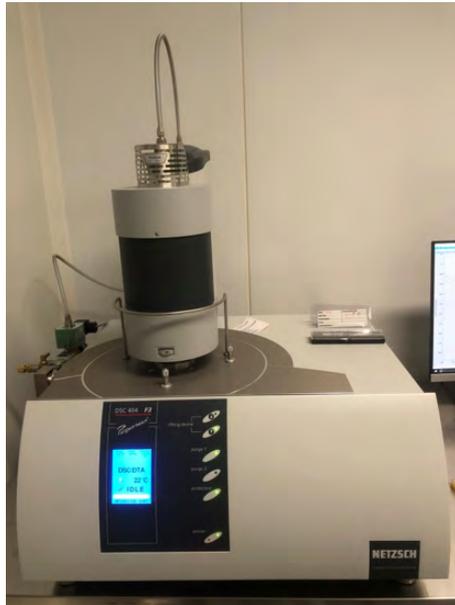


FIGURE 2.17 – Équipement DSC NETZSCH 404 *F3 Pegasus* utilisé dans le cadre de cette étude.

II.2.2 Résultats

La Figure 2.18 présente les courbes DSC obtenues sur les feuillets de référence (*Al/CuO-ref*) et les feuillets comportant les nanoparticules d'or (*Al/CuO-GNP*). Concernant les multicouches de référence (courbe bleue), les résultats sont en adéquation avec des précédents travaux réalisés dans l'équipe [67]. Nous observons 3

événements exothermiques : un premier large et faible pic exothermique (1) est observé entre 350 °C et 550 °C, avec un maximum à 490 °C. Cela est suivi par un intense pic exothermique (2) entre 550 et 650 °C, avec un maximum à 609 °C. Enfin, un dernier événement exothermique (3) est détecté à plus haute température entre 700 et 840 °C, avec un maximum à 797 °C. Il est établi qu'aux alentours de 250-300 °C, l'oxyde de cuivre commence sa décomposition ($2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$) et les atomes d'oxygène diffusent à travers les interfaces natives et débutent l'oxydation de la couche d'aluminium, ce qui provoque la croissance de couches interfaciales d'alumine amorphe. Ces couches barrières ont pour effet de ralentir l'oxydation de l'Al, ce qui est indiqué par la baisse de la chaleur dégagée, après le premier pic à 490 °C (1). La second événement (2) représente la réaction principale et marque la transition structurale de l'alumine dans une phase cristalline ($\text{am-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Enfin, la réaction d'oxydation continue (3) à travers la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, après la fusion de l'Al à 660 °C.

L'analyse thermique de l'échantillon *Al/CuO-GNP* révèle des différences sur les deux premiers événements exothermiques, entre 200 et 600 °C. Le premier événement (1) démarre à plus basse température (~ 250 °C) et possède une intensité plus élevée comparé à la référence (350 °C), et semble être composé de plusieurs contributions. Le maximum est précisément situé à 337 °C contre 490 °C dans l'échantillon référence. On peut noter la présence d'un faible pic exothermique situé à 475 °C environ, aligné avec le maximum du premier pic détecté dans la référence. Le second pic (2) est légèrement décalé à 586 °C, et présente une intensité environ 3 fois moins importante que pour l'échantillon référence. Le dernier pic est très similaire à celui de multicouche référence. Nous pouvons noter la présence d'un pic endothermique à 650 °C, qui correspond probablement à la fusion de l'Al. Pour une raison non expliquée, la fusion de l'Al n'est pas détectée dans l'échantillon référence.

Ces premières observations indiquent un premier point important : l'intégration de nanoparticules d'or dans la première couche de CuO a pour effet de réduire considérablement la température d'activation de la réaction d'oxydation de l'Al. De plus, il est intéressant de discuter de l'énergie dégagé lors de chaque événement. Pour cela, l'enthalpie de réaction, ou la chaleur de réaction, pour chaque pic $\Delta H^{(i)}$ est calculée en intégrant le signal DSC (Figure 2.18) autour du pic. La chaleur de réaction totale ΔH_{tot} correspond ainsi à la somme des différentes enthalpies. La valeur mesurée de ΔH_{tot} est notamment comparée à l'enthalpie totale théorique ΔH_{th} , issue de calculs thermodynamiques. Pour un mélange Al/CuO « fuel rich » ($\varphi = 2$), cette valeur est $\Delta H_{th} = 3.3 \text{ kJ.g}^{-1}$ [38]. Le Tableau 2.2 recense les différentes chaleurs de réaction pour les deux échantillons.

Echantillon	ΔH_{th} (J.g ⁻¹)	ΔH_{tot} (J.g ⁻¹)	Chaleur de réaction par pic (J.g ⁻¹)		
			$\Delta H^{(1)}$	$\Delta H^{(2)}$	$\Delta H^{(3)}$
Al/CuO-ref	3300	2651	561	1012	1078
Al/CuO-GNP	3300	2986	1269	554	1163

TABLE 2.2 – Enthalpies de réaction pour chaque réaction exothermique mesurées par intégration du signal DSC, normalisé par la masse du matériau.

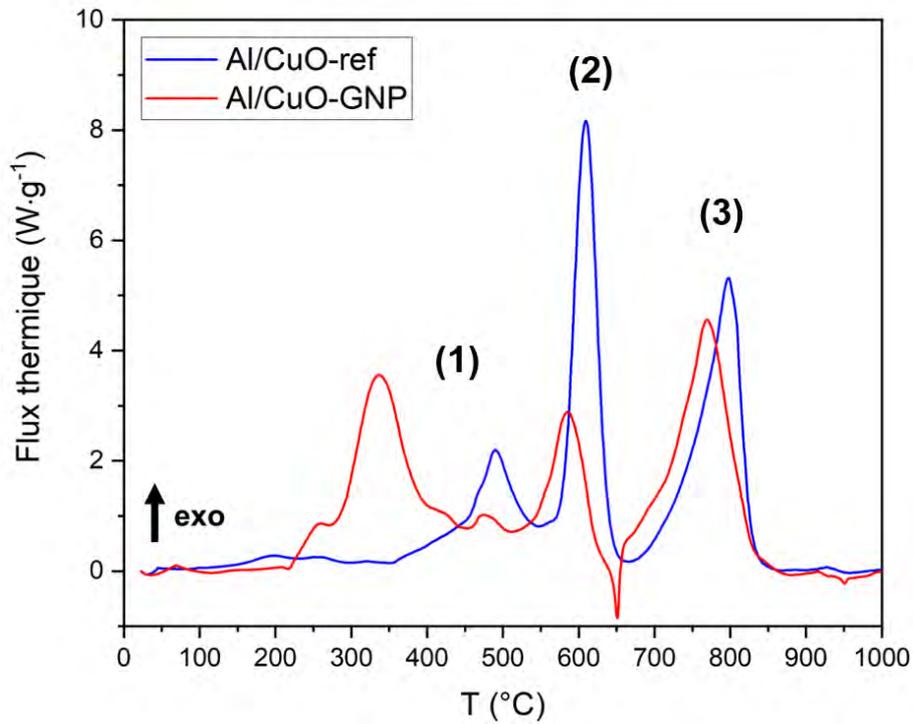


FIGURE 2.18 – Courbes DSC obtenues pour des feuillets composés de 15 bicouches Al/CuO de référence (courbe bleue) et lorsque les nanoparticules d’or sont intégrées (courbe rouge). Les mesures sont réalisées à $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d’argon. Par convention, les pics exothermiques sont représentés vers le haut.

Concernant l’échantillon *Al/CuO-ref*, la valeur expérimentale de ΔH_{tot} est mesurée à $2651\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, soit 80 % de la valeur théorique. Cela signifie que seulement 80 % de l’Al disponible est oxydé et participe à la réaction thermitique. Cela vient du fait que le reste du réservoir énergétique est consommé dans des réactions parasites telles que la formation de composés intermétalliques Al-Cu qui s’opère avant $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [89]. Ainsi dans la réalité, la chaleur de réaction totale est toujours inférieure à la valeur théorique.

En comparaison, l’échantillon *Al/CuO-GNP* présente une chaleur de réaction d’environ 90 % de la valeur théorique ($\Delta H_{tot} = 2986\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), ce qui représente une augmentation de 13 % et signifie que le réservoir énergétique est consommé plus efficacement dans les prémices de la réaction. Si l’on regarde plus précisément les enthalpies pour chacune des réactions exothermiques, nous pouvons constater que la première réaction (1) qui commence aux alentours de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ possède une enthalpie $\Delta H^{(1)}$ plus de deux fois supérieure. En effet, l’enthalpie correspond à environ 42 % de l’enthalpie totale, contre 21 % pour *Al/CuO-ref*, ce qui indique que le double du réservoir d’Al a déjà été consommé. La cinétique de décomposition du CuO et par conséquent de l’oxydation d’Al est donc améliorée. La deuxième réaction exothermique (2) présente une enthalpie $\Delta H^{(2)}$ environ deux fois plus basse que pour l’échantillon référence, ce qui est logique compte tenu qu’une bonne partie du réservoir est consommé lors de la première réaction. Enfin, le dernier événement (3) présente des pics d’une intensité similaire pour les deux nanothermites, et les enthalpies de réaction $\Delta H^{(3)}$ sont équivalentes.

II.2.3 Détermination des énergies d'activation par analyse Kissinger

Les énergies d'activation pour chaque réaction peuvent être estimées en utilisant la méthode de Kissinger [128], qui est basée sur la dépendance en température de la cinétique de réaction lors du chauffage d'un matériau à une vitesse constante. Pour rappel, l'énergie d'activation, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, représente la barrière d'énergie à franchir à un système chimique pour qu'une réaction ait lieu. En réalité, il est bien connu que la plupart des réactions ont un caractère dit séquentielle, c'est à dire qu'elles s'opèrent en plusieurs étapes. C'est le cas par exemple des multicouches Al/CuO comme nous l'avons vu en analyse DSC, dont la réaction lors d'un chauffage à vitesse constante, comporte trois réactions exothermiques distinctes. En terme de cinétique chimique, cela signifie que la réaction globale n'est pas gouvernée par une seule énergie d'activation mais plusieurs. De plus, chaque réaction est interdépendante. La méthode Kissinger que nous allons utiliser ici s'affranchie de la complexité du problème en assumant que chaque réaction mise en jeu est indépendante et peut être décrite par une seule énergie d'activation. La forme générale de l'équation de Kissinger peut s'écrire sous la forme intégrale suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E_a}f'(\alpha_p)\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (\text{II.2})$$

où $\beta = dT/dt$ est la vitesse de chauffe, T_p la température qui correspond à la position du maximum du pic en question mesurée par DSC, E_a l'énergie d'activation, A est le facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits et $f'(\alpha) = \frac{df(\alpha)}{d\alpha}$. L'avancement de la réaction α est décrit par une loi de cinétique de type Arrhenius :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{II.3})$$

La fonction $f(\alpha)$ décrit le modèle de réaction considéré. En réalité, l'avancement de la réaction α dépend de la vitesse de chauffe β , ce qui rend difficile la détermination de l'énergie d'activation. Dans une hypothèse d'une réaction du premier ordre, l'avancement de la réaction dépend de la concentration d'un seul des réactifs, et on a $f(\alpha) = 1 - \alpha$, qui donne alors $f'(\alpha) = -1$. Ainsi on obtient la relation simplifiée :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (\text{II.4})$$

Ainsi, en traçant $\ln(\beta/T_p^2)$ en fonction de $f(1/T_p)$ il est aisé d'extraire l'énergie d'activation E_a par la mesure de la pente de la droite pour chaque pic de réaction.

En pratique, une analyse Kissinger nécessite de réaliser des mesures DSC à différentes valeurs de vitesse de chauffe. La variation de β d'une mesure à une autre a pour effet de décaler légèrement la position des pics T_p . Dans notre étude, des mesures DSC ont été réalisées sur les deux échantillons *Al/CuO-ref* et *Al/CuO-ref*, pour des valeurs de β de 10, 20 et 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes DSC obtenues pour les deux échantillons sont présentées en Figure 2.19. Nous observons que l'augmentation de la vitesse de chauffe a pour effet de décaler de quelques degrés la position des

maximums, mais également d'accroître les enthalpies de réaction. Ce dernier effet est largement discuté notamment dans l'étude des transitions de phases de certains matériaux [129, 130]. La Figure 2.19 montre également l'excellente reproductibilité de mesure entre chaque analyse, qui confirme notamment les caractéristiques de ce premier pic exothermique à basse température observé pour l'échantillon *Al/CuO-GNP*.

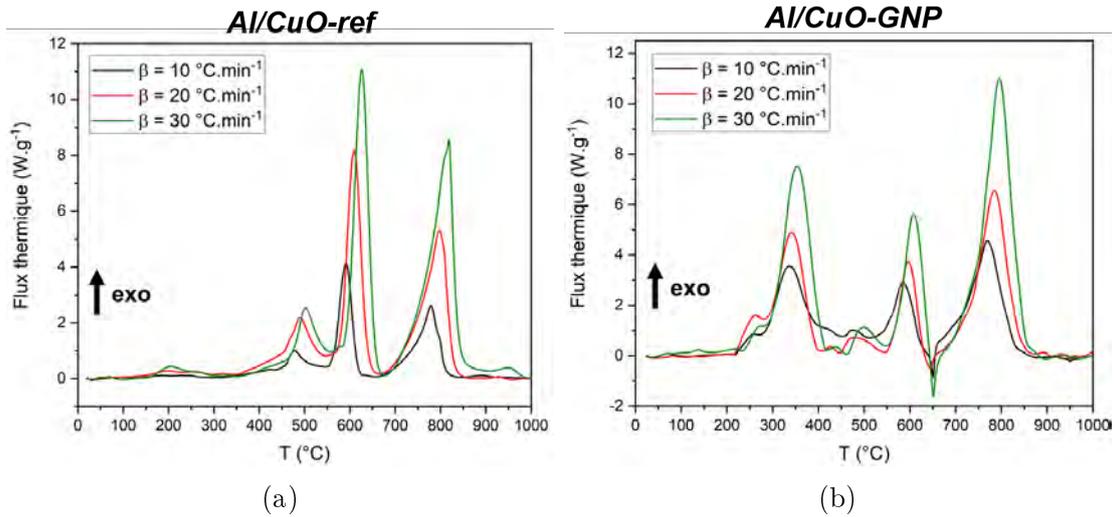


FIGURE 2.19 – Courbes DSC utilisées pour l'analyse Kissinger, obtenues pour des vitesses de chauffe $\beta = 10, 20$ et 30 °C, pour les multicouches (a) *Al/CuO-ref* et (b) *Al/CuO-GNP*.

La Figure 2.20 présente les tracés Kissinger $\ln(\beta/T_p^2) = f(1/T_p)$ pour les deux échantillons. Les énergies d'activation sont calculées pour chaque réaction et sont recensées dans le Tableau 2.3. L'énergie d'activation de la première réaction exothermique (1) chute de 83 kJ.mol^{-1} à 32 kJ.mol^{-1} pour l'échantillon comportant les nanoparticules d'or, soit une baisse considérable de 61 %. L'erreur numérique de la droite d'ajustement pour le premier pic est de $\pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cela confirme que la décomposition du CuO et l'oxydation de l'Al est déclenchée plus rapidement, à plus basse température. Pour les deux autres réactions (2) et (3), les énergies d'activation sont nettement moins affectées par la présence des particules d'or, malgré une baisse de E_a de 18 % et 13 % respectivement.

Échantillon	Énergies d'activation (kJ.mol^{-1})		
	$E_a^{(1)}$	$E_a^{(2)}$	$E_a^{(3)}$
Al/CuO-ref	83	106	140
Al/CuO-GNP	32	87	122

TABLE 2.3 – Énergies d'activation calculées pour chaque évènement exothermique, via la méthode Kissinger.

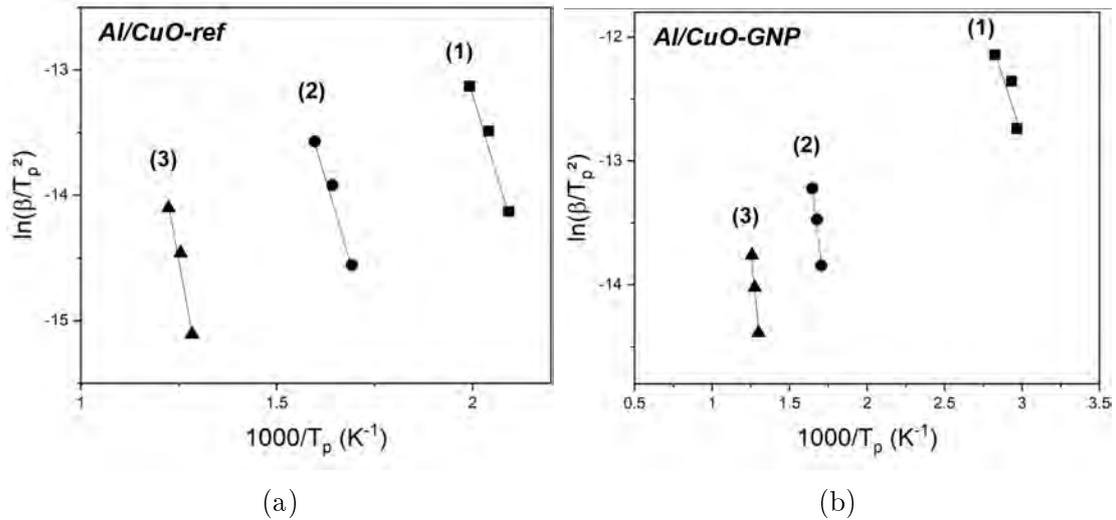


FIGURE 2.20 – Tracés Kissinger pour les multicouches (a) *Al/CuO-ref* et (b) *Al/CuO-GNP*. Les énergies d’activation sont extraites pour les 3 réactions mises en jeu, en calculant le coefficient de régression des droites d’ajustement.

II.2.4 Conclusion

En conclusion, les analyses thermiques réalisées montrent que lorsque des nanoparticules sont intégrées dans le multicouche (dans la première couche de CuO), la réaction $\text{Al} + \text{CuO}$ est améliorée d’un point de vue cinétique comme le montre notamment la baisse de l’énergie d’activation lors de la première réaction, mais également d’un point de vue énergétique car la réaction présente une enthalpie totale de réaction plus proche de l’enthalpie théorique (90 %). Nous pouvons relier le premier constat aux résultats des expériences d’initiation discutés précédemment. Nous avons en effet observé une baisse considérable des délais d’initiation pour les multicouches comportant les nanoparticules. Or l’initiation est déclenchée lorsque l’énergie fournie à la nanothermite est plus importante que l’énergie d’activation (ou barrière énergétique) de la réaction. Une baisse de la barrière énergétique peut donc être liée à la baisse de l’énergie d’initiation qui est directement liée au délai d’initiation.

Dans la section qui suit, nous tenterons de corréler les phénomènes macroscopiques observés lors des expériences d’initiation ou par analyses thermiques, avec des caractérisations de la microstructure et des différentes phases élémentaires mises en jeu, afin de comprendre en quoi et comment les nanoparticules d’or peuvent influencer les premières phases de l’initiation. Est-ce un effet thermique, mécanique ou catalytique ?

III Impact de l'intégration des nanoparticules d'or sur la croissance des multicouches et leur évolution sous chauffage

Nous étudions dans un premier temps l'effet de l'intégration des nanoparticules sur la microstructure des empilements Al/CuO. Puis pour mieux comprendre les raisons de l'apparition du pic exothermique à basse température (qui commence autour de 250 °C) lorsque les nanoparticules sont présentes, nous étudierons l'évolution de la structure de l'échantillon *Al/CuO-GNP* après des recuits à 400 °C. Cette température de 400 °C est choisie car elle se situe après le premier pic à basse température observé pour *Al/CuO-GNP*, mais avant l'apparition du pic exothermique observé dans l'échantillon de référence *Al/CuO-ref* (Figure 2.21). Ainsi, pour la configuration *Al/CuO-GNP*, la réaction est, à 400 °C, dans un état déjà bien avancé, alors que dans la configuration *Al/CuO-ref* la réaction est tout juste déclenchée. Nous devrions donc voir une différence sur la structure interne des multicouches.

Par la suite, nous utilisons des techniques de diffraction de rayons X (XRD) ainsi que des techniques de caractérisation par microscopie électronique à balayage et en transmission, couplées à de la spectrométrie par perte d'énergie d'électron (EELS). Des coupes transversales ainsi que des lames fines FIB (Focused Ion Beam) sont réalisées afin de pouvoir observer la structure interne par microscopie en transmission (STEM/HRTEM). Pour ces analyses, des échantillons additionnels *Al/CuO-ref* et *Al/CuO-GNP* ont été fabriqués. Ils consistent toujours en des multicouches Al/CuO composés de 15 bicouches 200nm/200nm, mais sur des substrats en silicium afin de faciliter l'observation en microscopie électronique. Dans le cas des échantillons *Al/CuO-GNP*, les nanoparticules d'or sont déposées au sein de la première couche de CuO par le même procédé de photodéposition que discuté plus haut.

III.1 Observation de la structure interne des multicouches avec et sans nanoparticules

La Figure 2.23 montre une image de la surface de l'échantillon *Al/CuO-GNP* ainsi qu'une coupe transversale, sur laquelle on distingue nettement les 15 bicouches Al/CuO. La surface du multicouche n'est pas régulière et on peut notamment noter la présence d'excroissances apparentes à des dômes. L'analyse de la tranche nous permet de distinguer les nanoparticules d'or au sein de la première couche de CuO. Ces particules, repérées par des flèches sur l'image, sont en réalité dans agrégats de taille 50-200 nm. La plupart des nanoparticules (~10-20 nm) sont difficilement distinguable par microscopie à balayage, et nécessite une imagerie électronique en transmission (Figure 2.4). Un zoom est effectué autour d'une particule mesurée à ~150 nm. On peut clairement noter que la présence des particules d'une centaine de nanomètre altère la morphologie des couches d'aluminium et d'oxyde de cuivre. En effet, les irrégularités créées par ces particules dans la première couche de CuO ont pour effet de faire croître pendant le dépôt un défaut appelé « nodule », qui se propage dans la totalité de l'épaisseur du matériau, tel une onde. Le phénomène de croissance de nodules, ou défauts nodulaires, est en réalité très documenté dans la

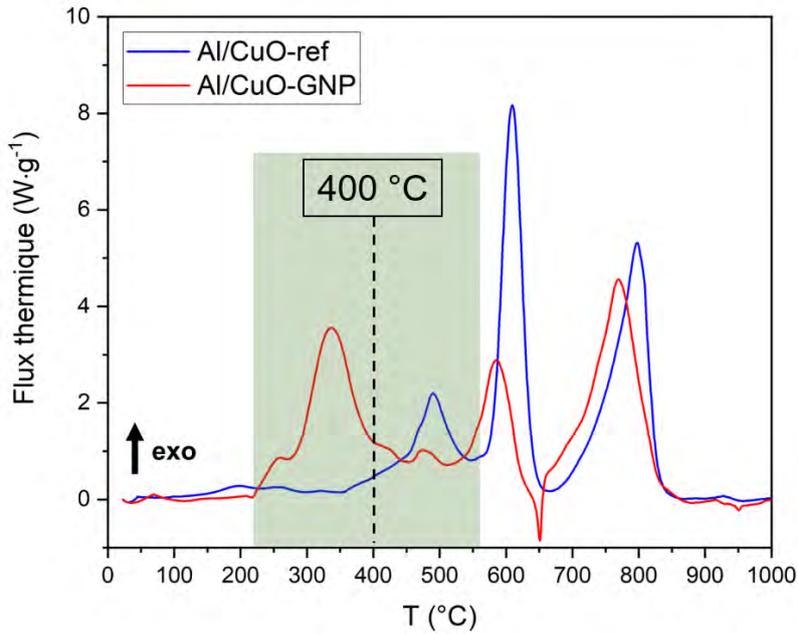


FIGURE 2.21 – Courbes DSC montrant la zone de température d’intérêt. Dans les deux cas, à 400 °C, la réaction Al+CuO n’est pas dans le même état d’avancement.

communauté des films minces en PVD, notamment dans les revêtements de matériaux pour l’optique tels que des lentilles ou des miroirs [131–134].

Plus généralement, la formation d’un nodule est causé par la présence d’une particule généralement appelée « germe », sur la surface sur laquelle le dépôt est réalisé. Dans notre cas, les germes sont représentées par les nanoparticules d’or. Lors du dépôt PVD, le nodule croît sous la forme d’un cône inversé qui se propage sur toute l’épaisseur du film, et forme alors en surface une excroissance similaire à un dôme (Figure 2.23a). La surface de ce cône représente une frontière abrupte, zone dans laquelle les couches subissent de forte déformations et donc sont fragilisées. De plus, la taille de la particule à l’origine du nodule influe fortement sur son amplitude. D’après le schéma simplifié présenté en Figure 2.23a, pour une approximation d’une particule parfaitement sphérique, il est possible d’estimer la taille du nodule D (la taille du dôme en surface) en fonction de la taille de la particule d et de l’épaisseur totale du film T , suivant la relation suivante :

$$D \sim \sqrt{Td} \quad (\text{III.1})$$

Dans notre cas, nous avons vu que seules les particules d’une taille minimale de 50-100 nm ont un effet sur la morphologie du multicouche, générant ces défauts nodulaires. Cela est cohérent avec le fait que l’épaisseur de la demi-couche de CuO (100 nm) sur laquelle les particules d’or sont déposées. Ainsi les particules d’une taille largement inférieure à cette épaisseur n’altèrent pas le dépôt des couches. La relation entre la taille du nodule et la taille de la particule est investiguée. Pour cela, pour différents nodules sélectionnés, le diamètre du dôme D et le diamètre de la particule d à l’origine du nodule sont mesurées. L’épaisseur totale du multicouche (T) est mesurée à 6.3 μm . La Figure 2.23b montre l’évolution de la taille du nodule D^2 en fonction du produit Td . La droite rouge correspond à un ajustement linéaire,

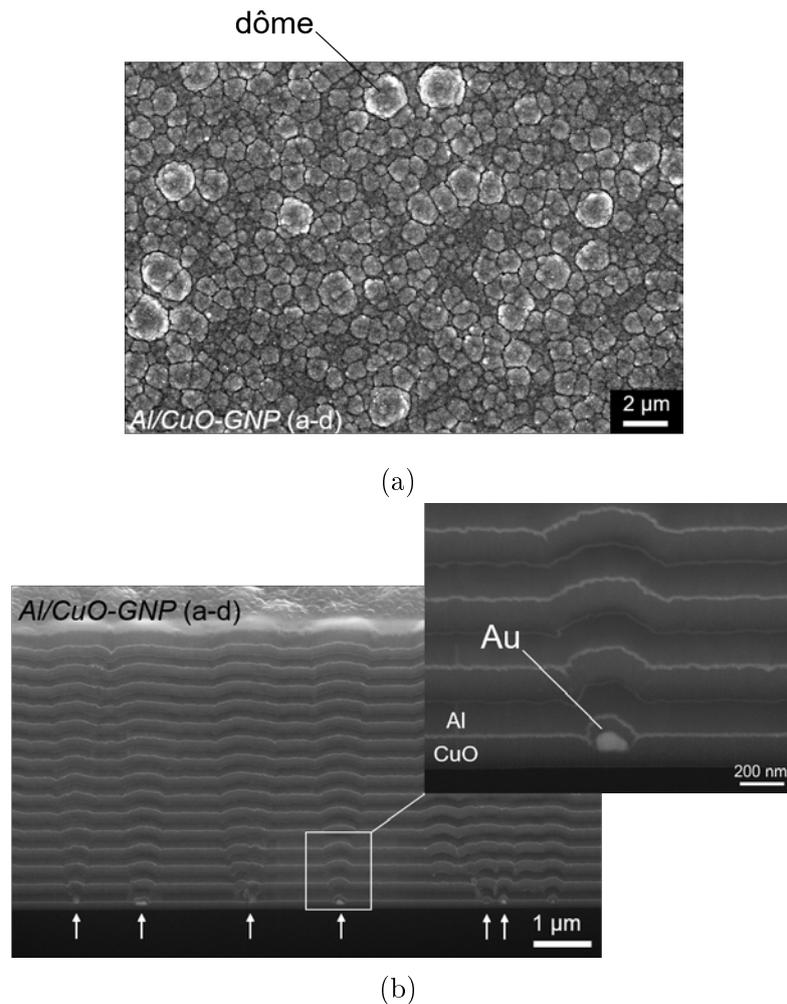


FIGURE 2.22 – (a) Image SEM de la surface de l'échantillon *Al/CuO-GNP* après dépôt (a-d). (b) Coupe transversale du multicouche observée par SEM, révélant les nanoparticule d'or dans la première couche de CuO, repérées par des flèches. Le zoom permet de distinguer clairement la morphologie du dépôt autour de la particule.

et confirme la relation décrite plus haut.

Des caractérisations complémentaires par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) permettent d'analyser l'état de la microstructure et la morphologie des défauts nodulaires, avec une meilleure résolution. La Figure 2.24a montre une image STEM (en champ sombre) du multicouche *Al/CuO-GNP* après dépôt (a-d) focalisant sur une zone d'intérêt qui présente le chevauchement de deux nodules, générés par des agrégats de 238 nm et 252 nm. Les frontières de ces deux nodules présentent des zones fragiles, caractérisées par une faible densité, des zones poreuses ou encore des cavités. Cette fragilité est notamment plus importante à la frontière où les deux nodules se chevauchent. On peut également noter que les plus petites particules présente sur l'image produisent des petits défauts nodulaires, qui n'ont un impact seulement sur les premières couches. La Figure 2.24b montre un nodule généré par une autre particule d'or (de taille ~ 200 nm). Il est intéressant ici de s'attarder sur la morphologie des différentes couches. En effet, à l'intérieur du nodule, les couches d'oxyde présentent de nombreuses irrégularités, et la structure

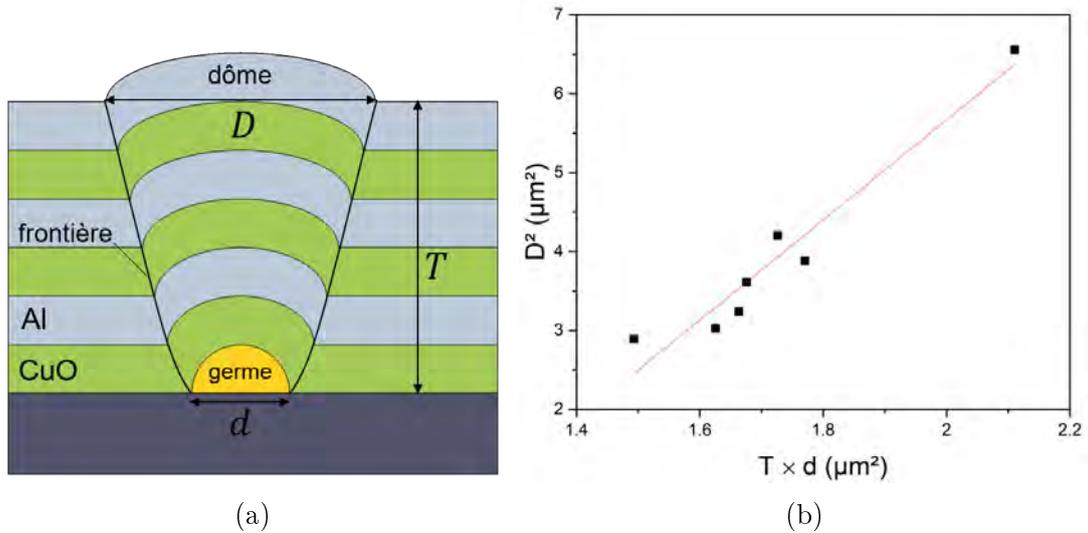


FIGURE 2.23 – (a) Représentation schématique d’un défaut nodulaire généré par une particule d’or dans un multicouche Al/CuO. (b) Évolution de D^2 en fonction du produit Td , mesuré sur plusieurs nodules. La droite correspond à un ajustement linéaire.

native colonnaire du CuO est localement perdue, au détriment d’une perte de densité. Ainsi, lors du dépôt par dessus la particule, la pénétration des atomes d’Al au sein du CuO est amplifiée, et il en résulte d’une dégradation locale des interfaces entre réactifs.

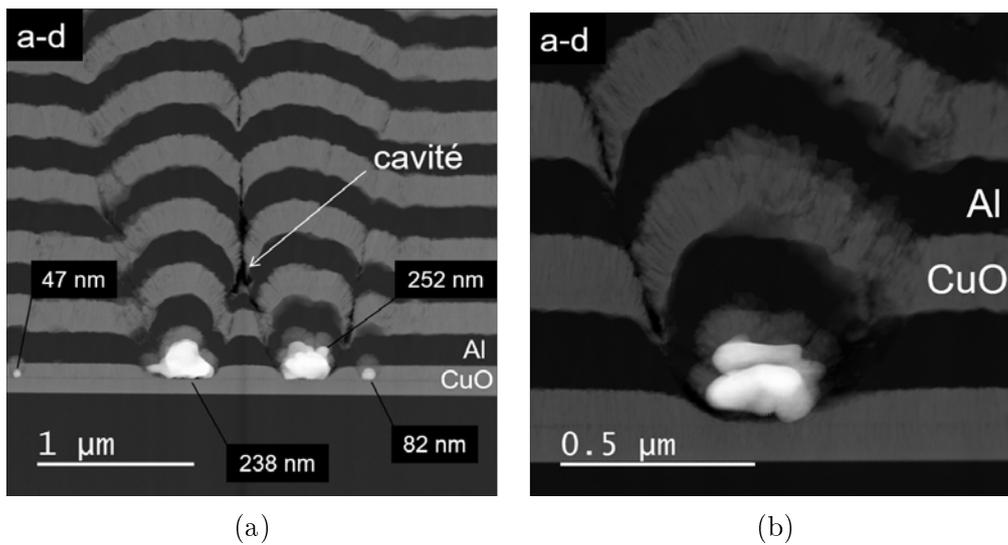


FIGURE 2.24 – (a) Image STEM du multicouche *Al/CuO-GNP* après dépôt (a-d) montrant le chevauchement de deux défauts nodulaires. (b) Zoom sur un nodule, montrant la morphologie des couches et interfaces à l’intérieur du nodule.

III.2 Évolution de la structure après recuit à 400 °C

Les recuits des échantillons ont été réalisés dans un four de recuit thermique, jusqu'à 400 °C sous chauffage lent (10 °C.min⁻¹) et en présence d'un flux de N₂. La température de 400 °C est maintenue pendant une heure, puis les échantillons sont refroidis naturellement dans le four, par inertie thermique.

Une analyse préliminaire d'une coupe transversale réalisé par FIB est présentée en Figure 2.25 et compare la structure du multicouche après dépôt (a-d) et après le recuit à 400 °C. On remarque un important endommagement de la structure ainsi que des changements de morphologie, indiqués par la présence de nombreux pores et cavités à l'intérieur des nodules. On peut également noter un endommagement des couches à l'extérieur des nodules. Ces dommages structurels sont plus importants autour des frontières des nodules et notamment à l'endroit où les deux nodules se chevauchent. Il est intéressant de noter que ces cavités sont présentes uniquement au sein des couches de CuO, ce qui indique que la décomposition du CuO et donc la libération d'oxygène, provoque un endommagement structurel. Nous pouvons également noter l'épaississement des interfaces entre réactifs, provoqué par la croissance d'alumine aux interfaces. De plus, au sein des nodules, ces interfaces ne sont plus bien définies et présentent de nombreuses discontinuités. On identifie notamment la présence de chemins de diffusion traversant les couches, localisés le long des frontières du nodule, qui sont la conséquence de la diffusion de atomes d'oxygène vers les couches d'Al. Ces zones apparaissent en gris clair sur l'image électronique, et sont probablement constitués majoritairement d'alumine. Cet effet est d'autant plus marqué autour de la particule à l'origine du nodule.

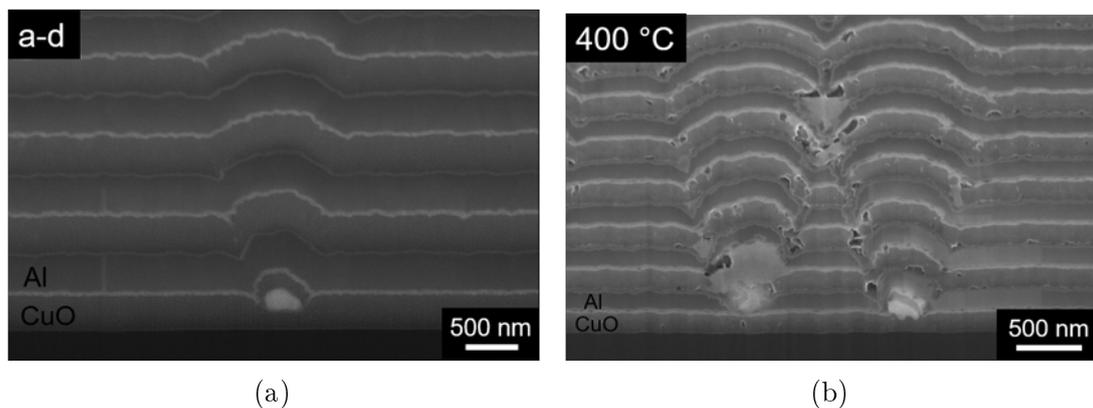


FIGURE 2.25 – Image SEM d'une coupe transversale du multicouche *Al/CuO-GNP* (a) après dépôt et (b) après le recuit à 400 °C.

La Figure 2.26 présente des images de coupes TEM du multicouche *Al/CuO-ref* avant et après recuit. Sans les nanoparticules d'or, la structure du multicouche reste intacte et on observe un épaississement des interfaces, de 4-5 nm à 18 nm et 14 nm pour les deux interfaces respectives CuO/Al et Al/CuO. Cela est dû à l'oxydation de l'Al aux interfaces et à la croissance d'alumine. De plus, on peut noter qu'à 400 °C, la structure colonnaire est perdue au détriment d'une structure plus granulaire. Ces résultats ne sont pas surprenants et des observations similaires ont été l'objet

de précédents travaux [89].

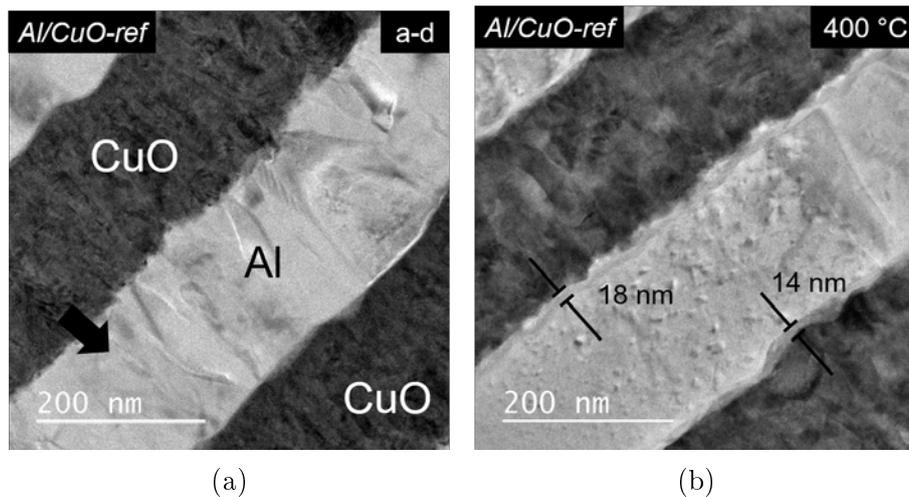


FIGURE 2.26 – Images TEM du multicouche de référence *Al/CuO-ref* (a) après dépôt et (b) après recuit à 400 °C. La flèche indique le sens de dépôt des couches.

Lorsque les nanoparticules d'or sont intégrées dans le multicouche (échantillon *Al/CuO-GNP*), la structure et la morphologie des différentes couches sont considérablement impactées. Les images STEM (en champ clair) présentées en Figure 2.27 montrent qu'après le recuit à 400 °C, la morphologie des couches d'oxyde et des interfaces est fortement dégradée, et est illustré par les « taches » brillantes, qui indiquent la présence de pores et de cavités. Le zoom présenté en Figure 2.27c confirme une fois de plus la perte de structure du CuO due à sa réduction. De plus, l'excellente résolution permise par le STEM permet de confirmer le caractère mal défini des interfaces entre réactifs, et d'estimer leur épaisseur entre 20 et 50 nm, ce qui représente en entre 10 et 25 % du réservoir d'Al.

* * *

Pour résumer les analyses de la microstructure, nous avons observé que la présence de nanoparticules d'or au sein de la première couche de CuO, et plus précisément la présence de plus grosses particules (50-200 nm), génèrent des défauts durant le dépôt des couches, appelés nodules, qui fragilisent la structure du multicouche et accroît localement l'intimité des réactifs. Lorsque le matériau est chauffé jusqu'à 400 °C, l'état de la microstructure ainsi que la morphologie des couches sont fortement impactés. Les défauts nodulaires au sein de la structure ont pour effet de promouvoir la diffusion des espèces, à travers des interfaces mal définies et endommagées. En comparaison, pour un multicouche de référence sans intégration de particules d'or, le recuit thermique à 400 °C a seulement pour effet l'épaississement des couches interfaciales (~15 nm), dû à la croissance d'alumine amorphe. En revanche, la structure des couches de CuO restent intègres, et aucune délamination ou présence de cavités n'est détecté à cette température. Il est donc évident qu'à 400 °C, le multicouche comportant les nanoparticules d'or est dans un état de la réaction qui est nettement plus avancé que l'échantillon référence. Ces observations sont en accord avec

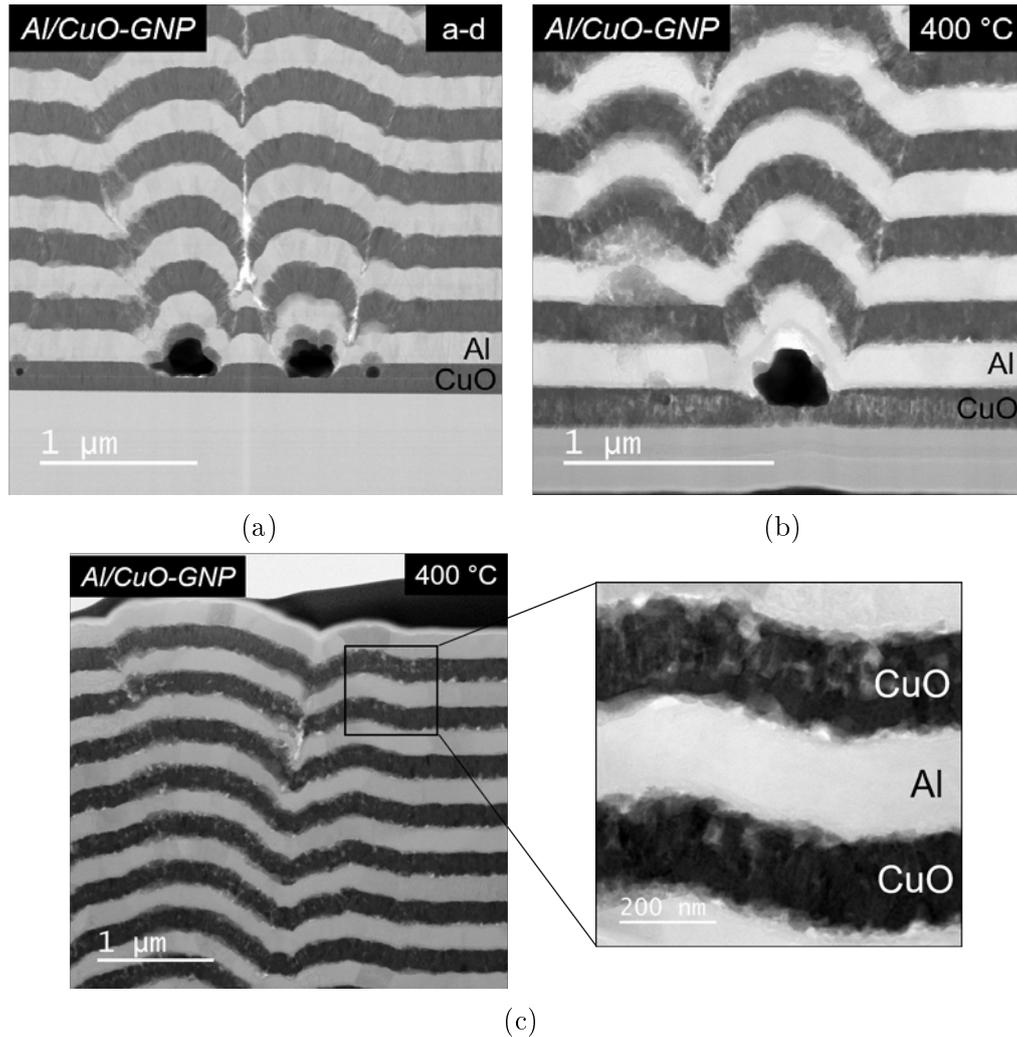


FIGURE 2.27 – Images TEM d’une coupe transversale du multicouche *Al/CuO-GNP* (a) après dépôt et (b) après recuit à 400 °C. (c) Zoom sur les couches aux alentours du défaut nodulaire.

la détection du pic exothermique à basse température lors des analyses DSC, ce qui confirme l’amélioration des performances de la réaction thermitique et notamment la baisse des énergies d’activation.

III.3 Évolution de la composition des multicouches après recuit à 400 °C

Pour confirmer le scénario ci-dessus présenté, nous avons analysé dans ce qui suit l’évolution de la composition chimique des différentes phases présentes dans le multicouche après chauffage à 400 °C.

III.3.1 Méthodes expérimentales

Ici, deux techniques sont utilisées pour analyser la composition chimique des échantillons : la diffraction de rayons X en incidence rasante (GI-XRD) en mode 2θ

ainsi que la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) couplée à l'analyse STEM, qui permet de sonder la composition chimique à l'échelle du nanomètre. Il est notamment possible de détecter des changements dans les états d'oxydation de l'Al et du Cu, permettant ainsi de suivre l'avancement de la réaction thermitique. Une explication simplifiée du principe de la spectroscopie EELS appliquée aux multicouches Al/CuO est présentée en Annexe A.

III.3.2 Analyses XRD

La Figure 2.28 montre les diagrammes de diffraction pour le multicouche après dépôt (a-d), ainsi qu'après le recuit à 400 °C. Avant le recuit, le spectre montre la présence des phases de CuO, déjà discutées précédemment. Une réflexion majeure (111) de l'Al autour de 39° est détectée et est confondue avec celle du CuO (111), comme le montre la forte intensité du pic. D'autres orientations cristallines de l'Al sont détectées autour de 45°, 65° et 79°. Après recuit à 400 °C, des phases additionnelles d'oxyde de cuivre (I) Cu₂O sont détectées, avec la présence des réflexions (111) à 36° (épaulement avec le CuO), et (200) à 42°. En effet, à cette température, le CuO commence à se décomposer ($2 \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$). Une phase cristalline d'alumine Al₂O₃ n'est en revanche pas détectée car toujours présente sous forme amorphe à cette température, sa température de cristallisation se situant autour de 600 °C. La largeur des pics présentés sur le diagramme de diffraction indique des cristallites (ou grains) de petite taille.

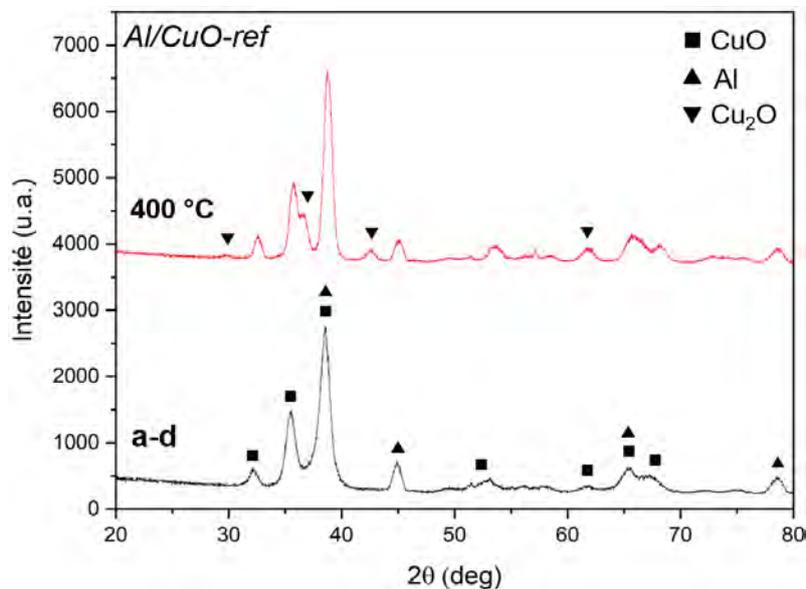


FIGURE 2.28 – Diagrammes XRD de l'échantillon *Al/CuO-ref* après dépôt (a-d) et après recuit à 400 °C.

Concernant l'échantillon comportant les nanoparticules d'or (Figure 2.29), l'effet du recuit à 400 °C est très intéressant et corrobore les observations et scénarios discutés précédemment. Premièrement, les mêmes phases de Cu₂O sont détectées, et on peut notamment noter que l'intensité relative du pic à 36° correspondant à la réflexion majeure (111) est nettement supérieure que pour l'échantillon précédent,

ce qui signifie que la concentration de cette phase de Cu_2O est plus importante par rapport aux phases de CuO . De plus, des réflexions correspondant au cuivre métallique (Cu) sont très nettement détectées, comme indiqué par les pics fins à $43^\circ(111)$, $50^\circ(200)$ et $74^\circ(220)$. Cela indique qu'une partie du CuO a complètement été décomposée ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$) et donc que la réaction thermitique est dans un état avancé.

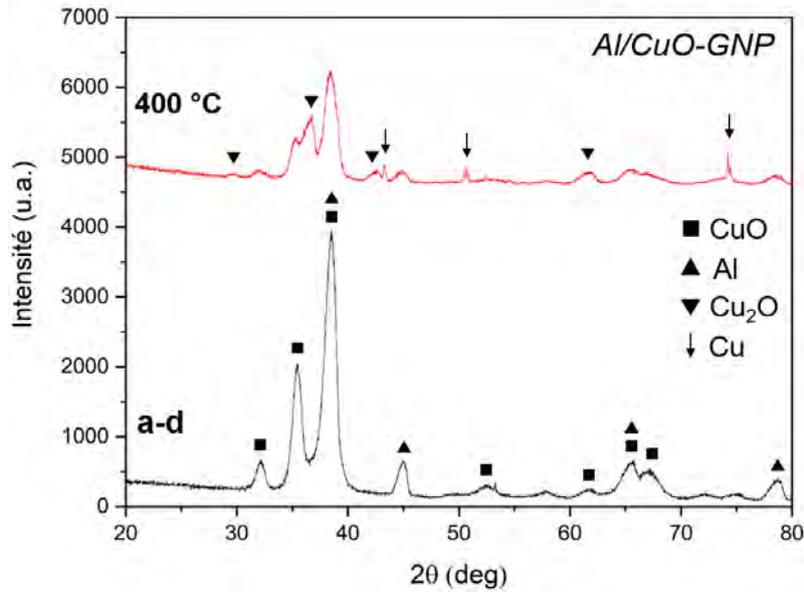


FIGURE 2.29 – Diagrammes XRD de l'échantillon *Al/CuO-GNP* après dépôt (a-d) et après recuit à 400°C .

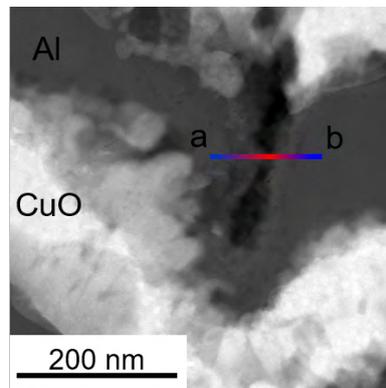
Les analyses par XRD montrent donc que lorsque les nanoparticules d'or sont intégrées dans le multicouche Al/CuO , la décomposition du CuO est plus efficace. En effet, des phases de Cu (produit final de réaction issu de la décomposition totale du CuO) sont détectées à 400°C contrairement au multicouche de référence dans lequel seulement la croissance de phases de Cu_2O est détectée. La décomposition totale d'une partie du réservoir de CuO à 400°C indique donc que la libération d'oxygène est facilitée pendant la réaction. En conséquence directe, l'oxydation du réservoir d'Al est plus efficace. Cela est en accord avec les analyses de la microstructure dans lesquelles nous avons observé la présence d'interfaces fortement épaissies (20-50 nm), caractéristiques d'une oxydation du réservoir d'Al plus performante.

III.3.3 Analyses STEM-EELS

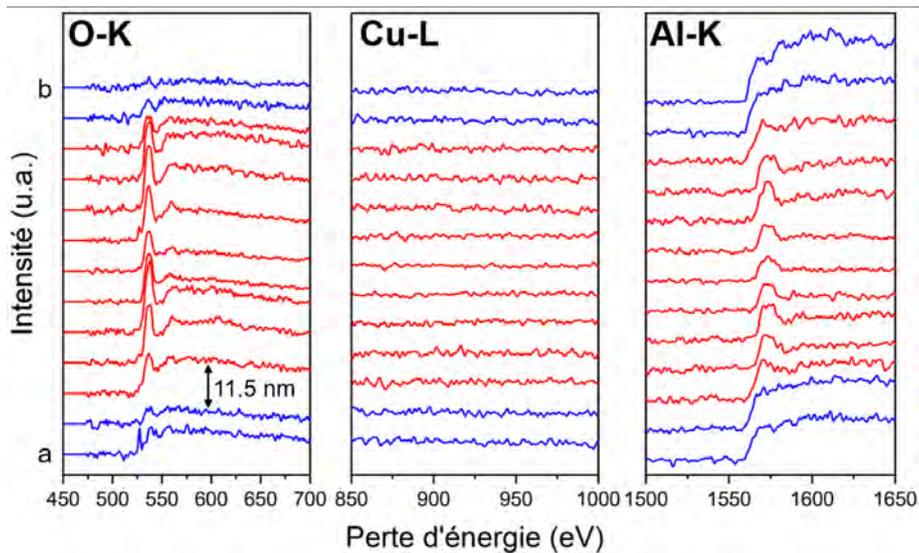
Les analyses qui vont suivre se focalisent sur des zones d'intérêt présentant des changements de morphologie ou des interfaces endommagées. Ces zones se situent aux niveaux des frontières des nodules, où l'effet est le plus marqué. Pour chaque zone, des spectres de perte d'énergie sont acquis le long d'une ligne de quelques centaines de nanomètre, indiquée sur l'image électronique dans chaque cas, avec un pas de mesure de 1-2 nm. Tous les points ne sont pas retenus, et les spectres sélectionnés sont tous équidistants. Chaque spectre est décomposé sur 3 plages d'énergie focalisant sur les structures fines de chaque élément (ELNES, « Energy-loss near-edge structure ») correspondant aux différentes transitions électroniques. La distribution

spatiale des différentes phases est visualisée par des couleurs afin de faciliter la lecture. Dans chaque cas, les images STEM sont acquises en champ sombre, c'est à dire que le CuO apparaît en clair tandis que l'Al apparaît en sombre.

La première analyse, présentée en Figure 2.30, a été réalisée autour d'une rupture (en noir sur l'image électronique) dans la couche d'Al, à l'extrémité du nodule. Les spectres EELS indiquent la présence d'Al non oxydé aux extrémités (représenté en bleu), caractérisée par une marche à 1560 eV, énergie correspondante à la transition des niveaux de coeur 1s vers les niveaux de la bande de conduction 3p. L'oxygène est détectée le long de la rupture, caractérisé par un pic intense autour de 535 eV, signature de la transition des niveaux de coeur 1s vers les niveaux de la bande conduction 2p. L'aluminium est également détecté, avec une signature légèrement différente, et indique donc la présence de Al_2O_3 dans la cavité. Cela confirme que la diffusion de l'oxygène libérée par la réduction du CuO est facilitée dans ces régions fragiles.



(a)

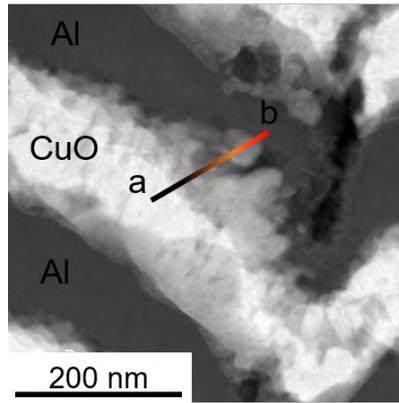


(b)

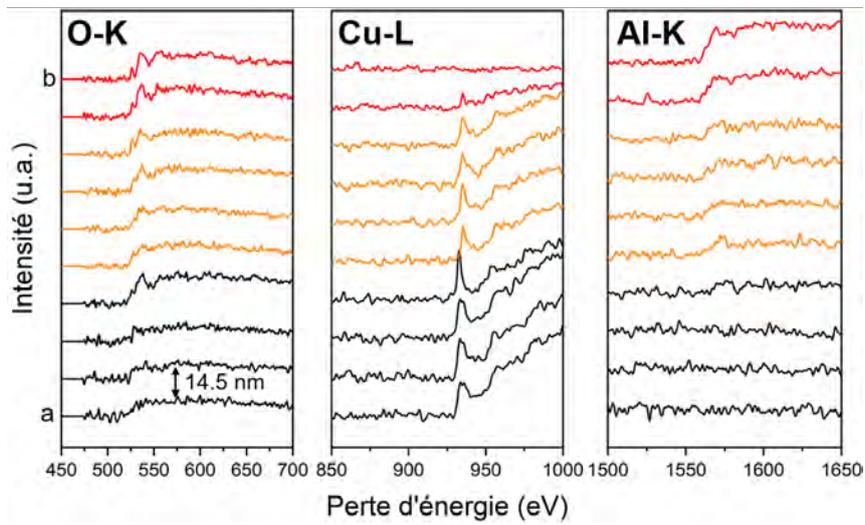
FIGURE 2.30 – (a) Image STEM du multicouche focalisant sur une rupture à la frontière du nodule. (b) Spectres EELS acquis le long de la ligne indiqué sur l'image électronique. Les points *a* et *b* indiquent le début et la fin du scan. Les couleurs représentent les différentes phases de composition.

L'analyse suivante (Figure 2.31) reprend la zone précédente mais se concentre sur l'interface entre la couche de CuO et la couche d'Al. La signature du Cu est caractérisée par deux pics correspondants aux transitions électroniques L_2 et L_3 des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ vers les états $3d$, autour de 933 et 955 eV respectivement. A mesure que l'on se rapproche de la couche d'Al (du noir vers le rouge), le pic L_3 subit un décalage léger de 932.7 à 935.1 eV (Figure 2.31c). Or ce décalage en énergie est la signature d'un changement de l'état d'oxydation du cuivre ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$), et donc confirme la présence d'une phase d'oxyde de cuivre (I) Cu_2O [135]. Un décalage similaire apparaît pour le pic L_2 , mais est cependant plus difficilement détectable à cause de sa faible intensité dans notre cas. De plus, nous pouvons remarquer que les premiers pics L_3 à 932.7 eV (en noir) possèdent également un épaulement correspondant à Cu^+ . Ainsi la couche d'oxyde (en clair sur l'image) semble être composée de phase CuO et Cu_2O . Cependant, il est également possible que d'autres phases métastables telles que Cu_4O_3 coexistent, ce qui est difficile de confirmer avec ces données. La décomposition du CuO au cours du chauffage provoque sa réorganisation structurale et l'apparition de défauts structurels dû à la libération des atomes d'oxygène. Ici, ce procédé est localement favorisé et amélioré, comme indiqué par la présence de Cu_2O et par la morphologie de la couche d'oxyde qui est nettement dégradée.

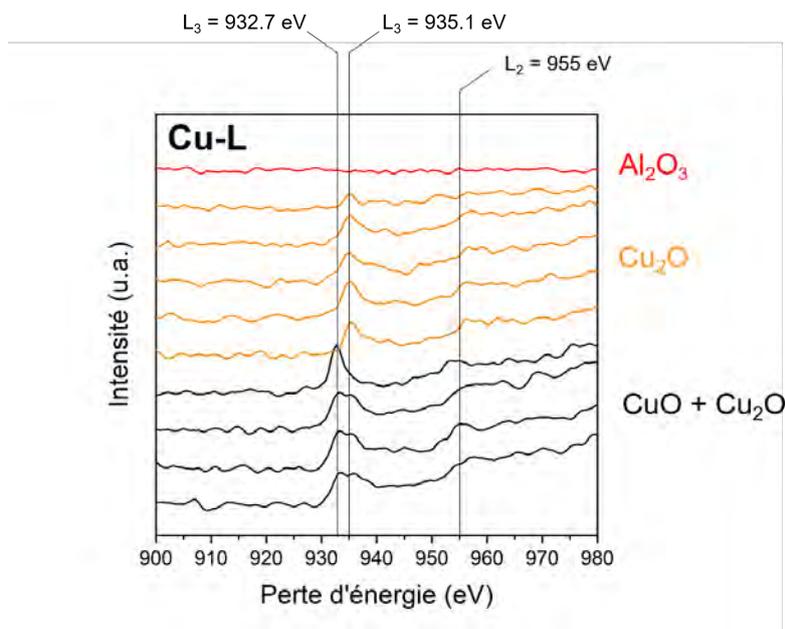
La troisième et dernière analyse EELS (Figure 2.32) est réalisée dans un autre défaut structurel à la frontière du nodule. Les spectres sont acquis en traversant horizontalement le défaut, de la couche d'Al à la couche de CuO. Comme dans la première analyse nous détectons la présence de portions d'alumine (en rouge) localisés dans la couche d'Al. En analysant plus en détail la signature de l'oxygène, on remarque que le pic conventionnel autour de 533 eV est précédé d'un pic intense autour de 525 eV, sur environ 30 nm. Cette signature particulière a déjà été observée dans plusieurs oxydes et est attribuée à la formation de molécules O_2 libres [136–138]. Abdallah *et al.* a notamment observé le même phénomène sur des multicouches Al/CuO/Al [89]. La formation de cet oxygène gazeux est causée par la réduction du CuO ($2 \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$), et indique que le transfert d'oxygène s'opère partiellement en phase gaz. La présence de défauts, cavités et autres ruptures au sein de la structure permet de favoriser le transport d'oxygène sous forme gaz, qui vient alors directement oxyder l'aluminium en contact avec ces défauts. Les frontières des nodules, qui représentent les zones les plus endommagées permettent alors de créer des chemins de diffusion plus directs entre les couches de CuO et les couches d'Al, ce qui améliore donc la cinétique de réaction. Enfin, nous pouvons ajouter qu'à l'extrémité droite au niveau de la couche d'oxyde, l'oxygène n'est que très légèrement détecté, ce qui signifie que du cuivre métallique pourrait être présent, ce qui est cohérent avec les analyses XRD qui montrent des signatures de Cu à 400 °C (Figure 2.29).



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.31 – (a) Image STEM du multicouche focalisant sur l'extrémité d'un nodule. (b) Spectres EELS acquis le long de la ligne indiquée sur l'image électronique, montrant les structures fines. Les couleurs représentent les différentes phases de composition.

III. IMPACT DE L'INTÉGRATION DES NANOPARTICULES D'OR SUR LA CROISSANCE DES MULTICOUCHES ET LEUR ÉVOLUTION SOUS CHAUFFAGE

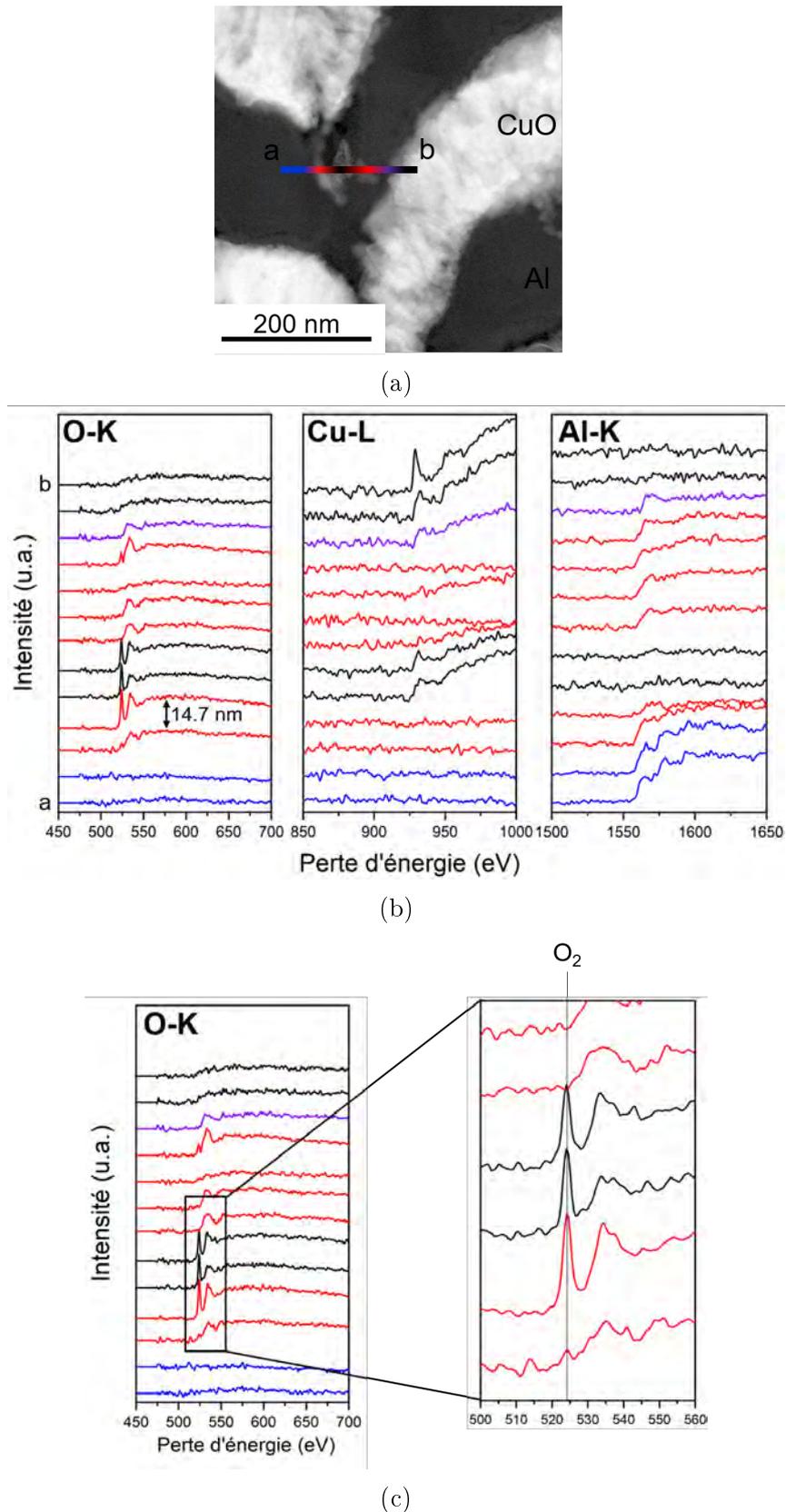


FIGURE 2.32 – (a) Image STEM du multicoche focalisant sur l'extrémité d'un nodule. (b) Spectres EELS acquis le long de la ligne indiquée sur l'image électronique, montrant les structure fines. Les couleurs représentent les différentes phases de composition.

III.3.4 Résumé

Les analyses par XRD et EELS nous ont permis de caractériser l'évolution de la composition chimique lorsque que le multicouche est chauffé à 400 °C. La réduction du CuO, caractérisée par la présence de phases de Cu₂O, est nettement plus marquée dans le multicouche comportant les nanoparticules d'or. De plus, des phases de Cu sont identifiées et indiquent qu'une partie du réservoir de CuO est totalement réduite. La microscopie électronique en transmission couplée à la spectroscopie EELS nous a permis de sonder les espèces mises au sein de défauts structuraux présents aux frontières des nodules. Une première conclusion est la forte présence d'alumine dans ces zones fragiles, ce qui indique que l'oxydation du réservoir d'Al est plus efficace. En effet, le processus de réduction du CuO est facilité par la présence de chemins de diffusion plus courts et plus directs, due à la bonne intimité des réactifs au niveau des frontières des nodules. De plus, ces zones hautement impactées présentent des défauts structuraux telles que des ruptures ou des cavités, qui ont pour effet de favoriser le transfert d'oxygène en phase gaz (O₂) et donc améliorer la cinétique de réaction, ce qui est confirmé par l'analyse thermique. En comparaison, dans le multicouche de référence (sans particules), l'oxydation s'effectue de manière conventionnelle aux interfaces. La croissance de couches d'alumine amorphe est donc limitée par le transport de l'oxygène en phase condensée des couches de CuO vers les couches d'Al. Il en résulte qu'à 400 °C, la réaction est dans un état nettement moins avancé.

III.4 Corrélation entre analyses microstructurales et caractéristiques d'initiation

Les différents mécanismes décrits lors des analyses précédentes permettent d'interpréter les résultats des expériences d'initiation et des analyses thermiques par DSC. Nous avons vu qu'intégrer des nanoparticules dans le film multicouche induit des défauts nodulaires durant le dépôt, notamment autour des plus grosses particules (~100 nm), ce qui altère la morphologies des couches et fragilise la structure, en particulier le long des frontières coniques. Lorsque le multicouche est chauffé lentement jusqu'à 400 °C, la réaction thermitique s'initie plus rapidement lorsque des particules d'or sont intégrées. Cette initiation s'opère préférentiellement à l'intérieur des défauts nodulaires. De par la très bonne diffusivité thermique de l'or (127 mm².s⁻¹) vis à vis de celle du CuO (9 mm².s⁻¹), il est légitime de penser que les particules d'or puissent jouer le rôle d'absorbeurs de chaleur et donc déclencher la réaction localement. De plus, ces « points chauds » induisent des contraintes thermiques qui se propagent le long des frontières et favorisent la diffusion des espèces aux travers des interfaces dégradées et défauts structuraux.

Il est intéressant d'analyser des débris éjectés lors de la réaction car ils peuvent renseigner sur certaines caractéristiques de la réaction. Pour chacun des échantillons (*Al/CuO-ref* et *Al/CuO-GNP*), les débris de réaction ont été collectés sur un wafer de silicium lors de l'initiation d'un dispositif NBW03. Les débris sont ensuite analysés en SEM et leur nature est identifiée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). La Figure 2.33 présente distribution de taille des débris, calculée

manuellement à l'aide d'un logiciel d'analyse. La densité surfacique moyenne de débris est calculée en comptant les particules apparentes à partir de plusieurs images. La Figure 2.34 présente des images SEM de débris sélectionnés pour les deux échantillons. Dans un premier temps nous constatons que l'échantillon *Al/CuO-GNP* produit nettement plus de débris (1289 mm^{-2}) que l'échantillon *Al/CuO-ref* (227 mm^{-2}). De plus, dans les deux cas, les débris sont composés majoritairement de particules sphériques comprise entre 2 et 5 μm et composées principalement d'alumine. Cependant, d'après les observations SEM présentées en Figure 2.34, on distingue également des agrégats de forme aléatoire et de plus grande taille (10-50 μm). Les analyses EDS (Figure 2.35) nous renseignent sur leur composition, et indiquent qu'ils sont composés très souvent plusieurs phases distinctes, notamment d'un mélange de Cu et d'alumine. Des phases où coexistent Al et Cu sont également détectées et prouvent la formation d'intermétalliques Al-Cu au cours de la réaction, ce qui est impliqué par le rapport d'équivalence utilisé de 2:1 (configuration « fuel-rich »). L'excès d'Al dans le système favorise donc la formation de composés intermétalliques et alliages Al-Cu, tels que Al_2Cu dont la température de fusion se situe autour de 590 °C, ou encore l'eutectique Al- Al_2Cu dont la température de fusion est autour de 550 °C. Ces réactions sont parfois détectées lors d'analyses DSC et sont caractérisées par des pics endothermiques.

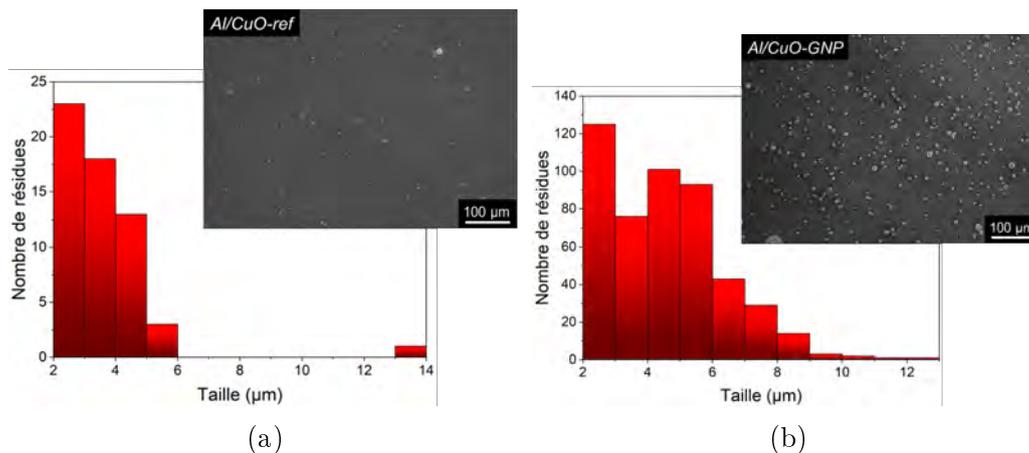


FIGURE 2.33 – Image SEM et distribution de taille des débris de réaction collectés lors d'une initiation pour l'échantillon (a) *Al/CuO-ref* et (b) *Al/CuO-GNP*.

Pour finir on note la présence d'alliage $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ dans certains agrégats, et également sur certaines particules (voir Figure 2.35, graphe F). Pour expliquer cela, une particule issue des débris de réaction de l'échantillon *Al/CuO-GNP* est analysée en Figure 2.36. La particule en question est ouverte et on distingue une structure « core-shell » (ou coeur-coquille). La cartographie EDS indique que la particule est constituée d'une coeur de Cu entourée d'une coquille d'alumine.

En résumé, le type de produits de réaction entre les deux types d'échantillon semble être très similaire : des particules sphériques (2-5 μm) uniquement composées d'alumine et des plus gros agrégats (10-50 μm) composés de plusieurs phases mélangeant alumine, cuivre et composés intermétalliques Al-Cu. On a également pu observer des particules constituées d'un coeur en Cu et d'une coquille en alumine, ce

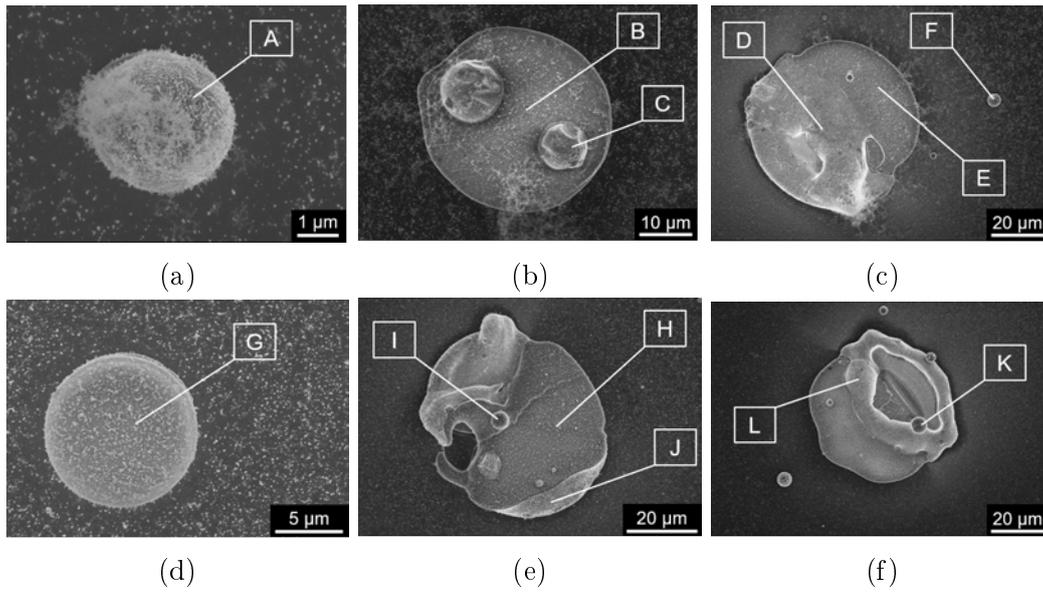


FIGURE 2.34 – Images SEM de débris de réaction collectés pour l'échantillon *Al/CuO-ref* (a-c) et *Al/CuO-GNP* (d-f).

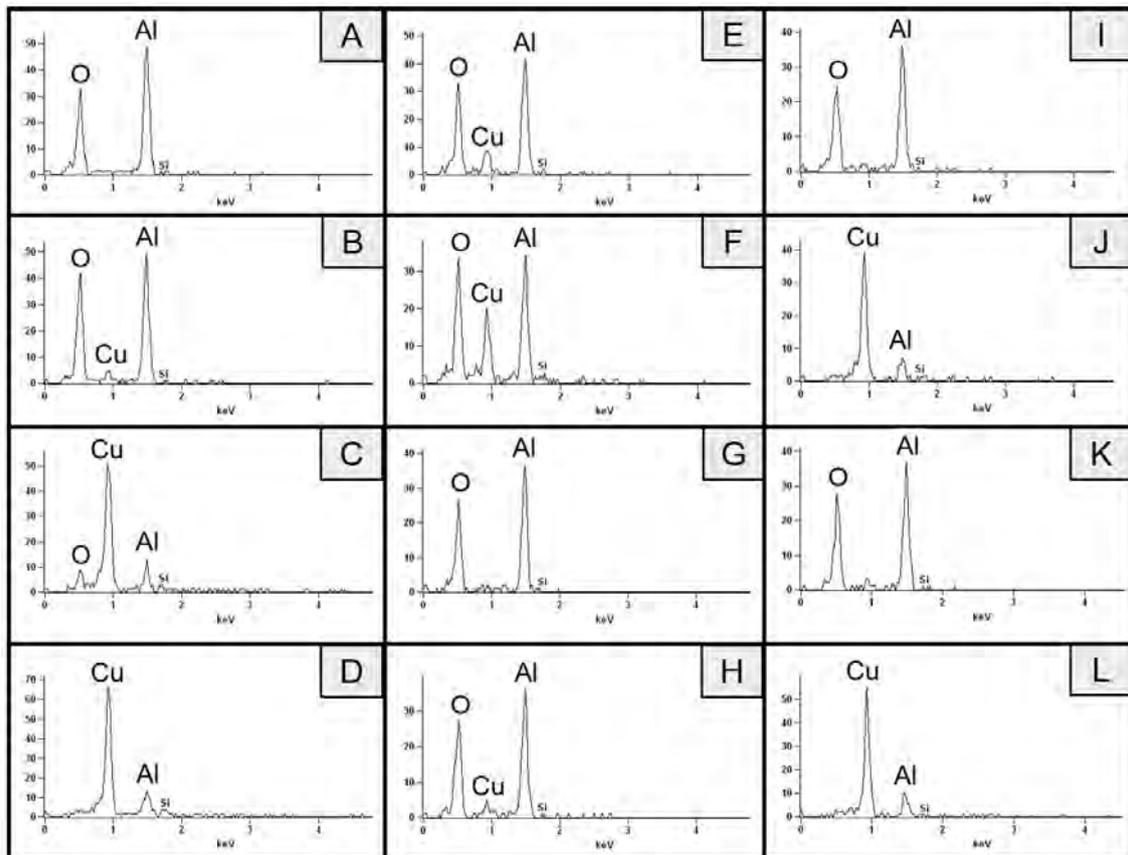


FIGURE 2.35 – Spectres EDS correspondant aux différentes zones identifiées en Figure 2.34.

qui montre que ces produits de réaction sont pour la plupart formés en phase condensée à basse température. En revanche, nous notons que l'échantillon *Al/CuO-GNP* produit plus de 5 fois plus de débris, ce qui signifie que le film multicouche subit

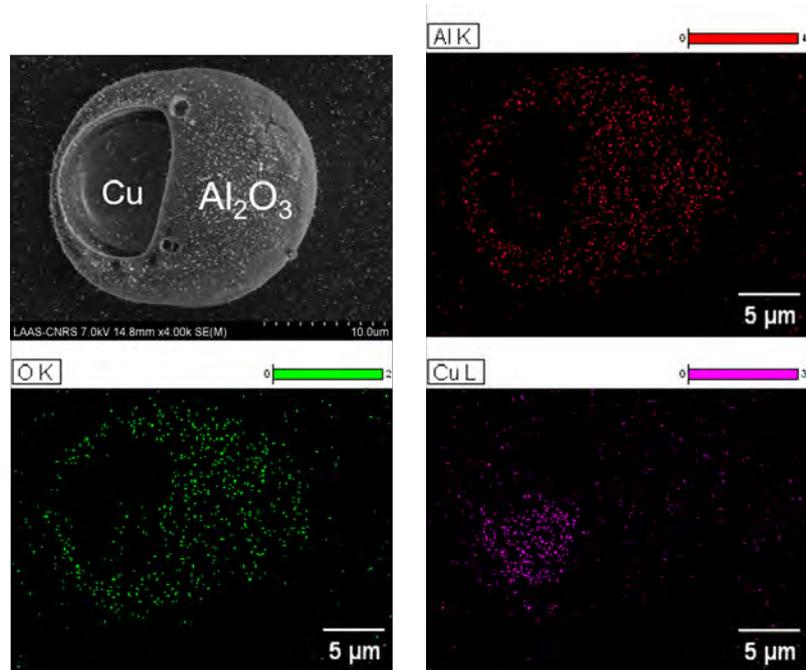


FIGURE 2.36 – Cartographie EDS d'une particule issue des produits de réaction, composé d'un coeur de Cu et d'une coquille d'alumine.

une délamination à plus basse température, impliquant qu'une partie de la réaction s'effectue dans l'environnement. Ceci semble être en accord avec l'état fragilisé de la microstructure à 400 °C, induit par la présence des particules d'or. Plus précisément, l'observation de ruptures et cavités au niveau des frontières des nodules, après dépôt, montre que le matériau est déjà fragilisé à l'intérieur des nodules. La quantité plus importante de produits de réaction éjectés lors de l'initiation peut donc être reliée à la rupture et à l'éjection de portions du matériau localisées dans les nodules (Figure 2.37), donc la réaction se poursuit en phase condensée dans l'environnement.

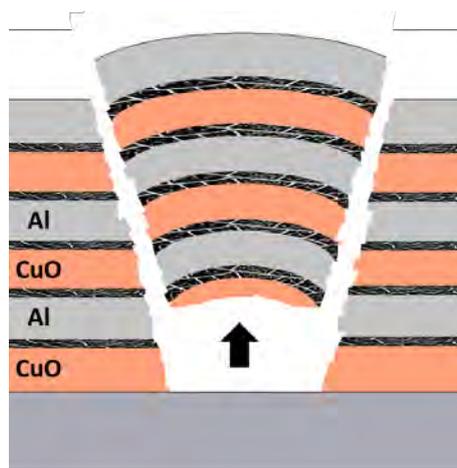


FIGURE 2.37 – Représentation schématique de la rupture du film multicouche au niveau du nodule.

Pour clôturer cette discussion, il est intéressant de revenir sur une étude récente menée par l'équipe de E. Dreizin, que nous avons déjà discutée dans le Chapitre 1

de ce manuscrit et dans laquelle j'ai pu contribuer [94]. Cette étude se concentre sur les mécanismes d'initiation dans des nanopoudres Al/CuO préparées par ARM (« Arrested Reactive Milling »). Les résultats obtenus présentent de nombreuses similitudes avec les résultats que nous avons présenté au cours de ce chapitre et permettent d'alimenter la discussion autour des mécanismes d'initiation.

Dans cette étude, des mélanges de nanopoudres Al/CuO ont été préparées par ARM selon différents procédés. Un pré-broyage de l'Al, du CuO ou des deux est effectué avant le broyage du mélange, et les mélanges obtenus sont comparés à un mélange de référence sans aucun pré-broyage. Les échantillons sont dans un premier temps analysés par DSC et révèle l'existence d'un pic exothermique à basse température (autour de 600 K), seulement observé pour le mélange dans lequel l'Al subit un pré-broyage dans, labellisé ApC. (Figure 1.17a). Cet événement n'est pas ou très peu détecté pour les autres configurations étudiées. De plus, des expériences d'initiation donnent des délais d'initiation 3 fois plus courts que pour le mélange de référence. Des caractérisations par microscopie électronique montrent que le mélange ApC comporte des nanopores, contrairement aux autres mélanges qui sont nettement plus denses.

Afin de comprendre l'amélioration de la réactivité, le mélange est chauffé jusqu'à 650 K et observé par STEM (Figure 2.38). On distingue dans le mélange ApC des « nanodots » de cuivre métallique à la surface de l'alumine, contrairement au mélange de référence, ce qui indique une décomposition accélérée du CuO. La présence de ce cuivre est attribué à la libération d'oxygène sous forme moléculaire (gaz) par le CuO qui n'est pas en contact direct avec l'Al mais séparé par les nanopores. Cet oxygène diffuse au travers des nanopores et atteint les surfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ des grains alentours, où il réagit directement avec l'Al. En conséquence, le CuO en bordure du nanopore est réduit en Cu (Figure 2.39). Ainsi, ce scénario est thermodynamiquement plus favorable que dans un matériau dense où la diffusion des ions Al^{3+} vers le CuO s'effectue à travers les interfaces Al_2O_3 . De plus, cela limite la formation non désirée de composés intermétalliques Al-Cu qui pénalise la réaction thermitique. Ce scénario explique la présence du pic exothermique observé à basse température lors des analyses DSC.

Bien que les nanothermites considérées dans cette étude sont des nanopoudres et non des nanolaminés, les résultats présentés peuvent être reliés avec nos observations sur les multicouches intégrant des nanoparticules. En effet, la présence de pores et cavités au sein de structure du film favorise la libération d'oxygène gazeux par le CuO, et améliore la cinétique de réaction, qui n'est plus seulement limitée par la diffusion de l'Al et de l'oxygène atomique en phase condensée à travers les interfaces d'alumine. Nous voyons donc que contre toutes attentes, dégrader les interfaces ou séparer les réactifs par l'introduction de porosité permet d'améliorer la réactivité de la nanothermite en modifiant localement les mécanismes d'initiation de la réaction.

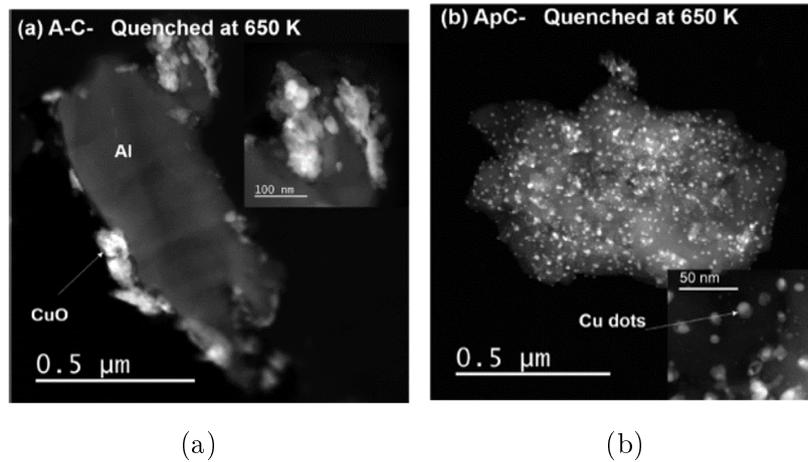


FIGURE 2.38 – Images STEM de coupes transversales de (a) l'échantillon de référence (A-C-) et de (b) l'échantillon dans lequel l'Al est pré-broyé (ApC-), après chauffage à 650 K. Issu des travaux de Mursalat *et al.* [94].

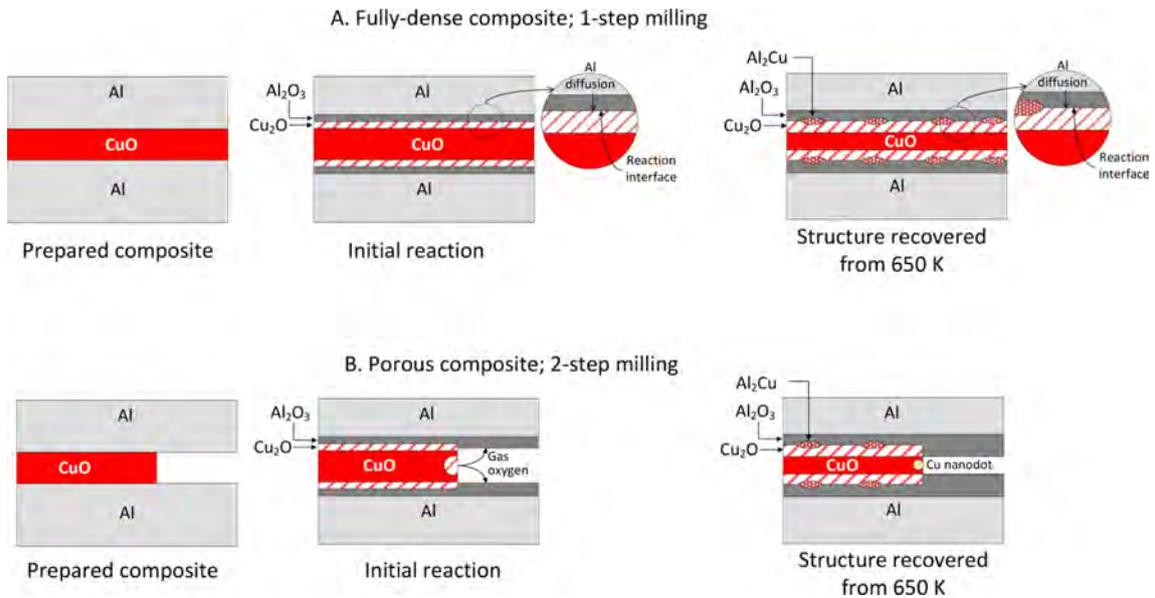


FIGURE 2.39 – Schéma simplifié illustrant la réaction à basse température dans un échantillon dense (A) et dans un échantillon poreux (B). Issu des travaux de Mursalat *et al.* [94].

IV Résumé et conclusions

Nous avons vu dans cette étude que l'intégration de nanoparticules d'or au sein de la structure du multicouche, et plus précisément dans la première couche de CuO, permet d'abaisser considérablement les délais d'initiation, environ 6 fois plus courts que pour un multicouche de référence. Des analyses thermiques par DSC ont révélé la présence d'un évènement exothermique intense à basse température (200-250 °C) lorsque les particules sont intégrées. De plus, l'enthalpie de réaction totale est estimée à 90 % de l'enthalpie totale théorique (3.3 kJ.g⁻¹), soit 13 % plus importante que pour l'échantillon ne comportant pas de particules. Une analyse complémentaire par la méthode de Kissinger a permis d'estimer une baisse de 61 % de l'énergie

d'activation concernant le premier évènement exothermique. Ces analyses ont donc révélé que d'un point de vue thermodynamique, la réaction thermitique $\text{Al}+\text{CuO}$ est améliorée lorsque les particules sont intégrées dans le film.

De nombreuses caractérisations de la microstructure par microscopie électronique (SEM, TEM, STEM) ont ensuite révélé d'importants défauts structuraux induits par la présence des plus grosses particules d'or (~ 100 nm). Ces défauts nodulaires formés lors du dépôt du film sous vide, et apparents à des cônes inversés, fragilisent de façon significative la structure du multicouche, ce qui résulte en la formation de pores, de cavités ou encore de ruptures dans le film. Des analyses après recuit du film à 400 °C ont montré que l'état de la microstructure et la morphologie des couches subissent d'importants changements, en particulier au sein des défauts nodulaire. Les interfaces entre réactifs sont épaisses et mal définies, et présente d'importants défauts structuraux. Des analyses élémentaires ont révélé la présence de phase de cuivre métallique à 400 °C pour le film multicouche comportant les nanoparticules. De plus, une forte présence d'alumine a été identifiée aux interfaces et sein de ruptures, ainsi que la signature d'oxygène moléculaire qui indique une diffusion en phase gaz au sein des pores. La dégradation de la microstructure permet donc réduire les chemins de diffusion et également de favoriser la diffusion de l'oxygène en phase gazeuse dans les pores et les cavités, accélérant l'oxydation de l'Al voisin.

L'observation et l'analyse des produits de réaction éjectés lors de l'initiation de la nanothermite a permis de mettre en évidence les deux mêmes types de résidus : des petites particules sphériques d'alumine ($2\text{-}5$ μm) et des débris plus large ($10\text{-}50$ μm) et plus complexes composés d'une coexistence d'alumine et de phases intermétalliques Al-Cu, favorisées par l'excès d'Al. Ces analyses confirment que la plupart de ces produits sont formés en phase condensée à basse température. La quantité de débris collectés, 5 fois plus grande pour l'échantillon comportant les nanoparticules, indique que le multicouche se délamine plus facilement, impliquant qu'une partie plus importante du matériau réagit dans l'environnement. Un scénario de rupture du film dans les nodules (zones fragiles) est alors proposé pour expliquer cette différence.

Ces caractérisations rendent compte de la baisse des délais d'initiation et montrent que le multicouche comportant les particules est, à 400 °C, dans un état de réaction nettement plus avancé. Cette baisse de la température d'initiation a également été observée dans des nanopoudres Al/CuO, dans une étude récente menée par Mursalat *et al.* dans laquelle j'ai pu collaborer. Les auteurs ont montré que la présence de nanopores dans le mélange favorise la libération d'oxygène gazeux par le CuO qui n'est pas en contact direct avec l'Al, et qui est alors consommé directement par les grains d'Al voisins. La diffusion de l'oxygène atomique en phase condensée aux travers des interfaces n'est alors plus un facteur limitant la réaction.

Ces travaux mettent l'accent sur le rôle majeur de la microstructure de la nanothermite étudiée, et notamment sur la structure des interfaces entre réactifs, dans les processus mis en jeu lors d'initiation. Cette étude constitue également une ouverture intéressante pour l'étude de l'aspect mécanique (contraintes, déformations, défauts...) et de son impact sur les mécanismes d'initiation, sujet qui n'est que très

peu voir pas du tout abordé dans le domaine des films minces réactifs. D'un point de vue technologique, l'intégration de nanoparticules d'or dans un film multicouche Al/CuO, et plus généralement l'ingénierie et le contrôle des interfaces entre réactifs représentent des techniques innovantes afin de contrôler les réactions et moduler la réactivité du film, sans pour autant changer la chimie du matériau.

Chapitre 3

Caractérisation du front de réaction
lors de la combustion de
multicouches Al/CuO : effet de la
stoechiométrie, d'additifs et de la
porosité

Introduction

Le chapitre précédent était focalisé sur l'étude des mécanismes menant à l'initiation du multicouche Al/CuO lorsque sont intégrées des nanoparticules d'or. Ici, nous nous concentrons sur la phase « post-initiation », c'est à dire sur le régime de combustion qui est caractérisé notamment par la propagation d'un front de combustion, aussi appelé front de flamme. Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, le combustion des nanothermites est le résultat de la propagation d'un front thermique issu de la chaleur générée par la réaction fortement exothermique (température de réaction de plusieurs milliers de degrés).

Malgré une bonne connaissance des processus de transferts thermiques mis en jeu lors de la propagation du front de combustion, discutés dans le Chapitre 1 (section III.2), de nombreuses questions restent à élucider, notamment pour expliquer la variation des vitesses de combustion en fonction de la stoechiométrie de la thermitite ou en fonction d'additifs tels que l'ajout de particules métalliques, oxydes ou encore de pores.

Pour adresser ces questions, de simples caractérisations macroscopiques sont insuffisantes puisqu'il est nécessaire de caractériser le comportement thermique dynamique du front de combustion localement, c'est à dire à l'échelle des additifs ou du réactif (~ 100 nm). Durant ces dernières années, l'équipe du Pr. Zachariah à UCR (University of California, Riverside, USA) a développé un banc expérimental permettant de visualiser *in-operando* le front de réaction à l'échelle de la dizaine de microns et à l'échelle macroscopique, simultanément [100]. Nous avons alors mis en place une collaboration avec cette équipe afin de bénéficier de leurs moyens expérimentaux nécessaires à la caractérisation à l'échelle microscopique (~ 10 μm) du front de flamme, et ainsi adresser deux questions majeures dans les nanothermites denses de type nanolaminés :

1. La compréhension du comportement dynamique du front de flamme en fonction de la stoechiométrie. Les modèles de combustion de matériaux nanolaminés, couplant diffusion thermique avec la diffusion des espèces telles que l'oxygène [96, 122, 124], prédisent une augmentation de la vitesse du front de flamme avec le rapport d'équivalence, ou stoechiométrie (rapport massique entre l'Al et l'oxyde). Ceci est expliqué théoriquement par une augmentation de la diffusivité thermique équivalente du multicouche mais n'a jamais réellement été validé, faute de moyens de caractérisation suffisamment précis du front de combustion. C'est la raison pour laquelle nous avons adressé ce point au cours de ma thèse.
2. L'impact de l'ajout d'inclusions de type particule (métal ou oxyde) ou de pores sur le comportement du front de flamme. Il a été montré expérimentalement que l'ajout de particules de silice (SiO_2) et d'or modifie les propriétés de combustion des nanothermites. Mais le rôle exact des propriétés thermiques de ces additifs sur le front de propagation de la combustion par rapport à d'autres contributions potentielles reste inconnu. Nous avons donc étudié ce point que nous prolongerons en étudiant également l'impact de l'ajout

de pores remplis d'air sur les propriétés de combustion des nanothermites Al/CuO en multicouches.

Nous commencerons ce chapitre par la présentation du banc expérimental basé sur une technique de pyrométrie à haute résolution spatiale ($\sim\mu\text{m}$) et temporelle ($\sim\text{ms}$), car cette technique est centrale dans les différentes études qui suivent. Le chapitre se poursuit ensuite selon trois sections indépendantes, présentant les résultats principaux des différentes études qui ont donné lieu à trois publications scientifiques [13–15].

I Caractérisation du front de réaction par pyrométrie à haute résolution spatiale et temporelle

I.1 Banc expérimental

Le principe du banc expérimental, développé par l'équipe du Pr. Zachariah, a été brièvement présenté le chapitre introductif. Ce banc permet d'observer simultanément la propagation du front de flamme, à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique ($\sim\mu\text{s}$), avec une résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde.

L'échantillon de thermite à analyser est placé entre deux caméras ultra-rapides possédant des caractéristiques différentes. Une première caméra (Phantom V12.1) capture par le dessus la totalité de la propagation du front, avec une résolution de 640×200 pixels ($78 \mu\text{m}/\text{px}$) et une fréquence d'acquisition de 13000 images par seconde. Ce premier dispositif est similaire à celui utilisé dans notre équipe (voir Section II.3) et permet d'obtenir une imagerie macroscopique de la propagation du front de réaction sur l'intégralité de la ligne. Une seconde caméra (Phantom VEO710L) capture la propagation par le dessous de l'échantillon, qui nécessite donc un substrat transparent tel que le verre. Cette caméra est couplée à un objectif de microscope à longue distance de travail ($\sim 54 \text{ mm}$), qui permet d'obtenir une résolution de $1.7 \mu\text{m}/\text{px}$ (256×256). Cette caméra possède une fréquence d'acquisition de 60000 images par secondes, et permet d'acquérir une image toutes les $17 \mu\text{s}$. Grâce à ce système, le comportement du front de combustion peut donc être caractérisé précisément, et nous pouvons notamment observer les déformations locales du front.

Chacun des systèmes d'imagerie est calibré pour estimer la température du front par une méthode de pyrométrie par ratio de couleur [100, 139]. Nous ne rentrerons pas dans les détails de cette méthode mais plus simplement, l'image brute de la flamme (en niveaux de gris) est convertie en image couleur dite RGB, dont chaque pixel comporte possède 3 valeurs d'intensité correspondant au rouge, vert et bleu. Les caméras sont au préalable calibrées en température à l'aide d'une source de type corps noir (Mikron M390), et trois ratios d'intensité (vert/rouge, bleu/vert, bleu/rouge) sont utilisés afin d'estimer la température de la flamme. Toutes les opérations de traitement des images sont réalisées à l'aide de routines MATLAB. Ces opérations permettent ainsi de cartographier la température de la flamme à chaque instant de la propagation (Figure 3.1), avec une erreur d'environ 200-300 K. Le principe du banc expérimental est schématisé en Figure 3.1.

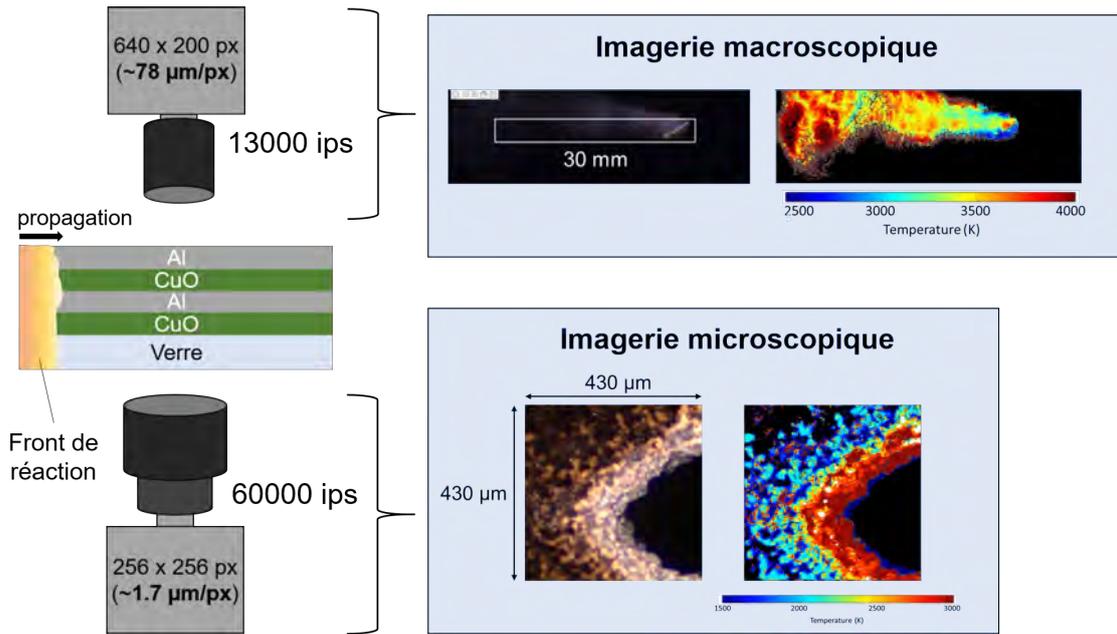


FIGURE 3.1 – Schéma de principe du banc expérimental utilisé pour imagier *in-operando* le front de réaction à l'échelle macroscopique et microscopique.

I.2 Vitesse globale, vitesse locale et corrugation

Dans ce qui suit, nous distinguons la vitesse mesurée à l'échelle macroscopique de celle mesurée à l'échelle microscopique. Nous introduisons ainsi le terme de « vitesse globale » (macroscopique) et de « vitesse locale » (microscopique), dont nous précisons la définition en suivant.

La *vitesse globale* (v_g) est définie comme la vitesse du front de flamme moyennée sur l'intégralité de la ligne de combustion (25 mm dans nos échantillons). Elle est ici définie comme le rapport entre la distance totale de propagation (soit la longueur totale du film, 25 mm) sur le temps total de combustion :

$$v_g = \frac{\text{longueur totale du film}}{\text{temps total de combustion}} \quad (\text{I.1})$$

La notion de *vitesse locale* (v_l) est introduite car le front de combustion peut présenter des déformations locales telles que des ondulations ou des plissements comme nous le verrons. Ainsi, estimer la vitesse de combustion par une vitesse globale supposant un front de combustion plan n'est pas suffisamment précis. La vitesse locale nous permet d'avoir une distribution de vitesse le long du front de combustion. Cette vitesse représente la norme du vecteur vitesse instantanée en chaque point du front, acquis par la seconde caméra couplée au microscope. Pour une bonne compréhension du traitement, la Figure 3.2 présente un schéma de la propagation du front de combustion entre un temps t_1 et un temps t_2 capturée par la caméra. Les flèches représentent les vecteurs vitesse locale en chaque point du front i . La direction est déterminée en prenant le point le plus proche, soit la distance l la plus courte entre les deux points $(x_1, y_1, t_1)_i$ et $(x_2, y_2, t_2)_i$. Une fois cette distance déterminée, la vitesse locale $v_{l,i}$ instantanée en ce point i est définie

comme :

$$v_{l,i} = \frac{\sqrt{(y_2 - y_1)^2 + (x_2 - x_1)^2}|_i}{t_2 - t_1} \quad (\text{I.2})$$

La vitesse locale instantanée v_l est alors calculée comme la moyenne sur tous les points i du front :

$$v_l = \frac{1}{n} \sum_i^n v_{l,i} \quad (\text{I.3})$$

avec n le nombre total de points du front considérés.

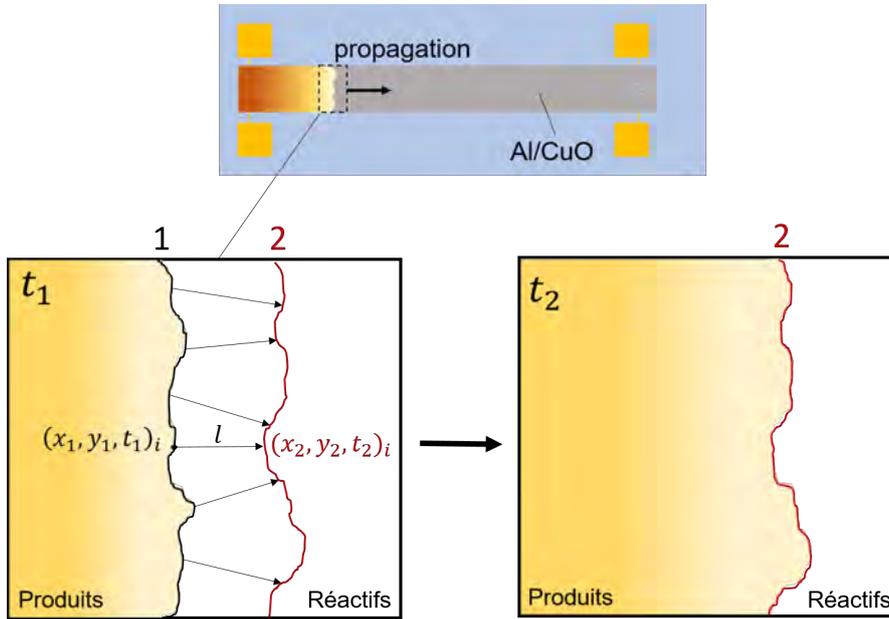


FIGURE 3.2 – Représentation schématique du profil du front de combustion lors de la propagation entre un temps t_1 et t_2 .

Enfin, un autre paramètre est défini : le facteur de *corrugation* qui estime le degré de déformation du front de flamme, par rapport à un front plan. Ce facteur est définie comme :

$$C = \frac{L}{W} \quad (\text{I.4})$$

où C est le facteur de corrugation du front, L est la longueur du front de flamme et W est la longueur totale perpendiculaire à la propagation. Ainsi $C = 1$ pour un front parfaitement perpendiculaire à la direction de propagation, et $C > 1$ pour un front dit corrugué (Figure 3.3).

I.3 Préparation des échantillons tests

Afin de caractériser la combustion des multicouches Al/CuO, des « véhicules-test » consistant en une ligne de thermité de 25 mm de long et 4 mm de large, déposée sur des substrats verre, ont été fabriqués. Des filaments résistifs en Ti sont présents

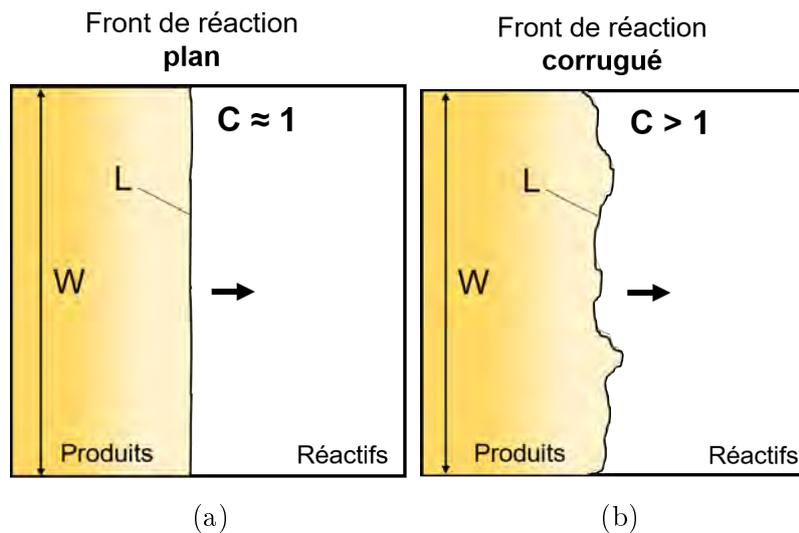


FIGURE 3.3 – Représentation schématique d’un front de combustion (a) plan et (b) corrugué.

aux extrémités afin de pouvoir initier le matériau par effet Joule. Les nanothermites, multicouches Al/CuO, sont déposées par pulvérisation cathodique en utilisant le même procédé que celui présenté dans le chapitre précédent (voir Section I.1.1), au travers d’un masque shadow. Selon l’objectif de l’étude, plusieurs configurations de multicouches Al/CuO sont préparées. Cela sera précisé dans chaque section.

II Caractérisation du front de réaction dans les multicouches Al/CuO : effet de la corrugation

Les effets de différents paramètres des nanolaminés Al/CuO tels que l’épaisseur de bicouche, le rapport d’équivalence ou la stoechiométrie, la présence d’une couche interfaciale entre les réactifs, ou encore l’état d’oxydation de l’oxyde de cuivre, ont tous déjà été étudiés à l’échelle macroscopique. Cependant, il existe peu de littérature sur la caractérisation microscopique du front de réaction, notamment sa forme et son comportement dynamique. En effet, dans ces matériaux thermites multicouches, la réaction met en jeu des mécanismes multiples, multiphasiques (phase gaz et condensée), et multi-espèces, ce qui rend la réaction complexe à appréhender. Ainsi, cette première étude vise à observer et caractériser la zone de réaction des multicouches Al/CuO élaborés avec différents rapports d’équivalence et épaisseur de bicouche, sur une échelle comparable à la dimensions des réactifs ($\sim \mu\text{m}$) afin de sonder les mécanismes à l’échelle du front de réaction.

Dans une première partie nous présenterons les différents multicouches fabriqués ainsi que leur configuration (rapport d’équivalence et épaisseur de bicouche). Nous caractérisons ensuite la combustion des différents multicouches à l’échelle macroscopique. Enfin, nous présenterons les résultats issus de l’imagerie microscopique du front de flamme. Nous caractériserons alors la zone de réaction et établirons une corrélation entre vitesse locale et vitesse globale.

II.1 Configurations des multicouches

Dans une première série d'échantillon, l'épaisseur de la couche de CuO est fixée et l'épaisseur de la couche d'Al varie afin d'obtenir trois rapports d'équivalence différents ($\emptyset 1$, $\emptyset 2$ et $\emptyset 3$). $\emptyset 1$ est une configuration stoechiométrique alors que $\emptyset 2$ et $\emptyset 3$ sont des échantillons dits « fuel-rich ».

Ensuite, une seconde série de multicouches est préparée en fixant cette fois $\emptyset 2$ ($e_{Al} = e_{CuO}$) et en faisant varier l'épaisseur de bicouche. Afin de minimiser le nombre de variables, l'épaisseur totale du film multicouche est fixée à environ $4.5 \mu\text{m}$ pour toutes les configurations, seul le nombre total de bicouche varie d'une configuration à une autre.

Le Tableau 3.1 résume l'ensemble des différentes configurations de multicouches Al/CuO sélectionnées pour cette étude, en indiquant pour chaque cas le rapport d'équivalence \emptyset , le nombre total de bicouches N , l'épaisseur de bicouche δ ainsi que les épaisseurs de couche respectives e_{Al} et e_{CuO} . À noter que l'erreur sur l'épaisseur totale, due au procédé de dépôt, est d'environ 10 % de l'épaisseur considérée.

Échantillon	\emptyset	N	δ (nm)	e_{Al} (nm)	e_{CuO} (nm)
$\emptyset 1$	1	15	300	100	200
$\emptyset 2$	2	11	400	200	200
$\emptyset 3$	3	9	500	300	200
$\emptyset 2$ -440	2	10	440	220	220
$\emptyset 2$ -300	2	15	300	150	150
$\emptyset 2$ -230	2	20	230	115	115

TABLE 3.1 – Configurations des multicouches Al/CuO sélectionnées pour cette étude. L'épaisseur totale du film est fixée à $\sim 4.5 \mu\text{m}$.

Après déposition, une coupe transversale pour chaque multicouche est analysée par microscopie électronique à balayage afin de vérifier la bonne structure du multicouche. La Figure 3.4 présente les images obtenues des multicouches correspondants aux configurations $\emptyset 1$, $\emptyset 2$ ($e_{Al} = e_{CuO} = 150 \text{ nm}$) et $\emptyset 3$. L'analyse confirme l'excellente définition des différentes couches et interfaces ainsi que la bonne uniformité des épaisseurs au cours du dépôt par pulvérisation.

II.2 Caractérisation macroscopique : vitesse globale et température de flamme

La Figure 3.5 présente un exemple d'images acquises par la caméra macroscopique ($\sim 78 \mu\text{m}/\text{px}$) lors de la combustion des films multicouches Al/CuO $\emptyset 1$ (100nm/200nm), $\emptyset 2$ (100nm/200nm) et $\emptyset 3$ (300nm/200nm). Les vitesses de propagation (vitesse globale) sont calculées à partir des images, suivant la relation I.1. La température moyenne de la flamme au cours de la propagation est également mesurée. Dans le cas de la configuration stoechiométrique ($\emptyset 1$), la vitesse globale est de $5.4 \pm 0.7 \text{ m.s}^{-1}$ la température moyenne de flamme est estimée à $\sim 3300 \text{ K}$. Pour $\emptyset 2$, la vitesse globale et la température de flamme sont respectivement de $11.7 \pm$

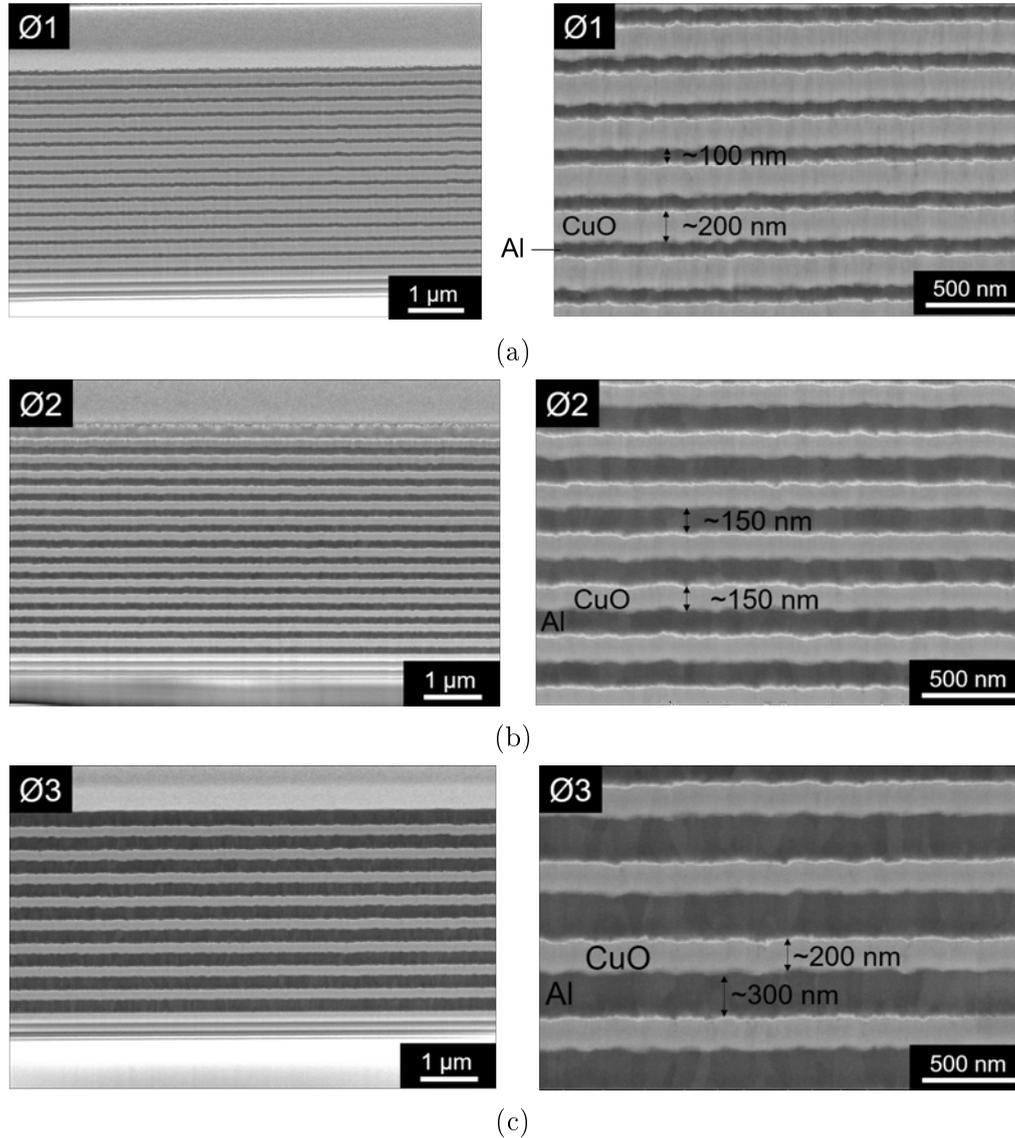


FIGURE 3.4 – Images SEM des coupes transversales des multicouches Al/CuO après dépôt, correspondants aux rapports d'équivalence (a) $\text{Ø}1$ (b) $\text{Ø}2$ ($e_{\text{Al}} = e_{\text{CuO}} = 150$ nm) et (c) $\text{Ø}3$.

2.0 m.s^{-1} et $\sim 3500 \text{ K}$. Enfin, à $\text{Ø}3$, la vitesse est légèrement plus basse ($9.3 \pm 0.9 \text{ m.s}^{-1}$) et la température de flamme est de $\sim 3100 \text{ K}$. Le cas $\text{Ø}2$ possède donc la vitesse et la température de flamme les plus élevés. Cela est en accord avec de précédentes observations réalisées dans l'équipe, montrant que la vitesse de propagation dans les nanolaminés Al/CuO est supérieure pour $\text{Ø}2$ [67, 69, 113, 122]. De plus, il a été montré dans des précédentes analyses thermiques réalisées dans l'équipe par M. Bahrami [69], que la chaleur dégagée par la réaction est maximale pour des feuillets Al/CuO 2:1, ce qui explique que la température de flamme mesurée est plus importante dans cette configuration.

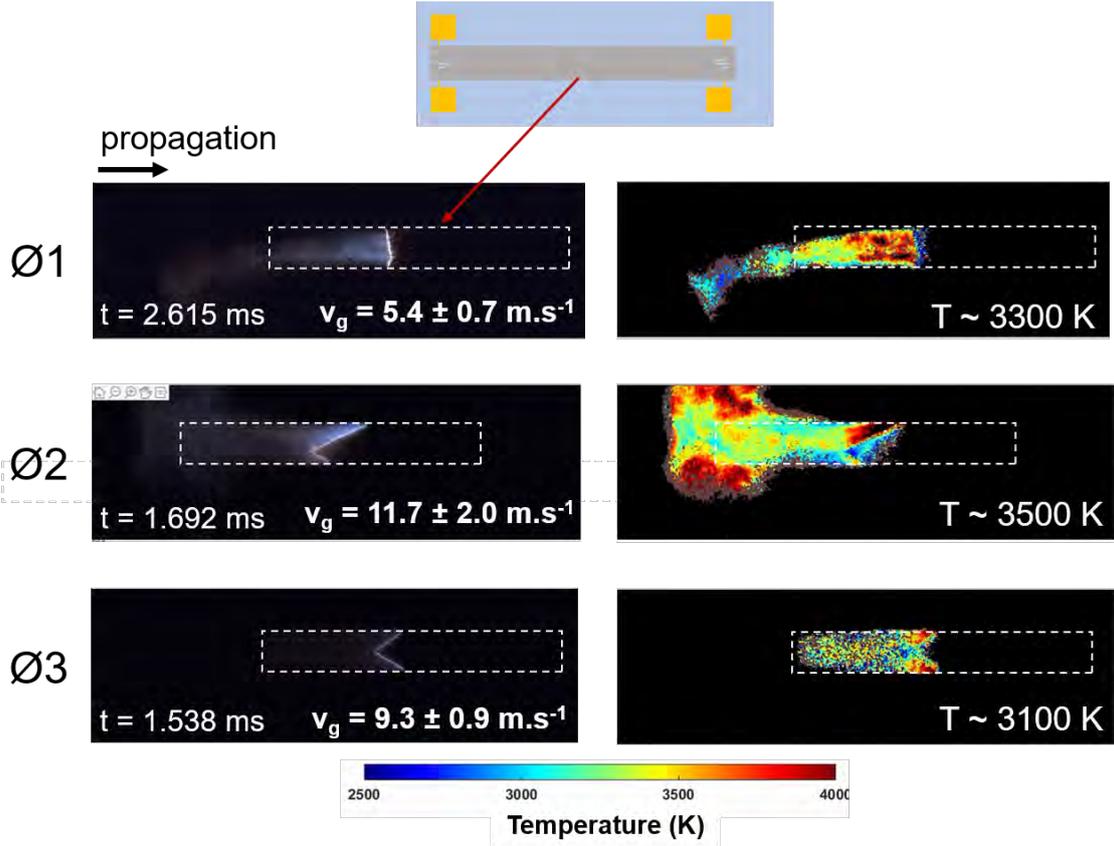


FIGURE 3.5 – Imagerie macroscopique du front de flamme lors de la combustion de multicouches Al/CuO pour des rapports d'équivalence $\emptyset 1$, $\emptyset 2$ et $\emptyset 3$. Les images à droite montrent la distribution de température de la flamme et des gaz éjectés.

II.3 Caractérisation microscopique

II.3.1 Vitesse locale et corrugation du front

Les images présentées en Figure B.3 montrent le front de combustion capturé à un certain instant lors de la propagation (de gauche à droite), pour les cas $\emptyset 1$, $\emptyset 2$ et $\emptyset 3$. Le front est surligné en blanc, et sa longueur est mesurée. Le facteur de corrugation est alors calculé et comparé. La distribution des vitesses locales est calculée et la vitesse locale moyenne (v_l) est extraite.

Nous remarquons visuellement que le profil du front de combustion est nettement différent entre le multicouche stoechiométrique ($\emptyset 1$) et les multicouches « fuel-rich » ($\emptyset 2$ et $\emptyset 3$). En effet, dans le premier cas, le front n'est que très légèrement déformé, comme indiqué par un facteur de corrugation $C = 1.5$. En revanche, pour les cas $\emptyset 2$ et $\emptyset 3$, le facteur de corrugation est estimé à 2.8 et 2.9 respectivement, soit quasiment le double. L'excès d'Al en phase liquide durant la réaction peut améliorer le transfert thermique localement et de façon non uniforme, ce qui provoquerait la corrugation du front.

Les vitesses locales moyennes du front sont estimées respectivement à 4.6, 4.0 et 3.5 m.s^{-1} pour $\emptyset 1$, $\emptyset 2$ et $\emptyset 3$. Il est important de remarquer que pour les deux cas « fuel-rich », les vitesses locales sont nettement inférieures aux vitesses de combustion

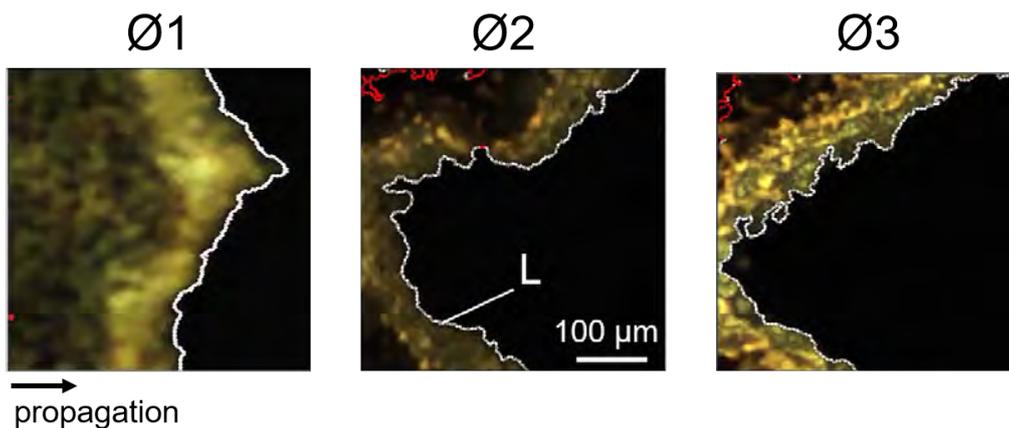


FIGURE 3.6 – Imagerie microscopique du front de flamme capturé durant la combustion de multicouches Al/CuO pour des rapports d’équivalence Ø1, Ø2 et Ø3. L représente la longueur du front, qui est utilisé pour calculer le facteur de corrugation.

globales (v_g) mesurées lors des observations macroscopiques, qui sont $v_g^{\text{Ø2}} = 11.7$ m.s⁻¹ et $v_g^{\text{Ø3}} = 9.3$ m.s⁻¹. Cette large différence peut être expliquée par les facteurs de corrugation de flamme, environ deux fois plus grand que pour Ø1. En effet, une corrugation plus importante du front implique une plus large surface de combustion (« burning surface area ») et donc par conséquent une vitesse de propagation globale plus grande [140, 141]. On peut donc s’attendre à ce que vitesse globale et vitesse locale soient reliées par le facteur de corrugation. Afin de quantifier l’effet, nous proposons la relation suivante :

$$v_g \approx C \times v_l \quad (\text{II.1})$$

Le Tableau 3.2 résume les résultats obtenus pour les échantillons Ø1, Ø2 et Ø3, en considérant la vitesse globale attendue d’après l’estimation précédente (équation II.1). Les vitesses globales calculées pour les cas Ø2 et Ø3 s’accordent avec les vitesses mesurées, avec une déviation inférieure à 10 %. Nous pouvons donc conclure que malgré les difficultés d’estimer avec précision la vitesse locale et la corrugation du front, la relation proposée fonctionne étonnamment bien et permet d’illustrer l’effet de la corrugation sur la vitesse globale du front.

Échantillon	v_g mesurée (m.s ⁻¹)	v_l mesurée (m.s ⁻¹)	Facteur de corrugation	v_g calculée d’après l’équation II.1
Ø1	5.4	4.6	1.5	6.9
Ø2	11.7	4.0	2.8	11.2
Ø3	9.3	3.5	2.9	10.1

TABLE 3.2 – Résumé des résultats obtenus sur les échantillons Ø1, Ø2 et Ø3, et prédiction de v_g d’après l’équation II.1.

* * *

Ces résultats nouveaux sont très intéressants car ils montrent pour la première fois que l'augmentation de la vitesse de combustion, souvent pour des configurations avec excès d'Al (Ø2 et Ø3), est causée par un effet de corrugation du front de flamme qui augmente la surface en combustion et donc le flux de chaleur. De plus, nous voyons que la vitesse du front à l'échelle microscopique diminue de 4.6 à 3.5 m.s⁻¹ lorsque l'on passe de Ø1 à Ø3. Or, nous rappelons que pour ces multicouches, l'épaisseur de bicouche δ passe de 300 à 500 nm, et le nombre de bicouches N passe de 15 à 9 (afin de garder une épaisseur totale constante). Ainsi, le nombre total d'interfaces ($2N - 1$) et donc la surface de contact entre les réactifs diminue d'environ 40 % lorsque que l'on passe de Ø1 à Ø3, ce qui pourrait expliquer la baisse observée dans les vitesses locales.

Afin de valider cette hypothèse, nous fixons maintenant Ø2 et faisons varier l'épaisseur de bicouche afin de faire varier le nombre total d'interfaces. On considère ici les échantillons Ø2-440 ($\delta = 440$ nm, $N = 10$), Ø2-300 ($\delta = 300$ nm, $N = 15$) et Ø2-220 ($\delta = 220$ nm, $N = 20$). Les vitesses locales mesurées sont respectivement 2.9, 4.3 et 4.8 m.s⁻¹.

Pour analyser ces résultats, nous proposons un calcul rapide de la vitesse de propagation d'un front de combustion supposé plan. Pour ce faire, nous nous plaçons dans la théorie d'une flamme laminaire qui dit que pour un front de réaction planaire, la vitesse de propagation est proportionnel à la diffusivité thermique du matériau (α) et la vitesse de réaction (r) [142]. Ainsi, pour une portion du front de flamme, la vitesse locale peut être estimée selon l'équation :

$$v_l \sim \sqrt{\alpha \times r} \quad (\text{II.2})$$

Pour une réaction chimique, la cinétique de réaction r est proportionnelle aux concentrations des réactifs :

$$r \sim k \times [\text{Al}]^n [\text{CuO}]^m \sim k \times (\text{surface de contact entre Al et CuO}) \quad (\text{II.3})$$

où k représente la constante de réaction, $[\text{Al}]$ et $[\text{CuO}]$ les concentrations respectives et n et m les ordres de réaction qui ne sont généralement pas connus.

Étant donné que l'Al et le CuO sont en phase solide, nous simplifions la relation en prenant en compte la surface de contact entre l'Al et le CuO, déterminée par le nombre d'interfaces dans le multicouche. Nous considérons ici une loi de type Arrhénius ($k = A \exp(-E_a/RT)$). Nous voyons donc qu'en supposant que l'énergie d'activation E_a est constante puisque le rapport d'équivalence est fixé à 2 ici, la cinétique de réaction dépend majoritairement de la surface de contact entre Al et CuO. De plus, la diffusivité thermique α ne varie pas d'un échantillon à l'autre car le rapport d'équivalence est le même. Il en résulte que la vitesse locale v_l est seulement dépendante de la surface de contact. Cela confirme l'augmentation de v_l lorsque le nombre de bicouche et donc la surface de contact augmente.

Les facteurs de corrugation du front obtenus sur les échantillons Ø2-440, Ø2-300 et Ø2-220 sont respectivement 1.8, 2.3 et 3.3, ce qui donne des vitesses globales (calculées d'après la relation II.1) respectives de 5.2, 9.9 et 15.8 m.s⁻¹. Ces résultats sont en bonne adéquation avec les vitesses globales mesurées à l'échelle macroscopiques, ce qui confirme une fois de plus la pertinence de la relation proposée (équation II.1).

Pour conclure, nous pouvons affirmer que les modifications observés dans la vitesse globale proviennent d'un phénomène de déformation du front de la flamme à l'échelle microscopique appelé corrugation. Ce facteur est nettement plus important pour les configurations « fuel-rich » (Ø2 et Ø3).

II.3.2 Structure de la zone de réaction

La Figure 3.7 montre des images détaillées de la propagation du front de combustion à l'échelle microscopique, ainsi qu'une cartographie de la température pour chacun des cas Ø1, Ø2 et Ø3. Les graphes indiquent le profil de la température moyenne. La *zone de réaction* est définie ici comme la zone où la température est proche de la température adiabatique de la réaction Al/CuO (2840 K, indiquée par la ligne en pointillés). La largeur de la zone de réaction est estimée à $\sim 170 \mu\text{m}$ pour Ø1 et $\sim 150 \mu\text{m}$ pour Ø2 et Ø3.

Le profil de température de flamme nous renseigne sur la distribution de chaleur au sein du front de réaction. Pour le cas stoechiométrique Ø1 (Figure 3.7a), la zone de réaction est très proche, voire même au dessus de la température adiabatique, ce qui indique que la réaction est complète. Pour les cas Ø2 et Ø3, la température atteinte est globalement plus basse. De plus, le gradient de température après la zone de réaction est plus prononcé que pour Ø1, ce qui indique que la réaction est en partie incomplète. Cela est attribué à l'excès d'Al qui dissipe plus facilement la chaleur de par sa très bonne conductivité thermique, notamment en phase liquide. De plus, cet excès favorise la formation de composés intermétalliques Al-Cu à basse température durant la réaction, ce qui a pour effet d'affecter le réservoir énergétique et d'abaisser la température de réaction.

De plus, nous pouvons remarquer sur les images microscopiques (Figure 3.7) que des zones apparaissent non nettes (ou « out of focus »), qui indiquent que la combustion s'opère sur différents niveaux. En d'autres termes, le front n'est pas seulement déformé dans le plan (x,y) mais également sur l'axe vertical. Afin de caractériser la structure 3D de la zone de réaction, nous analysons par microscopie électronique une coupe transversale d'une zone du matériau (pour l'échantillon Ø1) où la réaction s'est arrêtée. La Figure ?? montre des images SEM de la surface de la zone considérée, dans laquelle nous distinguons la zone du matériau qui a réagi (produits) de la zone qui n'a pas réagi (réactifs), ainsi qu'une image d'une coupe réalisée par faisceau ionique (FIB) entre les deux zones.

Nous remarquons que le film multicouche semble gonflé au niveau du front de réaction lorsque chauffé, ce qui résulte en une courbure du film. Cette déformation mécanique provoque la délamination du film comme nous pouvons le voir au niveau des premières couches. La réaction semble opérer dans une fine zone de $\sim 2\text{-}5 \mu\text{m}$

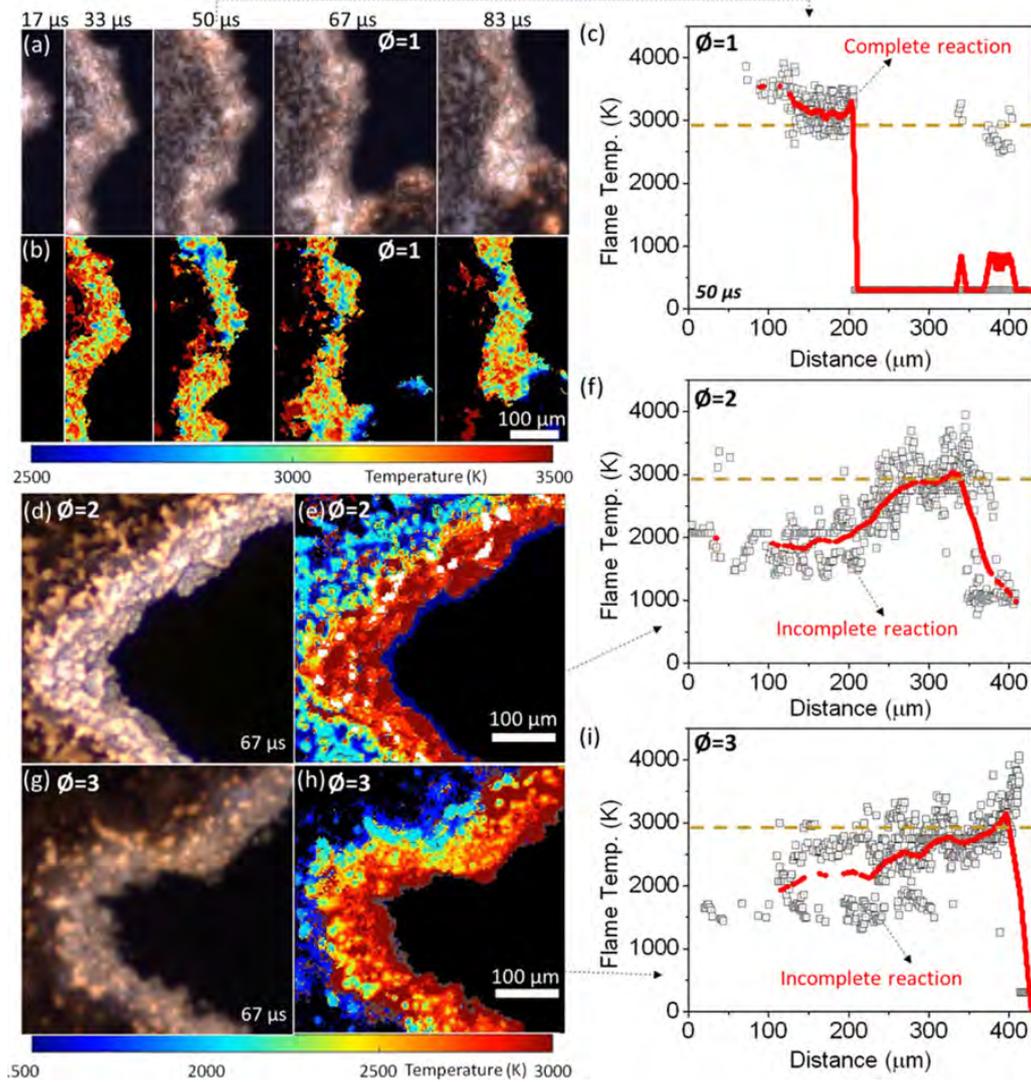


FIGURE 3.7 – Images microscopiques et cartographies de température de la zone de réaction lors de la combustion de multicouches Al/CuO $\varnothing 1$, $\varnothing 2$ et $\varnothing 3$. Les graphes représentent le profil de température moyen mesuré horizontalement le long du front.

(front de réaction), et nous constatons que le front de réaction n'est pas perpendiculaire à l'axe de propagation, mais incliné, confirmant que la combustion n'est pas uniforme sur l'axe z et semble opérer plus rapidement au niveau des couches inférieures.

II.4 Résumé

Dans cette étude nous avons caractérisé le front de réaction lors de la combustion de multicouches Al/CuO grâce à une technique de pyrométrie à haute résolution spatiale et temporelle. L'influence de la stoechiométrie du système ainsi que l'épaisseur de bicouche ont été étudiés. L'imagerie microscopique nous a permis d'observer la corrugation du front de réaction, qui a pour effet d'augmenter la surface de combustion et donc la vitesse globale de combustion. Nous avons notamment montré que la vitesse de propagation globale mesurée à l'échelle macroscopique, peut être correctement modélisée comme le produit de la vitesse locale du front et du facteur

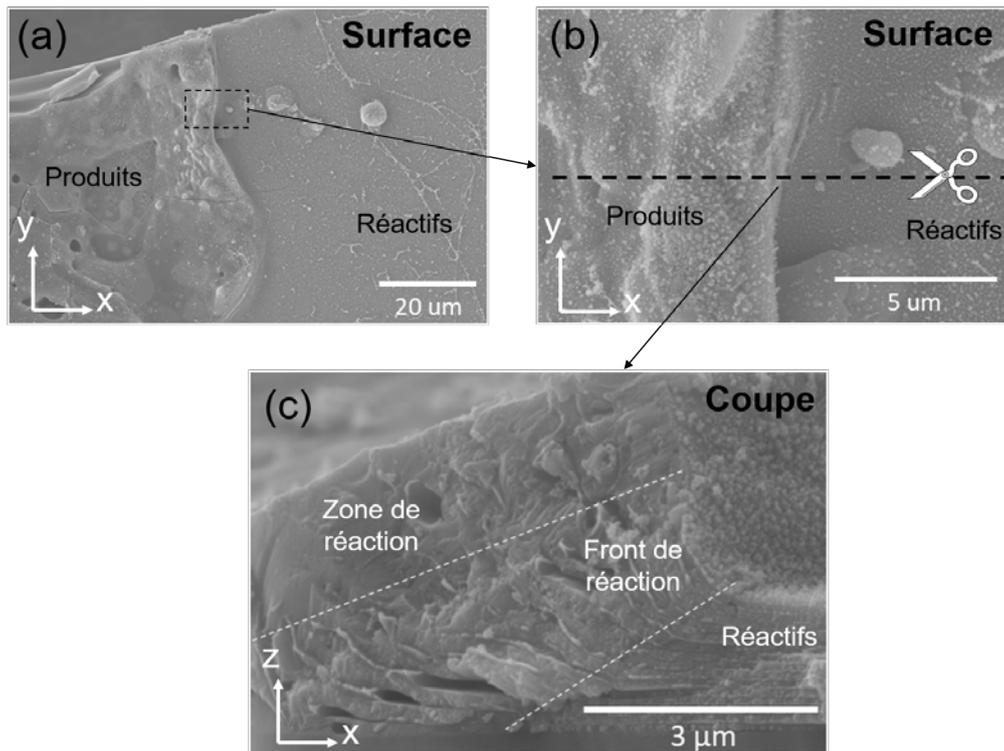


FIGURE 3.8 – (a-b) Images SEM de la surface du multicouche sur laquelle on distingue le front séparant produits et réactifs. (c) Image de coupe montrant la structure du front de réaction.

de corrugation. Les configurations riches en Al ($\varnothing \geq 2$) présentent des fronts de réaction hautement déformés, résultant des vitesses globales nettement supérieures aux configurations stoechiométriques ($\varnothing = 1$). De plus, à rapport d'équivalence constant, la vitesse locale du front augmente lorsque l'épaisseur de bicouche diminue. À l'aide d'une analyse quantitative simplifiée, nous avons identifié la vitesse locale du front comme étant majoritairement influencée par la surface de contact entre Al et CuO. Enfin, des analyses SEM ont permis de révéler la structure 3D du front de réaction qui montre que ce dernier n'est également pas parfaitement perpendiculaire à la direction de propagation, révélant que la combustion n'est pas uniforme. La propagation de la réaction semble être dominée par les couches inférieures dont la réaction provoque une importante délamination du reste du film, ce qui confirme les observations faites dans la publications de Zapata *et al.* [113].

III Influence de l'ajout de nanoparticules sur la combustion de multicouches Al/CuO 1:1

Manipuler des matériaux thermites (nature et morphologie des réactifs, rapport d'équivalence...) afin de moduler ses propriétés énergétiques n'est pas toujours évident et requiert des techniques d'élaboration complexes et très souvent difficilement reproductibles. Une voie alternative pour moduler la réactivité d consiste à « doper » le matériau avec des additifs ou inclusions, possédant des bonnes propriétés

thermiques, tels que des métaux ou des structures de carbone [12,67,143–145], ou de moins bonnes comme les oxydes [146–148]. Cependant, les effets réels de ces additifs sur les propriétés de combustion de la thermitte n'ont que seulement été caractérisés macroscopiquement, c'est à dire en considérant la vitesse globale du front de flamme.

Ici nous proposons d'étudier l'influence des propriétés thermiques de l'additif (conducteur ou isolant thermique) sur la dynamique du front de combustion à l'échelle microscopique. Ainsi, nous focalisons cette analyse sur la caractérisation microscopique du front de flamme et la mesure des vitesses de combustion, globales et locales. Nous analyserons également les résultats expérimentaux avec ceux d'un modèle de combustion développé par E. Tichtchenko dans l'équipe NEO [124]. Cette étude a été l'objet d'une publication scientifique [14].

III.1 Élaboration des multicouches Al/CuO intégrant des nanoparticules Au et SiO₂

Comme dans la partie précédente, les échantillons que nous caractérisons ici consistent en des lignes de thermitte de 25 mm de long et 4 mm de large. Le multicouche Al/CuO est ici choisi avec un rapport d'équivalence de 1:1 (configuration stoechiométrique), et est composé de 15 bicouches d'une épaisseur de bicouche de 225 nm ($e_{Al} = 75$ nm et $e_{CuO} = 150$ nm). Dans une première série d'échantillons, des nanoparticules d'or sont intégrées dans la première couche de CuO via le même procédé que présenté dans le Chapitre 2 (voir section 1.1.2). Elles présentent des tailles moyennes comprises entre 5 et 30 nm, avec également la présence de certains agrégats de ~ 100 nm. Dans un autre groupe d'échantillon, des nanoparticules d'oxyde de silicium, ou silice (SiO₂) ont été déposées par immersion dans la première couche de CuO. Ces particules sont sphériques et leur distribution de taille est centrée autour de 150 nm. Ces deux additifs ont été choisis de par l'importante différence de diffusivité thermique ($\alpha_{Au} = 127 \times 10^{-6}$ m².s⁻¹ et $\alpha_{SiO_2} = 1.4 \times 10^{-6}$ m².s⁻¹, soit un facteur ~ 100 entre les deux). De plus, ces valeurs de diffusivité sont assez éloignées de la diffusivité thermique de la couche de CuO ($\alpha_{CuO} = 9.9 \times 10^{-6}$ m².s⁻¹) dans laquelle les particules sont intégrées, ce qui indique des gradients thermiques devraient s'établir. Les deux configurations de multicouches sont respectivement labellisées *Al/CuO-Au* et *Al/CuO-SiO₂*. Un multicouche servant de référence, que nous labellisons *Al/CuO-ref* (sans présence de nanoparticules), est également considéré. La Figure 3.9 présente un schéma des multicouches ainsi des images TEM de coupes montrant la présence des nanoparticules d'or et de silice au sein de la première couche de CuO.

III.2 Caractérisation du front de flamme : vitesse globale, locale, température de flamme et corrugation

La Figure 3.10 présente les images du front de réaction acquises durant la propagation, ainsi que leur cartographie en température respective. D'après l'analyse microscopique, la vitesse locale moyenne, le facteur de corrugation ainsi que la température de flamme sont mesurées. Tous les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau 3.3, et le graphique présenté en Figure 3.11 montre les vitesses de

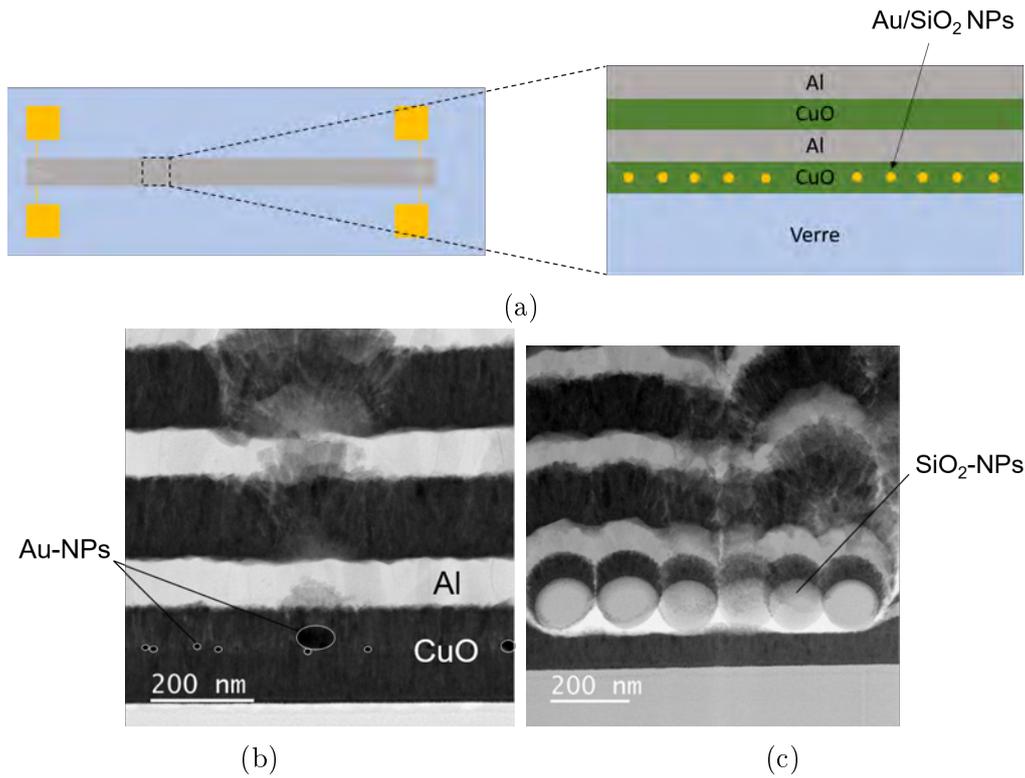


FIGURE 3.9 – (a) Schéma de vue du dessus de la ligne de thermité et de la coupe montrant le multicouche Al/CuO intégrant les nanoparticules (NPs) d’Au et de SiO₂. Images TEM d’une coupe transversale du multicouche (b) Al/CuO-Au et (c) Al/CuO-SiO₂ dans lesquelles nous distinguons les nanoparticules intégrées dans la première couche de CuO. Les nanoparticules d’Au sont encerclées pour une meilleure clarté.

combustion globales et locales, ainsi que la température de flamme mesurée pour chaque configuration de multicouche.

Échantillon	Vitesse globale (m.s ⁻¹)	Vitesse locale (m.s ⁻¹)	Facteur de corrugation	Température de flamme (K)
Al/CuO-ref	2.8 ± 0.1	1.94 ± 0.22	1.54	2800
Al/CuO-SiO ₂	3.7 ± 0.1	2.77 ± 0.10	1.36	3000
Al/CuO-Au	6.1 ± 0.1	4.8 ± 0.3	1.45	3400

TABLE 3.3 – Résumé des mesures des vitesses globales, locales, des facteurs de corrugation et des températures de flamme pour chaque configuration de multicouche.

Nous remarquons dans un premier temps que l’intégration de nanoparticules, Au ou SiO₂, a pour effet d’augmenter la vitesse de combustion globale par rapport au multicouche de référence. En effet, la vitesse globale pour Al/CuO-Au est de 6.1 m.s⁻¹, soit le double par rapport à Al/CuO-ref. De même, pour Al/CuO-SiO₂, la vitesse globale passe de 2.8 à 3.7 m.s⁻¹. D’après l’analyse microscopique, la vitesse locale du front suit la même tendance et est estimée à 2.77 m.s⁻¹ et 4.8 m.s⁻¹ pour Al/CuO-Au et Al/CuO-SiO₂ respectivement, comparé à 1.94 m.s⁻¹ pour l’échantillon

référence. La température de flamme est de 2800 K pour *Al/CuO-ref*, et passe à 3000 K pour *Al/CuO-SiO₂* et 3400 K pour *Al/CuO-Au*.

Les images microscopiques (Figure 3.10) montrent que la propagation du front de flamme n'est pas réellement affectée par la présence de particule, comme indiqué par la bonne uniformité du front dans les trois configurations. En effet, les facteurs de corrugation, indiqués dans le Tableau 3.3, sont très similaires (~ 1.4). Ce faible degré de corrugation du front est cohérent avec les observations réalisées sur les configurations stoechiométriques dans l'étude précédente. Pour le cas *Al/CuO-SiO₂* nous observons le front approchant un objet que nous assimilons à une particule de SiO₂ ou un agrégat (compte tenu des dimensions). L'objet apparaît froid vis à vis du front de réaction, ce qui est cohérent avec la faible diffusivité thermique de la silice, qui freine le transfert thermique. Il n'a malheureusement pas été possible de capturer un événement similaire pour *Al/CuO-Au*, du fait de la vitesse de combustion trop importante.

Les résultats de cette analyse indiquent que peu importe la nature thermique des particules intégrées dans le multicouche Al/CuO (métal ou oxyde), leur présence impacte positivement la vitesse de combustion, sans pour autant modifier le profil et le comportement du front de réaction. La température de flamme est la plus élevée pour l'échantillon comportant les nanoparticules d'or (3400 K), qui est relativement supérieure à la température adiabatique de la réaction Al/CuO (2843 K). Cet échantillon présente également la vitesse de combustion la plus élevée. Cela pourrait s'expliquer par les bonnes propriétés de diffusivité thermique de l'or, améliorant le transfert de chaleur vers l'avant du matériau. En revanche, la présence de particules de SiO₂, mauvais conducteur thermique, a également pour effet d'accélérer (plus légèrement certes) le front de flamme, ce qui est contre-intuitif. Il est donc possible que ces particules, objets froids, induisent des gradients de température locaux importants au sien du matériau durant la propagation, et donc améliorent également le flux de chaleur par conduction.

III.3 Analyse et discussion

Afin de mieux comprendre les observations expérimentales, nous avons utilisé dans cette étude un modèle numérique par développé par E. Tichtchenko dans l'équipe NEO qui permet de simuler la propagation du front de flamme en 2D dans un nanolaminé Al/CuO comportant des nano-objets, ou inclusions. Ce modèle de propagation 2D couple l'équation de la chaleur avec la diffusion des espèces (Al et O ici) décrite par des lois de Fick. Nous ne rentrerons dans les détails de ce modèle, qui a fait l'objet d'une publication [124]. L'objectif ici est d'étudier l'influence des propriétés thermiques d'inclusions Au et SiO₂ sur la propagation du front et sur sa vitesse moyenne. Des inclusions ($130 \times 44 \text{ nm}^2$) sont introduites dans la couche de CuO modélisée, et sont espacées de façon aléatoire, avec des proportions volumiques différentes, contrôlées par la quantité d'inclusions ajoutées. La matériau est initié à l'extrémité gauche par l'application d'une température correspondante à la température adiabatique de réaction (2843 K). La vitesse de propagation du front est comparée à une vitesse de propagation de référence, calculée dans un système ne comportant pas d'inclusions, et est exprimée comme une variation Δv en %.

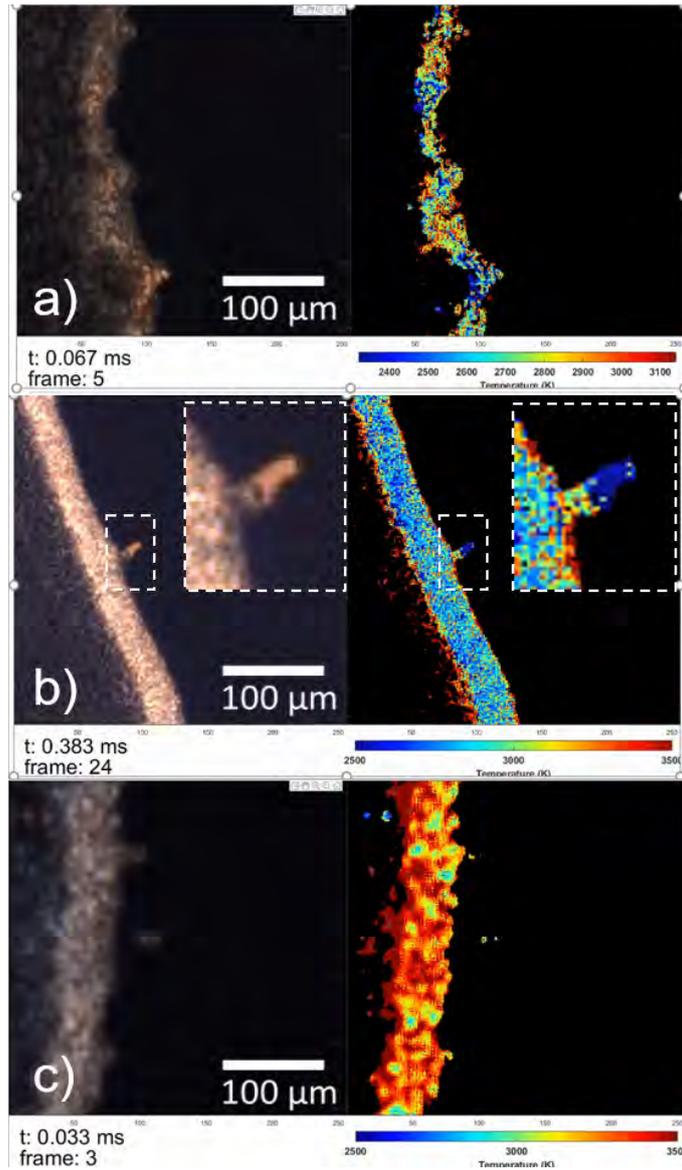


FIGURE 3.10 – Images et cartographies de température du front de flamme pour (a) $Al/CuO-ref$, (b) $Al/CuO-SiO_2$ et (c) $Al/CuO-Au$.

La Figure 3.12a présente les résultats des simulations et trace la variation de vitesse Δv en fonction de la proportion volumique d'inclusions ajoutées. La Figure 3.12b montre la géométrie du système considéré pour des configurations où 1, 7, 14 et 20 inclusions sont ajoutées dans la couche de CuO, correspondant donc à quatre proportions volumiques. Les résultats montrent que la vitesse évolue linéairement quand le nombre d'inclusions augmente, mais avec des tendances opposées. En effet, dans le cas où des inclusions d'or sont intégrées, la vitesse de propagation augmente très légèrement jusqu'à 4 %. En revanche, lorsque ces inclusions sont remplacées par du SiO_2 , le front ralentit de 17 % pour une proportion volumique de 3.78 %.

* * *

De façon surprenante, ces résultats de simulation montrent que la diffusivité thermique élevée de l'or ($127 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) résulte en une augmentation de la vitesse du

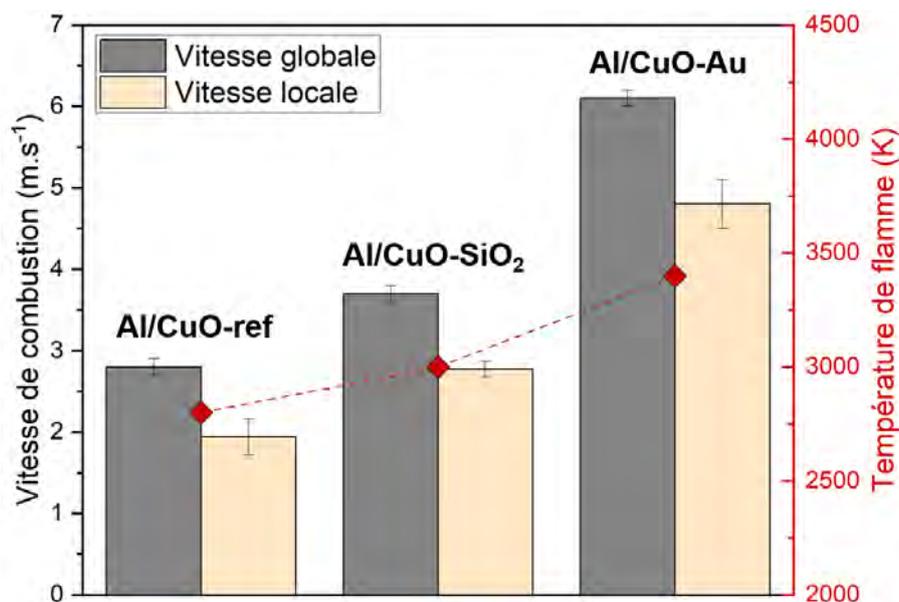


FIGURE 3.11 – Vitesses de combustion (globales et locales) et température de flamme pour chaque configuration de multicouche.

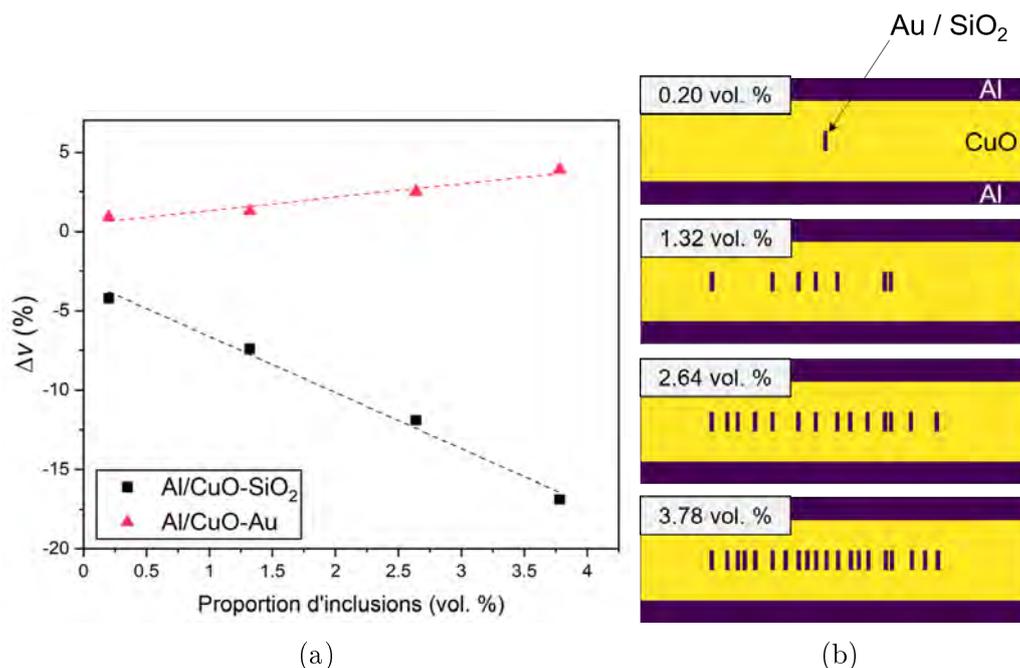


FIGURE 3.12 – (a) Variation de la vitesse de propagation (vitesse globale) en fonction de la proportion volumique d'inclusions intégrées dans le système. La variation de vitesse est calculée par rapport à la vitesse de propagation dans un système sans inclusions. (b) Schéma des géométries considérées, montrant les inclusions (Au ou SiO₂) intégrées dans la couche de CuO.

front quasiment négligeable (4 %). Les particules de SiO₂ tendent elles en revanche à ralentir le front de combustion, comme attendu par le caractère isolant thermique de la silice. Cependant, nous voyons bien que ces tendances sont en conflit avec les observations expérimentales qui montrant une augmentation de la vitesse de com-

bustion pour chaque type de particule. Nous pouvons donc conclure que l'impact des propriétés thermiques des additifs n'est pas déterminant et la conduction thermique ne peut expliquer à elle seule les tendances observées expérimentalement.

Il est donc possible que d'autres effets soient mis en jeu lors de la combustion. D'après l'étude présentée dans le Chapitre 2, nous pourrions penser qu'un effet mécanique joue un rôle non négligeable, en fragilisant l'intégrité du multicouche. Il est également possible que des contraintes thermiques ($\epsilon_T = \alpha\Delta T$) se développent aux interfaces des particules, dues aux gradients de température élevés ou encore à la différence entre les coefficients d'expansion thermique (α) entre la matrice de CuO et les additifs. Ces contraintes peuvent localement promouvoir l'intimité des réactifs ou encore provoquer des ruptures dans le matériau, affectant la propagation du front. Considérant des particules métalliques ou d'oxydes, nous ne pouvons exclure un potentiel effet catalytique sur la réaction chimique. L'or peut jouer le rôle d'un donneur d'électrons pour catalyser la décomposition du CuO et ainsi abaisser les énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène. Le SiO₂ pourrait catalyser la réaction en jouant le rôle d'un réservoir d'oxygènes supplémentaires pour le système. Cependant, il n'est pas aisé de valider ses hypothèses, et cela demanderait des études supplémentaires.

III.4 Résumé

Nous avons cherché dans cette étude à mesurer l'influence d'additifs intégrés dans le multicouche Al/CuO, sur les propriétés de propagation du front de combustion. Nous avons choisi d'intégrer des nanoparticules d'or, excellent conducteur thermique, et de silice, isolant thermique. Expérimentalement, nous avons trouvé que les deux types de particules ont pour effet d'augmenter la vitesse de combustion globale, de 32 % pour la silice et 117 % pour l'or. L'imagerie microscopique du front a permis d'observer la même tendance concernant les vitesses locales, et a révélée un faible degré de corrugation du front, Des simulations se sont révélées être en conflit avec les observations expérimentales et indiquent que l'augmentation de la vitesse de combustion ne peut être complètement associée à des effets thermiques. Nous avons alors proposé d'autres effets potentiels qui pourraient jouer un rôle, tel qu'un effet thermo-mécanique, par la génération de contraintes thermiques aux interfaces des nanoparticules, ou encore un effet catalytique favorisant la réaction thermitique et abaissant les barrières énergétiques.

IV Influence de la porosité sur la combustion macroscopiques multicouches Al/CuO 2:1

Les nombreux travaux réalisés sur des poudres de nanothermites, ont établi que le taux de compaction ou la porosité est un facteur influençant fortement la vitesse de combustion des nanothermites. Dans un mélange peu dense (%TMD < 50 %), le transfert de chaleur est gouverné principalement par des mécanismes de convection ou d'advection au sein des pores, ce qui a pour effet d'augmenter considérablement la vitesse de propagation du front de flamme, pouvant atteindre plusieurs centaines de m.s⁻¹ [37]. A l'inverse, dans un matériau dense, tel que les nanolaminés, les trans-

ferts thermiques sont dominés par la conduction thermique, ce qui a pour effet de limiter les vitesses de combustion, souvent de l'ordre de 1-10 m.s⁻¹. Aucune étude n'a été réalisée sur les mécanismes de transfert de chaleur régissant la propagation du front de flamme dans les thermites denses, c'est à dire une poudre avec un taux de compaction > 75 % TMD, en raison des difficultés techniques d'obtenir de telles nanopoudres.

C'est pourquoi nous avons mis en place cette dernière étude visant à la fois d'examiner l'effet de la porosité sur la combustion dans des nanothermites à haute densité, telles que les multicouches, et d'élucider lequel des mécanismes de transfert de chaleur parmi conduction, convection ou advection, est dominant dans de telles configurations. A cette fin, nous explorons une façon innovante d'introduire de façon contrôlée de la porosité au sein de multicouches Al/CuO (jusqu'à 25 %), et en étudions l'effet sur le comportement microscopique et la propagation du front de flamme.

Une partie importante de ce travail a été de développer un procédé technologique permettant l'intégration de micro-cavités ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) dans le nanolaminé, de façon contrôlée et reproductible. Notons que nous emploierons parfois le terme « porosité », exprimée en pourcentage, qui ici représente la proportion volumique de cavités introduites dans le matériau.

Cette étude a été menée en collaboration avec T. Wu post-doctorant dans l'équipe NEO, et a fait l'objet d'une publication scientifique [15].

IV.1 Élaboration des multicouches Al/CuO intégrant des micropores

Les échantillons consistent en des lignes de thermite de 25 mm de long et 4 mm de large, similaires à celles utilisées dans l'étude précédente. Des cavités y sont incorporées en utilisant une technique de lift-off dont nous avons déjà discuté le principe dans le Chapitre 2.

Dans un premier temps, un film de résine photosensible négative (NLOF 2070) de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur est déposé sur un substrat verre par enduction centrifuge. Le film est ensuite recuit à 110 °C pendant 2.5 min afin d'évaporer les solvants. La résine est insolée par UV à travers un masque définissant les motifs des cavités. Ici, nous choisissons de travailler avec des cavités de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Le pourcentage de cavités dans le matériau (paramètre d'étude) est modifié en changeant la distance entre les motifs sur le masque (Figure 3.13b). Après insolation, la résine est recuite à 125 °C pendant 3 min, puis développée dans un bain de MFCD-26 pendant 130 s. Ainsi nous obtenons des substrats comportant une matrice de piliers de résine de $10 \mu\text{m}$ de hauteur. Nous notons qu'une partie du multicouche à l'extrémité gauche ($\sim 8 \text{ mm}$) est laissée sans cavités afin de pouvoir mesurer une vitesse de propagation de référence sur chaque échantillon testé.

Le multicouche Al/CuO avec un rapport d'équivalence 2:1 choisi et une épaisseur

de bicouche de 300 nm est ensuite déposé par pulvérisation. Le nombre total de bicouches déposées est choisi à 13. Après dépôt, la thermitte présente sur les piliers de résine est enlevée par lift-off dans un bain d'acétone de 3h. Le substrat est également plongé dans un bain à ultrasons pendant quelques minutes pour faciliter le lift-off qui n'est pas évident dû à la bonne conformité du dépôt par pulvérisation. A la fin de cette étape nous obtenons alors un multicouche Al/CuO comportant une matrice de cavités ouvertes de 10 μm de côté. Un schéma simplifié des étapes de procédé est présenté en Figure 3.13a.

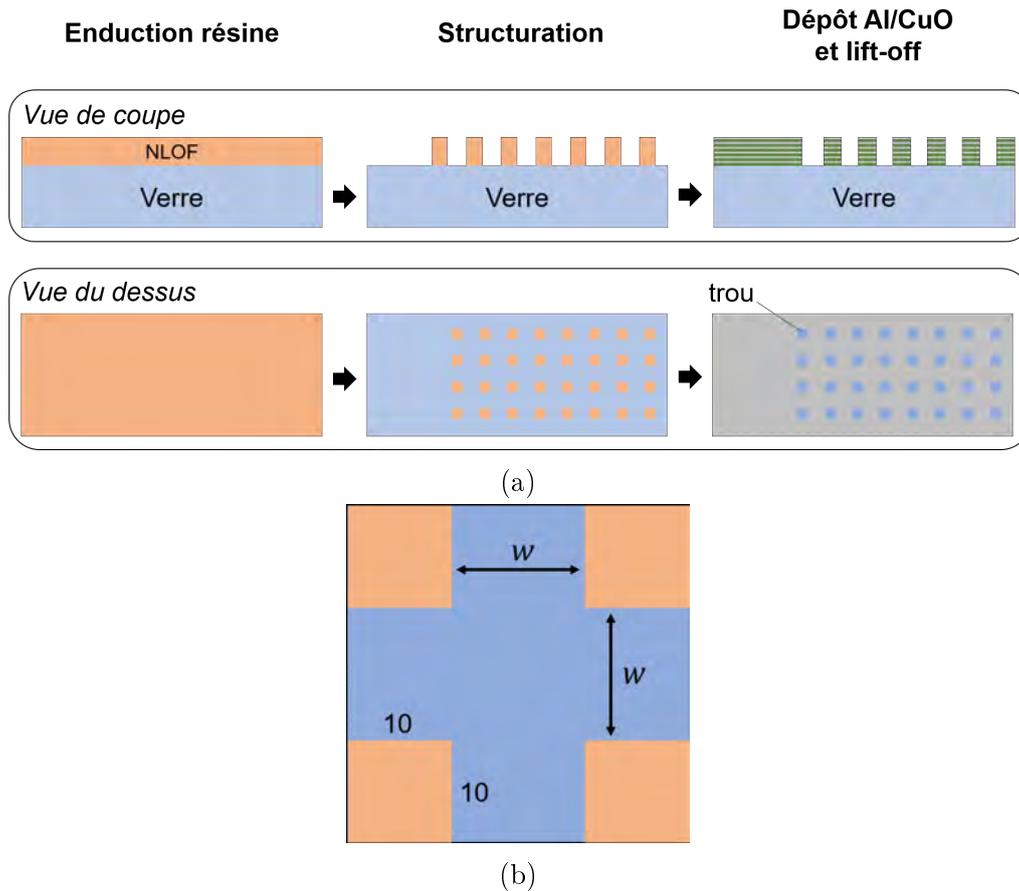


FIGURE 3.13 – (a) Représentation schématique des étapes du procédé lift-off utilisé pour obtenir des cavités ouvertes. (b) Schéma et dimensions du réseau de plots de résine considéré. w représente la distance entre chaque plot et fixe la proportion de cavités obtenues en fin de procédé.

La dernière étape consiste à celer hermétiquement le multicouche afin d'obtenir des cavités fermés et ainsi concentrer le transfert de chaleur au sein des pores lors de la combustion de la thermitte (Figure 3.14). Pour cela un film de DF (« Dry film », résine épaisse photosensible de type Epoxy) de 5 μm d'épaisseur est laminé sur la surface du multicouche à l'aide d'un rouleau lamineur tournant à 1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, sous une pression de 2.5 bars et sous une température stabilisée de 90 $^{\circ}\text{C}$. Le film DF étant photosensible, une étape de photolithographie permet ensuite de structurer le capot et enlever le surplus. Enfin, le tout est recouvert d'une couche de résine épaisse (type Pack MA2+) pour assurer l'herméticité et la tenue du film DF.

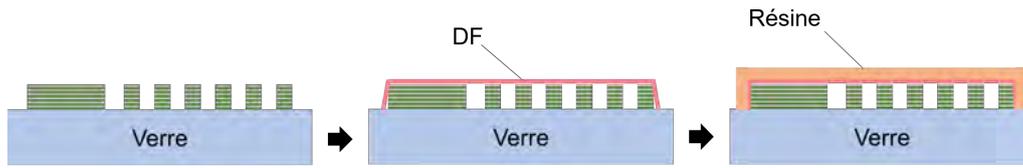


FIGURE 3.14 – Schéma des étapes d'encapsulation afin d'obtenir un multicouche comportant des cavités fermées.

La Figure 3.15 présente des images SEM d'une coupe transversale sur laquelle on distingue le multicouche (13 bicouches) séparé par les cavités. Nous pouvons remarquer que malgré le bon rendu général, les cavités ne sont pas exactement conformes, notamment sur les bords. En effet, leurs dimensions sont en réalité de $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ au lieu de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ comme nous avons prévu. De plus, l'épaisseur de bicouche du multicouche n'est pas parfaitement uniforme et devient plus faible lorsque que l'on s'approche de la cavité. Cela est probablement dû à un effet d'ombrage durant le dépôt Al/CuO, causé par les piliers de résine de $10 \mu\text{m}$ de hauteur. Malgré ces imperfections, nous constatons que le procédé fonctionne globalement bien et nous permet d'introduire des cavités fermées au sein du multicouche Al/CuO. Dans la suite de cette étude, nous considérons 4 différentes configurations correspondant à 4 proportions de cavités différentes : 4%, 9%, 14% et 20%.

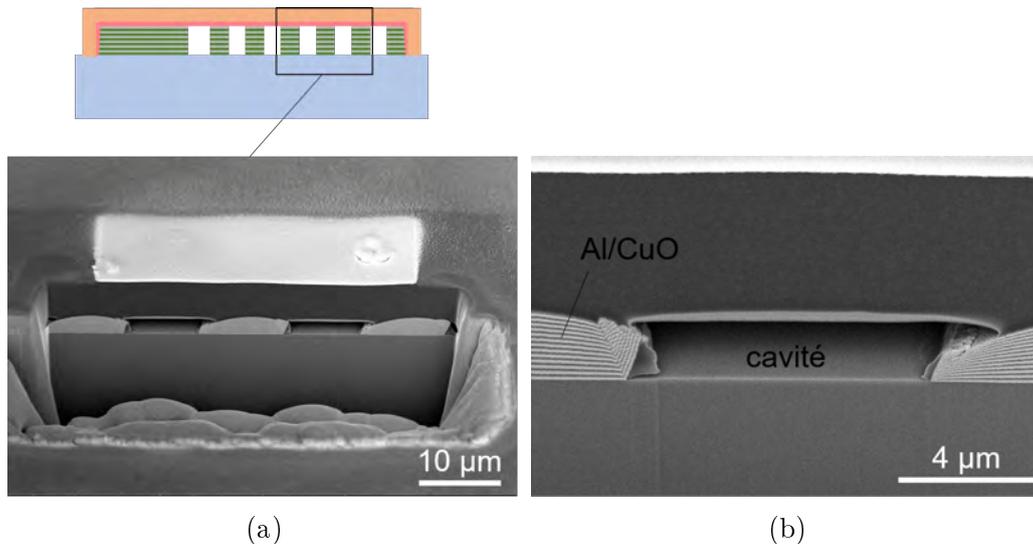


FIGURE 3.15 – Images SEM d'une coupe transversale montrant le multicouche Al/CuO et les cavités. Cette configuration correspond à une proportion de cavité (ou porosité) de 20 %.

IV.2 Caractérisation macroscopique : vitesse globale et température de flamme

La Figure 3.16 présente des exemples d'images acquises durant la combustion des multicouches Al/CuO pour chaque configuration de porosité : 4%, 9%, 14% et 20%. Pour chaque configuration, la vitesse de propagation globale moyenne est mesurée dans la partie dense (sans cavités) en début de ligne (vitesse v_1), et dans

la partie poreuse (vitesse v_2). La variation de vitesse globale est alors exprimée en pourcentage ($\Delta v(\%)$) par l'expression :

$$\Delta v(\%) = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Nous remarquons d'abord que la vitesse de combustion globale est, pour chaque configuration, supérieure dans la partie poreuse. Plus particulièrement, lorsque le taux de porosité est de 20 %, la vitesse de combustion est de $23.9 \pm 2.0 \text{ m.s}^{-1}$, soit une augmentation d'environ 18 % par rapport à la propagation dans la partie dense ($20.2 \pm 1.8 \text{ m.s}^{-1}$). Si l'on regarde en détail la Figure 3.17, la variation de la vitesse de combustion augmente rapidement de 3 à 17 %, lorsque le taux de porosité passe de 4 et 9 %. L'augmentation de la vitesse atteint alors un plateau et n'évolue que faiblement, ce qui signifie qu'un taux de porosité supérieur de 20 % semble avoir le même effet sur la vitesse qu'un taux de 9 %. La température moyenne au sein du front est mesurée à $\sim 2410 \text{ }^\circ\text{C}$ et ne semble pas être influencée par la présence des pores.

* * *

L'introduction de micro-cavités dans le multicouche dense accélère la vitesse de combustion globale. Considérant que cette dernière dépend principalement de la cinétique de la réaction (à quelle vitesse l'énergie est générée) ainsi que des propriétés de transfert thermique (à quelle vitesse cette énergie est transférée vers l'avant du matériau), il est légitime de penser que cette modification de la vitesse par la présence des pores est, soit la conséquence d'un abaissement du seuil d'initiation de la réaction, soit une amélioration des transferts de chaleur, notamment par l'ajout de phénomènes de convection ou d'advection, c'est à dire un transfert d'énergie par un mouvement de matière en phase condensée (éjection de matière) ou de gaz chaud au sein des cavités.

IV.3 Caractérisation microscopique du front de flamme

Afin de sonder l'occurrence de ces mécanismes, le front de flamme ainsi que sa température ont été imagés à l'échelle microscopique (avec une résolution de $2.2 \mu\text{m}/\text{pixel}$). La Figure 3.18 présente une image de la propagation du front dans le cas d'un multicouche Al/CuO comportant 20 % de pores introduits. On remarque dans un premier temps que le front est déformé (corrugation) par la présence des micro-cavités : le facteur de corrugation est estimé à 2 pour ce cas là.

La cartographie en température dans le zone de réaction montre que les pores qui sont proches du front de réaction sont environ $500 \text{ }^\circ\text{C}$ plus chauds que la thermité autour. Cela indique que l'air capturé dans les cavités est chauffé durant la réaction, avant l'arrivée du front. En revanche, aucun mouvement de particules n'est observé, car les dimensions des pores atteignent la limite de résolution du système d'imagerie. A ce stade nous pouvons supposer que l'air capturé dans les pores est chauffé, ce

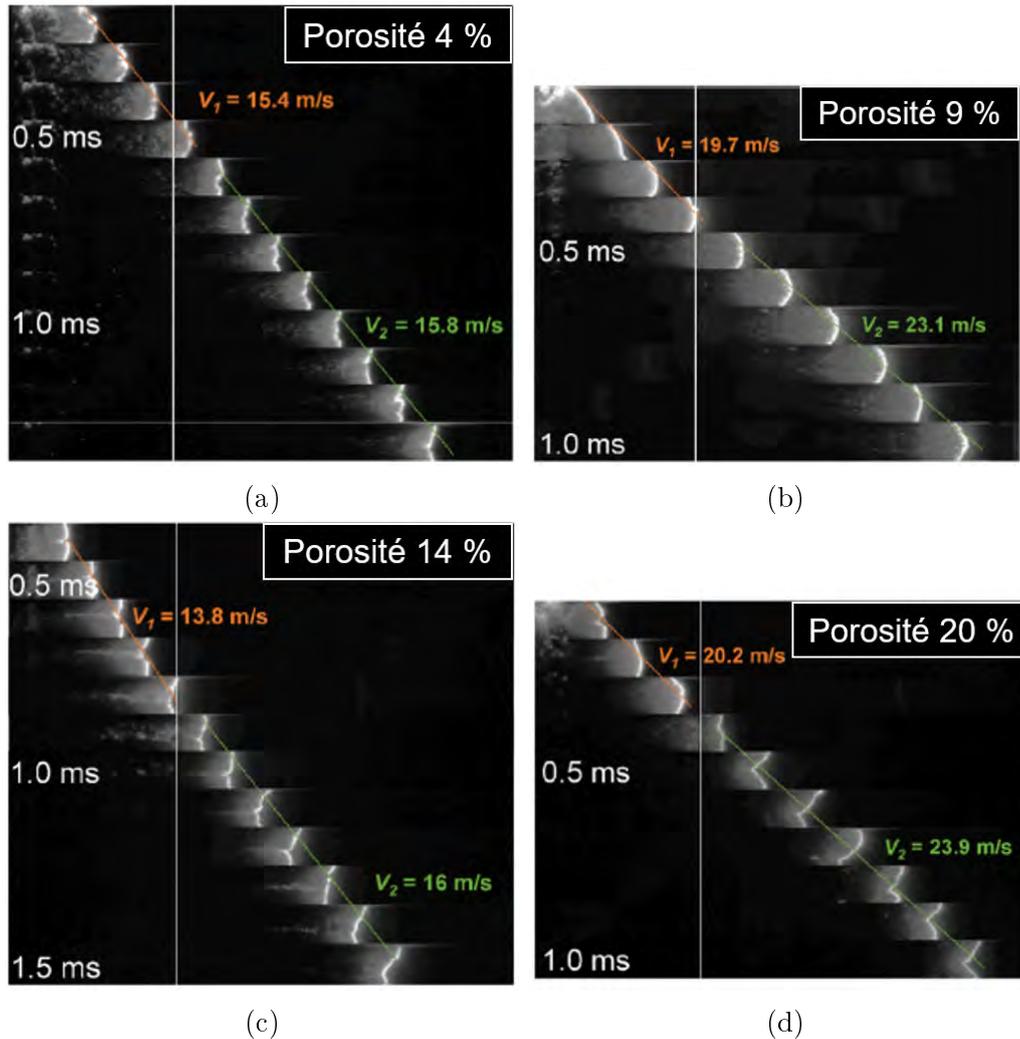


FIGURE 3.16 – Images acquises lors de la propagation du front de combustion dans les multicouches Al/CuO comportant (a) 4 %, (b) 9 %, (c) 14 % et (d) 20 % de porosité. Les lignes verticales délimitent la partie dense (référence) de la partie poreuse.

qui entraînerait une convection au sein des cavités et donc une amélioration des transferts thermiques lors de la propagation de la réaction.

La taille des micro-cavités ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) étant proche des limites de résolution de la technique d'imagerie employée, nous avons répété les expériences sur des multicouches Al/CuO comportant cette fois ci des cavités de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (en gardant le taux de porosité à 20 %).

Les mesures indiquent que la vitesse globale augmente seulement de $\sim 4\%$ lorsque des cavités de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ sont introduites, contre 18 % avec des cavités de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La présence d'advection n'est pas identifiée de façon évidente sur la Figure 3.19, malgré la détection de particules éjectées dans certains pores. Un autre résultat important est que contrairement aux observations faites avec les cavités de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, la température au sein des pores est assez proche de celle de la thermitte adjacente, ce qui implique que la convection ne joue pas ici un rôle déterminant. Ceci peut être expliqué par l'important volume d'air présent dans ces pores de 100

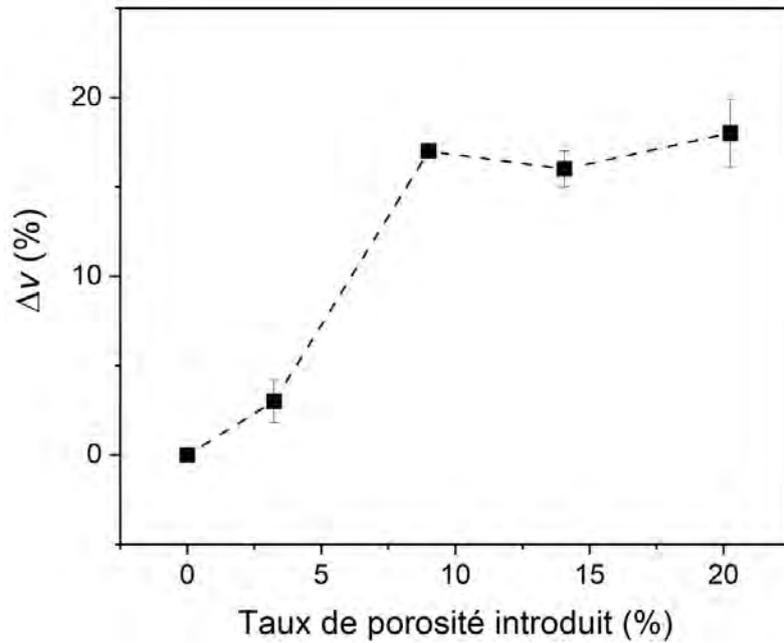


FIGURE 3.17 – Variation de vitesse entre la partie dense (référence) et la partie poreuse en fonction du taux de porosité introduit.

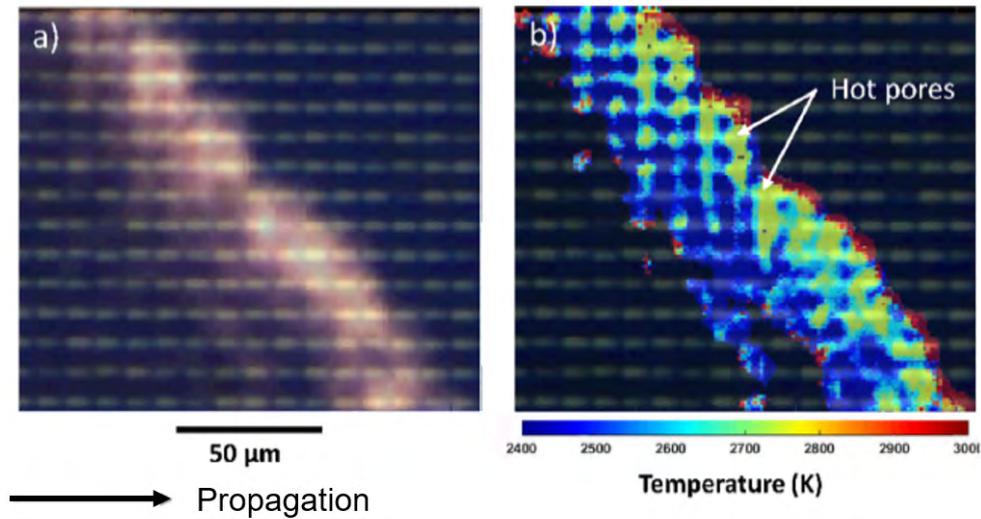


FIGURE 3.18 – (a) Imagerie microscopique et (b) température du front de réaction lors de la combustion d'un multicouche Al/CuO 2:1 avec un taux de porosité introduit de 20 % (cavités de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$).

$\times 100 \mu\text{m}^2$, qui est difficile à chauffer. Ces explications sont en accord avec la très faible accélération de la vitesse globale ($\sim 4 \%$).

IV.4 Analyses et discussion

Les résultats comparatifs entre les deux dimensions de pores nous permettent d'écartier l'influence d'un transport advectif de matière dans l'augmentation de la vitesse de combustion observée. Deux scénarios conjoints pourraient être alors res-

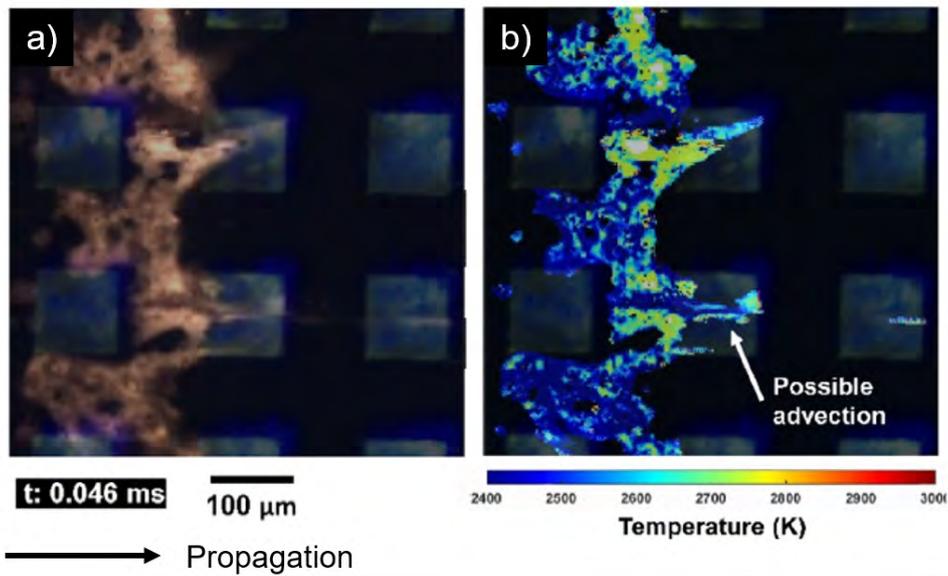


FIGURE 3.19 – (a) Imagerie microscopique et (b) température du front de réaction lors de la combustion d’un multicouche Al/CuO 2:1 avec un taux de porosité introduit de 20 % (cavités de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$).

ponsables de ce phénomène : (1) l’établissement d’une convection de l’air piégé dans les cavités (et possiblement de Cu en phase gazeuse, dont la température d’évaporation se situe proche de la température de réaction) qui améliorerait le transfert de chaleur, (2) une modification des processus de la réaction Al+CuO, abaissant la température d’initiation aux alentours des pores, l’air piégé dans les pores étant un oxydant gazeux facilement disponible par rapport à l’oxygène présent dans le CuO.

Ce second point rejoint l’étude menée en collaboration avec l’équipe de E. Dreizin discutée en fin de Chapitre 2 (Figure 2.39), dans laquelle il apparaît que des nanopores sont responsables de l’amélioration de la réactivité de nanopoudres Al/CuO préparées par ARM (Arrested Reactive Milling) [94]. Dans ce travail, nous avons attribué ces observations à la modification des mécanismes de réaction autour des pores et un abaissement de la température d’initiation par la diffusion de l’oxygène en phase gazeuse présent dans les pores. Ce scénario de réaction, menant à la formation directe de phases de Cu métallique, est notamment plus favorable thermodynamiquement que les scénarios qui ont lieu en phase purement condensée, où les mécanismes de réaction sont limités aux interfaces entre réactifs seulement.

Pour alimenter cette discussion et peser les différents scénarios proposés, un modèle numérique a été développé afin de simuler la propagation du front de réaction dans une matrice de pores semblable à celle présente dans les échantillons considérés. L’objectif de ce modèle, uniquement thermique, est non pas de reproduire parfaitement la physique et la chimie de la propagation, ce qui demanderait une étude très longue, mais d’obtenir simplement des tendances qui nous permettent de valider ou non nos hypothèses.

Le modèle que j’ai développé ici consiste en un modèle 2D de diffusion de chaleur

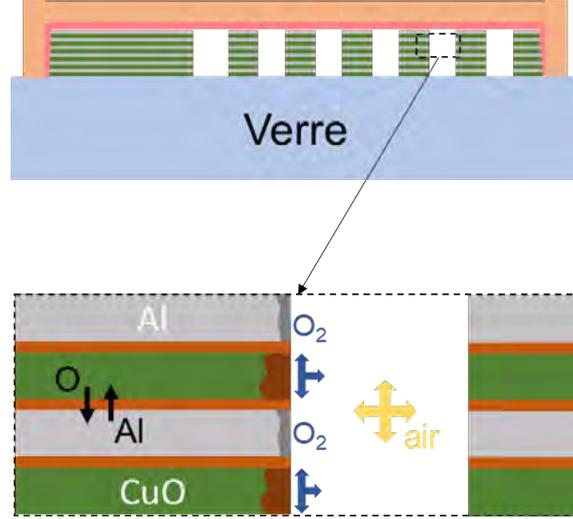


FIGURE 3.20 – Schéma illustrant le scénario de réaction proposé aux alentours de la cavité.

par conduction thermique et dépendant du temps. Pour simplifier le problème, la réaction exothermique $\text{Al}+\text{CuO}$ est modélisée par un terme de source de chaleur (S), et le modèle assume qu'aucune réaction n'a lieu avant la température d'initiation. Il est important de noter que la cinétique de réaction, soit le temps que le matériau met pour réagir et libérer l'énergie, n'est pas prise en compte ici. En d'autres termes, la génération de chaleur due à la réaction est instantanée, dès lors que la température locale atteint la température d'initiation. Le modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{\partial T(x, y, t)}{\partial t} - \alpha \Delta T(x, y, t) = \frac{S}{\rho c} \quad (\text{IV.2})$$

où ρ , c et α sont respectivement la densité, la chaleur spécifique et la diffusivité thermique ($\alpha = \lambda/\rho c$), avec λ la conductivité thermique. ΔT est le Laplacien en 2D de la température et S représente le terme source en W.m^{-3} (puissance volumique).

La géométrie du modèle consiste en une matrice 2D d'un matériau multicouche Al/CuO 2:1 dans laquelle des pores de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ contenant de l'air sont intégrés. Les pores sont espacés d'une distance w afin d'ajuster la porosité (P) désirée, entre 4 et 20 %. Pour chaque noeud de la matrice (i, j), les propriétés physiques $\rho_{i,j}$, $c_{i,j}$, $\lambda_{i,j}$ et $\alpha_{i,j}$ sont choisies en fonction du matériau, nanothermite Al/CuO ou air. De même, pour simuler le caractère inerte des pores vis à vis de la réaction thermitique, le terme source $S_{i,j}$ est choisi nul au sein des pores. A $t = 0$, la température à l'extrémité gauche du système est fixée à $T_{max} = 2843 \text{ K}$ (température adiabatique de réaction Al/CuO) afin de simuler l'initiation du matériau, tandis que le reste du système est à la température ambiante. En d'autres termes, $T_{0,j}^0 = 2843 \text{ K}$ et $T_{i \neq 0,j}^0 = 298 \text{ K}$. Étant donné que l'objectif de ce modèle n'est pas de quantifier précisément les vitesses de combustion mais plutôt de supporter qualitativement les tendances expérimentales observées, aucune perte de chaleur dans le matériau qui a déjà réagi ou encore dans l'environnement n'est considérée. De plus, le terme de source $S_{i,j}$, supposant imiter la réaction thermitique, est arbitrairement ajusté de façon à obtenir

des vitesses de combustion du même ordre de grandeur que les vitesses de référence obtenues expérimentalement ($\sim 20 \text{ m.s}^{-1}$). Pour plus de clarté, la géométrie du modèle ainsi que les différents paramètres sont représentés en Figure 3.21. Les Tableaux 3.4 et 3.5 résument les propriétés physiques ainsi que les différentes conditions utilisées pour simuler la réaction thermite.

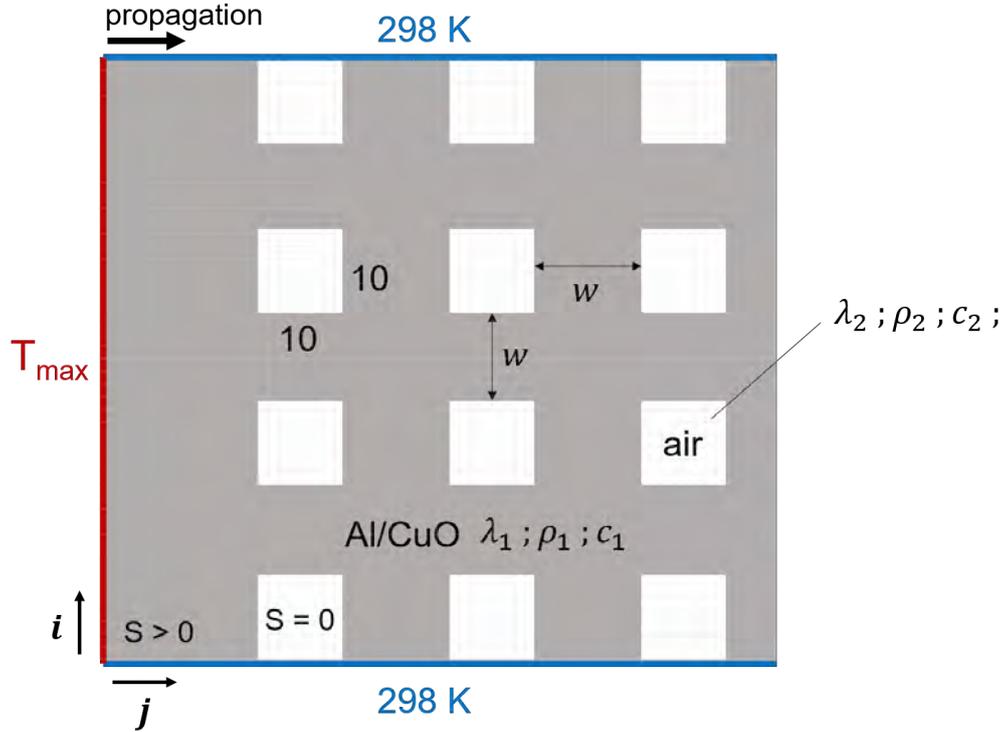


FIGURE 3.21 – Schéma représentant la géométrie du modèle 2D de propagation thermique considéré. La partie grise représente la nanothermite Al/CuO tandis que la partie blanche représente les pores remplis d'air. A l'état initial, la température à l'extrémité gauche est fixée à $T_{max} = 2843 \text{ K}$ afin de déclencher l'initiation du matériau. Le terme source S simule l'apport de chaleur générée par la réaction Al/CuO, et est nul au sein des pores.

	Al/CuO 2:1	Air
Densité ρ (kg.m^{-3})	4506	1.225
Conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	58	0.024
Chaleur spécifique c ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	715	1100
Diffusivité thermique α ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	1.80×10^{-5}	1.78×10^{-5}

TABLE 3.4 – Propriétés physiques du multicouche Al/CuO 2:1 et de l'air utilisées dans ce modèle. L'estimation des propriétés du multicouche est détaillée en Annexe B.

A chaque pas de temps n , la température locale $T_{i,j}^n$ à chaque point est calculée par une méthode d'éléments finis. La grille de points (i, j) est définie avec des pas Δx et Δy de même taille. Le pas de temps Δt est ajusté afin d'assurer la conver-

Terme source S	$2 \times 10^5 \text{ W.m}^{-3}$
Température ambiante	298 K
Température maximale T_{max}	2843 K
Température d'initiation T_{ig}	1050 K
	650 K (condition initiation phase-gaz)

TABLE 3.5 – Paramètres de condition utilisés dans le modèle pour simuler la réaction thermité.

gence de l'algorithme tout en gardant une certaine précision. A chaque itération, la température locale $T_{i,j}^n$ est alors calculé suivant le schéma numérique suivant :

$$T_{i,j}^{n+1} = T_{i,j}^n + \Delta t \alpha_{i,j} \left(\frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{\Delta x^2} + \frac{T_{i,j+1}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n}{\Delta y^2} \right) + \Delta t \frac{S_{i,j}}{\rho_{i,j} c_{i,j}} \quad (\text{IV.3})$$

Le critère d'initiation est établi : à chaque itération, lorsque $T_{i,j}^n > T_{ig}$ (avec T_{ig} la température d'initiation), la température en ce point est instantanément actualisée à $T_{max} = 2843 \text{ K}$. Sauf mention contraire, la température d'initiation du matériau dans ce modèle est choisie à $T_{ig} = 1050 \text{ K}$ [149]. La vitesse moyenne de propagation de l'onde thermique est calculée comme la distance horizontale entre deux points du front thermique divisée par la durée de propagation entre ces deux points. La variation de vitesse $\Delta v(\%)$ est calculée par rapport à la vitesse de propagation dans un système de référence ne comportant pas de pores.

Afin d'évaluer les hypothèses que nous avons conjecturé plus haut, nous considérons deux conditions de modélisation :

1. Le transfert de chaleur est amélioré dans les cavités par l'advection de matière. Pour cela, nous considérons un effet de transmission instantanée de la température d'une frontière du pore à une autre. En d'autres termes, si la température au bord du pore est supérieure à la température d'initiation T_{ig} , alors la température est instantanément transmise de l'autre côté du pore. Cette condition est schématisée en Figure 3.22a et est labélisée « condition advection ».
2. Le seuil d'initiation du matériau Al/CuO est abaissé aux alentours de chaque pore pour simuler une possible réduction de l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène, causée par la convection d'oxygène gazeux (O_2) dans le pore. Pour modéliser ce phénomène, la température d'initiation est abaissée à $T_{ig} = 650 \text{ K}$ autour de chaque cavité, dans une couronne de $1 \mu\text{m}$ de large. Cette température est choisie en rapport aux résultats de l'étude menée en collaboration avec l'équipe de E. Dreizin et discutée plus haut [94]. Le schéma présenté en Figure 3.22b illustre cette condition, labélisée « condition initiation phase-gaz ».

La Figure 3.23 présente les résultats de simulation. Sur la distribution 2D de la température dans chaque système simulé à un instant t_1 et à un instant t_2 (avec $t_2 > t_1$), on voit le front thermique qui se propage de gauche à droite. La première ligne (a) montre la propagation de l'onde thermique dans un environnement Al/CuO

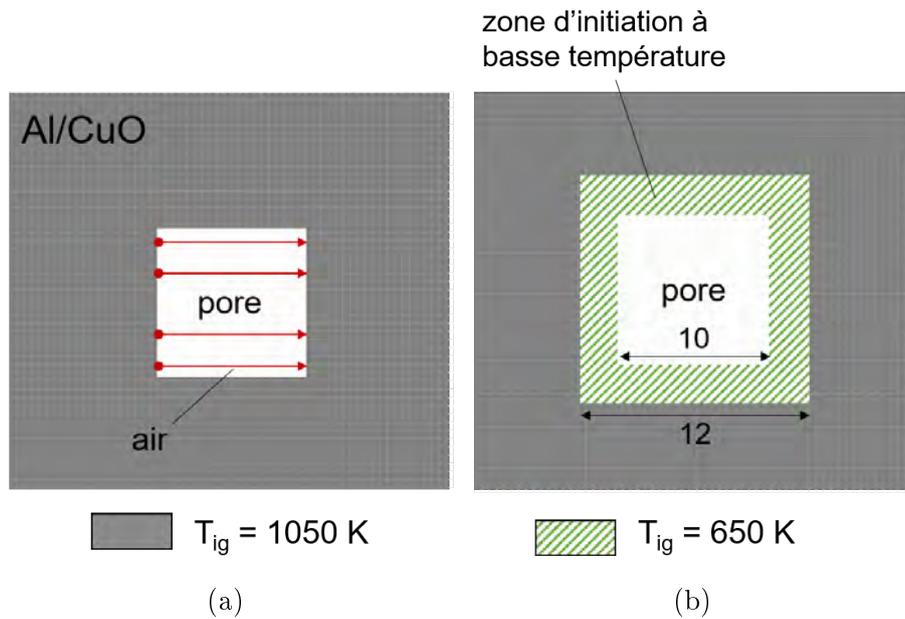


FIGURE 3.22 – Représentation du modèle utilisé lors de (a) la « condition advection » et (b) la « condition initiation phase-gaz ».

complètement dense, sans cavités ($P = 0\%$). La seconde ligne (b) montre le cas où des pores remplis d'air sont introduits avec une porosité de 20 %. La troisième ligne (c) introduit la condition d'advection, assumant le transport instantané de chaleur au sein des cavités (Figure 3.22a). Enfin, la dernière ligne (d) introduit la condition d'initiation à basse température pour laquelle la température d'initiation T_{ig} est abaissée à 650 K aux alentours de chaque cavité (Figure 3.22b). La variation de vitesse de propagation du front thermique (par rapport à la vitesse calculée dans le système $P = 0\%$) est tracée en fonction du taux de porosité, pour chaque configuration. Les résultats des simulations sont comparés aux mesures expérimentales et sont présentés en Figure 3.24.

Les résultats des simulations montrent que dans le cas le plus simple où seule la conduction thermique est considérée (courbe bleue), y compris dans les pores, la vitesse du front thermique baisse très légèrement de 6 % lorsque la porosité introduite est de 20 %. Cela peut s'expliquer par le fait que la diffusivité thermique de l'air introduit dans les pores ($\alpha_{air} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est très proche de la diffusivité thermique estimée du multicouche Al/CuO 2:1 ($\alpha_{Al/CuO} = 1.80 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Si l'on considère un transfert thermique par conduction thermique exclusivement, il est donc logique que la présence d'air dans les pores n'est pas d'effet sur la vitesse de propagation du front thermique. La baisse de la vitesse est alors principalement causée par l'absence de réaction dans les pores.

Lorsque l'on ajoute la condition d'advection au sein des pores (courbe rouge), la propagation du front est largement plus impactée. La vitesse augmente jusqu'à environ 40 % lorsque $P = 20\%$. Cette nette augmentation est probablement surestimée par notre condition d'advection discutée plus haut qui ne décrit pas parfaitement le phénomène réel d'advection. En revanche, cela donne une idée du potentiel impact de ce processus sur la vitesse de propagation du front. Enfin, lorsque l'on abaisse la

température d'initiation à 650 K autour des pores (courbe verte), on observe une augmentation de la vitesse de 11 % pour un taux de porosité introduit de 20 %, ce qui est nettement plus proche des résultats expérimentaux (18 %).

Ce modèle, certes très simplifié, nous permet donc de noter que **le processus d'advection semble avoir un effet nettement plus considérable sur la propagation du front que la modification de la chimie (abaissement de la température d'initiation) aux bords des pores**. En revanche, les résultats des simulations pour ce dernier scénario décrivent assez bien les résultats expérimentaux, ce qui laisse donc penser que la présence d'air dans les cavités pourrait en effet accélérer la réaction d'oxydation par le transport d'oxygène gazeux, et donc abaisser les barrières énergétiques de la réaction. Nous pouvons également noter que la convection d'air chaud dans les pores (non modélisé ici) pourrait également faciliter le transfert de chaleur accélérer la propagation du front, ce qui conforterait les observations lors de l'imagerie microscopique du front (Figure 3.18).

IV.5 Résumé

Dans cette étude, nous avons quantifié l'influence de l'ajout de pores et de leur taille sur la propagation du front de combustion. L'imagerie microscopique nous a permis d'écarter l'établissement d'advection. Appuyé par une analyse théorique, nous concluons que la conduction thermique reste le mécanisme dominant dans ces systèmes denses ($> 80\%$ TMD) et que l'augmentation de la vitesse globale mesurée est le fruit de (1) l'échauffement de l'air capturé dans les pores et donc l'établissement d'un régime de convection, améliorant le transfert de chaleur à l'intérieur des cavités ; (2) une modification de la chimie de réaction aux frontières des pores menant à un abaissement du seuil d'initiation, causé par la présence de l'air à l'intérieur des pores qui sert d'oxydant. La taille critique des pores au delà de laquelle l'effet d'augmentation de la vitesse disparaît est difficile à estimer et nécessiterait de produire un nombre plus important d'échantillon, mais nous avons montré qu'introduire des cavités de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ n'a aucun effet sur la vitesse de combustion.

V Conclusion

De ces études consacrées à l'étude du front de combustion dans les nanolaminés Al/CuO, nous retiendrons 5 résultats majeurs :

1. La corrugation du front de combustion a pour effet d'augmenter la surface de combustion et donc la vitesse globale de combustion. La corrugation peut être induite par une modification locale des propriétés thermiques du multicouche, notamment par l'excès d'aluminium pour les configurations « fuel-rich ».
2. La vitesse locale de la flamme est influencée majoritairement par la surface de contact entre l'Al et le CuO, c'est à dire le nombre d'interfaces. Elle est donc liée à la cinétique de réaction et non aux propriétés thermiques du matériau.
3. L'ajout de particules très conductrices thermiques tel que l'or dans une thermitite, favorise le transfert de chaleur du front de combustion au matériau n'ayant pas encore réagi, par le biais de la conduction thermique. Cela a pour effet d'accélérer la vitesse globale de combustion. Cependant, notre étude a

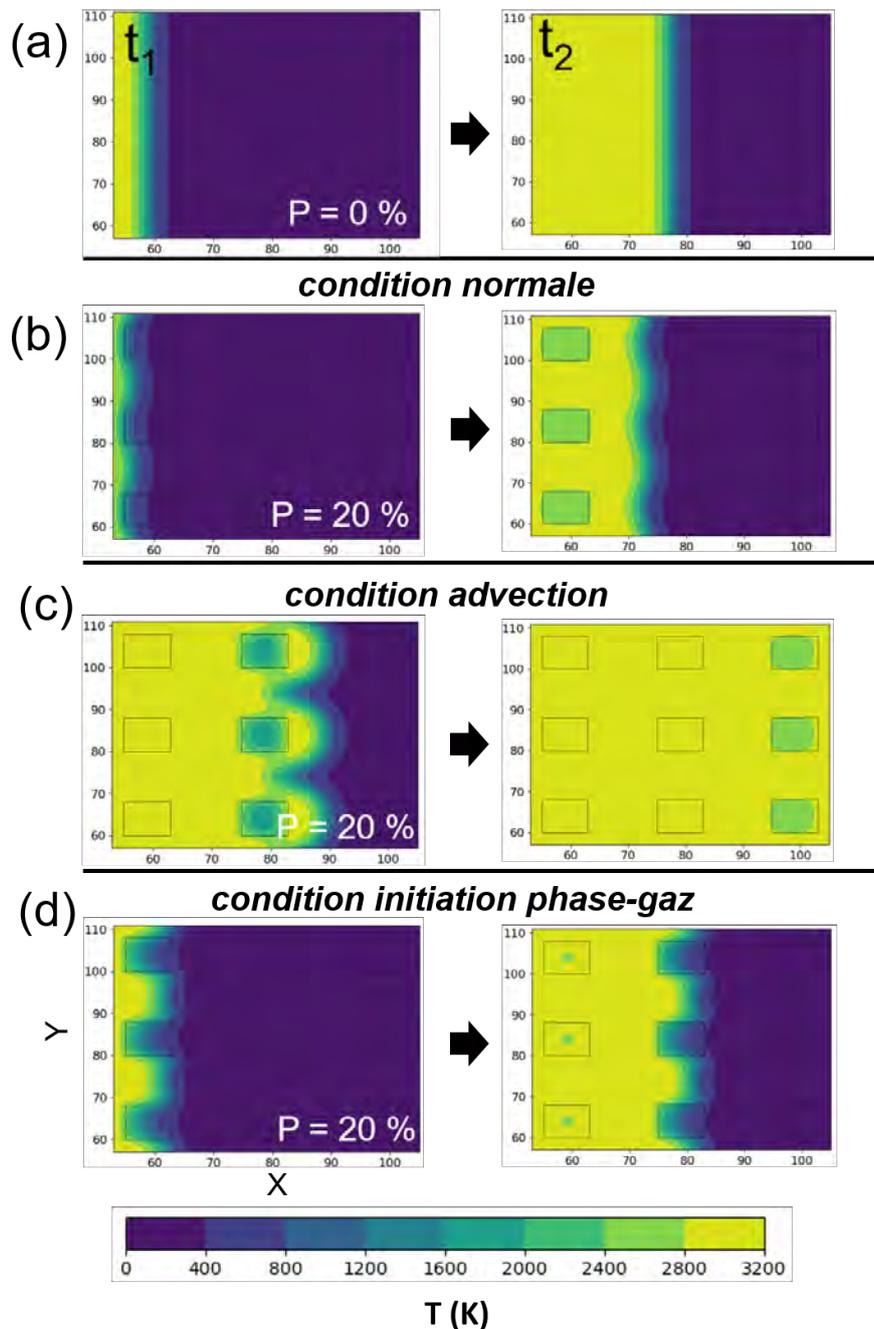


FIGURE 3.23 – Images montrant la propagation du front thermique à deux instants de la simulation (avec $t_2 > t_1$) pour les différents cas considérés : (a) condition normale sans porosité (référence), (b) condition normale avec $P = 20 \%$, (c) condition advection avec $P = 20 \%$ et (d) condition initiation phase-gaz avec $P = 20 \%$. La température maximale (en jaune) est de 2843 K.

conclu que seul l'effet thermique ne peut expliquer les fortes variations de vitesses observées (117 %) entre une nanothermite sans et avec nanoparticules d'or. D'autres effets comme des effets de catalyse de la décomposition du CuO par exemple, pourraient s'y ajouter.

4. L'ajout de particules non conductrices thermiques tel que l'oxyde de silicium

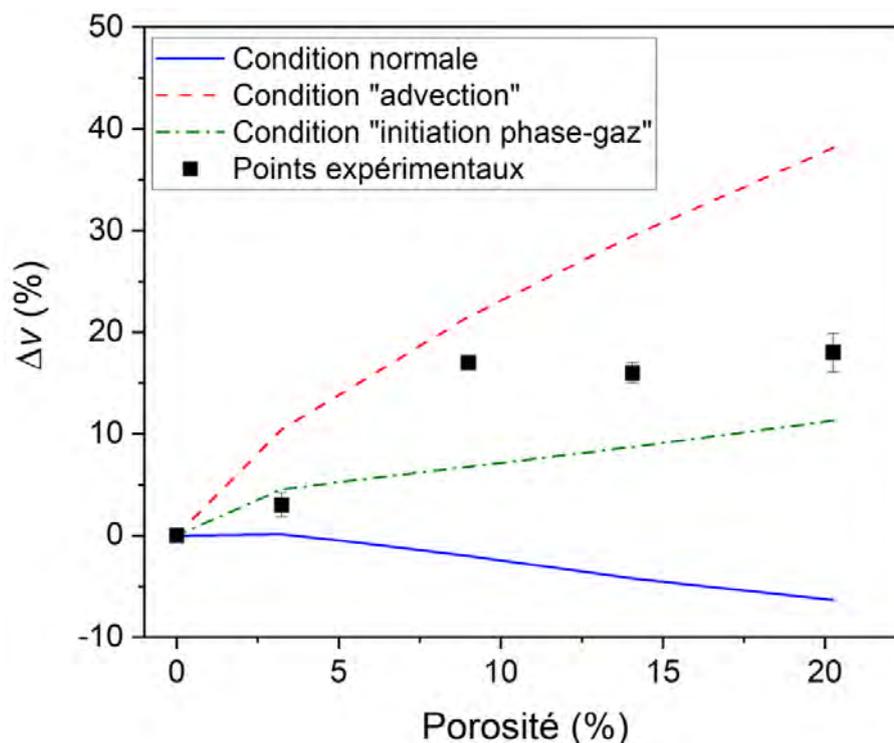


FIGURE 3.24 – Variation de la vitesse de propagation du front thermique en fonction de la proportion de pore introduite dans la géométrie (porosité), issues des simulations pour les différentes configurations. La variation est calculée en fonction de la vitesse de référence obtenue dans un système complètement dense.

(SiO₂) dans une nanothermite devrait inhiber le transfert de chaleur lors de la combustion et donc pénaliser la vitesse de globale du front de flamme. Néanmoins, nous avons observé expérimentalement une accélération du front de combustion de 30 % dans les multicouches contenant les nanoparticules de silice. Ce résultat expérimental ne peut donc être attribué à des effets purement thermiques, et pourrait être causé par le développement de contraintes thermiques locales dues aux forts gradients thermiques, abaissant les barrières de diffusion et accélérant les cinétiques de réaction. Des études complémentaires sont nécessaires pour éclaircir ces derniers points.

5. L'ajout de micro-pores en faible quantité (< 20 % en volume) dans la nanothermite modifie de façon notable les mécanismes de transfert thermique du front de combustion. En effet, la conduction thermique reste le mécanisme dominant, mais la vitesse globale de combustion est accrue de par l'échauffement de l'air capturé dans les pores, établissant un régime de convection et améliorant donc le transfert de chaleur à l'intérieur des pores. La taille critique des pores au delà de laquelle cet effet positif s'estompe reste à étudier.

Chapitre 4

Étude de l'influence de contraintes mécaniques, résiduelles ou locales, sur la combustion de multicouches Al/CuO

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la combustion des multicouches Al/CuO met en jeu des mécanismes de transfert thermique par conduction principalement [150–154]. Cependant, nos observations ont pointé l’effet potentiel de contraintes mécaniques sur la vitesse de propagation de ces nanolaminés Al/CuO. Dans une étude que j’ai pu suivre en début de thèse, Zapata *et al.* ont notamment expliqué la délamination des multicouches pendant leur combustion par la présence des contraintes résiduelles, liées au procédé de déposition [113]. Des délaminations du multicouche ont également été observées lors d’agressions thermiques à 500 °C sous azote, suivant une rampe de température de 10 °C.min⁻¹ [89]. Nous avons également observé un décollement du matériau lors des analyses de la structure du front de réaction, comme présenté dans le Chapitre 3 en section II.3.2.

Dans une autre étude, Ramos *et al.* étudiant les propriétés structurales de bimétalliques Al/Ni en fonction des paramètres de déposition [155], ont pu observer l’impact des contraintes mécaniques sur leur réactivité. Cependant, il est impossible d’isoler le rôle des contraintes de par les multiples facteurs pouvant expliquer les différences de réactivité du bimétallique puisque changer les paramètres de dépôt d’une couche mince, tel que la puissance de pulvérisation ou encore l’application d’une tension sur le substrat appelée tension de bias, influe non seulement sur les contraintes résiduelles de la couche [155–157], mais aussi la morphologie et la chimie de la couche déposée.

D’ailleurs, dans le cas des nanolaminés Al/CuO, les paramètres de dépôt sont en général optimisés afin d’obtenir une bonne pureté de l’oxyde, et d’éviter la formation de phases intermétalliques ou oxydes complexes non désirés durant le dépôt, ce qui pénaliserait les propriétés énergétiques et la réactivité. A. Nicollet a montré dans sa thèse qu’en changeant de bâti de pulvérisation et de paramètres de dépôt, les multicouches Al/CuO obtenus étaient davantage réactifs (combustion plus rapide) [113], mais moins sensibles à l’initiation par point chaud [7]. Là encore dans cette étude, il est difficile de discriminer le rôle des contraintes résiduelles de la modification des propriétés physiques et chimiques des couches déposées.

C’est pourquoi en début de thèse, nous avons objecté d’explorer l’influence des contraintes mécaniques sur la combustion des multicouches Al/CuO sans modifier les paramètres de dépôt du matériau. Trois solutions s’offraient à nous : (1) déposer le multicouche sur une membrane piézoélectrique de type PZT, dont on aurait pu ajuster la déformation, grâce à une tension électrique, pour mettre soit en tension soit en compression le film (Figure 4.1a), (2) pré-contraindre le substrat sur lequel est déposé le multicouche afin de lui imposer cette pré-contrainte (Figure 4.1b), ou enfin (3) générer des contraintes locales par la structuration du substrat avant dépôt du multicouche (Figure 4.1c). La première idée, bien qu’elle semble idéale, a été abandonnée car déposer et initier le matériau sur un substrat piézoélectrique est trop complexe à mettre en œuvre et ne garantit pas de réussite. Les deux autres ont été explorées et seront présentées dans ce chapitre. Mais avant, une étude préliminaire visant à mesurer les contraintes résiduelles de nos films multicouches Al/CuO a été conduite et sera présentée dans ce chapitre, en première section.

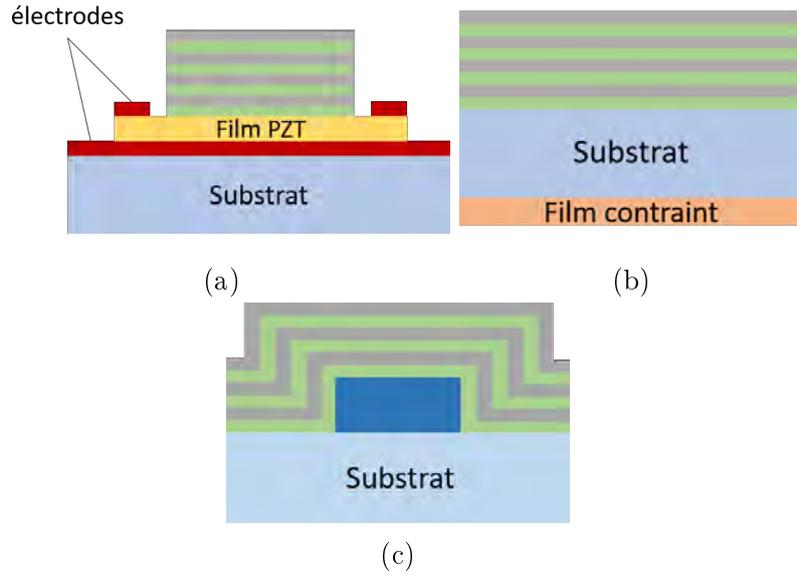


FIGURE 4.1 – Représentations schématiques des trois architectures pensées pour étudier l’influence des contraintes sur la combustion de multicouches Al/CuO : (a) en utilisant une membrane piézoélectrique, (b) en appliquant une précontrainte au substrat par l’ajout d’un film contraint, (c) en structurant le substrat afin d’induire des contraintes locales au sein du multicouche lors du dépôt.

I Évaluation des contraintes résiduelles dans les multicouches Al/CuO

I.1 Définition et mesure

Par définition, les contraintes résiduelles au sein d’un matériau représentent les contraintes qui persistent même en l’absence de forces extérieures et dans un environnement thermique constant et uniforme. Dans les films minces ces contraintes se développent souvent pendant le procédé de dépôt du matériau en raison des conditions de températures variables durant le dépôt. Des transitions de phases peuvent également mener à l’apparition de contraintes résiduelles. L’origine de ces contraintes vient de l’agencement des plans atomiques (ou grains) entre eux au sein du matériau. Dans certains films minces les contraintes résiduelles peuvent être modélisées et prédites. En revanche, dans les multicouches, elles sont plus difficiles à évaluer en raison des différents éléments mis en jeu et des nombreuses étapes de dépôt. Il est alors nécessaire de les mesurer.

La méthode de la flèche, souvent employée en micro-électronique, consiste à mesurer la courbure du substrat (ou flèche), avant et après dépôt du film mince. La différence entre les rayons de courbure est directement proportionnelle à la contrainte résiduelle, suivant l’équation de Stoney [158] :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{h_s^2}{h_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{I.1})$$

où E_s , ν_s et h_s sont respectivement le module de Young, le coefficient de Poisson et

l'épaisseur du substrat, h_f l'épaisseur du film, R le rayon de courbure après dépôt et R_0 le rayon de courbure avant dépôt. $\sigma > 0$ correspond à une contrainte dite en tension tandis que $\sigma < 0$ correspond à une contrainte dite en compression (Figure 4.2).

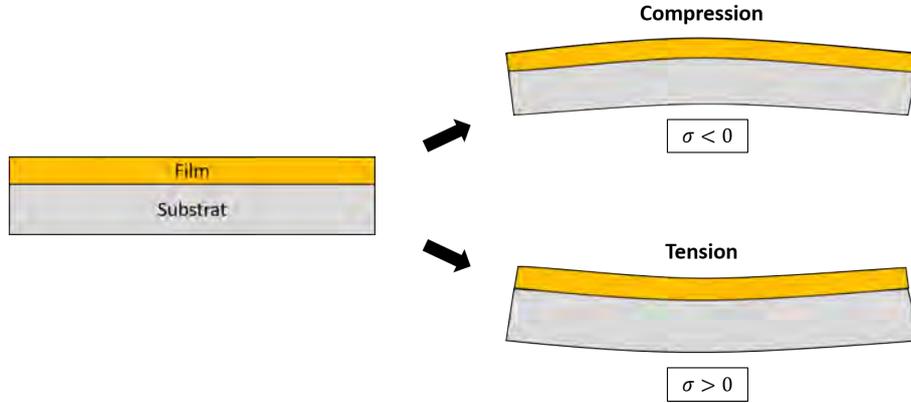


FIGURE 4.2 – Représentation schématique d'un film contraint en compression ($\sigma < 0$) et en tension ($\sigma > 0$).

Dans cette section, nous travaillons avec des multicouches Al/CuO avec un rapport d'équivalence 2:1 (O_2), et nous faisons varier l'épaisseur de bicouche. Les multicouches Al/CuO sont déposés par pulvérisation cathodique.

I.2 Cas d'une bicouche Al/CuO et CuO/Al

Dans un premier temps, nous évaluons la valeur de la contrainte résiduelle d'une seule bicouche, en fonction de l'épaisseur totale de la bicouche. Mais il est intéressant de comparer le cas où la couche d'Al est déposée sur la couche de CuO et vice versa. Ainsi, pour chaque cas, 3 dépôts Al/CuO 2:1 pleine plaque sur verre (wafer 4") ont été réalisés, avec des épaisseurs totale de bicouche $\delta = 200, 400$ et 600 nm. Les épaisseurs de la couche de CuO (e_{CuO}) et d'Al (e_{Al}) sont identiques. La courbure du substrat est mesurée avant le dépôt, puis après le dépôt Al/CuO, par une méthode de profilométrie mécanique (Tencor P17). Les valeurs de contrainte déduites de la relation de Stoney (équation I.1) sont tracées en fonction de l'épaisseur totale de la bicouche, pour les deux cas : Al/CuO et CuO/Al (Figure 4.3).

On remarque dans un premier temps que dans les deux cas, la valeur de la contrainte est faible (< 80 MPa), et augmente avec l'épaisseur de la bicouche. Pour une faible épaisseur (200 nm), le film est en compression ($\sigma < 0$) et se situe autour de -34 MPa, quelque soit la nature de la bicouche Al/CuO ou CuO/Al. Lorsque δ augmente, la contrainte augmente et le film passe en tension. On remarque que dans la configuration où la couche d'Al est déposée sur le CuO, le film est globalement plus contraint que dans le cas opposé. Pour une épaisseur de bicouche de 600 nm ($e_{CuO} = e_{Al} = 300$ nm), la valeur de la contrainte mesurée est de 80 MPa pour CuO/Al contre 42 MPa pour Al/CuO.

Ce phénomène d'asymétrie a déjà été observé dans un travail récent de I. Abdallah de l'équipe NEO [67,89]. Il peut être expliqué par les différences de morphologie des deux types d'interface, comme le montre des analyses TEM issues de ces travaux

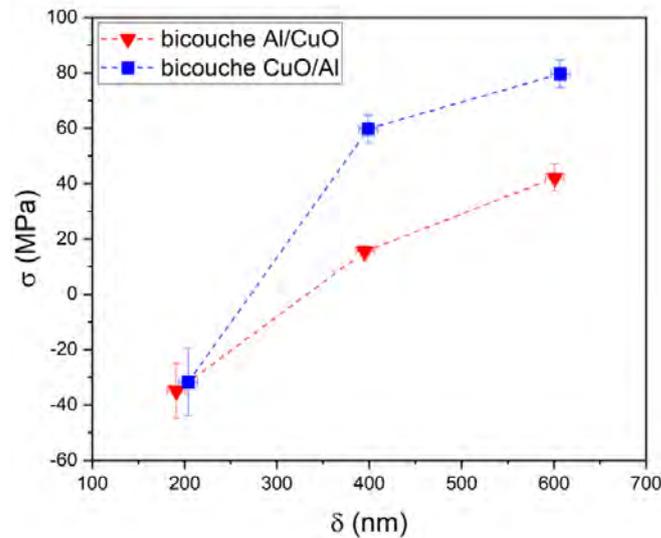


FIGURE 4.3 – Contrainte résiduelle d’une bicouche CuO/Al (en bleu) et Al/CuO (en rouge) déposée sur verre, en fonction de l’épaisseur totale de la bicouche. Ici, les épaisseurs des couches de CuO et d’Al sont les mêmes.

(Figure 4.4).

L’interface Al/CuO (Figure 4.3b) est constituée d’une fine couche bien définie (~ 4 nm), tandis que l’interface CuO/Al (Figure 4.4) formée durant le dépôt est mal définie et bien plus épaisse (~ 15 nm). L’importante rugosité de la couche de CuO (~ 5 nm), due à la structure colonnaire que présentent les grains, permet aux atomes d’Al de pénétrer plus facilement dans la couche de CuO durant le dépôt, ce qui explique la mauvaise définition et l’épaisseur plus importante de cette interface. De plus, des analyses par spectroscopie de perte d’énergie des électrons ont montré la présence de différentes phases telles que CuO_x , $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ et AlO le long de cette interface, ce qui confirme l’interdiffusion des différentes espèces durant le procédé de pulvérisation.

En comparaison, l’interface Al/CuO est constituée d’une fine couche d’alumine (Al_2O_3) amorphe, formée par le plasma O_2 dans la chambre juste avant le dépôt du CuO. Ces différences de nature et morphologie entre les deux interfaces expliquent alors la contrainte résiduelle plus importante pour l’interface CuO/Al.

I.3 Cas d’un multicouche Al/CuO

Dans cette partie, nous considérons des empilements comportant plusieurs bicouches Al/CuO, et étudions l’évolution de la contrainte du multicouche en fonction du nombre de bicouches qui le composent. Ici, tous les dépôts commencent par une couche de CuO et terminent par une couche d’Al. Les mesures ont été effectuées sur des multicouches déposés sur verre en pleine plaque, comportant des bicouches d’épaisseurs 400 et 600 nm. Notons que nous n’avons pas mesuré la contrainte résiduelle de multicouches composés de bicouches d’épaisseur 200 nm pour des raisons de sécurité. En effet, la friction engendrée par la pointe du profilomètre mécanique

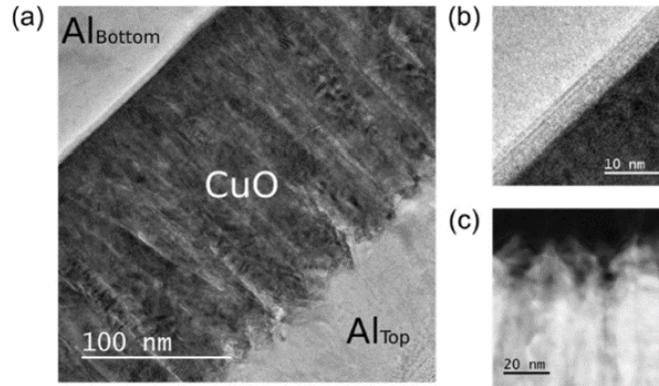


FIGURE 4.4 – Images TEM d’une coupe transversale d’une tricouche Al/CuO/Al après dépôt par pulvérisation (a), avec un zoom autour de l’interface Al/CuO du bas (b) ainsi qu’autour de l’interface CuO/Al du haut (c). Issues des travaux de Abdallah *et al.* [89]

peut, si le multicouche est très sensible, mener à une initiation. Or, un film réactif avec des bicouches de 200 nm est trop sensible pour tenter la mesure par profilométrie mécanique, notamment lorsque le nombre de bicouche augmente. La Figure 4.5 présente les contraintes mesurées de la même manière que précédemment. Les résultats montrent que les multicouches Al/CuO en sortie de dépôt sont relativement peu contraintes ($\sigma < 150$ MPa). Pour $\delta = 400$ nm, la valeur de contrainte passe de 19 MPa avec une seule bicouche, à 50 MPa pour un multicouche comportant 10 bicouches. En comparaison, lorsque $\delta = 600$ nm, la contrainte augmente de 94 MPa à 129 MPa avec 8 bicouches. On peut notamment remarquer le caractère en dent de scie de l’évolution de σ quand le nombre de bicouche augmente, ce qui est difficilement explicable. Ce comportement témoigne de la difficulté de prédire le comportement des contraintes résiduelles dans les multicouches, et l’impossibilité de contrôler précisément les contraintes pour en étudier leur influence sur la combustion.

II Influence des contraintes sur la vitesse de combustion des multicouches Al/CuO 2:1

Ici, nous avons cherché à précontraindre le substrat sur lequel est déposé le multicouche afin de lui imposer cette contrainte comme illustré sur la Figure 4.2. Pour ce faire, nous avons choisi de déposer un film de nitrure de silicium Si_3N_4 ou de Ti en face arrière de la plaque verre, avant le dépôt du multicouche Al/CuO, afin d’induire une courbure du substrat. Le choix du dépôt de la couche contrainte en face arrière permet d’éviter d’influencer thermiquement la propagation de la flamme dans le multicouche Al/CuO. Le Si_3N_4 et le Ti ont été choisi car ce sont des matériaux qui sous forme de film mince, possède une bonne capacité à se contraindre après dépôt sur substrats. De plus, ce sont des matériaux qui sont à disposition en salle blanche, pour un moindre coût.

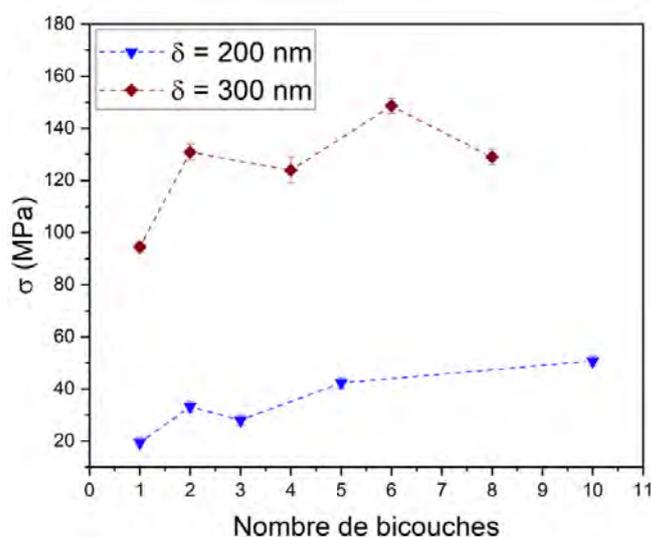


FIGURE 4.5 – Contrainte (σ) de multicouches Al/CuO 2:1 en fonction du nombre de bicouches, pour des épaisseurs de bicouches δ de 400 et 600 nm.

II.1 Préparation des substrats verre précontraints

Un film de $1 \mu\text{m}$ de Si_3N_4 a été déposé en face arrière d’une plaque de verre comportant les initiateurs utilisés pour la mesure de la vitesse de combustion (que nous présentons plus bas dans la section II.2). Le dépôt du nitrure a été réalisé par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition).

La PECVD fait partie des techniques de dépôt CVD, ou dépôt chimique. La principale différence vient du fait qu’ici le matériau à déposer, ou précurseur, est d’abord présent sous forme gazeuse. En CVD, le film est formé grâce à des réactions chimiques en phase gazeuse entre divers gaz précurseurs. Un gaz inerte est également utilisé comme support. Les molécules de ces gaz interagissent avec la surface du substrat pour former la couche désirée. Dans la PECVD, un plasma est généré à partir des gaz précurseurs, pour dissocier des molécules relativement stables et ainsi favoriser le dépôt à des températures et des pressions plus faibles qu’en CVD thermique classique. De plus, le bombardement ionique très énergétique (jusqu’à quelques centaines d’eV) de la surface permet d’obtenir des films plus denses.

La Figure 4.6 montre une photo du bâti de dépôt présent au LAAS ainsi qu’un schéma simplifié du fonctionnement de la PECVD. Dans le cas du nitrure de silicium Si_3N_4 , les deux gaz précurseurs utilisés sont le silane (SiH_4 , débit de 80 sccm) et l’ammoniac (NH_3 , débit 10 sccm). Du diazote (N_2 , débit de 1960 sccm) est utilisé en tant que gaz support. La pression ce dépôt est de 860 mbar. Le plasma à l’intérieur de la chambre est généré par excitation basse fréquence (380 kHz) avec une puissance de 185 W. La température pendant le dépôt est de 300°C . Avec ces paramètres, la vitesse de dépôt est d’environ 100 nm/min. L’épaisseur du film Si_3N_4 déposé peut être seulement contrôlée en temps de dépôt, et nécessite donc des calibrations préliminaires pour atteindre les épaisseurs désirées. Après chaque dépôt, la stoechiométrie du film de nitrure est contrôlé par ellipsométrie, technique qui permet de remonter à l’épaisseur de la couche ainsi qu’à l’indice optique.

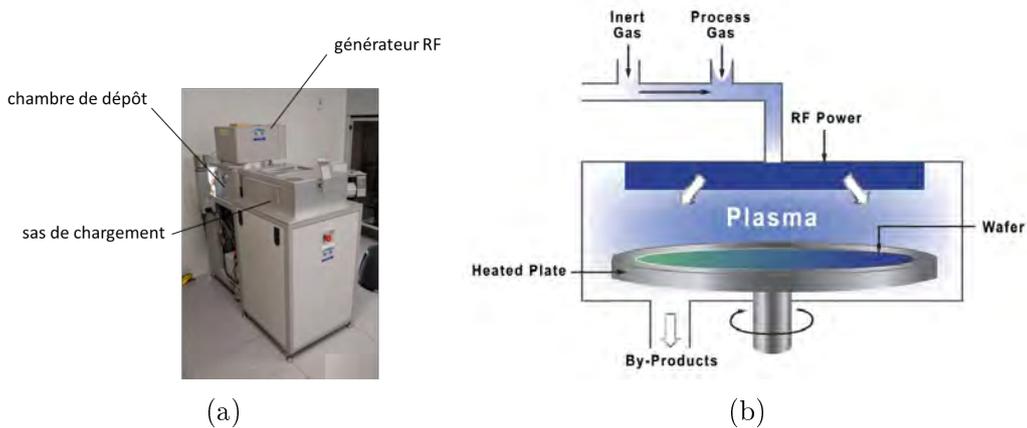


FIGURE 4.6 – (a) Bâti de dépôt PECVD disponible au LAAS. (b) Schéma de principe du PECVD.

dont nous détaillons le principe plus tard dans la section III.1.1. La courbure (ou flèche) du substrat a été mesurée avant et après dépôt du film déposé et la contrainte résiduelle σ est ensuite déduite par la relation de Stoney (équation I.1). Nous obtenons une contrainte de type compression $\sigma = -360$ MPa.

Concernant la couche de Ti, le matériau a été déposé par pulvérisation cathodique. Afin de maximiser la valeur de contrainte obtenue, nous avons réalisé en amont une étude préliminaire pour déterminer la contrainte d'un film de Ti déposé sur verre, en fonction de l'épaisseur déposée ainsi que de la pression P utilisée lors du dépôt par pulvérisation (Figure 4.7). La contrainte maximale obtenue lors de ces tests préliminaires est de 550 MPa pour une épaisseur de film de 50 nm déposé sous une pression de 12 mT. Nous choisissons donc cette configuration par la suite. Cependant, le dépôt du film de Ti en face arrière de la plaque verre comportant les initiateurs a donné une contrainte résiduelle plus élevée $\sigma = 1$ GPa. Le Tableau 4.1 résume les valeurs de flèche ainsi que les contraintes calculées pour chacun des substrats, après dépôt du film en face arrière.

Film déposé	Épaisseur (μm)	Flèche (μm)	σ (MPa)
Aucun	-	-	-
Si_3N_4	1	70	-360
Ti	0.05	-2	1000

TABLE 4.1 – Valeurs des flèches mesurées sur les substrats après dépôt du film, et des contraintes calculées, en fonction de la nature du film déposé en face arrière du substrat.

II.2 Préparation des échantillons pour mesure de la vitesse de combustion

Comme dans le chapitre précédent, les échantillons consistent en des lignes de thermites multicouche Al/CuO de 25 mm de long et 2 mm de large. Pour cette étude, nous avons choisi de caractériser des multicouches constitués de 15 bicouches de rap-

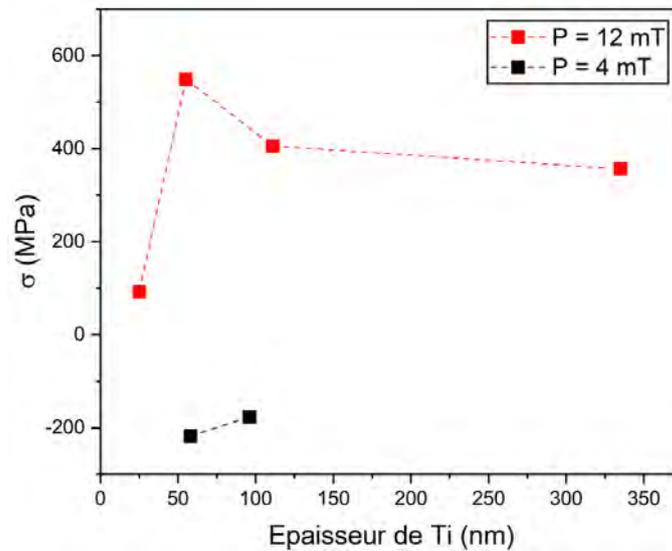


FIGURE 4.7 – Contrainte résiduelle σ d'un film de Ti déposé sur substrat verre vierge, en fonction de son épaisseur et de la pression de consigne utilisée lors du dépôt par pulvérisation (en mTorr).

port d'équivalence 2:1, d'épaisseur $\delta = 400$ nm, car cette configuration a largement été utilisée lors de précédentes études. La Figure 4.8 montre une représentation schématique des véhicules-tests avant et après dépôt du multicouche Al/CuO ainsi qu'une photo d'un tel échantillon.

II.3 Mesure de la vitesse de combustion globale

La vitesse de combustion macroscopique, ou globale, est mesurée par caméra rapide (Phantom VEO 710) en utilisant l'expression suivante :

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta x f_s}{N_t} \quad (\text{II.1})$$

où Δx est la distance parcourue par le front entre deux points, Δt le temps de parcours entre ces deux points, f_s la fréquence d'acquisition de la caméra et N_t le nombre d'images capturées durant l'intervalle de temps.

La Figure 4.9 présente le schéma du banc expérimental utilisé. Pour chaque type d'échantillon, plusieurs véhicules-test sont initiés, et une vitesse moyenne est calculée.

II.4 Résultats et analyses

La Figure 4.10 présente les vitesses de combustion globales moyennes des multicouches Al/CuO 2:1 ($e_{Al} = e_{CuO} = 200$ nm) déposés sur les substrats verre précontraints comportant une couche de Si_3N_4 ou de Ti déposée en face arrière. Les vitesses de combustion obtenues sont respectivement 4.90 m.s^{-1} (pour le substrat référence, non contraint), 4.87 m.s^{-1} et 4.70 m.s^{-1} pour le substrat Si_3N_4 /Verre et Ti/Verre. Ces résultats montrent aucune différence marquante sur la vitesse de combustion

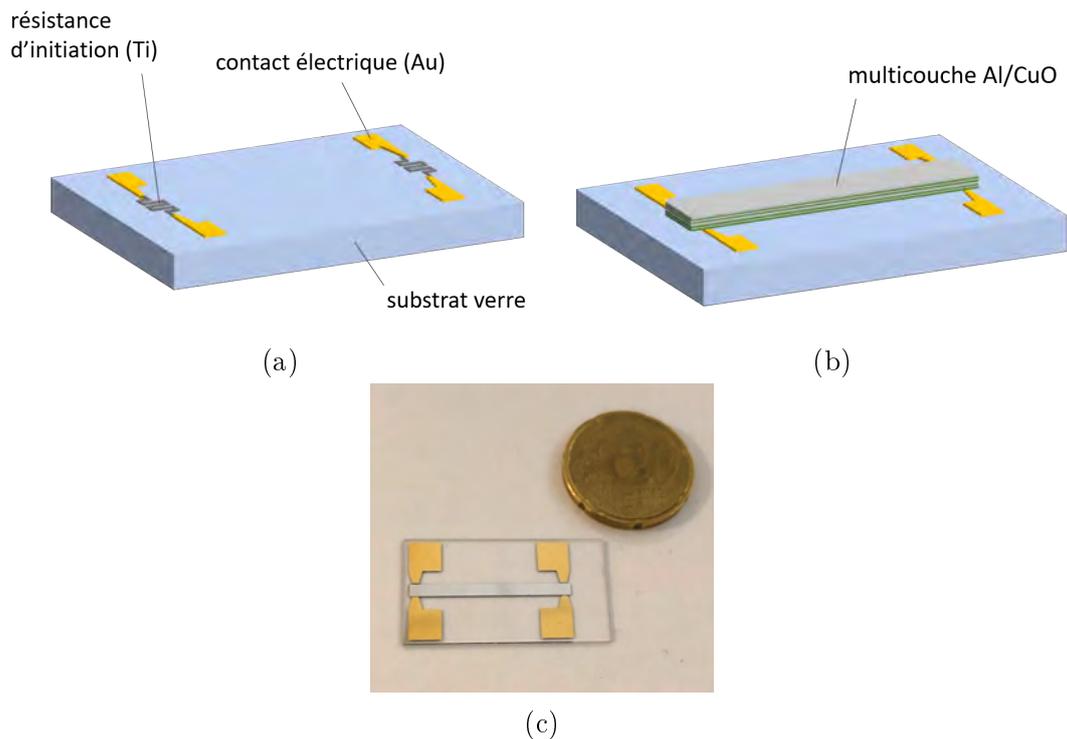


FIGURE 4.8 – (a) Schéma d'un véhicule-test SPEED utilisé pour la caractérisation du front de combustion, avant dépôt du multicouche Al/CuO et (b) après dépôt. (c) Photo d'un échantillon SPEED.

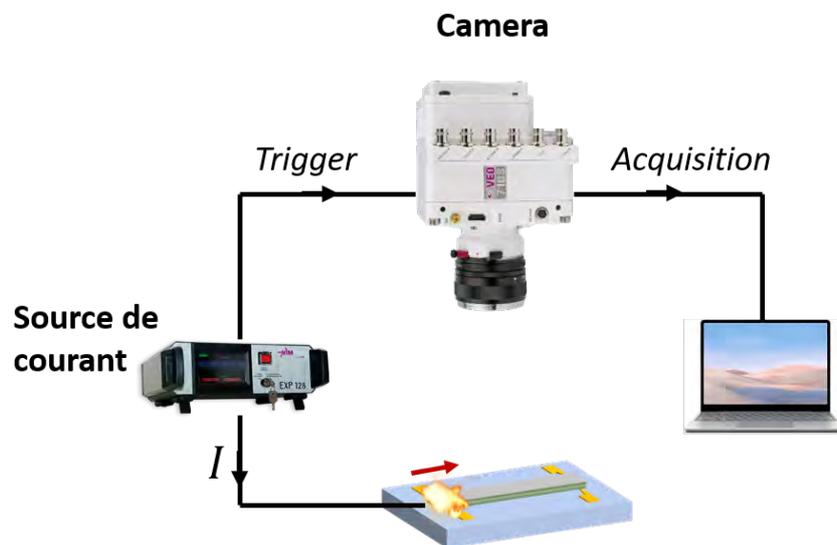


FIGURE 4.9 – Schéma du banc de mesure utilisé pour la capture du front de flamme.

entre les différents substrats.

Nous pensons donc qu'une relaxation des contraintes du substrat a lieu durant le dépôt du multicouche Al/CuO, en raison des nombreux cycles thermiques. Il est également possible qu'une autre relaxation des contraintes du substrat ait lieu lors de la découpe des échantillons SPEED avant caractérisation. Enfin, le multicouche Al/CuO est déposé sous forme de lignes de 25 mm de long et 2 mm de large, et il est

difficile de savoir si ces dimensions permettent au film multicouche de se contraindre suffisamment.

Il est donc impossible de tirer une conclusion quant à l'effet du substrat pré-contraint sur la vitesse de combustion des multicouches Al/CuO à partir de cette étude.

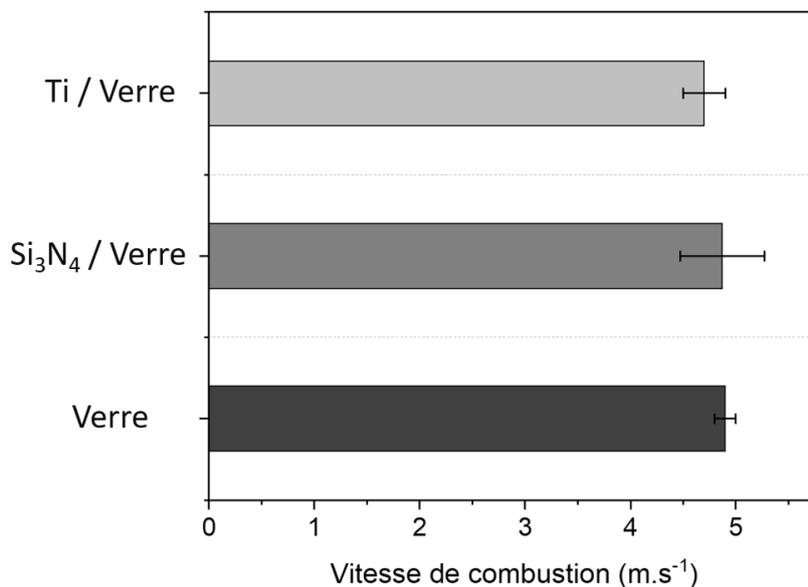


FIGURE 4.10 – Vitesse de combustion de multicouches Al/CuO 2:1 déposés sur les substrats verre précontraints pour une couche de Si₃N₄ ou de Ti en face arrière.

III Influence des contraintes locales sur la vitesse de combustion des multicouches Al/CuO 2:1

Comme mentionné en introduction du chapitre, à défaut de contrôler les contraintes résiduelles des couches et des films, nous proposons ici d'induire des contraintes locales au sein du multicouche en microstructurant le substrat, c'est-à-dire en imposant des défauts à la surface du substrat avant le dépôt du multicouche, et d'étudier leur impact sur sa vitesse de combustion. Nous avons choisi de produire des matrices de défauts de type marche de hauteur h variable (Figure 4.11).

Tirant profit des techniques de micro-fabrication disponibles au LAAS, nous avons choisi deux solutions pour réaliser ces réseaux de défauts :

- déposer une couche mince de nitrure de silicium (Si₃N₄) ou de métal (Au), puis le structurer par gravure (physique ou chimique) pour former des plots carrés.
- graver directement le substrat de verre par gravure plasma afin de réaliser des trous non traversants sur le substrat.

Après la présentation de la fabrication des substrats microstructurés, nous donnerons les résultats de cette étude publiée dans la revue *Thin Solid Film* [16], c'est-à-dire l'évolution de la vitesse de combustion en fonction des contraintes imposées au multicouche avant de les analyser.

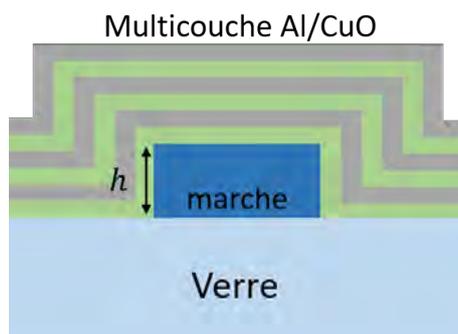


FIGURE 4.11 – Schéma montrant un défaut de type marche de hauteur h sur lequel est déposé le multicouche Al/CuO.

III.1 Dépôt et structuration des plots de Si_3N_4 et Au sur substrat verre.

Un réseau de plots carrés de nitrure de silicium Si_3N_4 , de $5\ \mu\text{m}$ de côtés a été réalisé (Figure 4.12). Ce matériau a l'avantage d'être peu coûteux et relativement facile à déposer. Il a également l'avantage d'être complètement inerte vis à vis de la réaction thermite $\text{Al}+\text{CuO}$. De façon à pouvoir contrôler l'amplitude de l'impact sur la microstructure, il est possible de jouer sur la hauteur des plots de nitrure h . De plus, la période du réseau p détermine la densité surfacique de plots présent sur le substrat. Pour finir, nous pouvons combiner ces deux paramètres pour exprimer une fraction volumique de plots vis à vis de l'épaisseur totale du multicouche H (Équation III.1). La Figure 4.12 résume les paramètres utiles à l'étude et schématise le substrat sous différents plans.

$$\%vol. = \frac{25h}{Hp^2} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

avec H l'épaisseur totale du film de thermite, soit $6\ \mu\text{m}$ car on restera toujours dans la configuration du multicouche étudié dans les sections précédentes, soit 15 bicouches d'épaisseur $\delta = 400\ \text{nm}$ ($e_{\text{CuO}} = e_{\text{Al}} = 200\ \text{nm}$). Nous avons dans un premier temps fixé le paramètre p et fait varier la hauteur des plots h . Ainsi, pour chaque configuration la fraction volumique de plots suivant l'équation III.1 est calculée.

Afin de déterminer une potentielle influence de la nature du matériau des plots, notamment sa conductivité thermique qui peut influencer la propagation du front thermique, trois autres types de substrat ont été fabriqués :

- les plots de Si_3N_4 ont été remplacés par des plots en Au, en gardant les mêmes dimensions, soient $5\ \mu\text{m}$ par $5\ \mu\text{m}$, et en fixant la période du réseau p à $15\ \mu\text{m}$. De la même façon, nous faisons varier la hauteur des plots h .
- un film mince de Si_3N_4 non structuré et d'épaisseurs variables, est déposé sous la ligne de thermite à la place des plots.

Dans la suite, nous détaillons les étapes de fabrication des différents substrats qui ont été réalisés dans la salle blanche du LAAS.

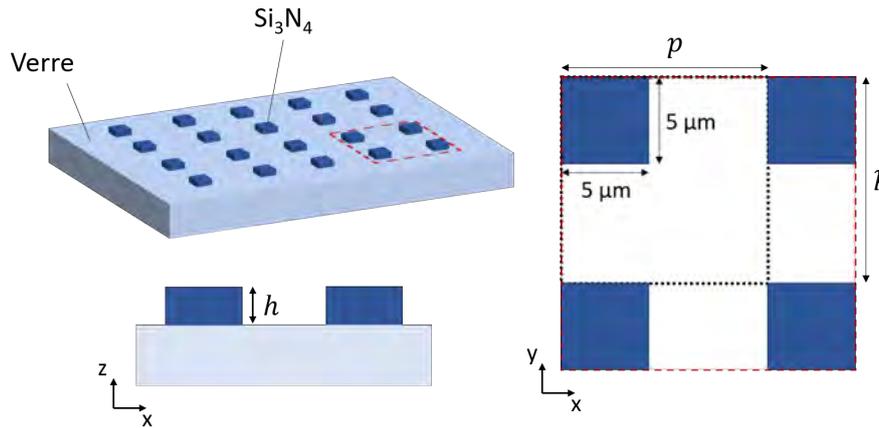


FIGURE 4.12 – Schéma sous différents points de vue d'un substrat comportant un réseau de plots de nitrure de silicium. Les paramètres h et p définissent respectivement la hauteur des plots et la période du réseau.

III.1.1 Réalisation des plots en Si_3N_4

En première étape, un film mince de nitrure de silicium (Si_3N_4) est déposé par PECVD sur un substrat verre, au préalable nettoyé par plasma O_2 , suivant le procédé détaillé en section II.1.

Ensuite, les plots de nitrure sont structurés par photolithographie, suivie d'une étape de gravure plasma. Pour cela, une couche de résine négative (NLOF 2035) de $2.5 \mu\text{m}$ est déposée sur le substrat verre/ Si_3N_4 . La résine est ensuite exposée aux UV à travers le masque définissant le design des plots de $5 \mu\text{m}$ de côté, avec une résolution de l'ordre du micron. La résine est ensuite développée dans un bain de MFCD26.

L'échantillon est ensuite introduit dans bâti de gravure ionique réactive (RIE). Le Si_3N_4 non protégé par la résine est gravé sous plasma CF_4 (tétrafluorométhane, débit de 40 sccm) avec une puissance de 485 W et sous une pression de 6 mbar. Une tension de 40 V (bias) est appliqué sur le substrat afin d'améliorer le bombardement directionnel des ions à la surface du substrat. L'application du plasma a pour effet d'ioniser les molécules de CF_4 libérant des ions F^- très réactifs qui bombardent la surface de l'échantillon, et érodent le film de Si_3N_4 . En complément, les radicaux neutres résultants de l'ionisation du gaz peuvent également réagir avec les ions et la surface du nitrure. Un schéma de principe du procédé de gravure du Si_3N_4 est présenté dans la Figure 4.13.

L'avancement de la gravure du film de nitrure est suivi par détection de fin d'attaque (DFA) de type réflectométrie, qui consiste en un interféromètre situé au dessus du hublot la chambre de dépôt. Le laser (d'une longueur d'onde $\lambda = 670 \text{ nm}$) pointe sur une zone à graver, ici le Si_3N_4 . Durant la gravure, les multiples réflexions du laser dans la couche transparente du nitrure génèrent des interférences, ce qui crée des oscillations périodiques de l'intensité du signal de sortie lorsque la gravure est en cours. Le signal devient plat lorsque le film de nitrure est complètement gravé. Après gravure du Si_3N_4 , la résine restante sur le substrat est enlevée par plasma O_2 .

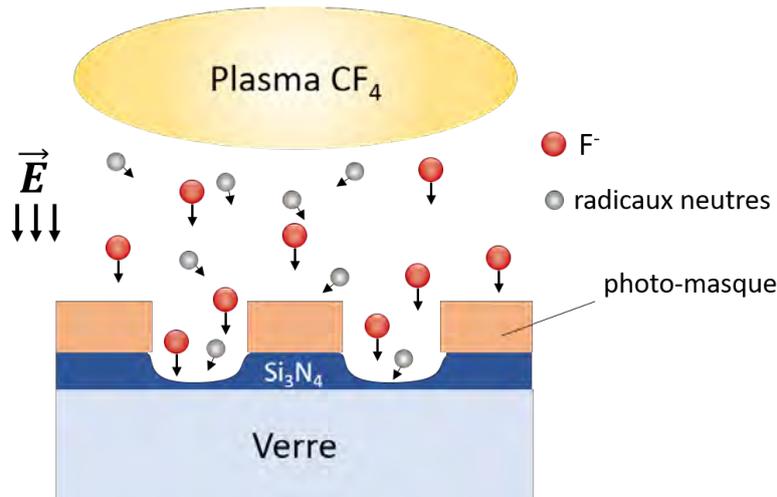


FIGURE 4.13 – Schéma de principe du procédé de gravure ionique réactive du Si_3N_4

Les dimensions des plots de nitrure sont vérifiés grâce à un profilomètre interférentiel (VEECO) qui permet de reconstruire la surface du substrat en 3D et ainsi déduire la hauteur de marche des plots. La Figure 4.14a montre la reconstruction 3D par profilométrie interférentielle de la surface d'un substrat verre comportant un réseau de plots d'environ $5 \mu\text{m}$ de côté, avec une période $p = 10 \mu\text{m}$. La Figure 4.14b présente le profil de hauteur de marche mesuré sur ce même substrat. Aussi, la Figure 4.14c montre une image MEB du réseau de plots ($\sim 10 \text{ nm}$) de nitrure d'une épaisseur de 830 nm , espacés de $10 \mu\text{m}$ dans les deux directions ($p = 15 \mu\text{m}$). L'imagerie électronique confirme la bonne qualité des plots obtenus. Les longueurs mesurées à la base et sur le dessus sont respectivement $4.5 \mu\text{m}$ et $4.4 \mu\text{m}$. Connaissant la hauteur des plots ($0.83 \mu\text{m}$) on en déduit une verticalité de la marche de 87° . Il est à noter que pour réaliser les images d'imagerie électronique les plots de nitrure ont été déposés sur substrat Si, mais la nature du substrat n'influe pas sur la qualité (taille, épaisseur et définition) des plots réalisés.

Les différentes étapes de réalisation des plots de nitrure sont résumées sur la Figure 4.15.

III.1.2 Réalisation des plots en Au

Les plots en Au sont eux réalisés par une autre technique, le lift-off, dont nous avons déjà présenté le principe (voir Chapitre 2, section 1.3.2). Cependant ici, une modification dans le procédé de fabrication a été introduite pour utiliser le même masque que celui utilisé pour la réalisation des plots de Si_3N_4 , définissant le design des plots en polarité positive. Or, une telle polarité n'est pas adaptée pour un lift-off, qui est communément réalisé à l'aide d'une résine négative pour obtenir des flancs inclinés. Nous avons tout de même utilisé une résine positive, de type AZ ECI 3012 avec une technique dite « bilayer stack », qui consiste à utiliser une couche préliminaire d'une résine additionnelle (LOR, MicroChem). Cette dernière n'est pas photosensible, elle se développe en même temps que la couche de résine photosensible déposée par dessus, et permet d'obtenir des flancs inclinés, indispensable pour le lift-off.

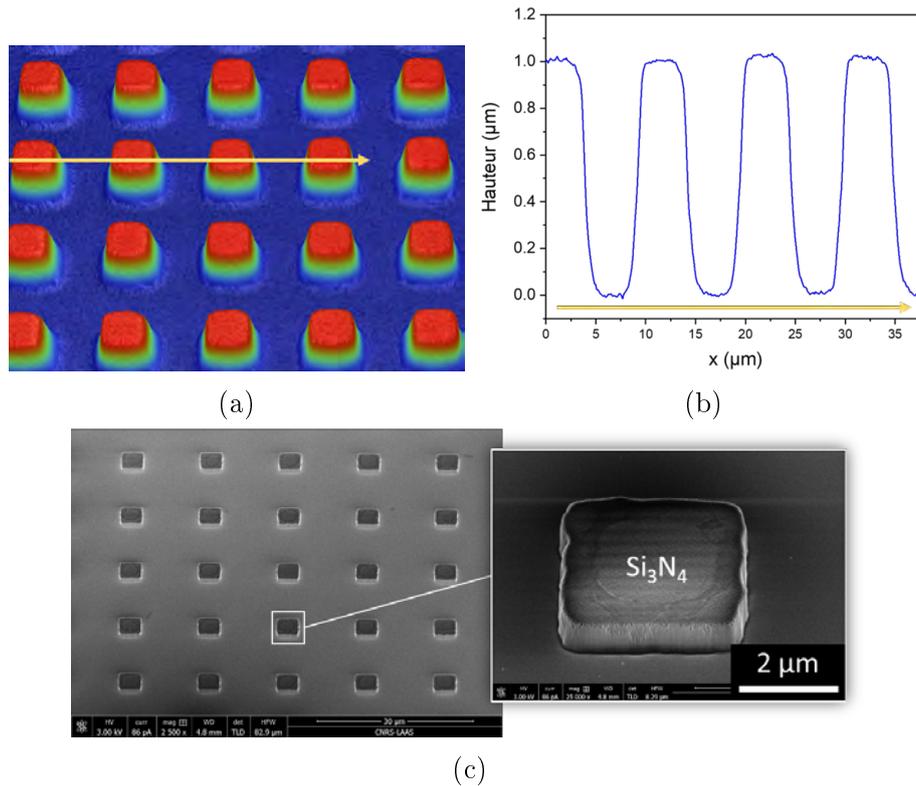


FIGURE 4.14 – (a) Reconstruction 3D par profilométrie optique de la surface d'un substrat verre contenant des plots de Si_3N_4 de $5 \mu\text{m}$ de côté, espacés de $5 \mu\text{m}$ ($p = 10 \mu\text{m}$). (b) Mesure du profil d'épaisseur de la surface du substrat. (c) Image MEB d'un substrat Si comportant des plots de nitrure.

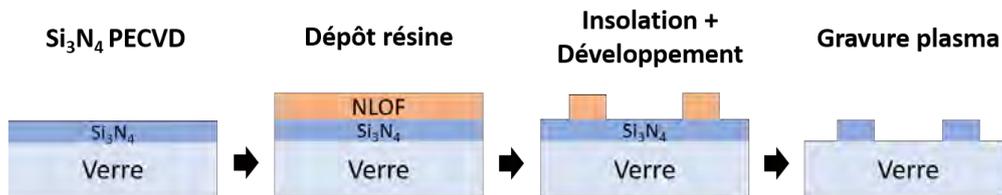


FIGURE 4.15 – Schéma simplifié présentant les étapes du procédé de fabrication des substrats comportant des plots de nitrure de silicium

La Figure 4.16 schématise le principe de la technique du « bilayer stack » utilisée, et présente une image MEB montrant un réseau de plots en Au ainsi formé, d'une hauteur $h = 940 \text{ nm}$ et de période $p = 15 \mu\text{m}$. Nous pouvons constater que la qualité des plots obtenus est similaire à ceux des plots de nitrure, comme présenté plus haut. Plus précisément, les longueurs des plots mesurées à la base et sur le dessus sont respectivement $5.2 \mu\text{m}$ et $4.6 \mu\text{m}$. Connaissant la hauteur du plot ($0.94 \mu\text{m}$), on en déduit une verticalité de 72° , ce qui est relativement inférieur à celle obtenue pour les plots de Si_3N_4 (87°). Cela est communément observé lorsque la structuration est réalisée par lift-off, due à l'inclinaison des flancs de la résine utilisée. Il est à noter que pour réaliser les images d'imagerie électronique les plots d'or ont aussi été déposés sur substrat Si, mais la nature du substrat n'influe pas sur la qualité (taille, épaisseur et définition) des plots réalisés.

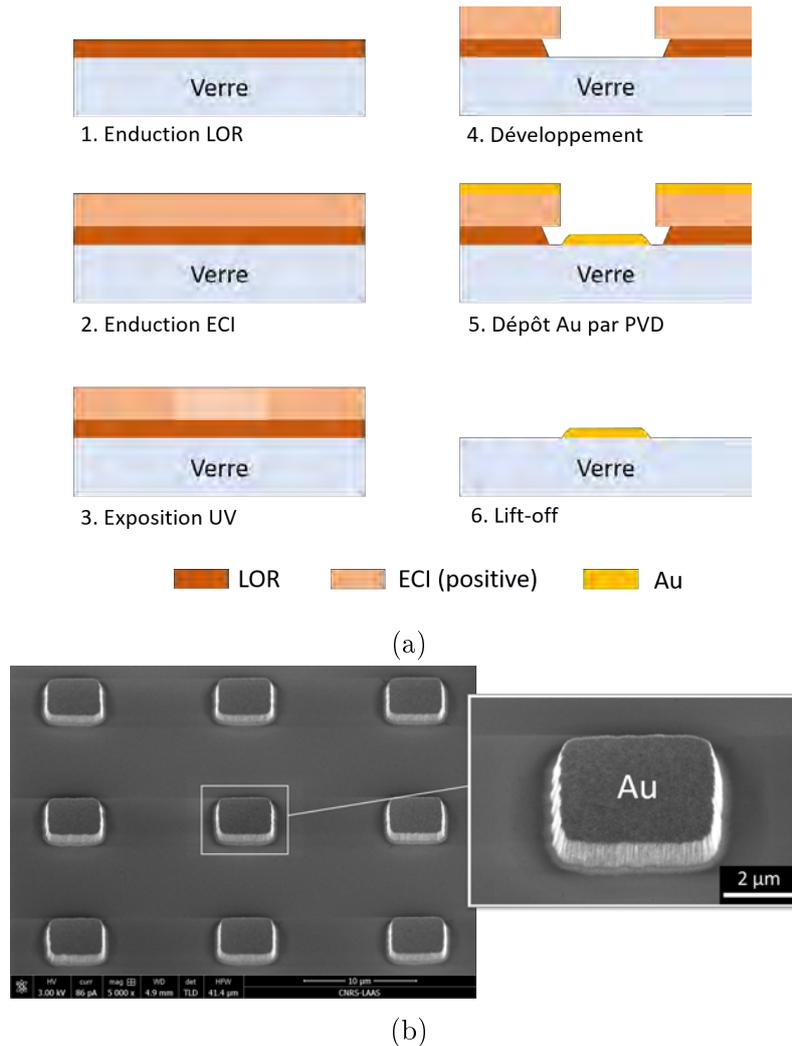


FIGURE 4.16 – (a) Principe de la formation des plots d’or par lift-off utilisant la technique du « bilayer stack ». Le développement de la LOR permet d’obtenir des flancs rentrants, rendant possible le lift-off. (b) Image MEB des plots d’or obtenus, sur substrat Si.

Le Tableau 4.2 résume les différents substrats préparés, comportant les plots de Si_3N_4 et d’Au, et indique le nom alloué à chacune des configurations que l’on caractérisera par la suite. Comme mentionné en début de section, nous calculons pour chaque configuration la fraction volumique de plots, définie par le relation III.1.

III.2 Microstructuration des substrats verre par gravure physique

Un film de $2.6 \mu\text{m}$ d’une résine positive (ECI 3012 MicroChem) est déposé, exposé à travers le masque (correspondant à $p = 15 \mu\text{m}$) et développé. Le substrat est ensuite introduit dans le bâti RIE et gravé sous un plasma de trifluorométhane (CHF_3 , débit de 50 sccm) d’une puissance de 485 W et sous une pression de 5 mT. Là encore, une tension de bias de 60 V est appliquée sur le support du substrat pour augmenter l’efficacité de gravure.

Nom du substrat	h (μm)	p (μm)	Fraction volumique de plots (%)
p15h150-SiN	0.15	15	0.28
p15h350-SiN	0.35	15	0.65
p15h830-SiN	0.83	15	1.54
p20h1000-SiN	1	20	1.04
p10h1000-SiN	1	10	4.17
p15h180-Au	0.18	15	0.33
p15h420-Au	0.42	15	0.78
p15h930-Au	0.93	15	1.72

TABLE 4.2 – Tableau résumant les différentes configurations de substrats comportant des plots de Si_3N_4 et d’Au, spécifiant aussi les fractions volumiques de plots dans le multicouche, exprimées en %.

Étant donné qu’ici on grave directement le substrat, il n’est pas possible de suivre l’avancement de la gravure par DFA comme précédemment décrite. Ainsi, la profondeur de gravure est suivie par étalonnage préalable. La Figure 4.17c donne les profondeurs de gravure obtenues en fonction du temps de gravure. La Figure 4.17a et 4.17b montrent les résultats de la gravure d’un substrat verre obtenu après un temps de gravure de 2 min. Le profil d’épaisseur indique des trous d’une profondeur de 300 ± 10 nm.

III.3 Préparation des échantillons pour mesurer la vitesse de propagation de la flamme

Comme décrit dans la section II.3, une ligne de thermitte multicouche (15 bicouches d’épaisseur $\delta = 400$ nm, soit $e_{\text{Al}} = e_{\text{CuO}} = 200$ nm) est déposée sur les substrats précédemment préparés sur lesquels les deux résistances Ti en début et fin de ligne ont été déposées. Notons qu’en raison de la place disponible dans le bâti de pulvérisation, 3 échantillons (pleines plaques) sont réalisés en même temps, afin de réduire au maximum les dispersions des résultats liées au dépôt Al/CuO. Les vitesses de combustion sont caractérisées comme précédemment décrit, par caméra rapide (Phantom VEO 710). Pour faciliter la comparaison avec des échantillons références, chaque véhicule-test préparé possède une section de ligne référence de 8 mm sur laquelle le substrat verre est laissé vierge, comme schématisé sur la Figure 4.18. De cette manière, nous pouvons alors mesurer pour chaque échantillon une vitesse de propagation référence v_0 . La vitesse v mesurée dans la section du véhicule-test sur la ligne où il y a les plots est comparée à la vitesse de référence v_0 (début de ligne) pour chaque échantillon. On mesure et on analyse donc une variation de vitesse Δv , définie comme :

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{v - v_0}{v_0} \quad (\text{III.2})$$

Pour chacune des configurations (h , p), entre 3 et 5 tests sont effectués et la valeur moyenne de la vitesse v ainsi que la dispersion sont donnés.

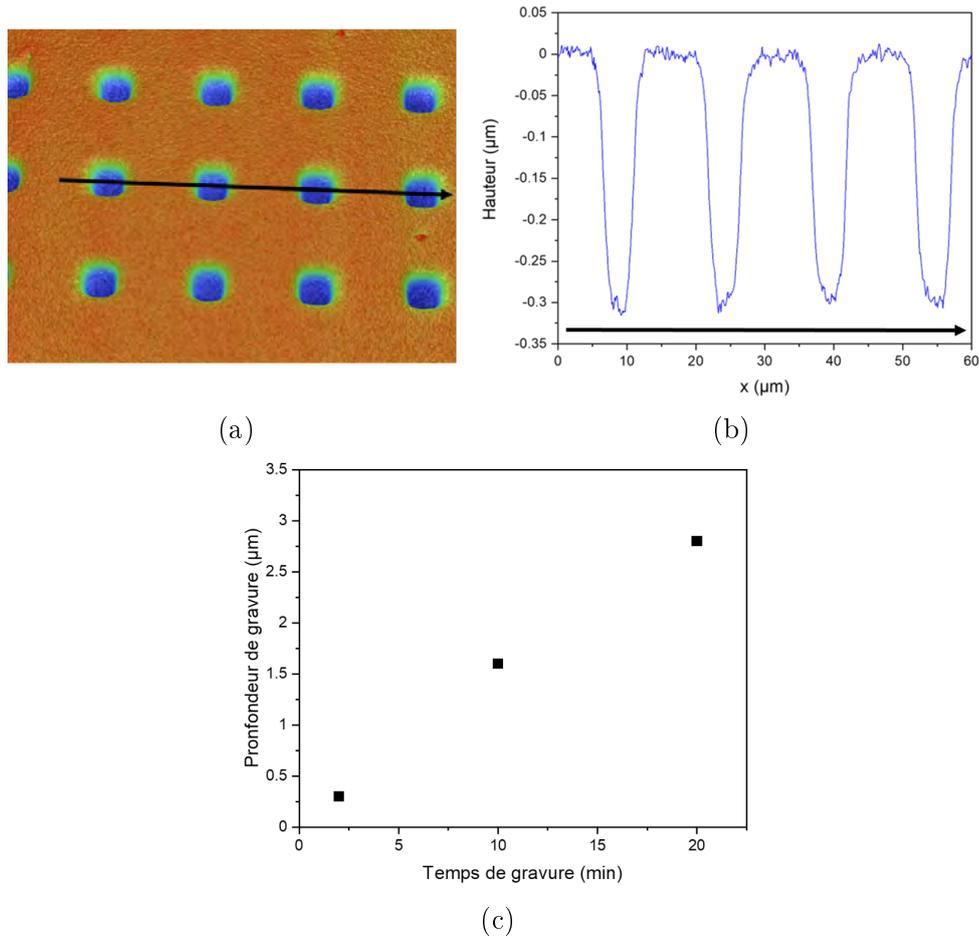


FIGURE 4.17 – (a) Reconstruction par profilométrie optique de la surface d’un substrat verre comportant un réseau de micro-trous carrés de $5\ \mu\text{m}$ de côtés, d’une profondeur de $300\ \text{nm}$. (b) Mesure du profil de hauteur de la surface le long de la flèche. (c) Profondeur de gravure du substrat verre en fonction du temps de gravure.

III.4 Résultats

III.4.1 Influence de la taille des plots h sur la vitesse de combustion

Dans cette section, nous considérons seulement les plots en Si_3N_4 et étudions l’influence de la hauteur des plots h , tout en gardant le paramètre p (période du réseau de plot) fixé à $15\ \mu\text{m}$. La Figure 4.19 présente les clichés acquis par la caméra rapide, avec une fréquence d’échantillonnage de 48000 images par seconde, pour les échantillons $15h150\text{-SiN}$, $15h350\text{-SiN}$ et $15h830\text{-SiN}$. Les vitesses de combustion correspondantes pour les trois échantillons sont résumés dans le Tableau 4.3 et dans la Figure 4.20. La vitesse de combustion globale de référence v_0 est mesurée autour de $7.6\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les images acquises par la caméra rapide lors des tests de propagation (Figure 4.19) montrent que la propagation du front de réaction est stable, ce qui est appuyé par les faibles amplitudes des barres d’erreurs indiquées dans le Tableau 4.3, pour v_0 et v . Dans chaque cas, on peut remarquer que le front de combustion est plus lent lorsqu’il atteint la partie du substrat comportant les plots de nitrure. La vitesse de combustion chute considérablement ($\sim 50\%$) quand la hauteur des plots augmente et atteint $830\ \text{nm}$. Pour $h = 830\ \text{nm}$, la vitesse du front est de $3.9\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

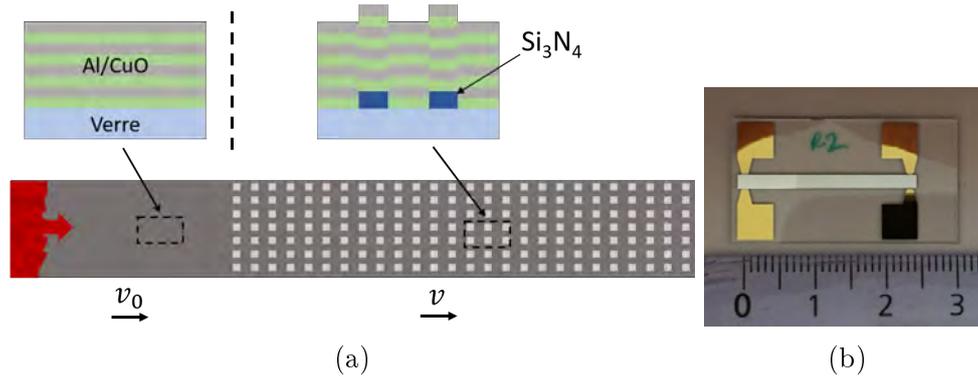


FIGURE 4.18 – (a) Schéma des dispositifs SPEED utilisés pour la mesure de la vitesse de propagation des multicouches sur substrat structuré. Une vitesse référence v_0 est mesurée sur les premiers 8 mm. (b) Photo d'un échantillon prêt pour le test de combustion.

Pour $h = 150$ nm et $h = 350$ nm, la baisse de la vitesse de combustion globale est respectivement de 9 et 32 %, ce qui indique que **la réactivité du multicouche, ici caractérisée par la vitesse de combustion, est négativement impactée, même pour des faibles hauteurs de plots c'est à dire de l'ordre d'une couche (~ 200 nm) ou d'une bicouche (~ 400 nm).**

Nous remarquons également que le front apparaît moins brillant lorsqu'il se propage dans la zone de substrat structurée. Grâce à des mesures de niveau de gris autour de la zone de réaction, on peut estimer que le front est 20 % moins brillant lorsque le substrat comporte des plots d'une hauteur $h = 830$ nm. Cela indique une baisse de température de la flamme, ce qui est en accord avec la plus faible vitesse de combustion mesurée dans les zones avec plots.

Échantillon	v_0 (m.s^{-1})	v (m.s^{-1})	$\Delta v/v_0$ (%)
p15h150-SiN	7.6 ± 0.7	6.9 ± 0.4	-9 ± 3
p15h350-SiN	7.4 ± 0.3	5.0 ± 0.1	-32 ± 4
p15h830-SiN	7.6 ± 0.6	3.9 ± 0.1	-49 ± 3

TABLE 4.3 – Résumé des mesures des vitesses de propagation.

III.4.2 Influence de la période p du réseau de plot

Dans cette partie nous étudions maintenant l'influence de la densité surfacique des plots de Si_3N_4 sur la vitesse de combustion des multicouches, qui est égale à $25/p^2$. Ainsi, lorsque p diminue, la densité surfacique de plots augmente. Étant donné que l'effet le plus marqué sur la vitesse a été observé pour le substrat comportant des plots de 830 nm, nous fixons la hauteur des plots à 830 nm, et faisons varier p . Le procédé de dépôt de Si_3N_4 n'étant pas parfaitement reproductible, nous avons obtenu des plots de $1 \mu\text{m}$ pour les substrats avec $p = 10 \mu\text{m}$ et $p = 20 \mu\text{m}$. Cependant, les résultats obtenus précédemment sur la baisse de vitesse en fonction de h (Figure 4.20) nous indique que cette baisse tend à s'amortir lorsque h est grand.

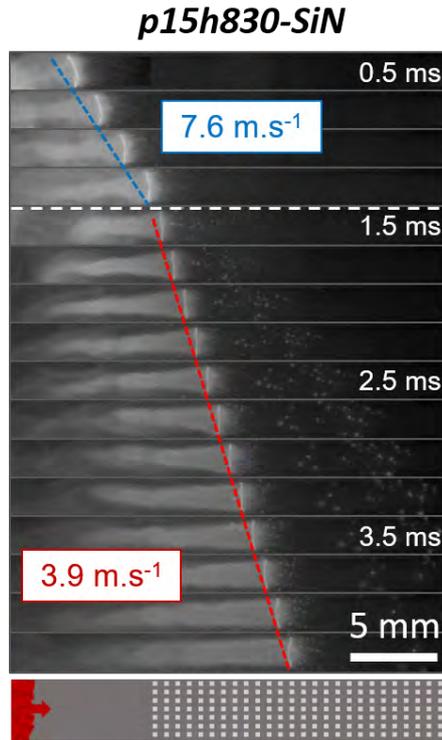


FIGURE 4.19 – Clichés acquis lors de la propagation du front de combustion dans l'échantillon *p15h830-SiN* correspondant à une hauteur de plot $h = 830$ nm. Le paramètre p ici est fixé à $15 \mu\text{m}$. La valeur de la vitesse en bleue correspond à la vitesse de référence mesurée au début de la propagation, tandis que la vitesse en rouge correspond à la vitesse mesurée lorsque le front propage sur le substrat avec les plots de nitrures.

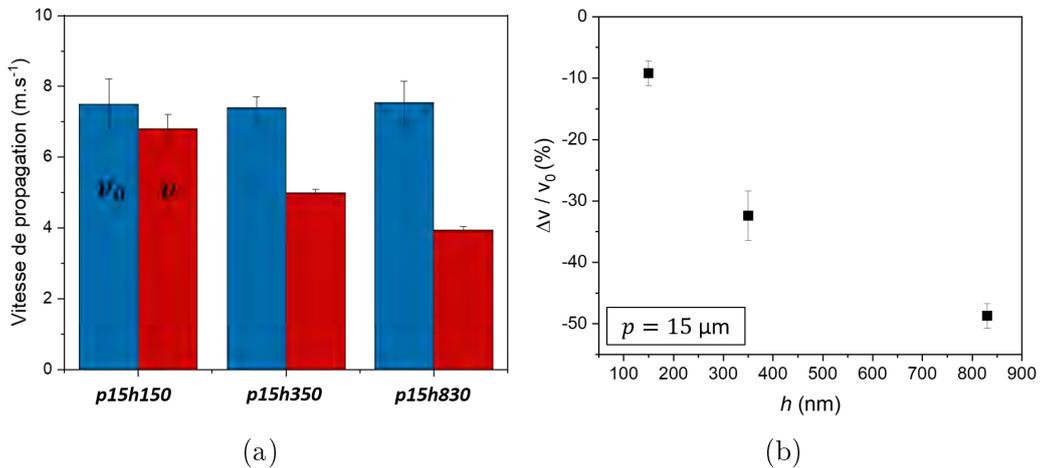


FIGURE 4.20 – (a) Vitesse moyenne de combustion. Pour chaque échantillon, la vitesse de référence v_0 (en bleue) et la vitesse sur les plots v (en rouge) est mesurée. (b) Variation de la vitesse de propagation par rapport à la vitesse de référence ($\Delta v/v_0$), en fonction de la hauteur des plots h présents sur le substrat

La comparaison avec des plots de $1 \mu\text{m}$ semble donc acceptable.

Le Tableau 4.4 résume les résultats obtenus sur les vitesses de combustion glo-

bales mesurées sur les différents échantillons. La vitesse de combustion est grandement impactée par la période du réseau p (Figure 4.21), puisqu'elle chute respectivement de 38 %, 49 % et 59 % lorsque p est égal à 20 μm , 15 μm et 10 μm . Il est intéressant de noter que **la réactivité du matériau décroît linéairement lorsque p diminue**. En fonction de la densité de plots, nous observons que la vitesse de combustion suit une tendance similaire à celle tracée dans la Figure 4.23b en fonction de la taille des plots h .

Échantillon	Densité surfacique de plot (%)	v_0 (m.s ⁻¹)	v (m.s ⁻¹)	$\Delta v/v_0$ (%)
p10h1000-SiN	25 %	6.4 ± 0.2	2.6 ± 0.1	-59 ± 2
p15h830-SiN	11 %	7.6 ± 0.7	3.9 ± 0.1	-49 ± 3
p20h1000-SiN	6 %	6.2 ± 0.2	3.8 ± 0.1	-38 ± 2

TABLE 4.4 – Résumé des vitesses de combustion globales mesurées sur les différents échantillons (valeurs moyennes).

III.4.3 Influence de la fraction volumique de plots

Les résultats expérimentaux précédents montrent que la présence de plots sur le substrat impacte négativement la réactivité du multicouche puisque ce dernier voit sa vitesse de combustion rapidement décroître lorsqu'il est déposé sur la matrice de plots.

La Figure 4.22 résume les vitesses de combustion obtenues en fonction de la fraction volumique de plots. La première observation est que la vitesse de combustion du multicouche chute rapidement quand la fraction volumique de plots augmente. En effet, v baisse de 38 % lorsque la fraction volumique est de 1.04 %. La deuxième observation est que les vitesses globales suivent une tendance exponentielle décroissante, tel qu'indiqué par la valeur du coefficient de régression ($R^2 = 0.985$). La vitesse de combustion décroît rapidement avant de ralentir pour des fractions supérieures supérieures à 2 %, et tend vers une baisse de 60 %. Cela signifie qu'augmenter la fraction volumique de plots rapidement impacte le régime de combustion, mais tend ensuite vers un degré d'impact maximum, pour des fractions supérieures à 2 %.

III.4.4 Influence du matériau constitutif des plots

Les mesures de vitesse de combustion des multicouches Al/CuO 2:1 (composés de 15 bicouches 200/200) ont montré un effet négatif considérable lorsque ce dernier est déposé sur des plots de Si_3N_4 . Avant de poursuivre sur la compréhension de l'origine de cet effet observé, il est légitime de se demander si ce dernier est bien lié à la présence des plots, et non la conséquence de pertes thermiques plus élevées dans le substrat de par la meilleure conductivité thermique du nitrure de silicium ($\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 10 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) comparée à celle du substrat verre ($\lambda_{\text{verre}} = 1.2 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$).

Lorsqu'on substitue le nitrure de silicium par l'or (échantillons *p15h180-Au*, *p15h420-Au* et *p15h930-Au*), on observe la même tendance que celle observée sur

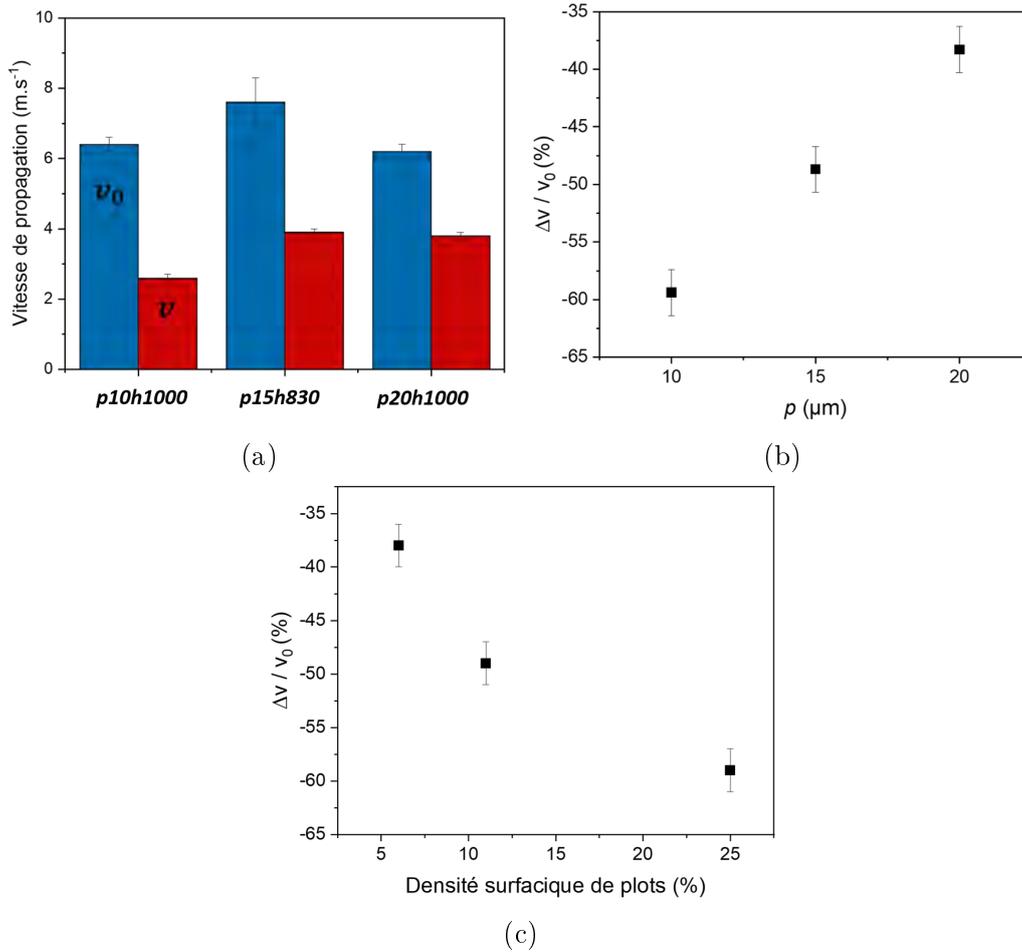


FIGURE 4.21 – (a) Vitesse moyenne de combustion pour les échantillons *p10h1000*, *p15h830* et *p20h1000*. Pour chaque échantillon, la vitesse de référence v_0 (en bleue) et la vitesse sur les plots v (en rouge) est mesurée. (b) Variation de la vitesse de propagation en fonction de la périodicité (p) du réseau de plots. (c) Variation de la vitesse de propagation en fonction de la densité surfacique de plots présent sur le substrat.

substrats comportant des plots de Si_3N_4 . La vitesse de combustion baisse rapidement lorsque h augmente (Figure 4.23b, triangles rouges). Elle est de 5.7 m.s^{-1} pour des plots d'or de $h = 180 \text{ nm}$ et de seulement 3.1 m.s^{-1} pour $h = 930 \text{ nm}$. Si l'on compare avec les vitesses de combustion des substrats ayant des plots de nitrure (Figure 4.23b, carrés noirs) à celles obtenues sur les substrats comportant les plots d'or, on observe que les deux courbes (rouge et noire) sont séparées par un léger offset. Plus précisément, pour des valeurs de h situées autour de 150 nm , la variation de vitesse est de -17% pour l'échantillon comportant des plots d'or, contre -9% pour le substrat avec les plots de nitrure. Cette légère différence est attribuée à un effet lié à des pertes thermiques plus importante dans le premier cas, causé par la conductivité thermique élevée de l'or ($\lambda_{\text{Au}} = 310 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$). Cet effet s'efface lorsque h augmente, et la variation de vitesse tend vers 50% dans les deux cas. Ces résultats confirment que la baisse de réactivité du matériau est uniquement due à la structuration du substrat. Cette affirmation est supportée par les résultats obtenus sur les substrats avec les plots d'or. Malgré la conductivité thermique 100 fois plus

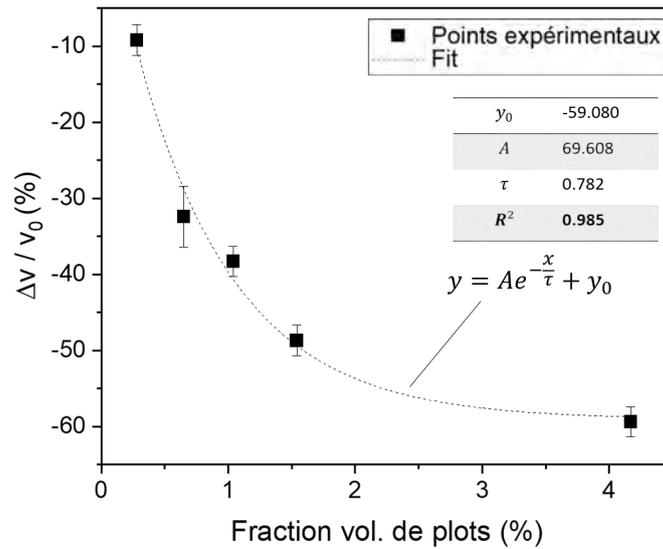


FIGURE 4.22 – Vitesse moyenne de combustion en fonction de la fraction volumique de plots présent sur le substrat. La courbe en pointillés représente un fit de type exponentiel décroissant $y = y_0 + A \exp(-x/\tau)$, dont les paramètres de fit sont affichés sur le graphe.

importante que celle du nitrure de silicium, la tendance observée sur la variation de la vitesse de combustion est similaire à celle observée sur les substrats avec plots de Si_3N_4 . Les courbes de fit tracées en pointillés confirment une décroissance exponentielle ($R^2 = 0.9985, \tau = 221$ et $R^2 = 0.9988, \tau = 276$ respectivement) très similaire dans les deux cas.

Pour terminer cette étude et confirmer le faible impact de la conductivité thermique du matériau constitutif des plots, nous avons mesuré la vitesse de combustion de multicouches Al/CuO 2:1 sur des substrats couverts d'un film de Si_3N_4 non structuré, en faisant varier l'épaisseur du film. Les vitesses mesurées sont représentées par des losanges bleus sur la Figure 4.23b. On note que l'épaisseur du film de Si_3N_4 déposé sous la ligne de thermité n'a aucune influence, du moins dans cette plage d'épaisseurs : la vitesse de combustion baisse de 12 % pour un film de 100 nm d'épaisseur ainsi que pour un film de 695 nm d'épaisseur. En revanche, nous pouvons penser que cette faible variation de la vitesse est tout de même causée par la conductivité thermique du nitrure, environ 10 fois plus élevée que celle du verre. Cependant, la tendance observée confirme que les propriétés thermiques du nitrure n'expliquent pas l'important ralentissement de la combustion lorsque le nitrure de silicium est structuré sous forme de plots.

Pour finir, les mesures effectuées sur les substrats présentant des trous non traversants montrent une baisse de la vitesse de propagation de 27 % pour des trous de 300 nm de profondeur. Cette valeur se superpose bien sur la courbe fit calculée pour les substrats avec plots de nitrure, ce qui confirme une fois de plus l'impact de la structuration de la surface du substrat sur laquelle est déposé le multicouche Al/CuO.

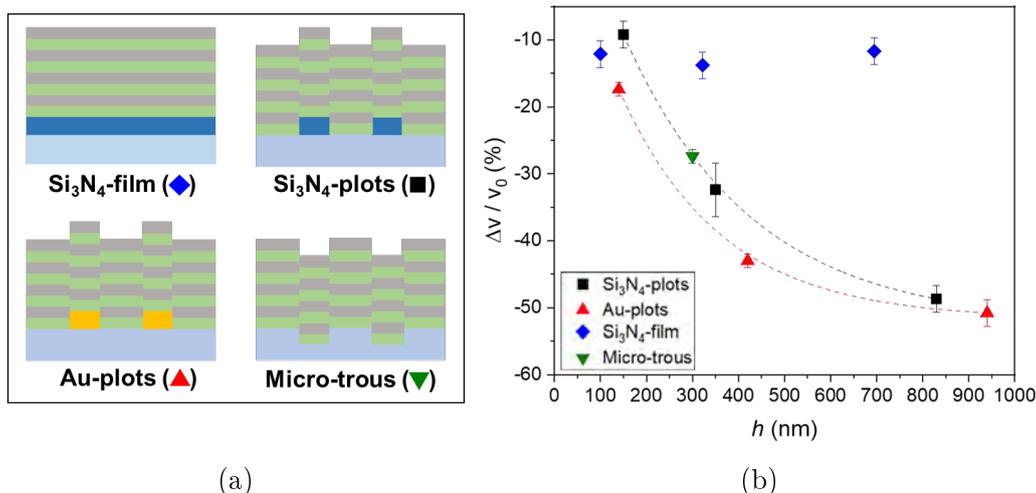


FIGURE 4.23 – (a) Schéma en coupe des différentes configurations de substrat. (b) Vitesse de combustion globale mesurée pour les multicouches Al/CuO déposés sur chacun des substrats. Les courbes en pointillés correspondent à un fit de type exponentiel décroissant $y = y_0 + A \exp(-x/\tau)$. L'axe des abscisses représente, dans l'ordre des substrats, l'épaisseur du film de Si_3N_4 , la hauteur des plots de Si_3N_4 et d'au, et la profondeur de gravure des trous.

III.5 Résumé

Ces études ont montré que la présence de plot sur le substrat de verre cause une baisse considérable de la vitesse globale du front de flamme. La taille des plots de Si_3N_4 ainsi que la densité surfacique de plots, liée à la période du réseau, apparaissent être des paramètres déterminants sur la réactivité du matériau. En effet, nous avons mis en évidence que la réactivité chute de façon exponentielle lorsque la fraction volumique de plots augmente.

Les expériences complémentaires sur substrats recouverts de Si_3N_4 et comportant des plots d'or ont écarté l'hypothèse des pertes thermiques dans le substrat, et ont confirmé que la chute de la vitesse de combustion observée est uniquement liée à la structuration du substrat.

Dans la suite de ce chapitre, nous proposons de comprendre comment un substrat présentant des défauts en surface, tels que des plots ou des trous, peut influencer les propriétés de combustion du multicouche, en analysant l'état de la microstructure interne et la morphologie des couches Al/CuO déposées sur ces surfaces structurées.

IV Impact des contraintes locales sur la microstructure des multicouches Al/CuO 2:1

Des techniques d'imagerie électronique, tel que le FIB (Focused Ion Beam) ou le HRTEM/STEM (High Resolution Transmission Electronic Microscopy / Scanning Transmission Electronic Microscopy) permettent de caractériser la microstructure

et la morphologie des couches. La spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) a aussi été utilisé pour compléter les analyses structurales par une analyse chimique à l'échelle du nanomètre (~ 1 nm).

Ces expériences étant lourdes à mettre en oeuvre et coûteuses en temps, nous focalisons les analyses sur les 3 échantillons comportant les plots de nitrure : *p15h150-SiN*, *p15h350-SiN* et *p15h830-SiN*. Toutes les analyses qui seront présentée dans cette section ont été réalisées au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing à Toulouse, avec l'aide de Claudie Josse pour les observations FIB et préparation de lames, et Teresa Hungria pour l'analyse HRTEM et STEM-EELS.

IV.1 Analyse de la microstructure par SEM

La Figure 4.24 montre des images SEM de coupes transversales, réalisées par FIB, pour chacun des échantillons *p15h150-SiN*, *p15h350-SiN* et *p15h830-SiN*. Chaque cliché présente une vue d'ensemble de l'alternance des couches de CuO (en clair) et d'Al (en sombre) autour d'un plot de nitrure. L'épaisseur totale du multicouche (H) pour chaque échantillon est mesurée à $5.9 \mu\text{m}$, $6.0 \mu\text{m}$ et $5.9 \mu\text{m}$ respectivement, ce qui confirme la bonne uniformité du dépôt du multicouche Al/CuO sur les trois échantillons.

Pour les plots de nitrure de hauteur $h = 150$ nm, le dépôt des couches est bien conforme. On peut cependant voir que la différence de marche induite h , se propage dans la totalité de l'épaisseur de l'empilement. Quand la hauteur des plots augmente, la microstructure se dégrade autour des plots. Cette dégradation est encore plus marquée pour $h = 830$ nm. Les zooms réalisés détaillent ces zones critiques. Pour $h = 350$ nm, on remarque la présence de petites cavités localisées dans les premières couches aux alentours des arêtes des plots. La taille de ces cavités est estimée à environ 20 nm. Pour $h = 830$ nm, la microstructure est fortement dégradée par la présence du plot. Les cavités dans le multicouche sont ici plus importantes, de l'ordre de 40 nm pour les plus grosses. Autour de ces zones fragiles, les interfaces des couches ne sont plus bien définies et on remarque des zones d'interdiffusion entre les couches d'Al et de CuO qu'il convient d'analyser.

IV.2 Analyse chimique par STEM-EELS

Ici, nous focalisons l'analyse structurale et chimique autour des zones endommagées et avons choisi de travailler sur l'échantillon *p15h830-SiN*, qui présente le plus de dégradations. Deux régions d'intérêt ont été sélectionnées pour une analyse chimique (Figure 4.25a). La région A correspond à une zone de la microstructure qui n'est pas impactée, et représente une zone de référence pour permettre la comparaison. La région B se situe dans une zone fortement dégradée. Ces deux régions ont ensuite été analysées en mode balayage, couplée à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF) permettant d'augmenter le contraste entre les différentes phases. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a ensuite été utilisée pour identifier localement la composition du matériau, de par et d'autre des couches interfaciales. Les spectres EELS associés sont présentés dans la

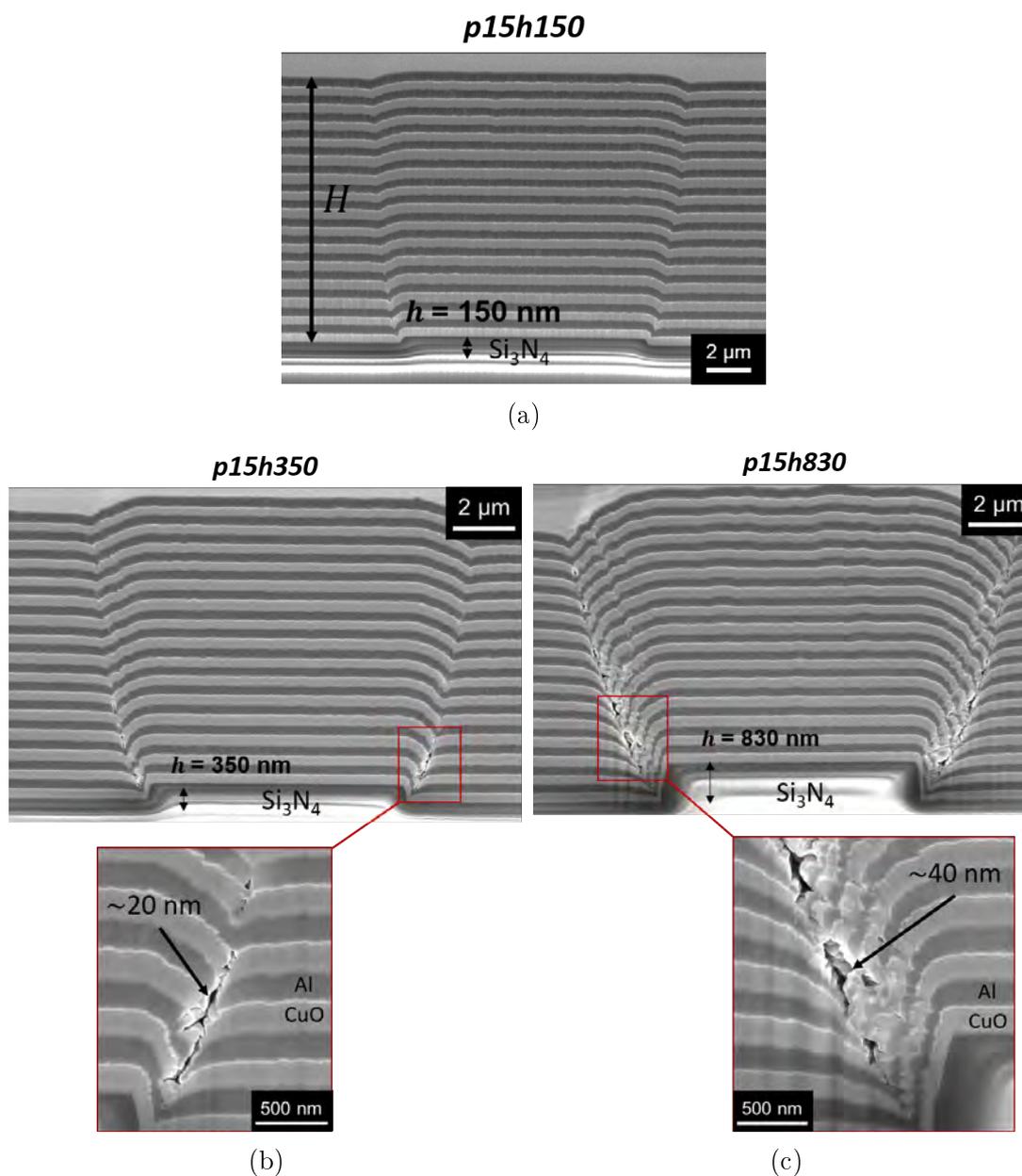


FIGURE 4.24 – (a) Images MEB de coupes transversales montrant les multicouches Al/CuO déposés sur les plots de Si_3N_4 d'épaisseurs (a) $h = 150$, (b) $h = 350$ et (c) $h = 830$ nm. Pour les deux derniers, des zooms montrent des détails autour des zones abîmées.

Figure 4.26.

Région A. L'image STEM montre l'interface entre la couche de CuO et la couche d'Al. L'épaisseur moyenne de cette interface est mesurée autour de 9 nm. Du côté de la couche de CuO, l'analyse EELS nous montre un changement abrupte du signal autour de 532 eV, correspondant à l'oxygène, et les deux pics à 931 et 951 eV caractéristiques des transitions L_3 et L_2 au sein du cuivre. Dans la couche d'Al, la marche abrupte à 1560 eV, correspondant à la transition des électrons de la couche K, confirme la présence d'aluminium. La bonne intensité du signal pour les diffé-

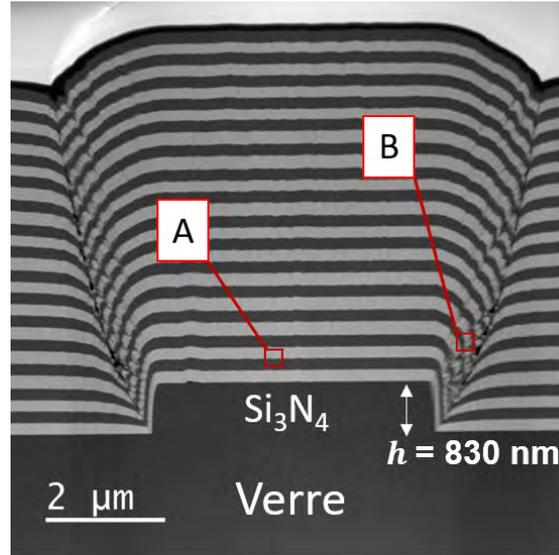
rentes transitions indique une bonne pureté des couches de CuO et d'Al. La qualité du contraste nous permet notamment d'observer la structure colonnaire du CuO. Au sein de l'interface, l'analyse chimique montre la présence des pics de transition pour chaque élément. Cela supporte la présence d'une zone d'interdiffusion, ou intermixing, dans laquelle des phases de CuO_x et AlO_x se mélangent. Cette couche native d'intermixing est typique dans les multicouches Al/CuO et dépend très souvent de la technique de déposition [38, 67, 69, 89, 159].

Région B. Dans la zone endommagée près des fractures, on peut remarquer que les couches sont fortement inclinées (environ 70° , par rapport à la verticale). De plus, la morphologie des couches indique une forte dégradation des interfaces et de la structure. Le contraste indique la présence d'une épaisse couche interfaciale d'environ 33 nm, entre la couche de CuO et la couche d'Al. Sur l'image, cette interface est délimitée par les pointillés en vert. L'analyse EELS le long de cette interface confirme la présence d'un intermixing composé des trois éléments (Al, Cu et O). L'intensité relative des pics du Cu à 931 eV et 951 eV augmentent linéairement en se rapprochant de la couche de CuO, ce qui indique que la présence de phases CuO_x décroît graduellement à travers l'interface. Cela supporte l'idée d'une importante interdiffusion des atomes de Cu et d'O dans la couche d'Al. En effet, l'épaisseur de cette couche d'intermixing est plus de 3 fois supérieure à l'interface native que l'on retrouve usuellement, comme mesurée dans la région A. Pour finir, nous pouvons ajouter que la structure de la couche de CuO apparaît ici fortement poreuse, en comparaison avec le CuO observé dans la région A.

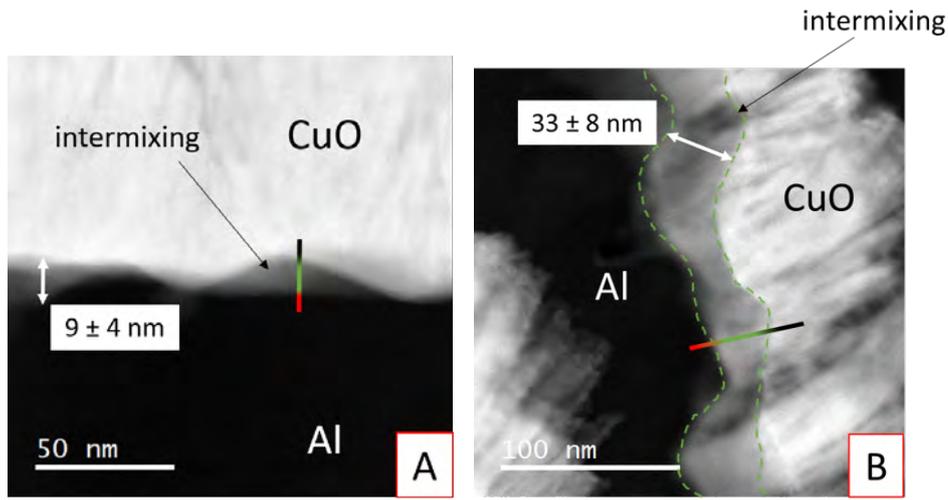
Clairement, la présence des plots de nitrure altère le procédé de dépôt des couches de CuO et d'Al, notamment au niveau des marches. Il en résulte des zones où le dépôt n'est pas plan mais fortement incliné. Cela a pour effet de fragiliser considérablement la structure du matériau déposé. L'empilement successif des couches dans ces zones critiques génèrent des contraintes mécaniques locales importantes, ce qui provoque alors des fractures et la formation de pores et de cavités au sein de la microstructure. La Figure 4.27 montre un autre cliché TEM où l'on peut clairement observer les deux états de la microstructure du multicouche. Sur la partie droite les couches possèdent une bonne morphologie et sont bien définies par les interfaces entre réactifs. On peut remarquer la croissance verticale des grains du CuO. Sur la partie gauche, l'inclinaison du dépôt impacte considérablement la morphologie des couches. Les interfaces sont plus épaisses et mal définies et la structure du CuO est poreuse. Cette porosité a notamment pour effet de favoriser la formation de couches interfaciales épaisses (~ 30 nm) où l'interdiffusion entre espèces est importante, comme nous l'avons vu grâce à l'analyse EELS.

V Analyse et discussion

Dans cette dernière section, nous tentons de corréler les transformations de la microstructure observées précédemment, avec la baisse des vitesses de combustion observée. Pour cela, nous utilisons un modèle analytique de combustion dans les matériaux multicouches, proposé par Armstrong et Koszykowski dans les années 1990 [160]. Ce modèle considère que le multicouche se comporte comme un système quasi-homogène, et donc la vitesse de combustion, ou de propagation de la flamme,



(a)



(b)

(c)

FIGURE 4.25 – (a) Image TEM d’une coupe transversale du multicouche Al/CuO déposé sur un plot de Si_3N_4 d’épaisseur $h = 830$ nm. Les régions A et B correspondent à deux zones d’intérêt. Les clichés STEM-HAADF présentés en (b) et (c) focalisent autour autour des régions A et B respectivement. Les barres de couleur correspondent aux lignes d’acquisition EELS dont les spectres sont présentés dans la Figure 4.26.

en régime permanent, s’écrit simplement :

$$v^2 = \frac{3RT_f^2\alpha^2}{\delta'^2 E(T_f - T_0)} A e^{-\frac{E}{RT_f}} \quad (\text{V.1})$$

où T_f est la température adiabatique de la réaction (ou température de la flamme), T_0 est la température initiale du système, α est la diffusivité thermique effective du multicouche, E est une énergie d’activation effective de la réaction Al+CuO, A est le facteur pré-exponentiel d’Arrhenius, R est la constante universelle des gaz parfaits, et δ' est la longueur caractéristique de diffusion de la matière. Dans les multicouches,

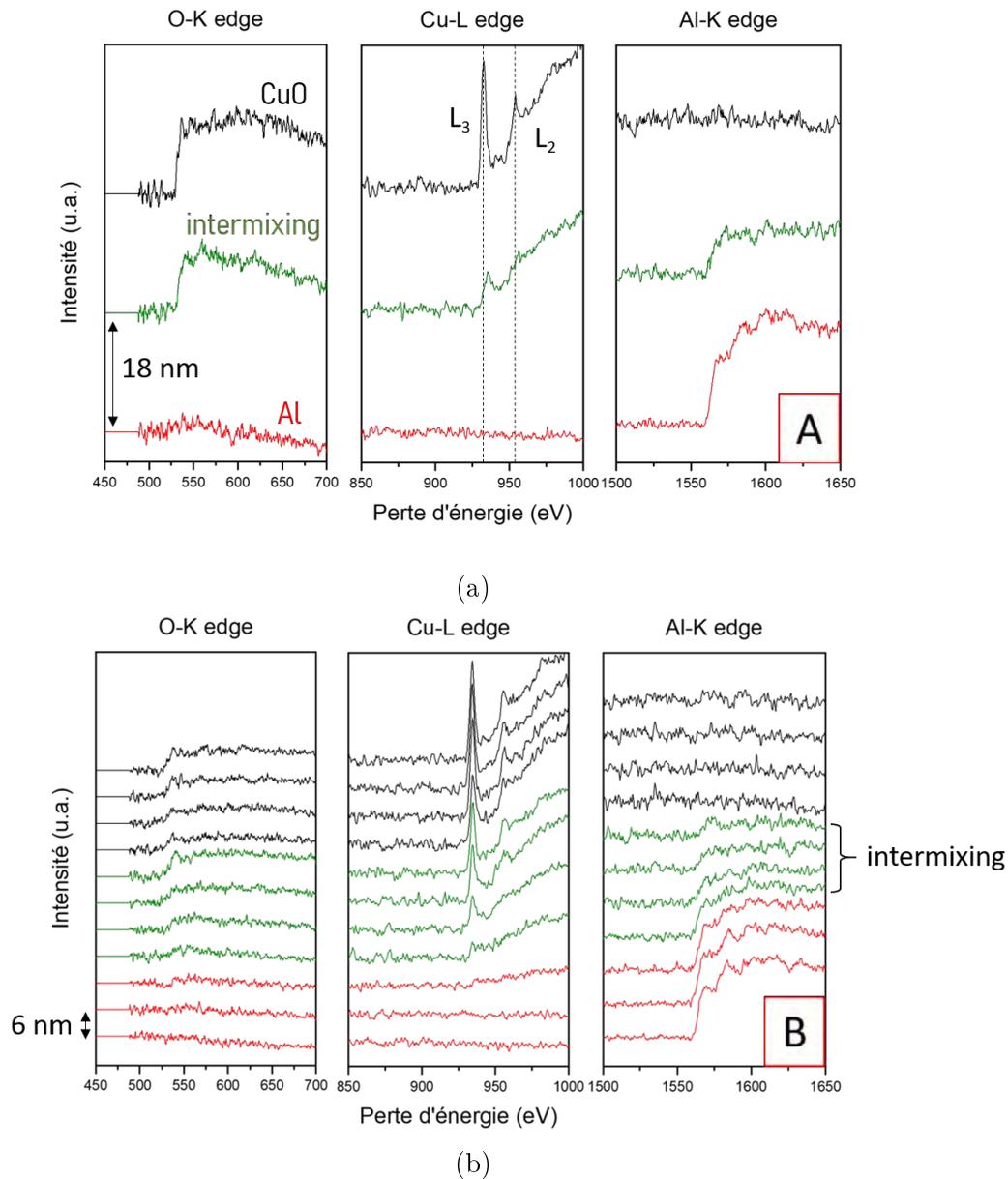


FIGURE 4.26 – Spectres EELS autour des bandes d'énergies des transitions O-K, Cu-L et Al-K, correspondant aux acquisitions effectuées dans les régions A et B présentés sur la Figure 4.25b et 4.25c. Les couleurs indiquent les différents domaines de composition.

cette grandeur est communément prise égale à $1/4$ de l'épaisseur de la bicouche δ .

L'équation V.1 nous montre clairement que la vitesse de combustion est dominée principalement par :

- L'épaisseur des bicouches δ , qui impacte la distance entre les réactifs. Une épaisseur de bicouche plus grande augmente la distance de diffusion des espèces mises en jeu, et donc réduit drastiquement la réactivité du matériau. C'est ce que nous avons aussi conclu dans le Chapitre 3. La Figure 4.28 présente des mesures de vitesse de propagation dans des multicouches Al/CuO 2:1, pour plusieurs épaisseurs de bicouche. Les vitesses de front de flamme sur

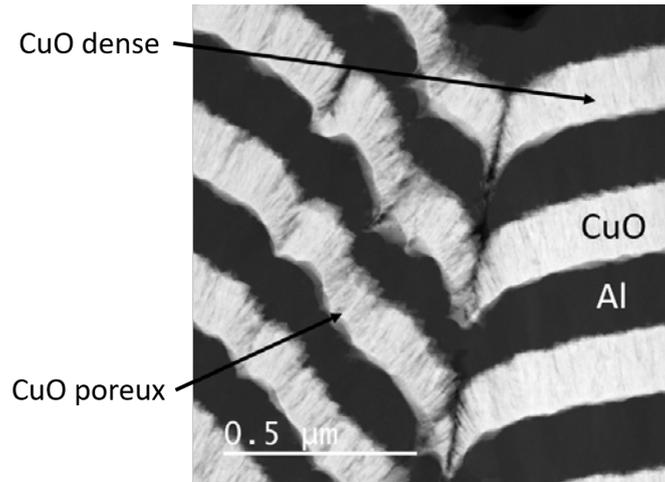


FIGURE 4.27 – Image TEM du multicouche montrant l'état des couches dans les zones abîmées.

ces échantillons sont 26.1 m.s^{-1} , 7.5 m.s^{-1} et 2.9 m.s^{-1} pour une épaisseur de bicouche de 200 nm, 400 nm et 600 nm respectivement. La courbe en traits pointillés fitte les points expérimentaux par une loi de puissance et indique une dépendance de la vitesse en $1/\delta^b$, avec $b = 2.11$, ce qui confirme l'importance de δ dans le modèle analytique d'Armstrong. On peut noter qu'il est connu dans la littérature que la vitesse de propagation chute brutalement lorsque l'épaisseur de bicouche passe en dessous d'une valeur critique. Cette épaisseur critique dépend du système étudié et est souvent située en dessous de 50 nm. Ce phénomène est associé à la proportion d'alumine présente aux interfaces, qui devient trop importante lorsque l'épaisseur de la bicouche diminue. Cela a pour conséquence l'inactivation du réservoir énergétique. Les mesures expérimentales sont en accord avec les prédictions théoriques [27, 122].

- La température de réaction T_f , qui est directement reliée à la chaleur dégagée par la réaction chimique. Une enthalpie de réaction plus élevée génère une température de flamme plus élevée, et donc un régime de combustion plus rapide.
- Les propriétés thermiques du multicouche, représentées par la diffusivité thermique effective $\alpha = \lambda/\rho c_p$, où λ , ρ et c_p sont respectivement la conductivité thermique effective, la densité effective et la chaleur spécifique effective du multicouche.

Afin d'expliquer la chute de réactivité du multicouche Al/CuO grâce au modèle décrit plus haut (Équation V.1), il est nécessaire dans un premier temps d'estimer les propriétés physiques et chimiques du matériau. C'est l'objet de la section suivante.

V.1 Propriétés physico-chimiques et énergétiques d'un multicouche Al/CuO 2:1

V.1.1 Propriétés thermiques

L'estimation des propriétés thermiques effectives d'un multicouche est communément réalisée grâce à un modèle simple de résistances thermiques en série. De

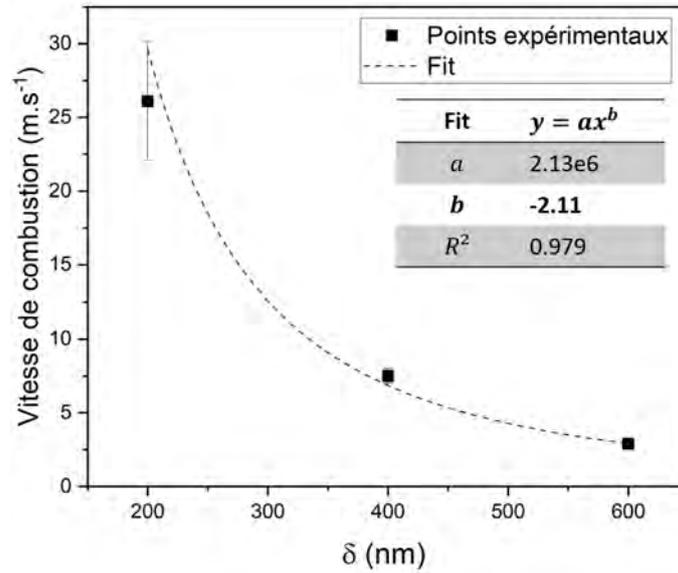


FIGURE 4.28 – Vitesse de combustion moyenne mesurée dans des multicouches Al/CuO 2:1 pour 3 épaisseurs de bicouches : 200, 400 et 600 nm. La courbe en pointillés correspond à un fit en loi de puissance $y = ax^b$.

cette façon, la conductivité thermique λ_{eff} , la densité ρ_{eff} et la chaleur spécifique effective $c_{p,eff}$ du multicouche Al/CuO sont calculées de la façon suivante :

$$\frac{w_{Al} + w_{CuO}}{\lambda_{eff}} = \frac{w_{Al}}{\lambda_{Al}} + \frac{w_{CuO}}{\lambda_{CuO}} \quad (V.2)$$

$$\rho_{eff} = \frac{\rho_{Al}w_{Al} + \rho_{CuO}w_{CuO}}{w_{Al} + w_{CuO}} \quad (V.3)$$

$$c_{p,eff} = \frac{c_{p,Al}w_{Al} + c_{p,CuO}w_{CuO}}{w_{Al} + w_{CuO}} \quad (V.4)$$

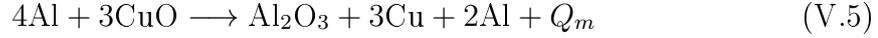
où w_i représente l'épaisseur de la couche d'Al et de CuO, et λ_i , ρ_i et $c_{p,i}$ sont respectivement les conductivités thermiques, densités et chaleurs spécifiques de l'Al et du CuO. Pour simplifier, ces valeurs sont prises égales à celles du bulk et sont issues de la littérature [161]. Nous pouvons alors déduire une diffusivité thermique effective $\alpha_{eff} = \lambda_{eff}/\rho_{eff}c_{p,eff}$. Les propriétés physiques sont calculées pour un système correspondant aux multicouches étudiés dans cette étude, soit un système Al/CuO 2:1, pour lequel les épaisseurs des couches d'Al et de CuO sont identiques ($w_{Al} = w_{CuO}$). Les valeurs calculées sont résumées dans le Tableau 4.5.

	Al	CuO	Al/CuO 2:1
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	237	33	58
Densité (kg.m^{-3})	2698	6313	4506
Chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	897	532	715
Diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	9.79×10^{-5}	0.98×10^{-5}	1.80×10^{-5}

TABLE 4.5 – Propriétés physiques d'un multicouche Al/CuO 2:1, estimées à partir des expressions V.11, V.3 et V.4

V.1.2 Propriétés énergétiques (enthalpie et température de flamme)

Pour un ratio d'équivalence Al/CuO 2:1, impliquant un excès d'Al, la réaction chimique du couple Al/CuO s'écrit de la façon suivante :



où Q_m est chaleur molaire de réaction exprimée en kJ par mole de réactifs ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cette grandeur est calculée théoriquement à partir des enthalpies standards de formation des réactifs et des produits de réaction :

$$Q_m = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0|_{\text{réactifs}} - \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0|_{\text{produits}} \quad (\text{V.6})$$

où ν_i et $\Delta H_{f,i}^0$ sont respectivement les coefficients stoechiométriques et les enthalpies standard de formation des réactifs et des produits. On note que la chaleur de réaction est l'opposée de l'enthalpie de réaction $Q_m = -\Delta H_r$. On peut alors exprimer la chaleur de réaction massique Q , correspondant à la chaleur dégagée par la réaction, par gramme de réactifs ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) :

$$Q = \frac{Q_m}{\sum_i \nu_i M_i|_{\text{réactifs}}} \quad (\text{V.7})$$

avec M_i les masses molaires respectives des réactifs. Pour la réaction Al/CuO 2:1 le calcul donne :

$$Q^{2:1} = \frac{4 \times 0 + 3 \times (-156.06) - 1 \times (-1620.57) - 3 \times 0}{4 \times 26.9 + 3 \times 79.5} = 3.3 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \quad (\text{V.8})$$

Cette valeur représente 15 % de moins que la chaleur de réaction pour une configuration stoechiométrique 1:1 ($3.9 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$). Cela s'explique par le fait que la réaction de combustion est incomplète de par l'Al en excès en fin de réaction. La température de flamme théorique (ou température adiabatique) peut être calculée à partir de la chaleur de réaction et des capacités thermiques massiques des produits $c_p(T)$. Une simplification consiste à prendre les valeurs moyennes des capacités thermiques \bar{c}_p . La température de flamme théorique est donc :

$$T_f = T_0 + \frac{Q}{\sum_i \nu_i \bar{c}_p|_{\text{produits}}} \quad (\text{V.9})$$

où T_0 est la température initiale (298 K). Il est important de noter que si la température atteinte durant la réaction est suffisante pour faire intervenir des transitions de phase de certains produits, il est nécessaire de prendre en compte chacune de ces réactions dans le calcul de Q , par le biais des différentes chaleurs latentes à considérer. Le calcul exact de la température adiabatique de la réaction Al/CuO n'étant pas l'objet de cette discussion, nous utiliserons comme référence la température calculée par S. Fischer et M. Grubelich pour une configuration stoechiométrique : $T_f^{1:1} = 2843 \text{ K}$ [32]. Sachant que la chaleur de réaction baisse de 15 %, on peut alors simplement estimer que la température de flamme théorique subit la même baisse.

On obtient alors $T_f^{2:1} = 2417$ K.

	Al	CuO	Al ₂ O ₃	Cu
ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	0	-156.06	-1620.57	0
\bar{c}_p (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-	-	0.135	0.028

TABLE 4.6 – Propriétés physiques d’un multicouche Al/CuO 2:1, estimées à partir des expressions V.11, V.3 et V.4

L’estimation de l’énergie d’activation E présent dans l’expression V.1 n’est pas triviale car la réaction Al/CuO fait en réalité intervenir plusieurs mécanismes de réaction intermédiaires, chacun possédant une énergie d’activation, comme nous l’avons vu avec les analyses thermiques par DSC présentées dans le Chapitre 2.[REF]. Ici, il est question d’estimer l’énergie d’activation qui représente le facteur limitant de la réaction. De façon arbitraire, nous choisissons de prendre l’énergie d’activation de la diffusion de l’oxygène dans la couche d’alumine amorphe, identifié comme le mécanisme dominant. Dans la littérature, cette valeur est estimée à $E = 120$ kJ.mol⁻¹ [162].

* * *

Le Tableau 4.7 résume les valeurs estimées des propriétés physiques et chimiques, utilisées dans le modèle analytique d’Armstrong. La température initiale T_0 est prise à 298 K, et la longueur de diffusion δ' est choisie égale à 1/4 de l’épaisseur de bicouche, soit 100 nm. Le pré-facteur exponentiel A est ajusté afin d’obtenir une vitesse $v = 7.6$ m.s⁻¹, correspondant à la vitesse de propagation de référence mesurée sur l’échantillon *p15h830-SiN*.

α (m ² .s ⁻¹)	T_f (K)	T_0 (K)	δ' (m)	E (J.mol ⁻¹)	A	R (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	v (m.s ⁻¹)
1.8×10^{-5}	2417	298	10^{-7}	120×10^3	1.22	8.314	7.6

TABLE 4.7 – Résumé des propriétés énergétiques estimées pour un multicouche Al/CuO 2:1. Le pré-facteur A a été ajusté pour obtenir la vitesse de propagation de référence mesurée dans la section III.4.1.

V.2 Impact de l’épaississement des interfaces sur les propriétés physico-chimiques du multicouche

Les analyses structurales des multicouches ont montré un épaississement des interfaces lorsque le multicouche est déposé sur les plots. Cela témoigne d’une consommation du réservoir énergétique initial et entraîne aussi une modification des propriétés physique du multicouche : on estime que les deux paramètres qui sont majoritairement affectés sont la température de flamme et la diffusivité thermique.

Étant donné la difficulté de quantifier précisément ces grandeurs, on simplifie le problème en assumant que l’état modifié de la structure observé lors des analyses (Figure 4.24) peut se réduire à un modèle simplifié consistant en une bicouche

Al/CuO comportant des interfaces « endommagées », d'épaisseur w_i et de conductivité thermique λ_i (Figure 4.29). Dans la suite, nous estimons la température de flamme T_f^* et la diffusivité thermique α^* du multicouche dégradé, c'est à dire déposé sur les plots, à partir du modèle suivant :

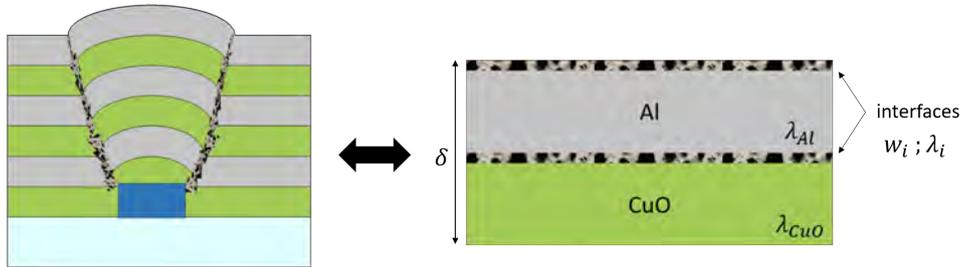


FIGURE 4.29 – Modèle simplifié de la structure modifiée du multicouche Al/CuO.

V.2.1 Estimation de T_f^*

Les analyses des interfaces par EELS ont montré la présence importante d'intermixage, (mélange d'Al, Cu et O), autour des zones endommagées. Il est bien connu que la formation de ces couches interfaciales altère les propriétés énergétiques du matériau, car une partie du réservoir énergétique se retrouve inactif. De plus, ces interfaces ont également pour effet d'inhiber ou réduire la diffusion des espèces (O et Al) au travers des couches, agissant comme couches barrières. Cela a pour conséquence directe de réduire la chaleur de réaction Q , et donc la température de flamme.

On utilise un modèle proposé par Weihs *et al.* pour estimer la baisse de chaleur en fonction de l'épaisseur moyenne de la couche d'interface w_i . Ces travaux ont été principalement effectués sur des multicouches bimétalliques (Al/Ni, Al/Ti, Ti/Ni ...) [27, 163–165]. Cependant, nous pouvons appliquer le même raisonnement pour nos multicouches Al/CuO. La nouvelle chaleur de réaction Q^* peut être estimée par la relation :

$$Q^* = Q \left(1 - \frac{2w_i}{\delta} \right) \quad (\text{V.10})$$

où Q représente la chaleur de réaction théorique de la réaction Al/CuO 2:1 (3.3 kJ.g⁻¹), w_i est l'épaisseur moyenne de la couche interfaciale entre l'Al et le CuO, et δ l'épaisseur totale de bicouche (400 nm). On remarque bien dans cette expression l'influence du rapport w_i/δ sur la chaleur de réaction. La difficulté ici consiste à estimer l'épaisseur moyenne w_i . Dans notre cas, les analyses STEM (Figure 4.25) montrent que pour l'échantillon le plus impacté (avec des plots de 830 nm), cette interface n'est pas uniforme dans le matériau et extrêmement mal définie. Cependant comme nous l'avons vu plus haut, nous pouvons en estimer son épaisseur à environ 33 nm, ce qui donne alors $Q^* = 2.8 \text{ kJ.g}^{-1}$, soit une baisse de 17 %. Par conséquent, si on estime que la température de flamme subit la même baisse, on obtient $T_f^* = 2018 \text{ K}$. Cette baisse est cohérente avec les mesures de luminosité du front de flamme issues des images acquises lors des tests de propagation (Figure 4.19).

V.2.2 Estimation de α^*

La présence des plots sur le substrat dégradent la microstructure et provoque l'apparition de cavités ou pores au sein du matériau ce qui, en plus de l'épaississement des interfaces, affecte sans aucun doute sa capacité à conduire la chaleur lors de la propagation du front. Pour estimer la conductivité thermique modifiée λ^* du multicouche dégradé, on utilise le même modèle décrit précédemment par l'équation V.11. Cependant, nous devons ici prendre en compte la présence des interfaces endommagées. La conductivité thermique modifiée peut donc s'écrire :

$$\frac{\delta}{\lambda^*} = \frac{w_{CuO} - w_i}{\lambda_{CuO}} + \frac{w_{Al} - w_i}{\lambda_{Al}} + \frac{2w_i}{\lambda_i} \quad (V.11)$$

où δ est l'épaisseur totale de la bicouche (400 nm), w_{Al} et w_{CuO} sont les épaisseurs théoriques des couches d'Al et de CuO ($w_{Al} = w_{CuO} = 200$ nm), et w_i λ_i sont respectivement l'épaisseur estimée de l'interface endommagée et sa conductivité thermique.

Pour estimer la conductivité thermique λ_i , on considère ici que ces couches interfaciales sont composées majoritairement d'alumine amorphe (Al_2O_3), et contient une fraction de pores φ_p . La conductivité thermique est calculée en utilisant le modèle de Maxwell qui estime la conductivité thermique effective d'un matériau composite, en modélisant ce matériau par une matrice continue de conductivité λ_1 contenant une fraction volumique d'inclusions sphériques φ_p de conductivité λ_2 . La résolution de l'équation de diffusion de la chaleur dans un tel système permet d'obtenir la conductivité thermique effective k_{eff} du matériau composite :

$$\lambda_{eff} = \lambda_1 + \frac{3\lambda_1(\lambda_2 - \lambda_1)}{2\lambda_1 + \lambda_2} \varphi_p \quad (V.12)$$

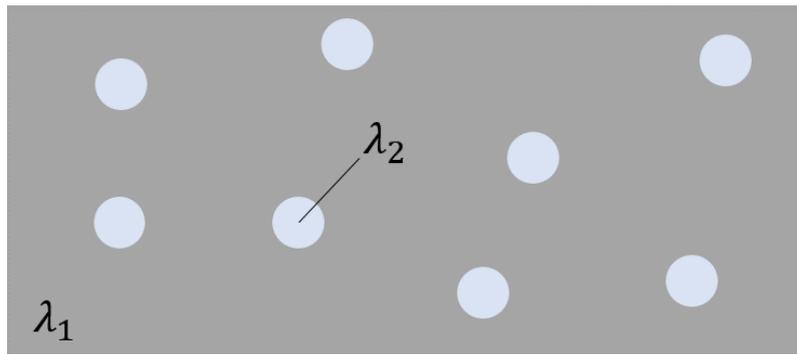


FIGURE 4.30 – Géométrie utilisée dans le modèle de Maxwell pour estimer la conductivité effective d'un système poreux.

Si l'on applique ce modèle à notre système, et en assumant que les pores sont remplis d'air, on a alors $\lambda_{eff} \rightarrow \lambda_i$, $\lambda_1 \rightarrow \lambda_{Al_2O_3}$ (~ 30 W.m⁻¹.K⁻¹) et $\lambda_2 \rightarrow \lambda_{air}$ (~ 0.01 W.m⁻¹.K⁻¹). D'après les analyses structurales, on estime la fraction volumique de pores dans l'interface $\varphi_p = 10 \pm 5$ %. Le calcul de la conductivité thermique de l'interface endommagée donne alors $\lambda_i = 25 \pm 3$ W.m⁻¹.K⁻¹. Finalement, le calcul de la conductivité modifiée du multicouche suivant l'équation V.11 donne $\lambda^* = 47$

W.m⁻¹.K⁻¹, soit une baisse de 19 % en comparaison avec la valeur de référence calculé précédemment (58 W.m⁻¹.K⁻¹). De la même manière, la densité ρ^* et la chaleur spécifique c^* modifiée du multicouche sont calculés en assumant des interfaces simplement composées d'alumine ($\rho_{Al_2O_3} = 3000 \text{ kg.m}^{-3}$ et $c_{Al_2O_3} = 1190 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La diffusivité thermique ($\alpha^* = \lambda^*/\rho^*c^*$) du multicouche Al/CuO déposée sur des plots de 830 nm est alors estimée à $\alpha_* = 1.41 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

V.3 Impact de la dégradation du multicouche sur la vitesse de combustion

Les sections précédentes ont estimé à partir des observations de la microstructure et de modèles simplifiés les changements des propriétés énergétiques et thermophysiques du matériau multicouche lorsque celui-ci est déposé sur un substrat comportant des plots de 830 nm de hauteur. Nous avons estimé que la présence de cavités dans la structure ainsi que de couches d'intermixing implique une diminution de la température de flamme de 17 %, ainsi que de la diffusivité thermique, de 19 %. Connaissant T_f^* et α^* , nous pouvons désormais estimer la nouvelle vitesse de propagation v_* à partir du modèle d'Armstrong (équation V.1). Le calcul donne une vitesse de propagation $v^* = 3.1 \text{ m.s}^{-1}$. La valeur estimée est assez proche de la valeur de la vitesse mesurée expérimentalement sur cet échantillon ($v = 3.9 \text{ m.s}^{-1}$), ce qui montre que, malgré les nombreuses approximations et simplifications, le raisonnement employé permet de rendre compte relativement bien de la baisse de la vitesse de propagation observée lors des tests de combustion.

Il est intéressant de comparer la tendance de la baisse de vitesse obtenue par notre estimation avec la tendance obtenue par les résultats expérimentaux, en fonction de l'épaisseur effective w_i de l'interface endommagée. Pour l'échantillon *p15h830-SiN*, nous avons déjà estimée cette épaisseur à $33 \pm 8 \text{ nm}$. Pour les échantillons comportant des plots plus petits, il est difficile d'estimer cette épaisseur moyenne avec assez de précision, car l'effet sur la microstructure est nettement moins prononcé. De plus, les analyses TEM de la microstructure ont été seulement réalisées sur l'échantillon précédent. Cependant, pour l'échantillon comportant des plots de 350 nm de hauteur, les analyses FIB (4.24) nous permettent d'estimer grossièrement cette épaisseur à $10 \pm 5 \text{ nm}$. En appliquant le même raisonnement que pour l'échantillon précédent, la vitesse estimée obtenue est 5.9 m.s^{-1} , tandis que la vitesse mesurée expérimentalement est de 5.1 m.s^{-1} . La Figure 4.31 trace la vitesse de propagation calculée en fonction de l'épaisseur effective w_i des interfaces endommagées, en prenant en compte les changement de la température de flamme et de la diffusivité thermique. Les points expérimentaux correspondant à la vitesse référence ($w_i = 0$) et aux échantillons *p15h350-SiN* ($h = 350 \text{ nm}$) et *p15h830-SiN* ($h = 830 \text{ nm}$) sont ajoutés sur le graphe. Les barres d'erreur horizontales indiquent la difficulté d'estimation de l'épaisseur moyenne w_i . Nous pouvons voir que la tendance estimée suit relativement bien la tendance observée dans les expériences. Plus précisément, la disparité entre les valeurs estimées et expérimentales est de 15-20 %, ce qui est tout à fait acceptable compte tenu des simplifications réalisées pour cette analyse.

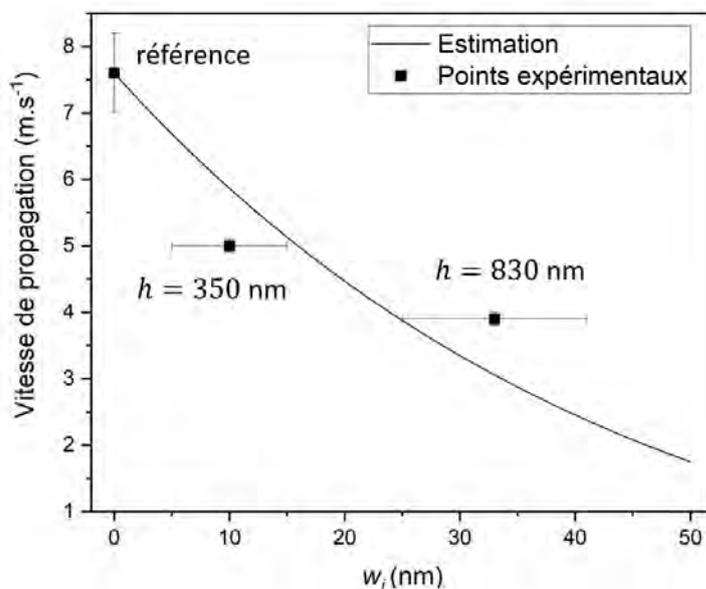


FIGURE 4.31 – Vitesse de propagation en fonction de l'épaisseur moyenne w_i de l'interface endommagée. La ligne continue représente la vitesse estimée suivant le modèle d'Armstrong, en prenant en compte le changement de température flamme et de diffusivité thermique. Les carrés correspondent aux vitesses mesurées expérimentalement, pour la référence (sans plots), $h = 350$ nm et $h = 830$ nm.

VI Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre avait pour objectif d'étudier l'effet de contraintes mécaniques sur les propriétés de combustion de multicouches Al/CuO. Dans une étude préliminaire, nous avons vu que les contraintes résiduelles dans les multicouches Al/CuO sont relativement faibles, et surtout variables en fonction du nombre de couches et du sens de l'alternance des dépôts Al/CuO, ne permettant pas de conduire une étude rigoureuse et utile.

Nous avons alors tenté de précontraindre le substrat avant dépôt du multicouche, par l'ajout d'une couche mince contrainte en face arrière. Malheureusement, les résultats n'ont pas permis de conclure du fait de la très probable relaxation de contrainte des substrats après dépôt du multicouche, et potentiellement et lors de la découpe des échantillons avant caractérisation.

Enfin, nous avons choisi d'affecter mécaniquement le multicouche, en le déposant sur des substrats comportant des réseaux de plots carrés de nitrure de silicium, d'une hauteur allant de 150 nm à ~ 1 μ m, espacés d'une dizaine de microns. Les résultats sont intéressants : la vitesse de combustion mesurée par imagerie ultra-rapide chute exponentiellement avec la taille et la densité des plots (jusqu'à environ 50 % pour $h = 830$ nm).

Des analyses structurales et chimiques des multicouches ont révélé que la pré-

sence des plots sur le substrat dégradait le dépôt Al/CuO autour des marches. Pour des plots de hauteur 830 nm on observe même la présence importante de cavités et pores, avec également l'épaississement des zones d'interface. Logiquement, cet effet observé est plus marqué lorsque la hauteur des plots est importante. Nous avons ensuite validé par un modèle 1D que l'épaississement des interfaces et l'apparition de cavités dans le multicouche expliquent la baisse de la vitesse de combustion, puisque cette dégradation affecte négativement l'enthalpie de réaction (réservoir énergétique), la température de flamme et aussi les propriétés thermo-physiques du multicouche.

Cette dernière étude a ainsi permis non seulement d'illustrer l'importance de l'aspect mécanique de la microstructure vis à vis des propriétés énergétiques des matériaux multicouches Al/CuO, mais aussi a présenté une approche technologique innovante et intéressante pour moduler les performances de combustion de multicouches Al/CuO, sans pour autant changer la configuration du matériau tel que le ratio d'équivalence ou l'épaisseur des bicouches.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse se sont inscrits dans un contexte de recherche dans l'équipe NEO qui s'intéresse en particulier à la fabrication et la caractérisation de films réactifs Al/CuO en multicouche, dont l'intérêt est porté sur la conception de systèmes intelligents pour la micro-pyrotechnie. En effet, depuis une vingtaine d'année maintenant, l'équipe NEO du LAAS-CNRS consacre une partie de ses recherches à élaborer, caractériser et intégrer des nanothermites en multicouches dans des microsystemes. Ces efforts ont notamment conduit au développement d'une nouvelle génération de microsystemes appelés « pyroMEMS », intégrant des films multicouches Al/CuO, pour des applications variées telles que des airbags, des coupe-circuits ou encore des leurres de défense.

Malgré les nombreux progrès effectués au cours de la dernière décennie en terme de nanostructuration et de caractérisation de ces nanothermites denses, il est encore nécessaire d'acquérir davantage de connaissances concernant les mécanismes de réaction, afin de pouvoir prédire et contrôler leur comportement. Bien que le comportement macroscopique de ces matériaux soit globalement bien identifié, les relations avec les propriétés à l'échelle microscopique ou même atomique ne sont pas encore réellement établies et requiert des moyens de caractérisations souvent difficiles à mettre en place de par les conditions extrêmes de réaction dans ces matériaux.

Ainsi, ancrés dans un cadre de recherche fondamentale, ces travaux de thèse portaient sur l'étude des mécanismes d'initiation et de combustion de multicouches Al/CuO, et visaient à acquérir de nouvelles connaissances quant au comportement de ces matériaux à l'échelle microscopique. Cela portait notamment sur les effets d'intégrer des additifs ou de la porosité vis-à-vis des propriétés d'initiation et de combustion, mais également l'influence de contraintes mécaniques ou de défauts structurels dans le film multicouche. Au cours de ce travail de recherche, j'ai dû élaborer des matériaux ad-hoc et trouver des solutions d'ingénierie afin de pouvoir sonder les différents effets recherchés à l'aide d'un nombre varié de moyens de caractérisations. Mes travaux ont apporté des réponses intéressantes et ont permis d'ouvrir certaines voies de recherche jusque-là encore inexplorées mais pourtant nécessaires.

Dans ce cadre-là, mes travaux de thèse ont été réalisés autour de 3 objectifs principaux :

- Caractériser la propagation du front de combustion à l'échelle microscopique et *in-operando* et identifier l'influence de la configuration du film multicouche sur la morphologie et la vitesse du front de flamme.
- Étudier l'impact de l'ajout d'additifs ou de porosité sur les propriétés thermiques et énergétiques des multicouches Al/CuO.
- Identifier le rôle des contraintes mécaniques et défauts structurels sur les propriétés énergétiques et plus particulièrement la relation entre l'état de la microstructure et les mécanismes réactionnels dans les nanolaminés Al/CuO.

Ce manuscrit de thèse a été divisé en 4 chapitres :

Le **Chapitre 1** a dans un premier été consacré à une présentation générale des nanothermites. Nous avons présenté les différentes voies d'élaboration de ces ma-

tériaux, ce qui nous a permis d'introduire les films réactifs multicouches Al/CuO qui représentent des structures modèles pour étudier les mécanismes réactionnels, mais aussi des structures d'intérêt pour des intégrations dans des microsystèmes. Nous avons ensuite présenté un état de l'art des différentes connaissances quant aux mécanismes d'initiation et de combustion dans ces matériaux, en focalisant sur les systèmes Al/CuO. Nous y avons notamment présenté les résultats d'études récentes menées aux USA, qui ont permis d'obtenir des informations sur les différents modes de transfert de chaleur qui interviennent lors de la propagation du front de combustion, sur les espèces libérées lors de l'initiation ou encore sur des phénomènes à l'échelle microscopique telle que l'agglomération de particules, abaissant la réactivité du matériau. Nous avons pu notamment identifier au cours de ce chapitre les difficultés de caractérisation et d'interprétation de mécanismes de réaction sous forte vitesse de chauffe ($105\text{-}106\text{ K.s}^{-1}$), ce qui nous a mené à la présentation des objectifs et de la problématique de ce travail de thèse.

Le **Chapitre 2** a été consacré à une première étude dans laquelle nous avons intégré des nanoparticules d'or (par un procédé de photodéposition) dans un film multicouche Al/CuO afin d'étudier leur influence sur les propriétés d'initiation. Des expériences d'initiation sur des dispositifs-test pyroMEMS ont montré une réduction considérable (facteur *sim6*) des délais d'initiation lorsque les particules d'or sont intégrées dans le film multicouche. Des analyses thermiques par DSC ont montré que la première réaction exothermique intervient à plus basse température ($200\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$), et révèle que la réaction thermitique est améliorée et plus efficace (ΔH est 13 % meilleur). Pour comprendre le réel impact des particules d'or, la microstructure des multicouches a été caractérisée par des méthodes de microscopie à balayage et en transmission. Il apparaît que les plus grosses particules d'or ou les agrégats ($> 100\text{ nm}$) induisent des défauts coniques, ou défauts nodulaires, au sein du multicouche, ce qui fragilise la structure, dégrade la morphologie des couches et réduit les chemins de diffusion. Ces défauts structurels favorisent la décomposition du CuO, notamment en phase gazeuse au voisinage de pores et cavités, favorisant l'oxydation de l'Al et donc abaissant les énergies d'activation.

Dans le **Chapitre 3**, nous nous sommes attardés sur la caractérisation *in-operando* à l'échelle microscopique du front de réaction lors de la combustion des films multicouches Al/CuO, en étudiant notamment l'influence de la stœchiométrie de la thermitique, l'intégration de nanoparticules métalliques et d'oxyde, ainsi que l'ajout de porosité. Nous avons pu mettre en évidence les relations entre les propriétés microscopiques (corrugation, vitesse de combustion locale) et les observations macroscopiques (vitesse de combustion globale). Dans les configurations « fuel-rich » ($\phi > 1$), l'excès d'Al induit des instabilités thermiques locale, ce qui augmente considérablement la corrugation du front et donc la surface en combustion. L'intégration de nanoparticules d'or au sein du multicouche a montré une amélioration des vitesses de combustion, tout comme pour le cas où des nanoparticules de SiO_2 sont intégrées. Un modèle numérique de propagation couplant transport de masse et conduction thermique n'a pas su rendre compte des observations expérimentales et a révélé que d'autres effets, tel que de la catalyse ou des effets thermomécaniques, pourraient potentiellement intervenir dans les processus de combustion. Enfin, dans une dernière étude, nous avons intégré des micro-pores ($\sim 400\text{ }\mu\text{m}^3$) dans le multicouche Al/CuO

en contrôlant la fraction volumique ($< 20\%$), et nous avons étudié leur influence sur les propriétés de combustion. La vitesse de combustion est augmentée de façon notable, ce que nous avons attribué à une amélioration des transferts thermiques, notamment par l'ajout de convection au sein des cavités, la conduction thermique restant le mécanisme dominant. De plus, nous avons également proposé l'idée que la présence des pores modifie les processus de réaction, en favorisant la décomposition du CuO, notamment par la libération d'oxygène en phase gazeuse.

Enfin, le **Chapitre 4** portait sur l'étude de l'influence des contraintes mécaniques et défauts structuraux sur la combustion de films multicouches Al/CuO. Dans une étude préliminaire, nous avons montré que ces films sont relativement peu contraints, mais présentent une asymétrie en fonction du sens de dépôt Al et CuO, liée à l'état de surface des couches. Nous avons choisi de soumettre le multicouche à des contraintes/déformations locales en déposant le film sur des substrats verre que nous avons structuré avec des réseaux de micro-plots ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de taille et de périodicité variable, permettant alors de contrôler l'amplitude de l'effet. La présence des plots sur le substrat impacte négativement la vitesse de combustion, qui précisément décroît exponentiellement avec la fraction volumique de plots. Des analyses structurelles ont révélé que les plots dégradent la microstructure du film Al/CuO, et induisaient la formation de ruptures et de cavités. De plus, l'altération du dépôt des couches par la présence des plots dégrade la qualité des interfaces et favorise la formation de zones de mélange d'Al, Cu et O, inhibant la réaction thermitique. Grâce à une analyse simplifiée, nous avons montré que cette dégradation structurelle affecte négativement les propriétés énergétiques (chaleur de réaction, température de flamme) ainsi que la conductivité thermique effective du multicouche, ce qui se traduit par la baisse de vitesse de combustion observée. Cette étude a permis d'illustrer l'importance de l'aspect de la microstructure vis-à-vis des propriétés énergétiques, ainsi qu'une voie technologique innovante de régler la vitesse de propagation sans changer la configuration du matériau.

* * *

L'ensemble des études effectuées au cours de cette thèse a permis d'apporter des réponses quant aux mécanismes d'initiation et de combustion dans des films multicouches Al/CuO, et en particulier sur l'influence de l'ajout d'additifs ou de porosité. Malgré les nombreuses questions encore en suspens, ce travail de thèse a permis d'ouvrir la voie à des études jusque-là inexistantes ou très peu présentes dans la communauté. D'un point de vue applicatif, ces travaux ont notamment permis de proposer des voies technologiques simples et innovantes afin de régler les performances énergétiques telles que délai d'initiation ou vitesse de propagation, par l'intégration de particules, porosité ou encore structuration du substrat.

Concernant les perspectives, il est nécessaire d'approfondir encore certains points. Nous pouvons notamment identifier quelques axes de recherche expérimental et théorique, qui pourraient être intéressants :

- Poursuivre l'étude de l'effet des contraintes résiduelles dans les films multicouches et élargir à l'influence des paramètres de dépôt sur leur réactivité.

- Approfondir la compréhension des effets d'additifs (métal, oxyde...) sur les propriétés d'initiation et de combustion. Élargir l'investigation à de potentiels effets catalytiques ou thermomécaniques.
- Utiliser des modèles atomiques (dynamique moléculaire) pour étudier l'évolution des couches et interfaces en température, et identifier l'impact de porosité, de défauts, d'additifs ou encore la formation de composés intermétalliques.
- Explorer d'autres films multicouches, en étudiant notamment l'effet de métaux autre que l'Al, avec des pressions de vaporisation plus ou moins, tels que Ti/CuO, Zr/CuO, Mg/CuO ou encore des systèmes ternaires combinant deux couples.

Annexe A

Principe de la spectroscopie EELS et application au multicouche Al/CuO

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) est une technique d'analyse chimique permettant d'identifier la composition élémentaire d'un échantillon mince. Le matériau est dans un premier temps aminci à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (FIB) et mis sous forme d'une lame de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. L'échantillon est ensuite introduit dans un microscope électronique à transmission (TEM). Lors d'une spectroscopie EELS, le matériau est exposé à un faisceau d'électrons possédant une certaine énergie cinétique. Ces électrons interagissent de différentes manières avec le matériau, ce qui mène à divers phénomènes physiques tels que par exemple l'émission de rayons X, qui constitue l'analyse EDS. La Figure A.1 présente les principales interactions possibles entre les électrons incidents et l'échantillon. Certains de ces électrons interagissent de façon inélastique avec le matériau, ce qui signifie qu'ils perdent de l'énergie après transmission, suite à l'émission d'un électron secondaire. La spectroscopie EELS se concentre sur cette interaction en particulier. Un analyseur en énergie, souvent d'une résolution de l'ordre de 0.1 eV, permet de mesurer cette perte en énergie. Ces pertes d'énergie des électrons sont des signatures de phénomènes physiques qui interviennent dans le matériau, tels que l'excitation de phonons, de plasmons ou encore les transitions entre couches électroniques. Ce dernier phénomène nous donne notamment des informations sur la composition élémentaire du matériau, et renseigne également sur le degré d'oxydation de chaque élément. En revanche, toutes les transitions ne sont pas détectables en raison de certaines plages d'énergies qui ne sont pas accessibles. La spectroscopie EELS est couplée à l'imagerie TEM haute résolution, et permet une mesure locale, avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre.

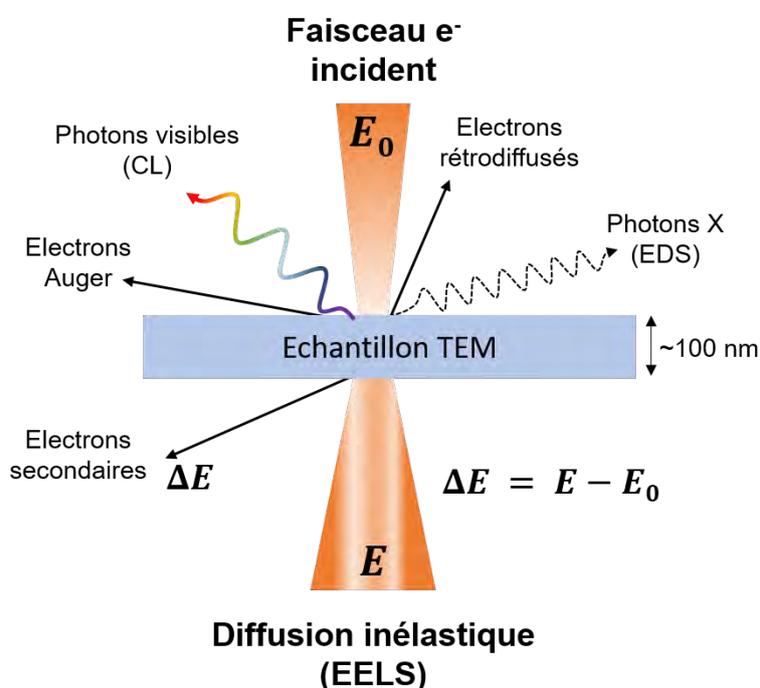


FIGURE A.1 – Représentation schématique des différentes interactions entre des électrons incidents d'énergie E_0 et un échantillon mince. La diffusion élastique (diffraction) n'est pas représentée. La spectroscopie EELS s'intéresse à l'analyse de la perte d'énergie ΔE des électrons transmis.

Un spectre EELS représente donc l'intensité des électrons diffusés en fonction

de la perte d'énergie d'énergie ΔE . Un spectre typique est constitué de trois parties correspondantes à trois plages de pertes d'énergie : un premier pic très intense apparaît toujours à 0 eV et correspond aux électrons diffusés élastiquement (conservation parfaite ou quasi-parfaite de l'énergie des électrons incidents aux électrons transmis). La région à faible perte d'énergie (< 100 eV) correspond aux excitations de plasmons. Enfin, la région à haute perte d'énergie (> 100 eV) correspond aux transitions électroniques entre bandes, qui permettent de remonter à la composition élémentaire. En effet, chaque pic détecté dans cette plage d'énergie est la signature d'un élément chimique en particulier, comme c'est le cas pour la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDS). Chaque spectre est décomposé sur les plages d'énergie focalisant sur les structures fines de chaque éléments (ELNES, « Energy-loss near-edge structure »).

Dans le cas de multicouches Al/CuO, la spectroscopie EELS nous permet d'analyser la composition chimique des couches ainsi que des interfaces, après dépôt, après recuits thermiques ou encore après combustion, afin d'étudier les processus de diffusion des espèces et la formation de différentes phases durant la réaction. Le caractère locale de cette technique permet d'aller sonder des zones qui présentent un intérêt et de corrélérer des aspects de la microstructure avec leur composition chimique. Nous présentons en suivant des exemples de spectres EELS caractéristiques, acquis au sein d'une couche de CuO, d'Al et d'alumine Al₂O₃.

Spectre EELS du CuO

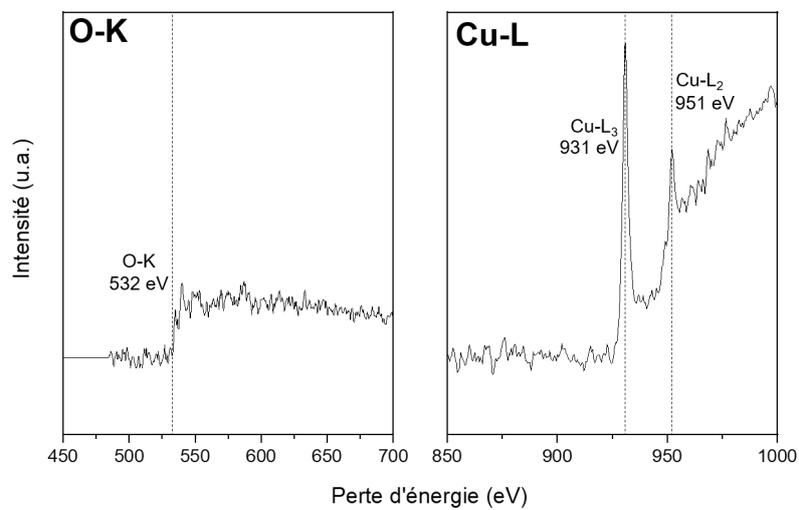
Le CuO est caractérisé en spectroscopie EELS par la présence de deux principaux pics à 931 eV et 951 eV, correspondant aux transitions des électrons des états 2p_{1/2} et 2p_{3/2} du Cu vers les états 3d. Ces transitions électroniques sont respectivement nommées L₃ et L₂. La différence d'énergie qui sépare ces deux pics (20 eV) correspond à l'énergie de séparation des bandes dû au couplage spin-orbite des états 3p. Le rapport d'intensité entre les pics L₃ et L₂ est souvent de 2:1. La structure fine de l'oxygène est caractérisée par une faible marche autour de 532 eV correspondant à la transition des niveaux de coeur 1s vers les niveaux 2p (transition K). La Figure [A.2a](#) présente un exemple de spectre EELS acquis dans une couche de CuO.

Spectre EELS de l'Al

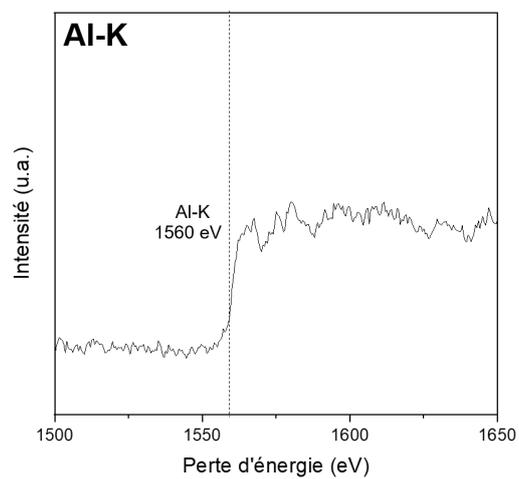
L'Al métallique (non oxydé) est caractérisé par une marche abrupte qui débute à 1560 eV. Cette énergie correspond à la transition des électrons de coeur 1s vers les niveaux 3p (transition K). Les autres transitions ne sont pas aisément détectables du fait des faibles pertes d'énergie mises en jeu. Un spectre EELS acquis dans une couche d'Al est présenté en Figure [A.2b](#).

Spectre EELS de l'alumine

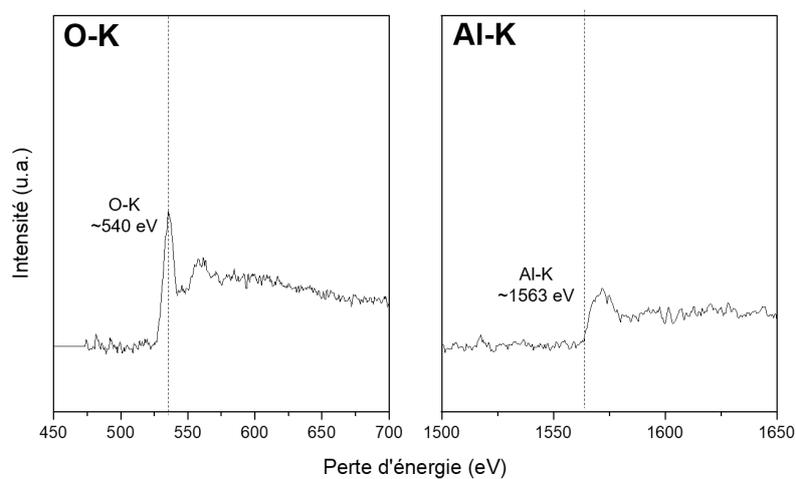
L'oxyde d'aluminium Al₂O₃ est caractérisé par des signatures de l'oxygène et de l'aluminium qui diffèrent légèrement de celles vue précédemment. La structure fine de l'oxygène est plus semblable à un pic, aux alentours de 540 eV. La signature de l'Al est également légèrement différente et est caractérisée par un faible épaulement, décalé vers 1563 eV. La Figure [A.2c](#) présente un exemple de spectre EELS acquis au sein d'une interface d'alumine.



(a)



(b)



(c)

FIGURE A.2 – Exemples de spectres EELS acquis au sein d'une couche de (a) CuO, (b) Al et (c) d'alumine.

Annexe B

Modèle COMSOL d'un initiateur de type NBW03

Afin d'estimer la vitesse de chauffe lors de l'initiation thermique d'un multicouche Al/CuO, un initiateur de type NBW03, comprenant la thermitte (15 bicouches Al/CuO d'épaisseur 400 nm), est modélisé à l'aide du logiciel de simulation multi-physique COMSOL (Ver. 5.3). La géométrie

Pour cela nous utilisons le module « Transfert de Chaleur », qui couple l'équation de la chaleur avec le chauffage par effet Joule. L'équation du modèle est :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + \sigma \Delta V \quad (\text{B.1})$$

où T , ρ , c_p et λ sont respectivement la température, la densité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique. Le dernier terme de l'équation représente la densité de flux induit par effet Joule dans le filament résistif lors de la circulation du courant électrique, avec σ la conductivité électrique et V le potentiel électrique.

Dans ce modèle, nous considérons la géométrie et les dimensions correspondants à la puce d'initiation NBW03, présenté en section 1.3.2 et comprenant le filament résistif en Ti, les contacts électriques en Au et la thermitte. L'équation différentielle est résolue numériquement par éléments finis, en régime dépendant du temps ($\Delta t = 0.01$ ms). Les conditions du modèle sont les suivantes :

- A $t = 0$, une puissance électrique de 10 W est appliquée sur un des contacts électrique en or. L'autre contact est mis à la masse.
- La température ambiante est fixée à 20 °C.
- La surface du dessus est soumis à une convection naturelle de l'air ambiant, avec un coefficient de convection $h = 35 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, conventionnellement utilisé dans des simulations de MEMS.
- Les surfaces latérales sont isolées thermiquement.
- La surface de dessous est thermalisée à 20 °C.
- La surface du dessus est soumise à des pertes par radiation, en considérant une émissivité de 1 (approximation du corps noir).

La géométrie du dispositif est maillée avec avec certaines conditions, afin d'optimiser les temps de calcul et d'assurer une bonne précision. En clair, le substrat verre et la thermitte sont maillée en 3D par des tétraèdres d'une taille variant de 1.2×10^{-4} à 6.7×10^{-4} m. Le filament résistif (filament Ti + contacts) est maillée en 2D par des triangles avec des tailles variant entre 10^{-5} et 2×10^{-4} m. En raison de difficultés à mailler des géométries avec des ratio d'aspect critiques telles que des films minces (~ 100 nm d'épaisseur), le filament résistif est considéré comme « film mince » dans COMSOL, fonctionnalité qui implique que le filament résistif est modélisé comme un film 2D possédant une épaisseur, et donc permet de s'affranchir d'un maillage 3D. Le maillage de la géométrie complète est constitué au total de 5×10^4 domaines. La géométrie considérée dans ce modèle est présentée en Figure B.1.

Pour les mêmes raisons de dimensions critiques, le multicouche comportant 15 bicouches Al/CuO est modélisé plus simplement par un matériau thermitte d'une épaisseur totale de 6 μm . La densité et la chaleur spécifique effective de ce matériau sont calculées en prenant une moyenne des propriétés respectives de l'Al et du CuO. Ici nous considérons un multicouche Al/CuO avec un rapport d'équivalence 2:1, ce qui implique que l'épaisseur des couches d'Al et de CuO sont équivalentes. Ainsi la

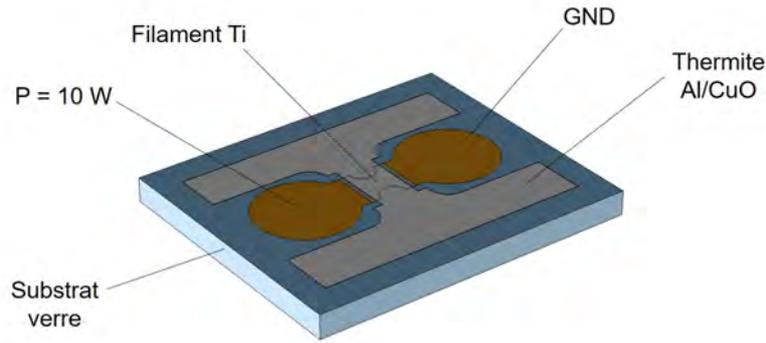


FIGURE B.1 – Géométrie considérée dans le modèle COMSOL. La centre de la thermite est en contact avec le filament résistif en Ti.

densité et la chaleur spécifique effective de la thermite sont données par :

$$\rho_{th} = \frac{\rho_{CuO} + \rho_{Al}}{2} \quad (B.2)$$

$$c_{p,th} = \frac{c_{p,CuO} + c_{p,Al}}{2} \quad (B.3)$$

La conductivité thermique effective du multicouche est estimée par un modèle de résistance thermique en série et est donnée par :

$$\lambda_{th} = \frac{2\lambda_{CuO}\lambda_{Al}}{\lambda_{CuO} + \lambda_{Al}} \quad (B.4)$$

Les valeurs utilisées dans le modèle pour chaque matériau sont données dans le Tableau B.3. Par simplification, toutes les propriétés sont considérées comme indépendantes de la température. La conductivité thermique du CuO est extraite des travaux de Kusiak *et al.* qui a mesuré une conductivité de $0.847 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour un film de CuO de 500 nm [166]. Thuau *et al.* a trouvé que la conductivité thermique d'un film mince d'Al est proche de la valeur du bulk [167].

	Verre	Ti	Au	CuO	Al	15 CuO/Al (200/200 nm)
σ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	-	1.16	17.6	-	-	-
ϵ	-	1	1	-	-	-
ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2210	4506	19300	6310	2700	3400
c_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	730	520	129	532	904	718
λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1.4	17	150	0.847	237	1.69

TABLE B.1 – Valeurs des différentes propriétés physiques utilisées dans le modèle COMSOL, pour chacun des matériaux.

La Figure B.2 montre la distribution de la température dans le dispositif après un temps de simulation de 1 ms. La chaleur se concentre au centre de la résistance.

Nous calculons maintenant l'évolution de la température au cours du temps au sein de la thermite. Pour cela nous considérons un point d'étude (point M) situé dans la thermite, proche du filament résistif et aux alentours d'un point chaud (Figure B.3a). La température au point M est calculée en fonction du temps et tracée

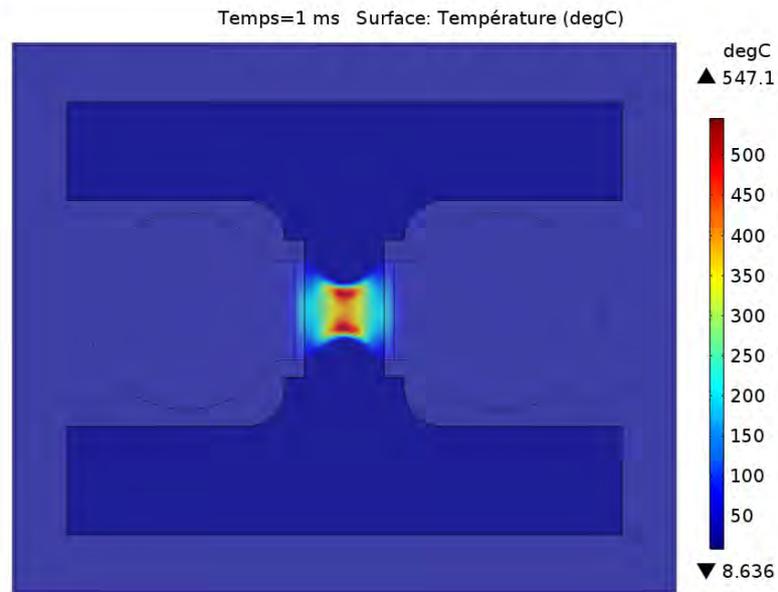


FIGURE B.2 – Distribution de la température dans la puce après un temps de simulation de 1 ms (vue du dessus).

en Figure B.3b. La vitesse de chauffe (dT/dt) est alors calculée en prenant la dérivée au cours du temps de la température. Nous constatons donc que dans la régime des premiers instants ($\sim 0 - 100 \mu s$), la vitesse de chauffe est de $\sim 10^6 \text{ K.s}^{-1}$.

Ce modèle en trois dimensions nous permet donc de conclure que lors d'une initiation thermique par filament résistif d'un multicouche Al/CuO, la vitesse de chauffe de la thermité est estimée à $10^5-10^6 \text{ K.s}^{-1}$.

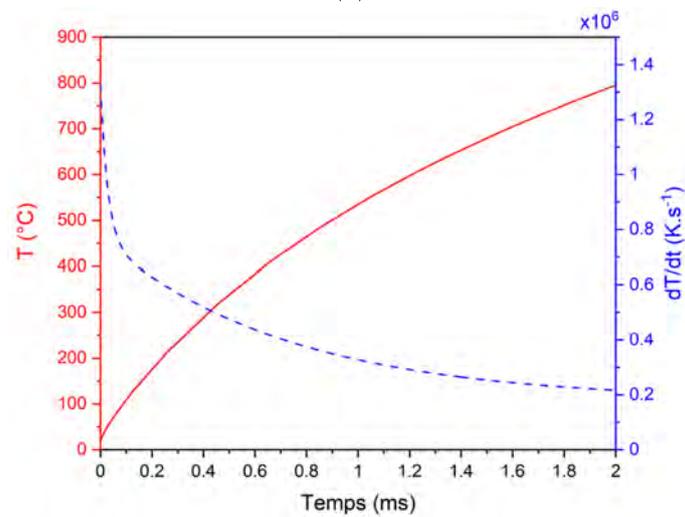
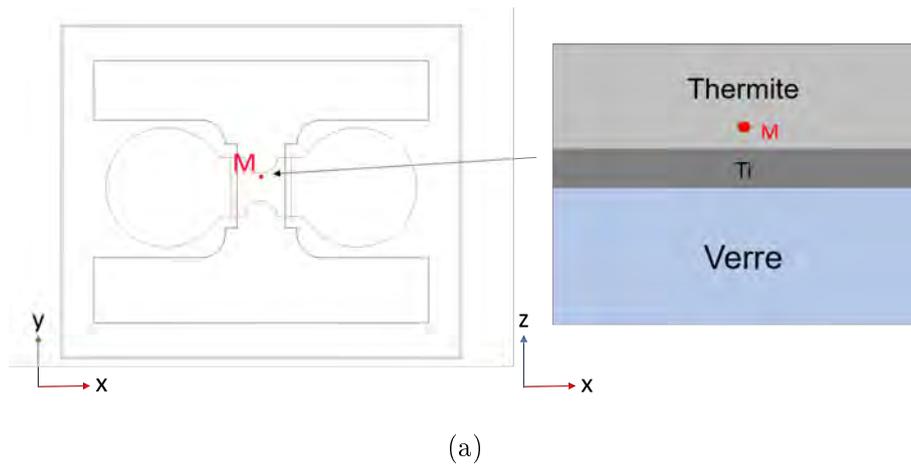


FIGURE B.3 – (a) Schéma illustrant la localisation du point d'étude M. (b) Température au point M en fonction du temps (en rouge) et vitesse de chauffe dT/dt (en bleu), obtenu en prenant la dérivée de $T(t)$.

Bibliographie

- [1] Gustavo A. Ardila Rodríguez, Samuel Suhard, Carole Rossi, Daniel Estève, Pierre Fau, Sylviane Sabo-Etienne, Anne Françoise Mingotaud, Monique Mauzac, and Bruno Chaudret. A microactuator based on the decomposition of an energetic material for disposable lab-on-chip applications : fabrication and test. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(1) :015006, November 2008. Publisher : IOP Publishing.
- [2] A. Chaalane, C. Rossi, and D. Estève. The formulation and testing of new solid propellant mixture (DB+x%BP) for a new MEMS-based microthruster. *Sensors and Actuators A : Physical*, 138(1) :161–166, July 2007.
- [3] Benoit Larangot, Carole Rossi, Thierry Camps, Axel Berthold, Phuong Pham, Danick Briand, Manel Puig-Vidal, P Miribel, Daniel Esteve, Nico De Rooij, E Montanes, G Macias, and Josep Samitier. Solid Propellant Micro Rockets - Towards a New Type of Power MEMS. *NanoTech 2002 - "At the Edge of Revolution"*, September 2002.
- [4] Tao Wu. Unexpected enhanced reactivity of aluminized nanothermites by accelerated aging. *Chemical Engineering Journal*, page 9, 2021.
- [5] Guillaume Taton. *Conception et réalisation d'un microsystème d'initiation pyrotechnique intelligent et sécurisé pour applications spatiales*. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, December 2013.
- [6] Ludovic Glavier. *Conception et développement d'un micro détonateur électrique intégrant des nanothermites pour l'amorçage par impact d'explosifs secondaires*. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, January 2017.
- [7] Andréa Nicollet. *De l'étude de l'initiation de nanolaminés réactifs Al/CuO par point chaud à l'intégration de pyroMEMS pour la sécurité*. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, December 2018.
- [8] Jean-Laurent Pouchairet. *Développement d'un système d'initiation pyrotechnique, sécurisé, autonome, intelligent et intégrant des nanothermites*. phdthesis, INSA de Toulouse ; Lacroix-Défense, February 2019.
- [9] Andréa Nicollet, Ludovic Salvagnac, Vincent Baijot, Alain Estève, and Carole Rossi. Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites. *Sensors and Actuators A : Physical*, 273 :249–255, April 2018.
- [10] Guillaume Lahiner. *Etude théorique du vieillissement des nanolaminés Al/CuO*. PhD thesis.
- [11] Guillaume Lahiner, James Zappata, Jeremy Cure, Nicolas Richard, Mehdi Djafari-Rouhani, Alain Estève, and Carole Rossi. A redox reaction model for

- self-heating and aging prediction of Al/CuO multilayers. *Combustion Theory and Modelling*, 23(4) :700–715, July 2019.
- [12] Baptiste Julien, Jeremy Cure, Ludovic Salvagnac, Claudie Josse, Alain Esteve, and Carole Rossi. Integration of Gold Nanoparticles to Modulate the Ignitability of Nanothermite Films. *ACS Applied Nano Materials*, 3(3) :2562–2572, March 2020.
- [13] Haiyang Wang, Baptiste Julien, Dylan J. Kline, Zaira Alibay, Miles C. Rehwoldt, Carole Rossi, and Michael R. Zachariah. Probing the Reaction Zone of Nanolaminates at $\sim\mu\text{s}$ Time and $\sim\mu\text{m}$ Spatial Resolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(25) :13679–13687, June 2020.
- [14] Baptiste Julien, Haiyang Wang, Emilian Tichtchenko, Sylvain Pelloquin, Alain Esteve, Michael R. Zachariah, and Carole Rossi. Elucidating the dominant mechanisms in burn rate increase of thermite nanolaminates incorporating nanoparticle inclusions. *Nanotechnology*, 32(21) :215401, March 2021.
- [15] Tao Wu, Baptiste Julien, Haiyang Wang, Sylvain Pelloquin, Alain Esteve, Michael R. Zachariah, and Carole Rossi. Engineered Porosity-Induced Burn Rate Enhancement in Dense Al/CuO Nanothermites. *ACS Applied Energy Materials*, page acsaem.1c03805, February 2022.
- [16] Baptiste Julien, Pascal Dubreuil, Claudie Josse, Ludovic Salvagnac, Sylvain Pelloquin, Alain Esteve, and Carole Rossi. Effect of substrate-induced localized stress on the combustion properties of Al/CuO reactive multilayer films. *Thin Solid Films*, 740 :139000, December 2021.
- [17] C. Rossi, B. Larangot, P. Pham, D. Briand, N. F. de Rooij, M. Puig-Vidal, and J. Samitier. Solid Propellant Microthrusters on Silicon : Design, Modeling, Fabrication, and Testing. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 15(6) :1805–1815, December 2006.
- [18] B Larangot, V Conédéra, and P Dubreuil. Solid Propellant MicroThruster : an alternative propulsion device for nanosatellite. page 10.
- [19] S Orieux, C Rossi, and D Estève. Compact model based on a lumped parameter approach for the prediction of solid propellant micro-rocket performance. *Sensors and Actuators A : Physical*, 101(3) :383–391, October 2002.
- [20] Ludovic Salvagnac, Sandrine Assie-Souleille, and Carole Rossi. Layered Al/CuO Thin Films for Tunable Ignition and Actuations. *Nanomaterials*, 10(10) :2009, October 2020.
- [21] Jean-Laurent Pouchairet and Carole Rossi. PyroMEMS as Future Technological Building Blocks for Advanced Microenergetic Systems. *Micromachines*, 12(2), January 2021.
- [22] G Taton, D Lagrange, V Conedera, L Renaud, and C Rossi. Micro-chip initiator realized by integrating Al/CuO multilayer nanothermite on polymeric membrane. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 23(10) :105009, October 2013.
- [23] Ludovic Glavier, Andrea Nicollet, Fabien Jouot, Bernard Martin, Jeremy Barberon, Laurent Renaud, and Carole Rossi. Nanothermite/RDX-Based Miniature Device for Impact Ignition of High Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 42(3) :308–317, 2017.

- [24] Florent Sevely, Tao Wu, Sylvain Pelloquin, Lionel Segulier, Fabien Mesnilgrete, and Carole Rossi. Development of a Chip-Level Ultimate Security Device Using Reactive Composites. In *2021 IEEE 20th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS)*, pages 204–207, December 2021.
- [25] T P Weihs. Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils. page 84, 2014.
- [26] Robert Knepper, Gregory Fritz, and Timothy P. Weihs. Controlling the shape of Al/Ni multilayer foils using variations in stress. *Journal of Materials Research*, 23(7) :2009–2016, July 2008.
- [27] A. J. Gavens, D. Van Heerden, A. B. Mann, M. E. Reiss, and T. P. Weihs. Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils. *Journal of Applied Physics*, 87(3) :1255–1263, February 2000. Publisher : American Institute of Physics.
- [28] Robert Knepper, Murray R. Snyder, Greg Fritz, Kaitlynn Fisher, Omar M. Knio, and Timothy P. Weihs. Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers. *Journal of Applied Physics*, 105(8) :083504, April 2009.
- [29] Michael D. Grapes and Timothy P. Weihs. Exploring the reaction mechanism in self-propagating Al/Ni multilayers by adding inert material. *Combustion and Flame*, 172 :105–115, October 2016.
- [30] J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham, S. J. Spey, M. E. Reiss, O. M. Knio, and T. P. Weihs. Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils. *Journal of Applied Physics*, 95(1) :248–256, January 2004.
- [31] K. J. Blobaum, D. Van Heerden, A. J. Gavens, and T. P. Weihs. Al/Ni formation reactions : characterization of the metastable Al₉Ni₂ phase and analysis of its formation. *Acta Materialia*, 51(13) :3871–3884, August 2003.
- [32] S. H. Fischer and M. C. Grubelich. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals. Technical Report SAND-98-1176C; CONF-980728-, Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US), June 1998.
- [33] S. L. Lai, J. R. A. Carlsson, and L. H. Allen. Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth : Nanocalorimetry measurements. *Applied Physics Letters*, 72(9) :1098–1100, March 1998.
- [34] John J. Granier and Michelle L. Pantoya. Laser ignition of nanocomposite thermites. *Combustion and Flame*, 138(4) :373–383, September 2004.
- [35] Akira Shimizu, Junji Saitou, and Yu-Jun Hao. Effect of contact points between particles on the reaction rate in the Fe₂O₃-V₂O₅ system. *Solid State Ionics*, 38(3) :261–269, May 1990.
- [36] Michael E Brown, Steven J Taylor, and Michael J Tribelhorn. Fuel-Oxidant Particle Contact in Binary Pyrotechnic Reactions. page 8, 1998.
- [37] 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. *Journal of Applied Physics*, 98(6) :064903, September 2005.
- [38] M. Petrantoni, C. Rossi, L. Salvagnac, V. Conédéra, A. Estève, C. Tenailleau, P. Alphonse, and Y. J. Chabal. Multilayered Al/CuO thermite formation

- by reactive magnetron sputtering : Nano versus micro. *Journal of Applied Physics*, 108(8) :084323, October 2010.
- [39] Ludovic Glavier, Guillaume Taton, Jean-Marie Ducéré, Vincent Baijot, Stéphane Pinon, Theo Calais, Alain Estève, Mehdi Djafari Rouhani, and Carole Rossi. Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers : Comparison of Al/Bi₂O₃, Al/CuO, Al/MoO₃ nanothermites and Al/PTFE. *Combustion and Flame*, 162(5) :1813–1820, May 2015.
- [40] V. Eric Sanders, Blaine W. Asay, Timothy J. Foley, Bryce C. Tappan, Adam N. Pacheco, and Steven F. Son. Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and Bi₂O₃). *Journal of Propulsion and Power*, 23(4) :707–714, July 2007.
- [41] M.R. Weismiller, J.Y. Malchi, R.A. Yetter, and T.J. Foley. Dependence of flame propagation on pressure and pressurizing gas for an Al/CuO nanoscale thermite. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2) :1895–1903, 2009.
- [42] Snehaunshu Chowdhury, Kyle Sullivan, Nicholas Piekielek, Lei Zhou, and Michael R. Zachariah. Diffusive vs Explosive Reaction at the Nanoscale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(20) :9191–9195, May 2010.
- [43] Davin G Piercey and Thomas M Klapötke. Nanoscale Aluminum - Metal Oxide (Thermite) Reactions for Application in Energetic Materials. page 16.
- [44] Théo Calais. Exploration des nanotechnologies ADN pour l’auto-assemblage de nanoparticules d’aluminium et d’oxyde de cuivre : application à la synthèse de matériaux énergétiques. page 286.
- [45] Théo Calais, Aurélien Bancaud, Alain Estève, and Carole Rossi. Correlation between DNA Self-Assembly Kinetics, Microstructure, and Thermal Properties of Tunable Highly Energetic Al–CuO Nanocomposites for Micropyrotechnic Applications. *ACS Applied Nano Materials*, 1(9) :4716–4725, September 2018. Publisher : American Chemical Society.
- [46] Théo Calais, David Bourrier, Aurélien Bancaud, Yves Chabal, Alain Estève, and Carole Rossi. DNA Grafting and Arrangement on Oxide Surfaces for Self-Assembly of Al and CuO Nanoparticles. *Langmuir*, 33(43) :12193–12203, October 2017. Publisher : American Chemical Society.
- [47] Théo Calais, Benoit Playe, Jean-Marie Ducéré, Jean-François Veyan, Sara Rupich, Anne Hemeryck, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, Yves J. Chabal, and Alain Estève. Role of Alumina Coatings for Selective and Controlled Bonding of DNA on Technologically Relevant Oxide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(41) :23527–23543, October 2015. Publisher : American Chemical Society.
- [48] Théo Calais, Vincent Baijot, Mehdi Djafari Rouhani, David Gauchard, Yves J. Chabal, Carole Rossi, and Alain Estève. General Strategy for the Design of DNA Coding Sequences Applied to Nanoparticle Assembly. *Langmuir*, 32(37) :9676–9686, September 2016. Publisher : American Chemical Society.
- [49] Fabrice Séverac, Pierre Alphonse, Alain Estève, Aurélien Bancaud, and Carole Rossi. High-Energy Al/CuO Nanocomposites Obtained by DNA-Directed Assembly. *Advanced Functional Materials*, 22(2) :323–329, 2012. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201100763>.

- [50] Ségolène Palussière. *De la synthèse de nanoparticules de CuO par voie organométallique à l'assemblage de matériaux énergétiques Al/CuO*. phdthesis, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), November 2019.
- [51] David Kelly, Pasca Beland, Patrick Brousseau, and Catalin Florin Petre. Electrostatic Discharge Sensitivity and Resistivity Measurements of Al Nanothermites and their Fuel and Oxidant Precursors. *Central European Journal of Energetic Materials*, 14(1) :105–119, March 2017.
- [52] Pierre Gibot, Quentin Miesch, Arnaud Bach, Fabien Schnell, Roger Gadiou, and Denis Spitzer. Mechanical Desensitization of an Al/WO₃ Nanothermite by Means of Carbonaceous Coatings Derived from Carbohydrates. *C*, 5(3) :37, July 2019.
- [53] Virginie Goetz, Pierre Gibot, and Denis Spitzer. Spark sensitivity and light signature mitigation of an Al/SnO₂ nanothermite by the controlled addition of a conductive polymer. *Chemical Engineering Journal*, 427 :131611, January 2022.
- [54] Jinpeng Shen, Haiyang Wang, Dylan J. Kline, Yong Yang, Xizheng Wang, Miles Rehwoldt, Tao Wu, Scott Holdren, and Michael R. Zachariah. Combustion of 3D printed 90 wt% loading reinforced nanothermite. *Combustion and Flame*, 215 :86–92, May 2020.
- [55] Allison K. Murray, Tugba Isik, Volkan Ortalan, I. Emre Gunduz, Steven F. Son, George T.-C. Chiu, and Jeffrey F. Rhoads. Two-component additive manufacturing of nanothermite structures via reactive inkjet printing. *Journal of Applied Physics*, 122(18) :184901, November 2017.
- [56] M. Gaber Zaky, Ahmed M. Abdalla, Rakesh P. Sahu, Ishwar K. Puri, Mostafa Radwan, and Sherif Elbasuney. Nanothermite colloids : A new prospective for enhanced performance. *Defence Technology*, 15(3) :319–325, June 2019.
- [57] Garth C. Egan, Edward J. Mily, Jon-Paul Maria, and Michael R. Zachariah. Probing the Reaction Dynamics of Thermite Nanolaminates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(35) :20401–20408, September 2015.
- [58] Jinpeng Shen, Zhiqiang Qiao, Jun Wang, Guangcheng Yang, Jin Chen, Zhaoqian Li, Xin Liao, Haiyang Wang, and Michael R. Zachariah. Reaction mechanism of Al-CuO nanothermites with addition of multilayer graphene. *Thermochimica Acta*, 666 :60–65, August 2018.
- [59] Jeffery B. DeLisio, Feng Yi, David A. LaVan, and Michael R. Zachariah. High Heating Rate Reaction Dynamics of Al/CuO Nanolaminates by Nanocalorimetry-Coupled Time-of-Flight Mass Spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(5) :2771–2777, February 2017.
- [60] Alan Duckham, Timothy P. Weihs, Jesse Newson, Jonathan Levin, and Somasundaram Valliappan. Reactive multilayer joining with improved metallization techniques, July 2008. Library Catalog : Google Patents.
- [61] K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko, and T. P. Weihs. Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry. *Journal of Applied Physics*, 94(5) :2915–2922, September 2003.
- [62] K. J. Blobaum, A. J. Wagner, J. M. Plitzko, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother, and T. P. Weihs. Investigating the reaction path and growth kinetics

- in CuOx/Al multilayer foils. *Journal of Applied Physics*, 94(5) :2923–2929, September 2003.
- [63] Xiang Zhou, Mohsen Torabi, Jian Lu, Ruiqi Shen, and Kaili Zhang. Nanostructured Energetic Composites : Synthesis, Ignition/Combustion Modeling, and Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(5) :3058–3074, March 2014.
- [64] Ji Dai, Fei Wang, Chengbo Ru, Jianbing Xu, Chengai Wang, Wei Zhang, Yinghua Ye, and Ruiqi Shen. Ammonium Perchlorate as an Effective Additive for Enhancing the Combustion and Propulsion Performance of Al/CuO Nanothermites. *The Journal of Physical Chemistry C*, April 2018. Publisher : American Chemical Society.
- [65] Jianbing Xu, Yu Tai, Chengbo Ru, Ji Dai, Yinghua Ye, Ruiqi Shen, and Peng Zhu. Tuning the Ignition Performance of a Microchip Initiator by Integrating Various Al/MoO₃ Reactive Multilayer Films on a Semiconductor Bridge. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(6) :5580–5589, February 2017. Publisher : American Chemical Society.
- [66] Wenchao Zhang, Baoqing Yin, Ruiqi Shen, Jiahai Ye, Jason A. Thomas, and Yimin Chao. Significantly Enhanced Energy Output from 3D Ordered Macroporous Structured Fe₂O₃/Al Nanothermite Film. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(2) :239–242, January 2013. Publisher : American Chemical Society.
- [67] Carole Rossi. Engineering of Al/CuO Reactive Multilayer Thin Films for Tunable Initiation and Actuation. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 44(1) :94–108, January 2019.
- [68] Andréa Nicollet, Guillaume Lahiner, Andres Belisario, Sandrine Souleille, Mehdi Djafari-Rouhani, Alain Estève, and Carole Rossi. Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition. *Journal of Applied Physics*, 121(3) :034503, January 2017.
- [69] Mehdi Bahrami, Guillaume Taton, Véronique Conédéra, Ludovic Salvagnac, Christophe Tenailleau, Pierre Alphonse, and Carole Rossi. Magnetron Sputtered Al-CuO Nanolaminates : Effect of Stoichiometry and Layers Thickness on Energy Release and Burning Rate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(3) :365–373, 2014.
- [70] Marine Petrantoni. *Nanomatériaux énergétiques sur puce : élaboration, modélisation et caractérisation*. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, December 2010.
- [71] Mohammadmahdi Bahrami. *Nanothermite multicouche Al/CuO, caractérisation et application*. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, November 2013.
- [72] Lorena Marín, Charith E. Nanayakkara, Jean-Francois Veyan, Bénédicte Warot-Fonrose, Sébastien Joulie, Alain Estève, Christophe Tenailleau, Yves J. Chabal, and Carole Rossi. Enhancing the Reactivity of Al/CuO Nanolaminates by Cu Incorporation at the Interfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(22) :11713–11718, June 2015.
- [73] Lorena Marín, Yuzhi Gao, Maxime Vallet, Iman Abdallah, Bénédicte Warot-Fonrose, Christophe Tenailleau, Antonio T. Lucero, Jiyoun Kim, Alain Es-

- teve, Yves J. Chabal, and Carole Rossi. Performance Enhancement via Incorporation of ZnO Nanolayers in Energetic Al/CuO Multilayers. *Langmuir*, 33(41) :11086–11093, October 2017.
- [74] Lijun Qin, Ning Yan, Jianguo Li, Haixia Hao, Fengqi Zhao, and Hao Feng. Enhanced energy performance from core–shell structured Al@Fe₂O₃ nanothermite fabricated by atomic layer deposition. *RSC Advances*, 7(12) :7188–7197, 2017. Publisher : Royal Society of Chemistry.
- [75] Sidi Huang, Sili Deng, Yue Jiang, Jiheng Zhao, and Xiaolin Zheng. Electroless Deposition and Ignition Properties of Si/Fe₂O₃ Core/Shell Nanothermites. *ACS Omega*, 2(7) :3596–3600, July 2017. Publisher : American Chemical Society.
- [76] Yong Yang, Peng-peng Wang, Zhi-cheng Zhang, Hui-ling Liu, Jingchao Zhang, Jing Zhuang, and Xun Wang. Nanowire Membrane-based Nanothermite : towards Processable and Tunable Interfacial Diffusion for Solid State Reactions. *Scientific Reports*, 3(1) :1–6, April 2013. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [77] John Z. Wen, Sophie Ringuette, Golnaz Bohlouli-Zanjani, Anming Hu, Ngoc Ha Nguyen, John Persic, Catalin F. Petre, and Y. Norman Zhou. Characterization of thermochemical properties of Al nanoparticle and NiO nanowire composites. *Nanoscale Research Letters*, 8(1) :184, April 2013.
- [78] Chunpei Yu, Wenchao Zhang, Yu Gao, Debin Ni, Jiahai Ye, Chenguang Zhu, and Kefeng Ma. The super-hydrophobic thermite film of the Co₃O₄/Al core/shell nanowires for an underwater ignition with a favorable aging-resistance. *Chemical Engineering Journal*, 338 :99–106, April 2018.
- [79] Xiang Ke, Xiang Zhou, Han Gao, Gazi Hao, Lei Xiao, Teng Chen, Jie Liu, and Wei Jiang. Surface functionalized core/shell structured CuO/Al nanothermite with long-term storage stability and steady combustion performance. *Materials & Design*, 140 :179–187, February 2018.
- [80] Ségolène Palussière, Jérémy Cure, Andréa Nicollet, Pierre Fau, Katia Fajewerg, Myrtil L. Kahn, Alain Estève, and Carole Rossi. The role of alkylamine in the stabilization of CuO nanoparticles as a determinant of the Al/CuO redox reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(29) :16180–16189, 2019.
- [81] Daniel Prentice, Michelle L. Pantoya, and Alexander E. Gash. Combustion Wave Speeds of Sol–Gel-Synthesized Tungsten Trioxide and Nano-Aluminum : The Effect of Impurities on Flame Propagation. *Energy & Fuels*, 20(6) :2370–2376, November 2006.
- [82] J. Mei, R.D. Halldearn, and P. Xiao. Mechanisms of the aluminium-iron oxide thermite reaction. *Scripta Materialia*, 41(5) :541–548, August 1999.
- [83] C E Aumann, G L Skofronick, and J A Martin. Oxidation behavior of aluminum nanopowders. page 7.
- [84] L H Chiu, D C Nagle, and L A Bonney. Thermal analysis of self-propagating high-temperature reactions in titanium, boron, and aluminum powder compacts. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, page 8.

- [85] Mikhaylo A. Trunov, Swati M. Umbrajkar, Mirko Schoenitz, Joseph T. Mang, and Edward L. Dreizin. Oxidation and Melting of Aluminum Nanopowders. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(26) :13094–13099, July 2006.
- [86] Pierre-Henry Esposito, Christine Leroux, Vasile Heresanu, Thomas Neisius, Véronique Madigou, Renaud Denoyel, and Marie-Vanessa Coulet. Influence of texture and microstructure on the reactivity of aluminum powders. *Materialia*, 14 :100880, December 2020.
- [87] Marie-Vanessa Coulet, Benoit Rufino, Pierre-Henry Esposito, Thomas Neisius, Olivier Isnard, and Renaud Denoyel. Oxidation Mechanism of Aluminum Nanopowders. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(44) :25063–25070, November 2015.
- [88] Swati M. Umbrajkar, Mirko Schoenitz, and Edward L. Dreizin. Exothermic reactions in Al–CuO nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 451(1-2) :34–43, December 2006.
- [89] Iman Abdallah, James Zapata, Guillaume Lahiner, Benedicte Warot-Fonrose, Jeremy Cure, Yves Chabal, Alain Esteve, and Carole Rossi. Structure and Chemical Characterization at the Atomic Level of Reactions in Al/CuO Multilayers. *ACS Applied Energy Materials*, 1(4) :1762–1770, April 2018.
- [90] Shawn C. Stacy and Michelle L. Pantoya. Laser Ignition of Nano-Composite Energetic Loose Powders. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38(3) :441–447, June 2013.
- [91] Lei Zhou, Nicholas Piekriel, Snehaunshu Chowdhury, and Michael R. Zachariah. T-Jump/time-of-flight mass spectrometry for time-resolved analysis of energetic materials. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(1) :194–202, January 2009.
- [92] R. Mahadevan, D. Lee, H. Sakurai, and M. R. Zachariah. Measurement of Condensed-Phase Reaction Kinetics in the Aerosol Phase Using Single Particle Mass Spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(46) :11083–11092, November 2002.
- [93] Guoqiang Jian, Nicholas W. Piekriel, and Michael R. Zachariah. Time-Resolved Mass Spectrometry of Nano-Al and Nano-Al/CuO Thermite under Rapid Heating : A Mechanistic Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(51) :26881–26887, December 2012.
- [94] Mehnaz Mursalat, Ci Huang, Baptiste Julien, Mirko Schoenitz, Alain Esteve, Carole Rossi, and Edward L. Dreizin. Low-Temperature Exothermic Reactions in Al/CuO Nanothermites Producing Copper Nanodots and Accelerating Combustion. *ACS Applied Nano Materials*, March 2021.
- [95] Mehnaz Mursalat, Mirko Schoenitz, and Edward L. Dreizin. Effect of premilling Al and CuO in acetonitrile on properties of Al-CuO thermites prepared by arrested reactive milling. *Combustion and Flame*, 214 :57–64, April 2020.
- [96] Sarah Brotman, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, and Alain Estève. A condensed phase model of the initial Al/CuO reaction stage to interpret experimental findings. *Journal of Applied Physics*, 125(3) :035102, January 2019.
- [97] Michael R. Zachariah and Michael J. Carrier. Molecular dynamics computation of gas-phase nanoparticle sintering : a comparison with phenomenological models. *Journal of Aerosol Science*, 30(9) :1139–1151, October 1999.

- [98] Yichen Zong, Rohit J. Jacob, Shuiqing Li, and Michael R. Zachariah. Size Resolved High Temperature Oxidation Kinetics of Nano-Sized Titanium and Zirconium Particles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(24) :6171–6178, June 2015.
- [99] Valery I. Levitas and Yong Seok Hwang. Comment on “ *In situ* imaging of ultra-fast loss of nanostructure in nanoparticle aggregates” [J. Appl. Phys. **115**, 084903 (2014)]. *Journal of Applied Physics*, 119(6) :066103, February 2016.
- [100] Haiyang Wang, Dylan J. Kline, and Michael R. Zachariah. In-operando high-speed microscopy and thermometry of reaction propagation and sintering in a nanocomposite. *Nature Communications*, 10(1) :1–8, July 2019.
- [101] Vincent Baijot, Ludovic Glavier, Jean-Marie DucØrØ, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, and Alain Est. Modeling the Pressure Generation in Aluminum-Based Thermites. *Propellants Explos. Pyrotech.*, page 11, 2015.
- [102] Michel Boustie and Laurent Berthe. Laser Shock Waves : Fundamentals and Applications. page 6.
- [103] T. Bazyn, N. Glumac*, H. Krier, T. S. Ward, M. Schoenitz, and E. L. Dreizin. REFLECTED SHOCK IGNITION AND COMBUSTION OF ALUMINUM AND NANOCOMPOSITE THERMITE POWDERS. *Combustion Science and Technology*, 179(3) :457–476, March 2007.
- [104] Nick Glumac, Herman Krier, Tim Bazyn, and Ryan Eyer. TEMPERATURE MEASUREMENTS OF ALUMINUM PARTICLES BURNING IN CARBON DIOXIDE. *Combustion Science and Technology*, 177(3) :485–511, February 2005.
- [105] J. L. Cheng, H. H. Hng, Y. W. Lee, S. W. Du, and N. N. Thadhani. Kinetic study of thermal- and impact-initiated reactions in Al-Fe₂O₃ nanothermite. *Combustion and Flame*, 157(12) :2241–2249, December 2010.
- [106] William L. Shaw, Dana D. Dlott, Rayon A. Williams, and Edward L. Dreizin. Ignition of Nanocomposite Thermites by Electric Spark and Shock Wave. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(3) :444–453, June 2014.
- [107] I. Monk, M. Schoenitz, R. J. Jacob, E. L. Dreizin, and M. R. Zachariah. Combustion Characteristics of Stoichiometric Al-CuO Nanocomposite Thermites Prepared by Different Methods. *Combustion Science and Technology*, 189(3) :555–574, March 2017.
- [108] Ian Monk, Rayon Williams, Xinhang Liu, and Edward L. Dreizin. Electro-Static Discharge Ignition of Monolayers of Nanocomposite Thermite Powders Prepared by Arrested Reactive Milling. *Combustion Science and Technology*, 187(8) :1276–1294, August 2015.
- [109] E. Beloni and E. L. Dreizin. Model of heating and ignition of conductive poly-disperse powder in electrostatic discharge. *Combustion Theory and Modelling*, 16(6) :976–993, December 2012.
- [110] Rayon A. Williams, Jaymin V. Patel, and Edward L. Dreizin. Ignition of Fully Dense Nanocomposite Thermite Powders by an Electric Spark. *Journal of Propulsion and Power*, 30(3) :765–774, May 2014.
- [111] Benny Siegert, Marc Comet, Olivier Muller, Geneviève Pourroy, and Denis Spitzer. Reduced-Sensitivity Nanothermites Containing Manganese

- Oxide Filled Carbon Nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(46) :19562–19568, November 2010.
- [112] S. Jain, O. Yehia, and L. Qiao. Flame speed enhancement of solid nitrocellulose monopropellant coupled with graphite at microscales. *Journal of Applied Physics*, 119(9) :094904, March 2016.
- [113] James Zapata, Andrea Nicollet, Baptiste Julien, Guillaume Lahiner, Alain Esteve, and Carole Rossi. Self-propagating combustion of sputter-deposited Al/CuO nanolaminates. *Combustion and Flame*, 205 :389–396, July 2019.
- [114] Daniel Ng and Gustave Fralick. Use of a multiwavelength pyrometer in several elevated temperature aerospace applications. *Review of Scientific Instruments*, 72(2) :1522, 2001.
- [115] Rohit J. Jacob, Dylan J. Kline, and Michael R. Zachariah. High speed 2-dimensional temperature measurements of nanothermite composites : Probing thermal vs. Gas generation effects. *Journal of Applied Physics*, 123(11) :115902, March 2018.
- [116] K.T. Sullivan, N.W. Piekiet, C. Wu, S. Chowdhury, S.T. Kelly, T.C. Hufnagel, K. Fezzaa, and M.R. Zachariah. Reactive sintering : An important component in the combustion of nanocomposite thermites. *Combustion and Flame*, 159(1) :2–15, January 2012.
- [117] Haiyang Wang, Dylan J. Kline, Miles C. Rehwoldt, and Michael R. Zachariah. Carbon Fibers Enhance the Propagation of High Loading Nanothermites : In Situ Observation of Microscopic Combustion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(26) :30504–30511, July 2021.
- [118] Haiyang Wang, Dylan J. Kline, Prithwish Biswas, and Michael R. Zachariah. Connecting agglomeration and burn rate in a thermite reaction : Role of oxidizer morphology. *Combustion and Flame*, 231 :111492, September 2021.
- [119] Norman S. Cohen. A pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants. *AIAA Journal*, 21(5) :720–725, May 1983.
- [120] Jayaraman K. Sambamurthi, Edward W. Price, and Robert K. Sigman. Aluminum Agglomeration in Solid-Propellant Combustion. *AIAA Journal*, 22(8) :1132–1138, August 1984.
- [121] Dennis Wilson and Kyoungjin Kim. A Simplified Model for the Combustion of Al/MoO₃ Nanocomposite Thermites. In *39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Huntsville, Alabama, July 2003. American Institute of Aeronautics and Astronautics.
- [122] Guillaume Lahiner, Andrea Nicollet, James Zapata, Lorena Marín, Nicolas Richard, Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, and Alain Estève. A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films. *Journal of Applied Physics*, 122(15) :155105, October 2017.
- [123] Sarah Brotman, Mehdi Djafari Rouhani, Samuel Charlot, Alain Estève, and Carole Rossi. A Benchmark Study of Burning Rate of Selected Thermites through an Original Gasless Theoretical Model. *Applied Sciences*, 11(14) :6553, January 2021. Number : 14 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

- [124] Emelian Tichtchenko, Alain Estève, and Carole Rossi. Modeling the self-propagation reaction in heterogeneous and dense media : Application to Al/CuO thermite. *Combustion and Flame*, 228 :173–183, June 2021.
- [125] Joseph Mark Epps, Jean-Pierre Hickey, and John Z. Wen. Modelling reaction propagation for Al/CuO nanothermite pellet combustion. *Combustion and Flame*, 229 :111374, July 2021.
- [126] Kasper Wenderich and Guido Mul. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis : A Review. *Chemical Reviews*, 116(23) :14587–14619, December 2016. Publisher : American Chemical Society.
- [127] Jérémy Cure, Hala Assi, Kévin Cocq, Lorena Marìn, Katia Fajerweg, Pierre Fau, Eric Bêche, Yves J. Chabal, Alain Estève, and Carole Rossi. Controlled Growth and Grafting of High-Density Au Nanoparticles on Zinc Oxide Thin Films by Photo-Deposition. *Langmuir*, 34(5) :1932–1940, February 2018.
- [128] Homer E. Kissinger. *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*. 1956.
- [129] Rami M Saeed, J P Schlegel, C Castano, and R Sawafta. Uncertainty of Thermal Characterization of Phase Change Material by Differential Scanning Calorimetry Analysis. *International Journal of Engineering Research*, 5(01) :9.
- [130] Ge Wang and Ian R. Harrison. Polymer melting : heating rate effects on DSC melting peaks. *Thermochimica Acta*, 231 :203–213, January 1994.
- [131] Peter Panjan, Aljaž Drnovšek, and Peter Gselman. Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques. page 40, 2020.
- [132] M J Brett, R N Tait, S K Dew, S Kamasz, A H Labun, and T Smy. Nodular defect growth in thin films. page 7.
- [133] Yongguang Shan, Hongbo He, Chaoyang Wei, Shuhong Li, Ming Zhou, Dawei Li, and Yuan'an Zhao. Geometrical characteristics and damage morphology of nodules grown from artificial seeds in multilayer coating. *Applied Optics*, 49(22) :4290, August 2010.
- [134] K. H. Guenther. Nodular defects in dielectric multilayers and thick single layers. *Applied Optics*, 20(6) :1034, March 1981.
- [135] Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y. P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich, and J. F. Pierson. Electronic structures of Cu_2O , Cu_4O_3 , and CuO : A joint experimental and theoretical study. *Physical Review B*, 94(24) :245418, December 2016.
- [136] M. W. Ruckman, Jie Chen, S. L. Qiu, P. Kuiper, Myron Strongin, and B. I. Dunlap. Interpreting the near edges of O_{2s} and O_{2p} – in alkali-metal superoxides. *Physical Review Letters*, 67(18) :2533–2536, October 1991.
- [137] M.A. Aronova, A. A. Sousa, and R.D. Leapman. EELS Characterization of Radiolytic Products in Frozen Samples. *Micron (Oxford, England : 1993)*, 42(3) :252–256, April 2011.
- [138] Nan Jiang and John C. H. Spence. Interpretation of Oxygen K pre-edge peak in complex oxides. *Ultramicroscopy*, 106(3) :215–219, February 2006.
- [139] John M. Densmore, Matthew M. Biss, Kevin L. McNesby, and Barrie E. Homan. High-speed digital color imaging pyrometry. *Applied Optics*, 50(17) :2659, June 2011.

- [140] Garth C. Egan and Michael R. Zachariah. Commentary on the heat transfer mechanisms controlling propagation in nanothermites. *Combustion and Flame*, 162(7) :2959–2961, July 2015.
- [141] Kyle T. Sullivan, Cheng Zhu, Eric B. Duoss, Alexander E. Gash, David B. Kolesky, Joshua D. Kuntz, Jennifer A. Lewis, and Christopher M. Spadacini. Controlling Material Reactivity Using Architecture. *Advanced Materials*, 28(10) :1934–1939, March 2016.
- [142] Bernard Lewis. THEORY OF FLAME PROPAGATION. page 6.
- [143] Dylan K. Smith, Jesus Cano, Michelle L. Pantoya, and Keerti Kappagantula. Thermal and Combustion Properties of Energetic Thin Films with Carbon Nanotubes. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 31(3) :646–650, July 2017.
- [144] Hongtao Sui, Boyu Li, and John Z. Wen. Interaction between Single-Walled Carbon Nanotubes and Reactive Nanoparticle Constituents in Multilayered Al/NiO Nanocomposite. *ACS Applied Energy Materials*, 1(10) :5245–5256, October 2018.
- [145] Arnaud Bach, Pierre Gibot, Loïc Vidal, Roger Gadiou, and Denis Spitzer. Modulation of the Reactivity of a WO₃/Al Energetic Material with Graphitized Carbon Black as Additive. *Journal of Energetic Materials*, 33(4) :260–276, October 2015.
- [146] Dylan J. Kline, Miles C. Rehwoldt, Haiyang Wang, Noah E. Eckman, and Michael R. Zachariah. Why does adding a poor thermal conductor increase propagation rate in solid propellants? *Applied Physics Letters*, 115(11) :114101, September 2019.
- [147] Haiyang Wang, Jeffery B. DeLisio, Scott Holdren, Tao Wu, Yong Yang, Junkai Hu, and Michael R. Zachariah. Mesoporous Silica Spheres Incorporated Aluminum/Poly (Vinylidene Fluoride) for Enhanced Burning Propellants. *Advanced Engineering Materials*, 20(2) :1700547, February 2018.
- [148] Shingo Shioya, Makoto Kohga, and Tomoki Naya. Burning characteristics of ammonium perchlorate-based composite propellant supplemented with diatomaceous earth. *Combustion and Flame*, 161(2) :620–630, February 2014.
- [149] Guoqiang Jian, Snehaunshu Chowdhury, Kyle Sullivan, and Michael R. Zachariah. Nanothermite reactions : Is gas phase oxygen generation from the oxygen carrier an essential prerequisite to ignition? *Combustion and Flame*, 160(2) :432–437, February 2013.
- [150] Carole Rossi. *Al-based Energetic Nano Materials*.
- [151] A. S. Rogachev and A. S. Mukasyan. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (Review). *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 46(3) :243–266, May 2010.
- [152] D. P. Adams. Reactive multilayers fabricated by vapor deposition : A critical review. *Thin Solid Films*, 576 :98–128, February 2015.
- [153] Marc Comet, Cédric Martin, Fabien Schnell, and Denis Spitzer. Nanothermites : A short Review. Factsheet for Experimenters, Present and Future Challenges. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 44(1) :18–36, January 2019.

- [154] Eric Lafontaine and Marc Comet. *Nanothermites*. Nanoscience and nanotechnology series. John Wiley & Sons ; ISTE Ltd, Hoboken, New Jersey : London, 2016. OCLC : ocn914078958.
- [155] Ana Sofia Ramos, Sonia Simoes, Lukasz Maj, Jerzy Morgiel, and Maria Teresa Vieira. Effect of deposition parameters on the reactivity of al/ni multilayer thin films. *Coatings*, 10(8) :721, 2020.
- [156] Grégory Abadias, Eric Chason, Jozef Keckes, Marco Sebastiani, Gregory B. Thompson, Etienne Barthel, Gary L. Doll, Conal E. Murray, Chris H. Stoesel, and Ludvik Martinu. Review Article : Stress in thin films and coatings : Current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 36(2) :020801, March 2018.
- [157] Naoya Tajima, Hiroshi Murotani, Shigeharu Matsumoto, and Hiromitsu Honda. Stress control in optical thin films by sputtering and electron beam evaporation. *Applied Optics*, 56(4) :C131, February 2017.
- [158] George Gerald Stoney and Charles Algernon Parsons. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 82(553) :172–175, May 1909.
- [159] Cloé Lanthony, Mathilde Guiltat, Jean Marie Ducéré, Agnes Verdier, Anne Hémerlyck, Mehdi Djafari-Rouhani, Carole Rossi, Yves J. Chabal, and Alain Estève. Elementary Surface Chemistry during CuO/Al Nanolaminate-Thermite Synthesis : Copper and Oxygen Deposition on Aluminum (111) Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(17) :15086–15097, September 2014.
- [160] Robert Armstrong. Theoretical models for the combustion of alloyable materials. *Metallurgical Transactions A*, 23(9) :2339–2347, September 1992.
- [161] MinSheng Liu, Mark ChingCheng Lin, and ChiChuan Wang. Enhancements of thermal conductivities with Cu, CuO, and carbon nanotube nanofluids and application of MWNT/water nanofluid on a water chiller system. *Nanoscale Research Letters*, 6(1) :297, December 2011.
- [162] Mikhaylo A. Trunov, Mirko Schoenitz, Xiaoying Zhu, and Edward L. Dreizin. Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders. *Combustion and Flame*, 140(4) :310–318, March 2005.
- [163] T. P. Weihs, T. W. Barbee, and M. A. Wall. A low-temperature technique for measuring enthalpies of formation. *Journal of Materials Research*, 11(6) :1403–1409, June 1996.
- [164] A. B. Mann, A. J. Gavens, M. E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, and T. P. Weihs. Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils. *Journal of Applied Physics*, 82(3) :1178–1188, August 1997.
- [165] Ying Ma, Hong Li, Lin Pai Yang, and An Ming Hu. Microstructures and Reaction Properties of Ti/Ni, Ti/Al and Ni/Al Multilayer Films. *Journal of Nano Research*, 54 :22–34, August 2018.
- [166] A. Kusiak, J.-L. Battaglia, S. Gomez, J.-P. Manaud, and Y. Lepetitcorps. CuO thin films thermal conductivity and interfacial thermal resistance estimation. *The European Physical Journal Applied Physics*, 35(1) :17–27, July 2006.

- [167] D. Thuau, I. Koymen, and R. Cheung. A microstructure for thermal conductivity measurement of conductive thin films. *Microelectronic Engineering*, 88(8) :2408–2412, August 2011.

Résumé

Les thermites, matériaux énergétiques composites à base de métaux et d'oxydes, sont des candidats prometteurs pour remplacer les matériaux conventionnels (CHNO) utilisés dans les systèmes pyrotechniques actuels. En effet, ils sont capables de générer une grande quantité d'énergie chimique en un temps très court ($\sim\mu\text{s}$) suite à un stimulus électrique, mécanique ou thermique, tout en étant plus sûrs. Parmi les couples thermites nouvellement explorés, les nanothermites à base d'aluminium (Al) et d'oxyde de cuivre (CuO), tous deux dans des dimensions nanométriques, présentent un réel intérêt applicatif car ils sont intégrables en technologie couche mince pour être compatibles avec l'intégration ultime et remplacer les compositions primaires des initiateurs. De plus, ce couple est caractérisé par une enthalpie de réaction parmi les plus élevée ($\sim 4 \text{ kJ.g}^{-1}$) tout en étant stable à température ambiante et peu sensible aux décharges électrostatiques.

Au LAAS, un procédé de dépôt de nanothermites Al/CuO couche mince est disponible par pulvérisation cathodique, développé lors de thèses précédentes et aujourd'hui exploité pour fabriquer des micro-dispositifs d'initiation pour des applications diverses. Les exigences industrielles nécessitent de, non seulement contrôler les propriétés énergétiques (énergie initiation et température flamme) de ces matériaux, mais aussi de les moduler précisément pour répondre à la variété des cahiers de charges applicatifs.

Dans ce contexte, cette thèse a eu pour objectif de consolider la compréhension des mécanismes d'initiation et de combustion dans les couches minces Al/CuO et d'étudier le rôle des contraintes qui sont inhérentes aux procédés de dépôt du matériau. Particulièrement, nous avons travaillé sur les multicouches Al/CuO classiquement utilisées dans les dispositifs, s'agissant d'empilement de 10-15 couches minces d'Al et de CuO ($\sim 100\text{-}200 \text{ nm}$ d'épaisseur).

Nous avons, d'une part, proposés des voies technologiques intéressantes et nouvelles pour moduler les propriétés énergétiques de ces matériaux, par l'ajout d'additifs comme des nanoparticules d'or ou micro-pores. Nous avons ensuite étudié l'influence de l'ajout de ces additifs sur les mécanismes d'initiation et de combustion. Ce travail a nécessité de corréler caractérisations macroscopiques (vitesse de combustion, temps d'initiation) et observations aux échelles microscopiques et même atomique en faisant appel à des techniques microscopie électronique hautement résolue pour comprendre la relation entre modification de la microstructure et propriétés énergétiques (initiation et combustion). Nous avons aussi élaboré des modèles physiques simples dès que nécessaire pour supporter les observations expérimentales.

Abstract

Thermite, composite energetic materials based on metals and oxides, are promising candidates to replace conventional materials (CHNO) used in current pyrotechnic systems. Indeed, they are able to generate a large amount of chemical energy in a very short time (μs) following an electrical, mechanical or thermal stimulus, while being safer. Among the newly explored thermite couples, aluminium (Al) and copper oxide (CuO) based nanothermites, both in nanometric dimensions, present a real applicative interest because they can be integrated in thin film technology to be compatible with the ultimate integration and replace the primary compositions of the initiators. Moreover, this couple is characterized by an enthalpy of reaction among the highest ($\sim 4 \text{ kJ.g}^{-1}$) while being stable at room temperature and not very sensitive to electrostatic discharges.

At LAAS, a thin film Al/CuO nanothermite deposition process is available by sputtering, developed during previous thesis works, and now used to fabricate ignition microdevices for various applications. The industrial requirements require not only to control the energetic properties (ignition energy and flame temperature) of these materials, but also to modulate them precisely in order to fit the variety of application specifications.

In this context, the objective of this thesis was to consolidate the understanding of ignition and combustion mechanisms in Al/CuO thin films and to study the role of the constraints inherent to the deposition processes of the material. In particular, we have worked on Al/CuO multilayers typically used in devices, being stacks of 10-15 thin layers of Al and CuO ($\sim 100\text{-}200 \text{ nm}$ thick).

We have proposed interesting and new technological ways to modulate the energetic properties of these materials, by adding additives such as gold nanoparticles or micro-pores. We then studied the influence of the addition of these additives on the ignition and combustion mechanisms. This work required to correlate macroscopic characterizations (burning rate, ignition time) and observations at microscopic and even atomic scales using highly resolved electron microscopy techniques to understand the relationship between microstructure modification and energetic properties (ignition and combustion). We also developed simple physical models as soon as necessary to support the experimental observations.