# 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**

**Andréa NICOLLET**

Le 6 décembre 2018

# De l'étude de l'initiation de nanolaminés réactifs Al/CuO par point chaud à l'intégration de pyroMEMS pour la sécurité

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications : 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. Eric CAMPO,** Président
**M. Jean-Marc CHEVALIER,** Rapporteur
**M. John WEN,** Rapporteur
**M. Patrick TOUNSI,** Examinateur
**M. Gustavo ARDILA-RODRIGUEZ,** Examinateur
**Mme Carole ROSSI,** Directrice de thèse
**M. Christophe BRANLY,** Invité
**M. Edouard DESMIDT,** Invité
**M. Yann GUELOU,** Invité

# REMERCIEMENTS

Ce manuscrit résume les trois années d'aventures passées au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes et je ne me voyais pas commencer ce mémoire sans remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à ces travaux de thèse.

En premier lieu, je remercie Monsieur Liviu Nicu, directeur du LAAS-CNRS, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je remercie aussi Hugues Granier de m'avoir permis d'évoluer en salle blanche. Je remercie également les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer ce manuscrit et de participer à ma soutenance. Merci à Jean-Marc Chevalier et John Wen d'avoir accepté de lire et juger mon manuscrit. Merci à Eric Campo, Patrick Tounsi, Gustavo Ardila Rodriguez, Edouard Desmidt, Yann Guelou et Christophe Branly d'avoir accepté d'assister et de prendre part à ma soutenance.

Je suis très reconnaissante envers ma directrice de thèse, Carole, pour son suivi quotidien, ses conseils et sa confiance. Merci pour ton aide précieuse tout au long de ces trois ans et de tes retours rapides lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie aussi Alain, Medhi et Daniel pour leur participation à cette thèse et leur aide.

Je tiens maintenant à remercier les services techniques du LAAS en commençant par I2C : Merci à Sandrine, Nicolas et Charline pour leur aide dans les diverses expériences. Je remercie également le service TEAM de la salle blanche avec qui j'ai passé la plus grande partie de mon temps. Je remercie tout particulièrement Véro (qui fait peur à tout le monde) pour m'avoir accompagnée tout au long de ma thèse et aussi pour les discussions animées du matin sur des sujets plus que variés. Je remercie aussi Ludo pour les nombreuses heures passées à m'aider / réaliser des dépôts / résoudre les problèmes / et les discussions autour des restaurants ! Je remercie Sévérine, collègue des dernières heures qui va devoir me supporter encore un peu ! Merci à mes nouveaux collègues de bureau, Laurent et Adrian, pour l'ensemble des heures passées en photolithographie avec moi et également pour avoir accroché mon costume au mur du bureau ! Je remercie aussi l'ensemble des autres personnes du service TEAM qui m'ont aidée et pour l'ensemble des bons moments passés avec vous : Quentin, J-C, Monique, Samuel, Rémi, Benjamin, Aurélie, Pascal, Fabien et Antoine. Sans oublier Boubou, l'incontournable, qui m'a dépannée tant de fois et merci surtout pour le fromage ! Finalement, je remercie le service TEAM en général pour l'ensemble des supports techniques apportés et pour la bonne humeur quotidienne.

Mes remerciements s'adressent maintenant à mes collègues de la magnifique équipe Pyro (Attention où vous mettez les pieds, c'est chaud). Par ordre d'apparition ; Docteur Ludo, le sportif inconditionnel : tu auras été d'une grande aide pendant ma première année de thèse. Vincent, notre cuisinier déconneur ! N'hésite pas si tu veux que je teste tes gâteaux. Lorena, la maman du groupe qui m'a tant appris. Docteur grand Théo : à cause de toi je suis maintenant accro aux bonbons au caramel. J'ai partagé de très bons moments à tes côtés au bureau. James, notre colombien montagnard : merci pour les heures à discuter de montagnes et tant d'autres pendant ma rédaction ; don't eat all the dragibus ! Jérémy, merci pour les nouvelles traditions que tu apportes à l'équipe, signé : le camembert ! Jean-Laurent et Guillaume, le duo ! Merci Guillaume sans toi mon costume n'aurait pas été aussi réussi ! Ségolène pour les nombreux buffets et discussions endiablées sur les nanoparticules ! Sarah, notre américaine, pour les sparkles, le temps passé à m'aider avec l'anglais et tous les gâteaux que tu nous concoctes. Enfin, merci aux dernières recrues, Ankita et Baptiste. Merci aussi aux deux stagiaires, Nicolas et Ludovic, qui ont amené de la bonne humeur pendant leur court passage au LAAS.

Je remercie maintenant Benjamin, le déconneur du groupe, qui nous fait rire tous les jours et qui nous divertit avec toutes ses superbes vidéos Youtube ! Marion pour mon nouveau surnom et tous les accents que tu arrives à faire. Merci aussi pour toutes les relectures (tu as quand même oublié une faute :P). Lyne, qui restera pour toujours « la stagiaire » ! Clara et son incontournable « Ouiiiiiiiii !! », pour tous les moments passés en salle blanche et en dehors (*cf.* la bouillotte). Ali, le jeune chercheur pour les bons moments passés en Suède mais aussi à Toulouse, merci aussi pour ton aide ! Amani, ma collègue de sport maintenant accro à la course : merci pour tout ! Docteur Léopold, le parisien, merci pour notre trip en vélo Toulouse Narbonne ; à quand le prochain ? (n'oublie pas la crème solaire cette fois). Ruth, merci pour tout, attention à Petit Rutho ! Benattou, tu vois j'ai bien fait de ne pas écouter tes conseils de début de thèse ! Et bien sûr Hajer, madame Sadani, merci pour tous les bons moments, les fous rires et les pâtisseries ! Merci à mes collègues du rugby, qui ont supporté mes coachings et qui en redemandent même : Mathieu, Jérôme, Gaël, William (Mjolky player).

Enfin merci à tous les autres, et tous ceux que je risque d'oublier pour les bons moments passés au LAAS, au café, au détour d'une Bi-r session, d'une séance de sport, d'un buffet ou tout simplement au milieu d'un couloir, d'un bureau ou en salle blanche : Bayan, Yiran, Nicolas, Véronique, Mathieu, Jean-Marc (sans toi les 50 ans du LAAS n'auraient pas été les mêmes), Inga, Marie-Laure (merci pour les nombreux événements que tu organises), les Anaïs, Léo, Margot (bon courage avec le conseil des doctorants), Aurore, Ahmet, Adem, Fabien, Asma, Dinesh, Luca, Lisa, Anaëlle, Dimitri, Firdaous, Chayma, Jérôme, Ayad, Alessandro (l'utilisateur inconditionnel de l'UNIVEX), Mari-Do et Isabelle (vous m'avez dépannée tant de fois avec mon ordinateur) et tant d'autres...

Merci aussi à toutes les personnes extérieures au laboratoire : Louise et Gaëlle, mes deux compères d'école d'ingénieur sans qui PHELMA n'aurait pas été pareil. Merci à vous deux d'avoir été présentes en ce jour et pour tout le reste. Clémence mon ostéo attitrée qui a toujours réussi à me remettre sur pied ! Les filles et gars du squash pour les nombreuses heures passées sur les terrains et en dehors ! Alexander, l'opticien, pour mes magnifiques lunettes ! Et bien sûr Clarisse et Sylvie, mes proprios géniales, pour tout ce que vous faites !

Pour finir, je tiens à remercier l'ensemble des personnes du LAAS et des autres laboratoires, que j'ai côtoyées / croisées au cours de ces 3 années. Chacun d'entre vous m'a permis d'accomplir l'ensemble de ce travail dans de très bonnes conditions.




Et le dernier, mais pas le moindre, je remercie ma famille sans qui je ne serais pas ici aujourd'hui !

# LISTE DES ABREVIATIONS

Al / CuO : Composé à base d'aluminium et d'oxyde de cuivre

Al / $Bi_2O_3$ : Composé à base d'aluminium et d'oxyde de bismuth

Al / $Fe_2O_3$ : Composé à base d'aluminium et d'oxyde de fer

Al / $MoO_3$ : Composé à base d'aluminium et d'oxyde de molybdène

Al / Ni : Composé à base d'aluminium et de nickel

Al / $MoO_3$ : Composé à base d'aluminium et de polytétrafluoroéthylène

Al : Aluminium

ALD : Atomic Layer Deposition

$Al_2O_3$ : Alumine

Ar : Argon

ATG : Analyse thermogravimétrique

Au : Or

$BKNO_3$ : Composé pyrotechnique à base de bore et de nitrate de potassium

Cu : Cuivre

CuO : Oxyde de cuivre

LAAS : Laboratoire d'Analyses et d'Architecture des Systèmes

DSC : Differential Scanning Calorimetry

ESD : ElectroStatic Discharge

GBSe : Composé pyrotechnique à base de Nitroglycérine Nitrocellulose Sphérique écrasée

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MEB : Microscope Electronique à Balayage en Transmission

MEMS : Micro-Electro-Mechanical Systems

MET : Microscope Electronique à Transmission

NiCr : Nickel-Chrome

PCB : Printed Board Circuit

Pt : Platine

PVD : Physical Vapor Deposition

PyroMEMS : Pyrotechnic Micro-Electro-Mechanical Systems

Reach : Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemical substances

SU-8 : Résine époxy photosensible négative

ThPP : Composé pyrotechnique à base de titane et de perchlorate de potassium

Ti : Titane

TMD : Theoritical Maximum Density

Tof-MS : Time-of-Flight Measurement Spectroscopy

TV: Traversée de Verre

ZPP : Zirconium-Perchlorate de Potassium

# TABLE DES MATIERES

*Remerciements* ..... *i*

*Liste des abréviations* ..... *v*

*Table des matières* ..... *vii*

*Introduction générale* ..... *1*

*Chapitre I - Introduction sur les nanothermites et présentation des objectifs de recherche* ..... *7*

**I.1. Les nanothermites** ..... **9**

*I.1.1. Apport de la nanostructuration* ..... *12*

*I.1.2. Notion de stœchiométrie* ..... *15*

*I.1.3. Influence du type d'oxydant* ..... *16*

*I.1.4. Influence de l'interface des réactifs* ..... *17*

*I.1.5. Influence du procédé de fabrication* ..... *19*

*I.1.6. Ingénierie des interfaces dans le cas des multicouches thermites* ..... *23*

*I.1.7. Résumé* ..... *24*

**I.2. L'initiation des nanothermites** ..... **25**

*I.2.1. Initiation par impact/choc* ..... *25*

*I.2.2. Initiation par décharge électrostatique* ..... *27*

*I.2.3. Irradiation laser* ..... *28*

*I.2.4. Initiation électrique* ..... *29*

*I.2.5. Résumé* ..... *34*

**I.3. Conclusion et objectifs de ma thèse** ..... **34**

*Chapitre II - Etude de l'initiation de nanothermites Al/CuO par point chaud* ..... *39*

**II.1. Définition de quelques termes clés pour l'étude** ..... **41**

**II.2. Les puces d'initiation à nanothermites : pyroMEMS** ..... **42**

*II.2.1. Le filament* ..... *43*

*II.2.2. Le substrat* ..... *45*

*II.2.3. La nanothermite* ..... *47*

**II.3. Conception des puces d'initiation relatives à l'étude** ..... **47**

**II.4. Procédé de fabrication des puces d'initiation** ..... **48**

*II.4.1. Etapes 1 à 3. Nettoyage et laminage du film Kapton* ..... *48*

*II.4.2. Etapes 4 et 5. Dépôt et mise en forme du filament et de ses contacts* ..... *50*

*II.4.3. Etape 6. Dépôt et structuration des nanothermites Al/CuO par lift-off* ..... *52*

*II.4.4. Résumé des étapes de fabrication des pyroMEMS* ..... *54*

**II.5. Méthode de caractérisation des puces d'initiation** ..... **57**

**II.6. Résultats expérimentaux** ..... **58**

*II.6.1. Influence de la nature du substrat* ..... *58*

*II.6.2. Influence de la surface de chauffe* ..... *60*

*II.6.3. Influence du nombre de bicouches Al/CuO* ..... *63*

*II.6.4. Influence des épaisseurs des couches Al/CuO* ..... 65
*II.6.5. Résumé* ..... 67
**II.7. Modélisation de l'initiation des multicouches Al/CuO** ..... **68**
*II.7.1. Equation de transport de masse* ..... 71
*II.7.2. Equation thermique* ..... 72
*II.7.3. Notion de « temps de réaction »* ..... 74
*II.7.4. Résultats* ..... 76
*II.7.5. Discussion* ..... 79
**II.8. Conclusion et règles de conception** ..... **80**
*Publication : Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition* .....
*Publication : A diffusion-reaction scheme for modeling ignition and self propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films* .....

***Chapitre III - Conception et fabrication d'un inflammateur pour étoupille ou générateur de gaz*** ..... ***81***
**III.1. Cahier des charges** ..... **84**
*III.1.1. Caractéristiques fonctionnelles* ..... 85
*III.1.2. Interface mécanique* ..... 85
**III.2. Optimisation du rapport de conversion électrique/pyrotechnique** ..... **86**
*III.2.1. Conception d'un filament résistif optimisé* ..... 86
*III.2.2. Maximisation de l'« énergie pyrotechnique »* ..... 88
**III.3. Fabrication et caractérisation en initiation des pyroMEMS V2** ..... **91**
*III.3.1. Technologie pyrex/Kapton* ..... 91
*III.3.2. Technologie pyrex* ..... 94
**III.4. Intégration de l'inflammateur et tests** ..... **96**
*III.4.1. Tests des puces assemblées et connectées aux TV* ..... 97
*III.4.2. Report des compositions pyrotechniques secondaires et tests* ..... 97
*III.4.3. Résumé* ..... 98
**III.5. Conception, fabrication et tests d'un prototype « pré-industriel » de pyroMEMS** ..... **99**
*III.5.1. Conception et fabrication de plaques 50 x 50 mm² de pyroMEMS* ..... 99
*III.5.2. Tests avant assemblage* ..... 104
*III.5.3. Assemblage des pyroMEMS sur TV et tests* ..... 106
**III.6. Conclusion** ..... **107**

***Chapitre IV - Etude et réalisation d'un dispositif sectionneur à base de nanothermites*** ..... ***109***
**IV.1. Définition de quelques termes clés pour l'étude** ..... **111**
**IV.2. Principe de fonctionnement d'un sectionneur, cahier des charges et état de l'art** ..... **112**
*IV.2.1. Cahier des charges* ..... 112
*IV.2.2. Etat de l'art des sectionneurs pyrotechniques* ..... 113
*IV.2.3. Le micro-actionnement pyrotechnique* ..... 117
**IV.3. Conception d'un sectionneur à partir d'un pyroMEMS** ..... **118**
*IV.3.1. Dimensionnement de la pastille de Cu et choix technologiques* ..... 119
*IV.3.2. Conception et dimensionnement de l'actionneur* ..... 119
**IV.4. Réalisation et caractérisation du court-circuit avec pastille de Cu soudée/collée** ..... **123**
*IV.4.1. Caractérisation de l'état ON en fonction de l'intensité du courant* ..... 124

*IV.4.2. Caractérisation de la force requise pour arracher la pastille au circuit imprimé ..... 125*
*IV.4.3. Résumé ..... 126*
**IV.5. Dimensionnement et caractérisation de l'actionneur pyrotechnique ..... 127**
*IV.5.1. Préparation des nanothermites en poudre ..... 127*
*IV.1.2. Caractérisation des nanothermites élaborées ..... 133*
*IV.1.3. Résumé ..... 137*
**IV.2. Assemblage et caractérisation des dispositifs sectionneurs ..... 137**
*IV.2.1. Caractérisation de l'ouverture du court-circuit ..... 138*
*IV.2.2. Fiabilité de l'ouverture du court-circuit ..... 142*
*IV.2.3. Caractérisation de l'ouverture du court-circuit ..... 142*
**IV.3. Conclusion ..... 144**
*Publication : Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites .....*
***Conclusion générale ..... 147***
***Annexe I - Mesure de contrainte et de résistivité d'une couche mince ..... 153***
***Annexe II - Etude de l'influence du changement de procédé de dépôt Al/CuO sur l'initiation des pyroMEMS ..... 157***
***Annexe III - Dimensionnement du ressort de compression utilisé dans le dispositif de récupération de pastille du sectionneur ..... 161***
***Bibliographie ..... 167***
***Résumé ..... 177***
***Abstract ..... 178***

# INTRODUCTION GENERALE

Les MEMS, acronyme de Micro-ElectroMechanical Systems, sont des microsystèmes électromécaniques miniaturisés qui ont émergé dans les années 80. En couplant ces MEMS aux techniques de la microélectronique, il a été possible de produire des systèmes miniaturisés à moindre coût, plus complexes, compacts et performants. Ces dispositifs MEMS sont maintenant dans de nombreux secteurs de la vie quotidienne et la miniaturisation des systèmes est une réalité grandissante. Cependant, la limite principale à la miniaturisation est l'actionnement. En effet, lorsque les dimensions sont réduites, les énergies d'actionnement le sont aussi, et les niveaux de forces ne peuvent alors pas excéder quelques milli Newtons.

Les matériaux énergétiques (explosifs, poudres/propergols et autres substances pyrotechniques) sont encore aujourd'hui, le seul moyen de produire une action mécanique intense, un effet thermique ou optique en un temps très court. Jusque dans les années 70, les matériaux énergétiques étaient principalement employés pour des applications militaires et spatiales. Or, dans l'économie et l'industrie du 21$^{ème}$ siècle, les matériaux énergétiques sont diffusés dans des secteurs industriels très nombreux pour réaliser des fonctions de sécurité ou des actionnements embarqués puissants. Citons la sécurité civile et militaire, le génie civil, la démolition, les feux d'artifice, le spatial ou encore la sécurité automobile. L'airbag est le composant le plus illustratif de la diffusion des MEMS dans la vie quotidienne, avec plus de 500 millions de composants produits par an.

Cette diffusion de la pyrotechnie, *science et technique associées à la mise en œuvre de substances énergétiques explosives ou déflagrantes*, dans la vie quotidienne, a suscité des évolutions importantes nécessaires sur les matériaux, les techniques et les architectures des systèmes pyrotechniques « conventionnels ». Elles peuvent être résumées par : miniaturiser ces systèmes, les rendre **« intelligents », sécurisés, et aux effets modulables**. Par ailleurs, en Europe, dans un souci de protection de la santé humaine et d'innocuité par rapport à l'environnement, les règlementations imposent de remplacer les matériaux primaires impactés par REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) par de nouvelles substances, aussi performantes, plus sures et compatibles avec un développement durable.

Dès les années 90, les équipes de recherche, principalement européennes [1]–[3] et américaines [4]–[8] ont travaillé à la formulation de matériaux énergétiques très réactifs tout en étant sécurisés et aux effets mieux maîtrisés. D'autres ont proposé des architectures d'initiation plus compactes et sécurisées grâce à l'apport des nouvelles technologies [9]–[11].

Le LAAS de son côté, en s'appuyant sur les technologies MEMS, a été parmi les premiers en France à percevoir la nécessité de trouver des solutions de matériaux énergétiques intégrables en technologie couches minces pour être compatibles avec l'intégration ultime et remplacer, quand cela est possible, les explosifs primaires. Aujourd'hui, un procédé par pulvérisation cathodique est disponible pour le dépôt *in situ* de couches énergétiques constituées d'alternance de nanofeuillets d'aluminium (Al) et d'oxyde de cuivre (CuO),

d'épaisseur comprise entre 50 nm et 400 nm avec une précision de ± 10 nm. Ces matériaux dont l'énergie est fournie par la réaction d'oxydoréduction du couple Al/CuO sont particulièrement prometteurs pour plusieurs raisons :

i. ils sont composés de matières premières peu onéreuses, abondantes et non polluantes;
ii. ils sont compatibles avec les technologies de microélectronique facilitant leurs préparations et leurs intégrations sur le dispositif ;
iii. la vitesse de réaction peut être fortement adaptée en modifiant les dimensions et l'espacement des réactifs Al et CuO ;
iv. ils sont capables de produire une flamme et des gaz après initiation de la réaction d'oxydo-réduction, et présentent donc des intérêts évidents pour : (1) l'allumage localisé (mono ou multipoints) de compositions énergétiques secondaires, thermites ou non, [12]–[15] et (2) l'actionnement mécanique intégré puissant pour couper, pousser une pièce mécanique ou un fluide [16]–[19].

Nombreuses fonctions et de nombreux dispositifs ont été démontrés au cours de la dernière décennie, pour des applications telles que la défense, le spatial, la protection des personnes ou des infrastructures...[20]–[22] Quelles que soient les applications mentionnées ci-dessus, le premier maillon de la chaine est ***un initiateur*** (appelé aussi inflammateur, allumeur) qui va conduire à l'allumage de l'effet pyrotechnique : onde mécanique, déflagration, émission lumineuse, génération de gaz…. C'est un élément clé car il doit assurer de façon fiable l'initiation et la mise en régime de la combustion mais aussi sa sécurité. Dans la très grande majorité des systèmes pyrotechniques, l'initiation se fait soit par percussion mécanique, soit thermiquement par fil chaud. Ce dernier tend à se généraliser car, en plus de la simplicité de mise en œuvre (un filament résistif qui s'échauffe par effet Joule), le fil chaud permet l'interfaçage avec une électronique de commande beaucoup plus complexe que pour une initiation mécanique. D'un point de vue sécurité, l'initiateur ne doit pas être sensible aux agressions environnementales pour éviter des initiations non désirées. Aussi il doit assurer l'initiation du matériau énergétique sous certaines conditions ou non si elles ne sont pas réunies.

Ainsi, une bonne compréhension du point d'inflammation du matériau à initier, dans notre cas les dépôts multicouches Al/CuO, en fonction des caractéristiques dimensionnelles et physiques de l'initiateur (type de fil chaud, dimensions), de son environnement et du matériau au contact (épaisseur et dimension des multicouches) est donc essentielle avant d'explorer toutes applications. Par exemple, la détermination de la valeur du seuil d'initiation pour chaque type de multicouche est importante pour assurer une diffusion sûre de ces composants dans les applications.

C'est précisément le premier objectif de mon travail de thèse : quantifier expérimentalement et théoriquement l'influence du créneau de chauffage, de la surface de chauffe et de la composition de la nanothermite sur les caractéristiques d'initiation que sont le

temps d'initiation, le seuil de déclenchement et le « flash » produit. De cette première étude, nous élaborons des règles de conception des initiateurs à nanothermites, utiles pour les ingénieurs qui les utiliseront.

Le deuxième objectif de ma thèse est de développer des filières d'intégration d'initiateurs à nanothermites multicouches, explorant des supports alternatifs au silicium (verre, céramique) et permettant la co-intégration de composants électroniques (présence de vias d'interconnexion, report sur circuit imprimé….). Ce travail de recherche s'est appuyé sur le savoir-faire et les technologies développés par l'équipe NEO avec les thèses de M.Pétrantoni [23] et M.Bahrami [24] sur l'intégration de nanothermites Al/CuO multicouches en phase vapeur et aussi, les thèses successives de G.Taton [25] et L.Glavier [26] qui ont proposé une technologie de réalisation de micro-initiateur sur Si supportant un filament titane en couche mince sur lequel est déposée la nanothermite Al/CuO multicouches. Cette technologie permet de fabriquer de manière collective, avec des rendements de 99 % des initiateurs basse énergie souvent recherchés pour les applications comportant de l'électronique embarquée. Seulement 0,7 mJ est nécessaire pour initier de façon reproductible la nanothermite satisfaisant les applications visées par les deux thèses. Cependant, de nombreuses questions restaient non élucidées en 2015, début de ma thèse, ce qui a motivé le 1$^{er}$ objectif de la thèse : Quels paramètres (créneau de chauffage, surface de chauffe et composition de la nanothermite) influent sur les caractéristiques d'initiation de la puce telles que le temps d'initiation, le seuil de déclenchement ou le flash produit.

Mon troisième objectif de thèse est de promouvoir l'innovation à partir des initiateurs développés dans la première partie de mon travail et de démontrer l'intérêt de ces nouveaux films minces énergétiques sur puce pour réaliser des actions nouvelles embarquées, non possibles avec les matériaux et technologies conventionnelles. Nous avons choisi la sécurité des personnes et des infrastructures. Ainsi, nous avons conçu, réalisé et caractérisé deux démonstrateurs intégrés : un générateur de gaz pour la protection des personnes et un sectionneur, pour la protection de circuits électriques haute puissance. Nous avons mis au point les technologies permettant d'assurer les critères de robustesse et de fiabilité souhaités par les applications critiques que nous avons choisies.

Ce manuscrit rapporte succinctement les résultats de mes recherches qui ont été publiés dans plusieurs articles scientifiques [27]–[29] et présentés à de nombreuses conférences [30]–[32]. Il est divisé en 4 parties détaillant la problématique, l'étude de l'initiation et l'intégration des nanothermites dans deux applications dédiées à la sécurité.

***

Le premier chapitre présente le contexte de ma thèse, les différents types d'initiation connus et les principales études disponibles dans la littérature ouverte sur l'initiation de nanothermites. L'état de l'art des initiateurs électro pyrotechniques est ensuite détaillé en

discutant les avantages et inconvénients de chacun d'entre eux. Ce chapitre se termine par l'énoncé de la problématique et des objectifs de mon travail de recherche.

Le second chapitre est consacré à l'étude de l'initiation des nanothermites multicouches Al/CuO par point chaud. Après le rappel des objectifs de l'étude, la réalisation des initiateurs intégrant des filaments chauffants en couche mince de taille et forme différentes et divers dépôts de multicouches est présentée. Après le détail des résultats expérimentaux donnant l'influence de chaque paramètre de la puce sur les caractéristiques d'initiation de la nanothermite, nous proposons quelques règles de « design » à respecter pour concevoir un initiateur optimisé. De plus, un modèle thermique est présenté, validant qualitativement et quantitativement les résultats expérimentaux.

Les chapitres qui suivent sont dédiés aux applications à la sécurité. Le troisième chapitre présente les travaux de réalisation et d'intégration d'un inflammateur pour l'initiation d'un générateur de gaz. Après l'optimisation de la puce d'initiation pour répondre au cahier des charges fourni par des acteurs majeurs dans le domaine de la sécurité passive, nous détaillons le procédé d'intégration et les étapes d'assemblage et d'interfaçage des initiateurs miniatures ainsi fabriqués avec le reste du système pour assurer la fonction de génération de gaz de façon fiable.

Le quatrième chapitre propose la conception et la réalisation d'un dispositif de sécurité de circuit électrique, c'est-à-dire un interrupteur intégré et commandable appelé sectionneur. Après la présentation du concept et des différentes étapes de conception, ce dernier chapitre détaille les étapes de réalisation et de caractérisation du sectionneur miniature très innovant. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pourrons pas détailler l'application visée.

# CHAPITRE I

# INTRODUCTION SUR LES NANOTHERMITES ET PRESENTATION DES OBJECTIFS DE RECHERCHE

Les matériaux énergétiques sont les seuls capables de produire une grande quantité d'énergie (jusqu'à plusieurs $MJ.kg^{-1}$) par réaction chimique suivant un processus de combustion. Ces matériaux solides ou liquides sont constitués d'un seul type de molécules (mono-moléculaires) ou bien d'une combinaison de réactifs (composites). Les produits de combustion sont essentiellement des gaz très énergétiques (chauds et émis à forte vitesse) utilisés pour propulser ou détruire, pour des domaines d'applications très variés comme le civil (forage, destruction de roches, de bâtiments, etc.), le spatial (propulseurs, boulons, cordeaux explosifs, etc.), le militaire (armes) et l'automobile (airbags, prétensionneur de ceinture).

Dans les années 90, l'essor des nanotechnologies a permis l'émergence de nouvelles classes de matériaux, qui, grâce à la réduction des dimensions des réactifs, présentent des propriétés énergétiques aussi intéressantes que les matériaux conventionnels, qu'ils soient composites ou monomoléculaires, tout en étant plus sécurisés. Par exemple, les nanothermites, mélanges d'oxyde métallique et d'aluminium à l'échelle nanométrique, dégagent, par réaction d'oxydoréduction auto-entretenue, de grandes quantités d'énergie ($13\ MJ.cm^{-3}$) en un temps très court (~ ms) par déflagration.

La réaction chimique exothermique des thermites est une réaction d'oxydoréduction, et, comme les réactions chimiques dans les matériaux énergétiques conventionnels, est déclenchée par apport d'une source d'énergie externe au matériau et se déroule suivant un processus de combustion. La façon dont se déroule la réaction chimique dans ces matériaux dépend grandement des conditions d'amorçage (sollicitation thermique, onde de choc) mais aussi de la composition et de la taille des réactifs.

**Comprendre les conditions d'initiation de ces matériaux en fonction de leur composition et structure, est donc absolument nécessaire afin de contrôler leurs performances énergétiques pendant la fabrication et jusqu'à l'intégration dans le dispositif pyrotechnique, qui doit être reproductible, robuste, fiable et sécurisée quelques soient les applications.**

Après une introduction sur les nanothermites, ce premier chapitre explicite le choix de deux systèmes de nanothermite que nous intègrerons dans des MEMS pour démontrer deux systèmes de sécurité miniatures : un inflammateur et un sectionneur intégrable dans des circuits électriques. Puis, nous présenterons l'état de l'art des principales méthodes et dispositifs d'initiations des nanothermites, avant d'exposer, à l'aulne des travaux réalisés sur le sujet, les objectifs scientifiques et technologiques qui ont guidé mon travail de recherche.

## I.1. Les nanothermites

La réaction de thermites, et plus précisément d'aluminothermites (incluant de l'aluminium) a été découverte en 1893 et brevetée en 1895 par le Professeur Hans

Goldschmidt [33]. C'est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle un métal réagit avec un oxyde métallique produisant un important dégagement de chaleur. L'équation de cette réaction peut être écrite de manière générale comme suit :

$$M + AO \rightarrow OM + A + \Delta H \qquad \textit{Équation I.1}$$

Avec $M$ le métal, $A$ le réducteur correspondant à l'oxydant $AO$ et $OM$ l'oxyde métallique correspondant au métal M. $\Delta H$ est la chaleur dégagée par la réaction ou enthalpie.

Un grand nombre d'espèces métalliques utilisées de nos jours présente une tendance naturelle à l'oxydation mais l'aluminium est le plus couramment utilisé car son énergie d'oxydation est la plus grande (Al, -31 $kJ.g^{-1}$) avec celle du magnésium (Mg, -25 $kJ.g^{-1}$) et du bore (B, -59 $kJ.g^{-1}$) et qu'il est très abondant et facile à produire et stocker. Les oxydants, quant à eux, varient des oxydes métalliques comme les oxydes de cuivre (CuO) ou de fer ($Fe_2O_3$), aux iodates ($IO_3$). Afin de permettre une comparaison rapide des différents couples de thermites, S.Fisher et M.Grubelich ont répertorié tous les couples possibles [34] en mentionnant pour chacun, le rapport métal/oxyde stœchiométrique, la température adiabatique, l'enthalpie de réaction ainsi que la nature des produits de réaction (pourcentage de gaz produit). Notons que dans les réactions thermites, la génération de gaz est liée aux très fortes températures de réaction (> 2000 °C) occasionnant la vaporisation de certains produits de réaction, notamment le métal réduit.

Le Tableau I.1 présente les valeurs de ces paramètres pour les couples de thermites les plus étudiés dans la littérature.

*Tableau I.1 : Récapitulatif des propriétés de 6 couples de thermites présentés dans le tableau de Fisher et Grubelich* [34].

| **Composition thermite (Réducteur/Oxydant)** | **Rapport stœchiométrique massique (Al/oxydant)** | **Température adiabatique (K)** | **Enthalpie de réaction massique ($kJ.g^{-1}$)** | **Proportion de gaz ($kg(gaz).kg^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|
| Al/CuO | 1 / 4,422 | 2843 | 4,08 | 0,3431 |
| $Al/Fe_2O_3$ | 1 / 1,2959 | 3135 | 3,96 | 0,0784 |
| Al/NiO | 1 / 4,454 | 3187 | 3,44 | 0,0063 |
| $Al/WO_3$ | 1 / 4,296 | 3253 | 2,91 | 0,1463 |
| $Al/Bi_2O_3$ | 1 / 8,630 | 3253 | 2,12 | 0,8941 |
| $Al/MoO_3$ | 1 / 8,000 | 3253 | 4,70 | 0,2473 |

La très grande variété des couples de thermites et des propriétés énergétiques associées [34], permet de sélectionner le couple « idéal », c'est à dire répondant aux contraintes de l'application visée. Par exemple, pour générer une forte et rapide surpression, le couple $Al/Bi_2O_3$ sera choisi car, dans les conditions stœchiométriques, la réaction $Al/Bi_2O_3$ est connue pour générer une grande quantité de gaz (0,8941 $kg(gaz).kg^{-1}$[34]) dû à l'évaporation du bismuth (Bi) produit lors de la réaction. Par contre, pour des applications de soudures nécessitant de la chaleur mais pas de gaz, des couples comme $Al/Fe_2O_3$ seront privilégiés car la réaction ne produit pas ou peu de gaz (0,0784 $kg(gaz).kg^{-1}$, soit 11 fois moins que pour le couple $Al/Bi_2O_3$ [34]).

Pour des applications d'initiation, requérant de fortes températures accompagnées de particules incandescentes ou gaz, des couples ayant un oxyde dont la température de décomposition est bien inférieure à la température de réaction de la thermite seront favorisés comme Al/CuO (température de décomposition de 1027 °C [35], soit 2,5 fois moins que la température de réaction qui s'élève à 2570 °C [34]).

Un paramètre important n'est pas précisé dans la référence [34] basée sur des calculs thermodynamiques, alors qu'il est très déterminant dans l'application du matériau énergétique. Il s'agit des cinétiques de réactions, ou vitesses de combustion. Traditionnellement, les réactions de thermites sont lentes (quelques $mm.s^{-1}$) liées aux cinétiques de diffusions lentes de l'oxygène au travers de l'oxyde jusqu'au métal, pénalisant l'intérêt de ces matériaux. C'est pourquoi ces matériaux, malgré la très grande variété de propriétés et leur température de réaction élevée, ont été peu exploités jusqu'à récemment. Le couple $Al/Fe_2O_3$ était principalement utilisé pour la soudure des rails de chemin de fer, car il

permet l'application locale de chaleur et un apport de fer permettant la soudure et dont la vitesse de réaction lente n'est pas pénalisante [36].

### I.1.1. Apport de la nanostructuration

Considérant des poudres, la diminution de la taille des particules, possible dans les années 90, a eu un double effet bénéfique sur les cinétiques de réaction : (1) l'augmentation de la surface spécifique/surface de contact entre les réactifs, et (2) la réduction des distances de diffusion entre les réactifs. C'est ainsi qu'est née, dans ces années, une nouvelle catégorie de matériau énergétique : les nanothermites, définies comme un mélange de poudres métalliques et d'oxydes de tailles nanométriques.

La méthode la plus répandue pour préparer des nanothermites, et aussi la plus simple, est le mélange physique de nanopoudres sous ultrasons. Elle consiste à mélanger des nanoparticules dans un solvant inerte, comme l'hexane, et d'agiter le tout à l'aide d'ultrasons afin d'éliminer les agrégats et d'assurer l'homogénéité du mélange, comme présenté sur la Figure I.1. Les avantages majeurs de cette technique sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre.

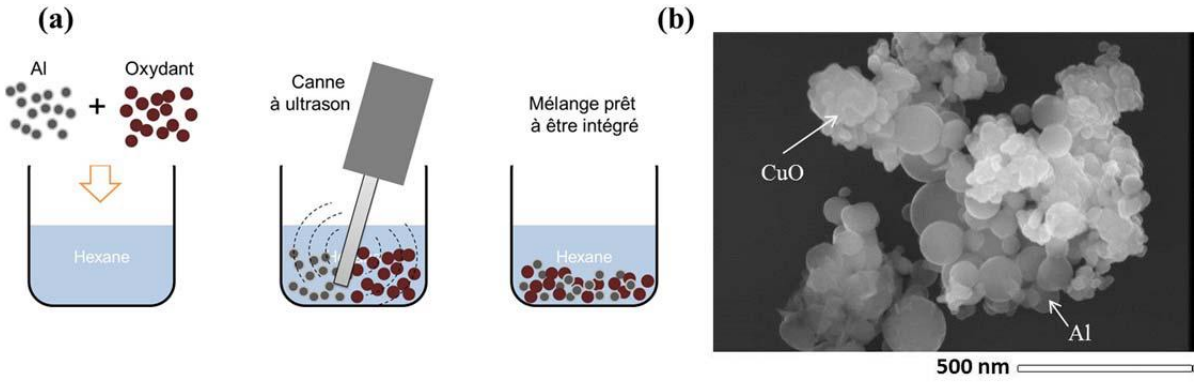



*Figure I.1 : (a) Description schématique du mélange physique de nanoparticules* [26] *et (b) image au microscope électronique à balayage, MEB, d'un mélange de nanoparticules.*

De nombreuses équipes essentiellement aux USA ont mis en forme des nanothermites par mixage de nanopoudres de différentes compositions et tailles afin de caractériser leurs propriétés énergétiques et leur combustion. Les travaux d'Aumann *et al*. dans les années 1995 [7], ont montré expérimentalement l'augmentation de la vitesse de flamme d'un facteur 1000 entre un mélange d'Al et de $MoO_3$ de tailles nanométriques comparé à un mélange micrométrique. Il est maintenant établi expérimentalement et théoriquement que la vitesse de combustion augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue grâce au rapprochement des réactifs entre eux. Pour le couple Al/CuO par exemple, la vitesse varie de 180 à 980 $m.s^{-1}$ lorsque le mélange est de taille micrométrique et nanométrique, respectivement [37].

La réduction de la taille des réactifs a aussi un effet sur la sensibilité aux décharges électrostatiques (ESD : *'Electrostatic discharge'*) des nanothermites. Une étude menée par Kuo *et al*. [38] montre que le couple $Al/Bi_2O_3$ est plus sensible aux ESD lorsque la taille des particules est réduite. En effet, dans ces travaux, deux mélanges ont été préparés, l'un comprenant des particules de $Bi_2O_3$ de 40 nm et l'autre de 2,4 µm avec des nanoparticules d'Al de 80 nm de diamètre. Pour le premier mélange, l'énergie d'initiation (afin de déclencher la réaction de thermites) est de 0,075 µJ alors que pour le second elle vaut 2 µJ. La même tendance est obtenue pour d'autres couples de nanothermites tels que $Al/MoO_3$ [39]. Cette variation lors de la diminution de la taille s'explique par la capacité accrue des zones dont le rapport surface/volume est grand, à développer des charges, qui s'accumulent et déclenchent la réaction. Ces études montrent que la diminution de la taille des particules peut être bénéfique sur les propriétés énergétiques telles que la vitesse de combustion, mais augmente aussi grandement la sensibilité des mélanges aux décharges électrostatiques ce qui doit être pris en compte lors de la manipulation des nanothermites par les opérateurs.

Le mixage de nanopoudres, bien que très utilisé pour l'étude des nanothermites dans les laboratoires de recherche présente toutefois certaines limites : il est difficile d'assurer l'homogénéité du mélange, l'intimité des réactifs et l'élimination des impuretés. Ceci entraine une non reproductibilité dans les performances énergétiques. De plus, les mélanges réalisés sont très sensibles à l'impact, à l'étincelle, et aux frottements. Enfin, ce procédé, est encore difficile à intégrer dans un processus microélectronique, même si des solutions comme le jet d'encre, l'impression 3D ou l'électrodéposition sont en cours de développement [40]–[43].

***

A partir des années 1900, les procédés de la microélectronique ont amené de nouvelles manières de mettre en forme les réactifs et de nouvelles structures nanothermites ont été étudiées comme les nanofils [44], [45], les nanofeuillets, [46], [47] ou les nanotubes [48]. Ces technologies, issues de la microélectronique, offrent un contrôle à l'échelle du nanomètre de la géométrie des réactifs (oxydant et réducteur) et de leur placement les uns par rapport aux autres. Notamment, les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) ont été explorées pour empiler des couches minces (< µm) de réactifs dont les épaisseurs respectives peuvent être comprises, de façon contrôlées, entre 10 nm et 1 µm. Dans les dépôts PVD, on distingue les dépôts par évaporation utilisés pour déposer du PETN (*'TétraNitrate de PentaErythritol TetraNitrate'* en anglais et TétraNitrate de PentaErythritol en français) en couche mince [49] ou par pulvérisation cathodique employée pour le dépôt de nanothermites car il est impossible d'évaporer des oxydes. Le principe du dépôt par pulvérisation est d'éjecter certains atomes provenant des couches supérieures d'un matériau appelé cible, celui que l'on souhaite déposer, par le bombardement de cette dernière à l'aide d'atomes ou d'ions provenant d'un plasma comme présenté sur la Figure I.2 (a). Sur cette dernière, le gaz ionisé est composé d'atomes d'argon, d'ions $Ar^+$ et d'électrons. La cible, polarisée négativement est

alors bombardée par des ions positif d'$Ar^+$ provenant du plasma au centre des lignes de champs. L'énergie transmise au matériau cible lors du bombardement est suffisante pour éjecter des atomes, qui traversent le plasma pour venir se condenser sur le substrat. Ce procédé, communément utilisé en microélectronique pour déposer des métaux, permet un contrôle à la dizaine de nanomètre près des épaisseurs des couches minces ainsi réalisées. La pulvérisation cathodique a été utilisée pour mettre en forme des empilements alternant des nanocouches d'Al et de CuO (Figure I.2 (b)), d'abord par notre équipe en France [1], [23] et par l'équipe de T. Weihs de John Hopkins University [50], [51]. Plus tard, ce procédé s'est diffusé à d'autres équipes dont celle de R. Kumar [52] de l'Université de Floride, et certaines équipes Chinoises [12], [53].

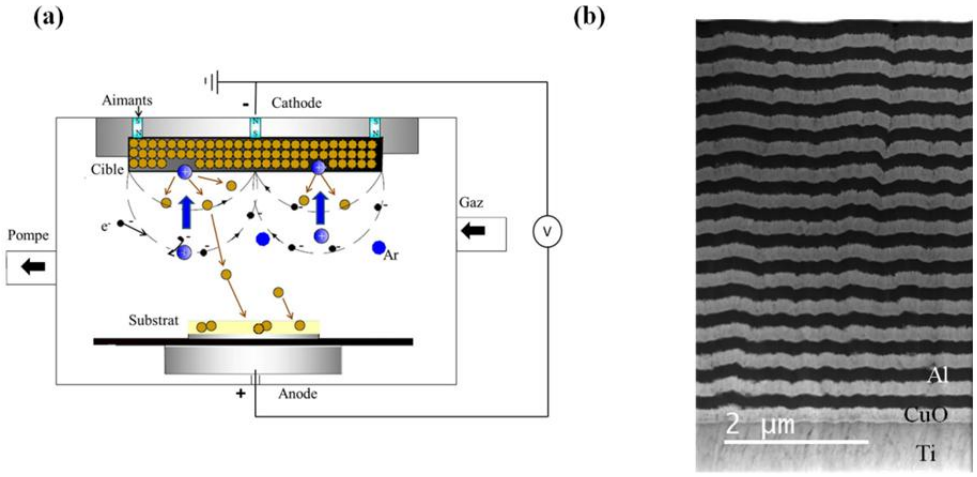



*Figure I.2 : (a) Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron et (b) image de MEBT, Microscopie Electronique à Balayage en Transmission (STEM : 'Scanning Transmission Electron Microscopy'* en anglais*) d'un empilement Al/CuO sur une couche de titane Ti.*

La technique de dépôt par PVD, notamment la pulvérisation cathodique, offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes de mixage de poudre ou à la chimie en phase liquide. Les matériaux déposés par PVD sont purs du fait du vide. Le contrôle des alternances est précis (nm) sur toute l'épaisseur de l'empilement. La couche d'alumine présente spontanément sur les particules d'aluminium est inexistante car les dépôts sous vide empêchent l'oxydation de la couche métallique. On peut donc supposer que l'interface entre les réactifs est améliorée. De plus, cette méthode possède l'avantage d'être un procédé collectif sans nécessité pour l'utilisateur de manipuler les réactifs initiaux. Enfin, ce sont des procédés « versatiles »; c'est-à-dire que les caractéristiques dimensionnelles des empilements (épaisseurs des couches individuelles, interfaces, etc.) peuvent être réglées pour des besoins d'études ou d'applications sans modification du procédé de dépôt. Cependant, les techniques de dépôt sous vide comme la pulvérisation cathodique restent plus onéreuses que le mixage de poudre, du fait de l'utilisation de groupe de pompage et ne peuvent produire que des matériaux en couches minces (épaisseur totale des dépôts inférieure à 15 µm). En conséquence, les techniques de dépôt sous vide sont idéalement adaptées pour déposer des

couches énergétiques denses sur des composants comme les initiateurs ou pour produire des matériaux nanothermites aux caractéristiques dimensionnelles variables pour les besoins de la recherche.

***

Que la nanothermite soit produite par mélange physique de nanopoudres ou dépôt successif sous vide des réactants, plusieurs paramètres influent ses propriétés énergétiques, de combustion et ses caractéristiques d'initiation. La stœchiométrie, c'est-à-dire, la proportion de métal et d'oxyde, la taille des réactifs (épaisseur des couches ou diamètre des nanoparticules) et la nature de l'oxyde (CuO, $Bi_2O_3$, …) sont très influents. Dans le cas des nanopoudres, se rajoutent la nature et l'épaisseur de la couche d'alumine protectrice des particules d'Al et l'organisation des nanoparticules entre elles. Pour les multicouches, la nature, l'épaisseur de l'interface et la nature du matériau sur laquelle les couches sont déposées sont très influents.

## I.1.2. Notion de stœchiométrie

La proportion entre l'aluminium, ou tout autre métal, et l'oxyde détermine la stœchiométrie. On définit la stœchiométrie $\emptyset$ comme le ratio entre la proportion stœchiométrique massique réelle/expérimentale $\Delta_{ST_{réel}}^{exp}$ et le rapport stœchiométrique théorique $\Delta_{ST}^{th}$. $\Delta_{ST_{réel}}^{exp}$ est calculé en fonction des masses de chaque composant introduites dans le mélange, et $\Delta_{ST}^{th}$ est une valeur fixe pour chaque nanothermite, calculée à partir de l'équation de la réaction.

$$\emptyset = \frac{\Delta_{ST_{réel}}^{exp}}{\Delta_{ST}^{th}} = \frac{\left({m_{métal}}/{m_{oxyde}}\right)_{réel}}{\left({m_{métal}}/{m_{oxyde}}\right)_{ST}} \qquad \textit{Équation I.2}$$

Avec : $m_{métal}$ et $m_{oxyde}$ les masses de métal et d'oxyde.

Typiquement, pour les multicouches Al/CuO, la stœchiométrie $\emptyset = 1$ est obtenue lorsque l'épaisseur d'Al est la moitié de celle de CuO.

En théorie, l'optimum des performances, si l'on ne considère que l'enthalpie de réaction, est obtenu lorsque les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques, autrement dit lorsque le mélange contient la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation totale du métal, ici l'aluminium, sans apport extérieur d'oxygène. Notons cependant que lorsque la réaction de nanothermite est réalisée dans une atmosphère oxydante comme l'air, les mélanges optimisés sont obtenus avec un excès de métal. En effet, plusieurs travaux ont étudié l'influence de la stœchiométrie sur les performances en combustion de nanothermites

de différentes compositions [54], [55] dans l'air et tous concordent sur un rapport stœchiométrique ∅ optimal de 1,2 ou 1,3.

### I.1.3. Influence du type d'oxydant

Comme présenté précédemment dans le Tableau I.1, la nature de l'oxyde utilisé peut modifier grandement les propriétés de combustion des nanothermites.

Considérant des particules de même taille, la vitesse de combustion a été mesurée plus grande pour le couple $Al/Bi_2O_3$ que pour $Al/MoO_3$ [56], [57]. L'évaporation du bismuth à basse température (1564 °C), produit par la réduction du $Bi_2O_3$ entraîne une grande quantité de gaz durant la réaction, favorisant le transport thermique dans le mélange par advection (et non par conduction) augmentant la vitesse de propagation de la chaleur donc la vitesse de combustion.

L'étude de Sanders *et al.* dont les résultats sont présentés dans le Tableau I.2 illustre les effets de la nature du type d'oxydant, ainsi que de la compaction sur les vitesses de combustion des nanopoudres. Notons, dans ce cas, que l'ensemble des compositions sont des nanoparticules, sauf le $Bi_2O_3$ car le mélange est trop réactif. Lors de ces tests, deux configurations expérimentales ont été utilisées, l'une en configuration ouverte, où les mélanges de poudres ont été déposés dans une fente ouverte. Un système d'initiation par décharge électrique placé à une extrémité initie la réaction et cette dernière est suivie par une caméra rapide. La seconde configuration, appelée confinée, est réalisée en plaçant les mélanges dans un tube en acrylique initiés d'un côté par un initiateur. Le taux de compaction est déterminé par le %TMD (‘*Theoritical maximum Density’*) qui est une comparaison de la densité de poudre par rapport à la densité maximale théorique.

*Tableau I.2 : Vitesses de flamme mesurées lors des expériences de combustion de quatre thermites, en configurations ouverte et confinée, pour deux taux de compaction* [57].

| **Composition** | **Configuration ouverte** | **Configuration confinée** | |
|---|---|---|---|
| | **($m.s^{-1}$)** | **Vitesse et (% TMD) ($m.s^{-1}$)** | **Vitesse à 47 % TMD ($m.s^{-1}$)** |
| **$Al/MoO_3$** | 320 | 950 (11) | 580 |
| **$Al/Bi_2O_3$** | 425 | 646 (17) | 560 |
| **$Al/WO_3$** | 365 | 925 (9) | - |
| **Al/CuO** | 525 | 802 (6) | - |

Notons sur ce tableau l'influence de la nature de l'oxyde. La vitesse est multipliée par 1,6 lorsque l'oxyde est changé entre $MoO_3$ et CuO. De plus, ces travaux montrent les effets du confinement et de la compaction des thermites. Dans la configuration ouverte, Al/CuO

possède la vitesse de combustion la plus rapide, par contre dès lors que les mélanges sont confinés, Al/$MoO_3$ possède la plus grande vitesse dû à une plus grande proportion de phases gaz ou liquide favorisant la propagation. Par contre, dès lors que la compaction du mélange augmente, la vitesse diminue, expliqué par une propagation dominée par un mécanisme de convection à basse densité et de conduction thermique à haute densité.

De plus, la sensibilité aux décharges électrostatiques dépend elle aussi de la nature de l'oxyde : Al/$Bi_2O_3$ est plus sensible que Al/CuO par exemple [58]. Al/$Bi_2O_3$ possède une sensibilité aux décharges électrostatiques très basse (0,075–2 µJ), alors que l'être humain peut lui générer des décharges de l'ordre de 5 à 20 mJ [59]. Nous pouvons donc rapidement constater qu'une manipulation humaine peut être dangereuse sur cette composition. La sensibilité aux décharges, dépend de la nature de l'oxyde, mais aussi de la taille des réactifs, de leur morphologie (granulométrie, interfaces) [60], [61].

### I.1.4. Influence de l'interface des réactifs

L'aluminium, qu'il soit sous forme de nanoparticules ou de films minces, possède de façon naturelle et systématique une couche d'oxyde, l'alumine ($Al_2O_3$), qui le protège d'une oxydation totale. C'est ce qu'on appelle communément, une structure cœur-coquille, avec au cœur, de l'aluminium entouré d'une coquille en oxyde.

Pour les nanoparticules, cette couche de passivation autour des particules assure leur stabilité à l'ambiante et sous air. Son épaisseur varie entre 2 nm et 5 nm, en fonction de l'âge des particules et des conditions de fabrication et de stockage, mais elle est indépendante de la taille des particules. L'épaisseur de cette couche est caractérisable par calorimétrie [62] ou au microscope électronique à transmission, MET [63], dont un exemple est montré en Figure I.3.

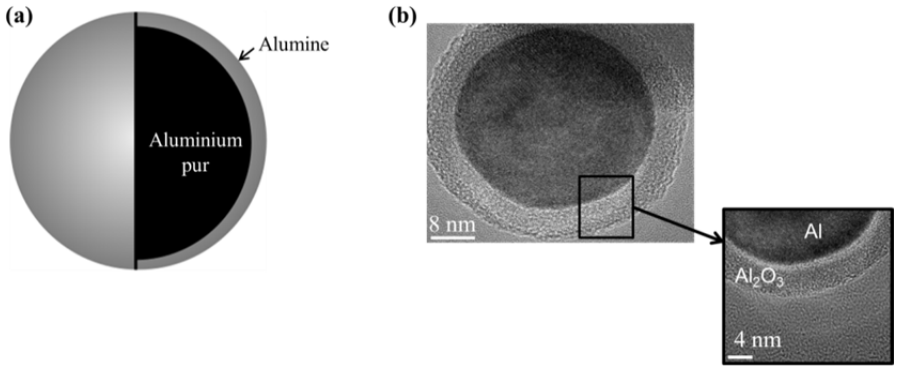



*Figure I.3 : (a) Schéma d'une nanoparticule d'aluminium. (b) Images MET (Microscopie Electronique à Transmission, ou TEM en anglais pour 'Transmission Electron Microscopie') d'une nanoparticule d'aluminium montrant le cœur d'aluminium et les 3-4 nm d'alumine l'entourant.*

***

Lorsque la taille des particules diminue, la proportion massique d'aluminium comparée à l'alumine, appelé aluminium actif (Al actif) diminue et peut impacter négativement les propriétés énergétiques des mélanges comme la température de flamme ou la vitesse de combustion [64]. Dans la publication de Weismiller *et al*. [37] un mélange réalisé avec des particules d'aluminium de tailles nanométriques avec des particules de CuO nanométriques donne une vitesse de combustion de 980 $m.s^{-1}$ alors que le même mélange avec des particules d'Al micrométriques ne donne que 660 $m.s^{-1}$. Ceci est principalement dû à la diminution du pourcentage d'aluminium actif lors de la diminution de la taille des particules [64]. Ceci a été confirmé par Pantoya *et al*. [65] ainsi que Chowdhury *et al*. [66]. Ces derniers ont montré que l'épaisseur de la couche d'alumine influe aussi sur le délai d'initiation des compositions. Dans leurs travaux, des nanoparticules d'aluminium de 50 nm de diamètre et possédant une coquille d'alumine de 2 nm d'épaisseur sont oxydées dans un four porté à 500 °C afin d'obtenir une couche d'oxyde de 3 et 4 nm. Ces particules sont ensuite mélangées à des particules de CuO d'environ 100 nm puis le tout est déposé sur un fil de platine. Ce dernier chauffe par effet Joule la nanothermite Al/CuO jusqu'à l'initiation qui est suivie à l'aide d'un photomultiplicateur. Ils ont alors montré que le délai d'initiation (détection d'un signal lumineux) augmente quasi linéairement avec l'augmentation de la couche d'alumine passant de 100 µs pour une épaisseur d'$Al_2O_3$ de 2 nm à 2 000 µs pour une épaisseur de 4 nm.

Finalement, dès lors que le pourcentage d'alumine dépasse 50 % du volume de la particule d'Al du contenu, les propriétés énergétiques sont pénalisées (vitesse de combustion plus lente, chaleur de réaction plus petite) [67].

***

Pour les multicouches, le constat est le même : une couche d'oxyde d'aluminium de quelques nanomètres d'épaisseur se forme spontanément aux interfaces pendant le dépôt permettant de stabiliser les empilements à température ambiante. Mais, tout comme la couche d'alumine autour des nanoparticules d'Al, elle peut influer négativement sur les délais d'initiation et sur la vitesse de combustion. En effet, des mesures de vitesses de combustion des multicouches Al/CuO avec différentes épaisseurs de bicouche ont montré que, dès que l'épaisseur des bicouches se situe en dessous de 25 nm, la combustion s'arrête. (*cf.* Figure I.4) [29], [68], [69].

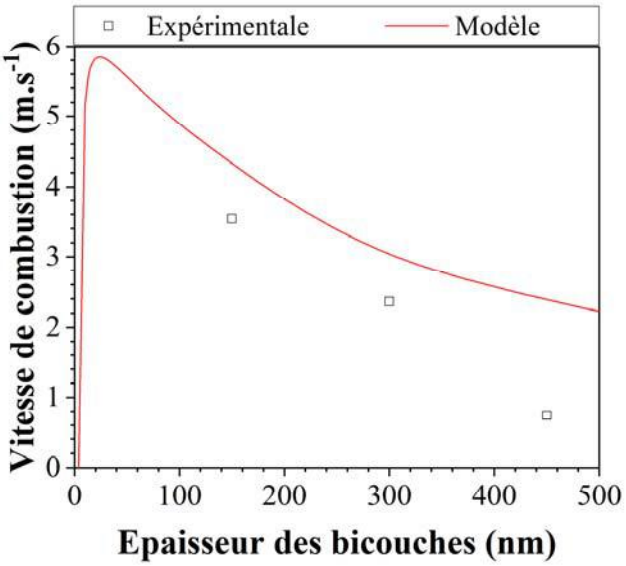



*Figure I.4 : Evolution de la vitesse de combustion théorique et expérimentale en fonction de l'épaisseur des bicouches d'un empilement Al/CuO de stœchiométrie Ø=1 (10 bicouches) [43].*

Ceci souligne qu'aux très basses dimensionnalités, le rôle de la zone d'interface n'est plus négligeable. La formation et l'impact de la nature et de l'épaisseur de cette couche d'interface ont été étudiés lors de plusieurs travaux dans l'équipe NEO du LAAS depuis 2005, auxquels j'ai participé en collaboration avec L. Marin en parallèle de mon sujet de thèse à partir de 2015 [70], [71]. Nous retiendrons que la formation des couches d'interface est l'effet d'une interdiffusion spontanée des atomes de Cu, d'O et d'Al sur quelques nanomètres d'épaisseur [68]. Et ensuite, que la profondeur de pénétration ainsi que la nature chimique de l'interface sont très dépendantes du procédé comme en témoignent les résultats obtenus avec deux procédés de dépôt résumés ci-dessous.

## I.1.5. Influence du procédé de fabrication

Nous avons deux équipements et procédés de dépôt par pulvérisation de couche Al/CuO disponibles au LAAS : (1) un bâti type cluster appelé UNIVEX sur lequel nous avons effectué tous les travaux de recherche dans les multicouches Al/CuO depuis 2008. (2) Un bâti industriel de chez Thin Film Technology (TFE) acquis en 2017 dans le cadre d'un financement « plate-forme technologique » Région Occitanie/FEDER permettant des cadences de dépôt des multicouches accrues (temps de dépôt de 15 bicouches Al/CuO de 6 h au lieu de 30 h avec *le bâti UNIVEX).*

***Procédé UNIVEX***

Lors du procédé UNIVEX, une chambre de dépôt comprenant une cible d'aluminium et de cuivre est utilisée. Pour le dépôt de l'aluminium un plasma d'argon est réalisé, et pour le CuO un plasma d'oxygène est utilisé afin d'oxyder la cible de cuivre et obtenir du CuO. Les images de l'intérieur de la chambre pendant le dépôt des couches d'Al et de CuO sont

présentées en Figure I.5 et montrent le plasma utilisé dans chacun des cas. Un masque est placé devant chaque cible et n'est ouvert que lorsque la cible est utilisée, afin d'empêcher des dépôts sur l'autre cible. De plus, le porte échantillon/substrat est horizontal et est en rotation pendant l'ensemble du dépôt pour assurer l'homogénéité des couches. Il est aussi refroidi continuellement par un circuit d'eau à une température de 10 °C et la distance cible/échantillon est de 30 cm. Dans ce procédé, la qualité des couches (morphologie, densité,...), l'épaisseur ainsi que la composition dépendent de la quantité de gaz, de la pression de dépôt, de la puissance appliquée sur la cible, et du temps de dépôt. La Figure I.6 présente des images MET des empilements Al/CuO réalisés à l'aide de ce procédé.

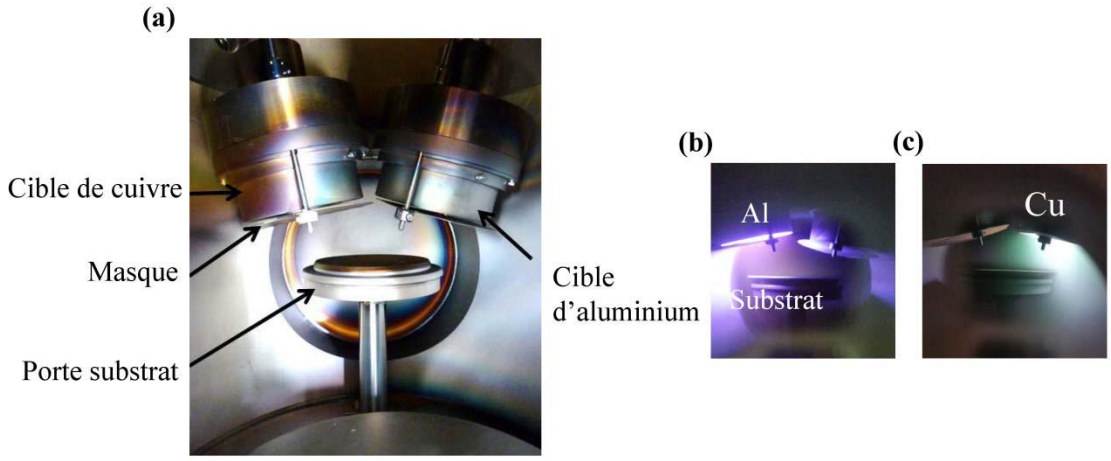



*Figure I.5 : (a) Photo de l'intérieur de la chambre de dépôt montrant la configuration. Photos de l'intérieur de la chambre de dépôt pendant un plasma d'Ar (b) et un plasma Ar + $O_2$ (c).*

Lors du dépôt de CuO sur Al, une couche d'alumine de 4 nm d'épaisseur se crée par la présence d'oxygène dans la chambre de dépôt. A l'inverse, lors du dépôt d'Al sur le CuO, il y a interaction chimique entre le CuO et l'Al pour former une interface mal définie du fait de la rugosité du CuO. Cette interface est composée d'un mélange d'Al, de Cu et d'O d'épaisseur 15 nm environ. Il a été montré expérimentalement et supporté par des calculs DFT ('*Density Fonctionnal Theory*') que les deux interfaces créées ne sont pas symétriques en nature mais aussi en épaisseur principalement dû à la morphologie très colonnaire du CuO qui induit une forte rugosité des couches [68], [72].

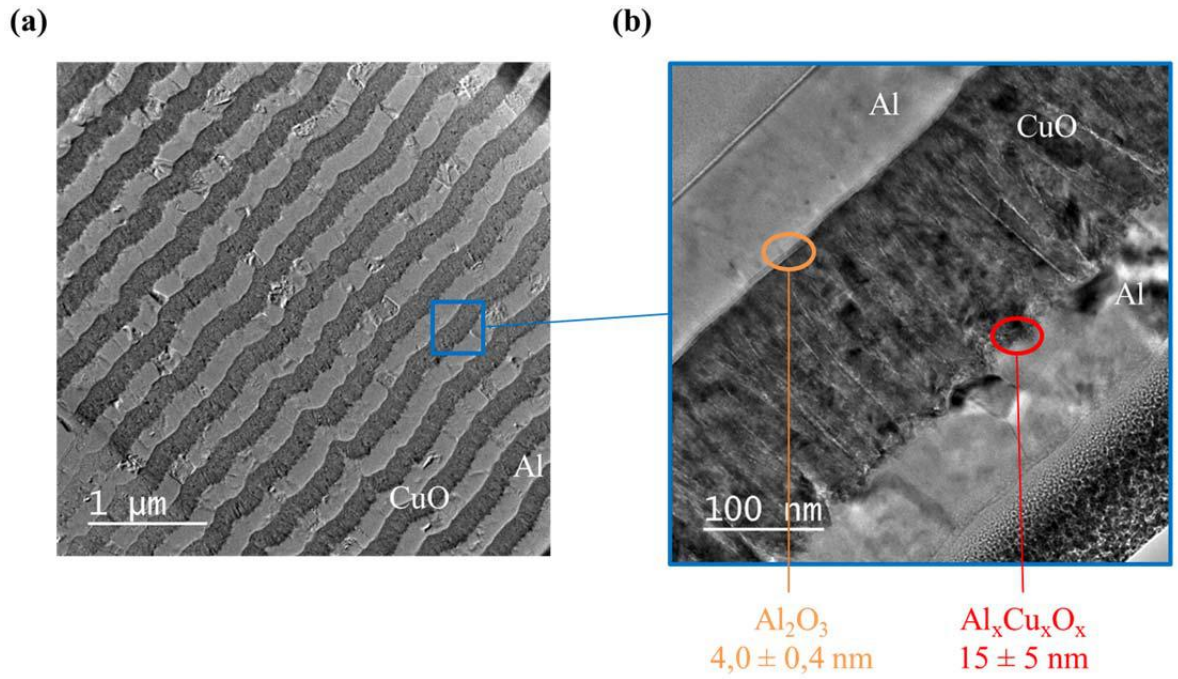



*Figure I.6 : Images MET (a) d'un empilement Al/CuO de 10 bicouches 200/200 nm réalisées avec le procédé UNIVEX et (b) zoom d'un tricouche Al/CuO/Al.*

Notons que la couche d'alumine entre Al et CuO (~ 4 nm) est plus épaisse que l'alumine native (~ 2 nm), c'est-à-dire, celle créée dès la présence d'air. Ceci a été expliqué par l'énergie acquise par les ions d'oxygène au sein du plasma réactif, qui viennent alors bombarder la surface d'Al avec assez d'énergie pour diffuser au travers, créant ainsi une oxydation plus profonde.

***Procédé TFE***

Un second bâti et procédé sont disponibles au LAAS depuis 2018. La géométrie de la chambre de dépôt est différente puisqu'elle est rectangulaire avec 4 cibles disposées côte à côte comme présenté sur la Figure I.7.

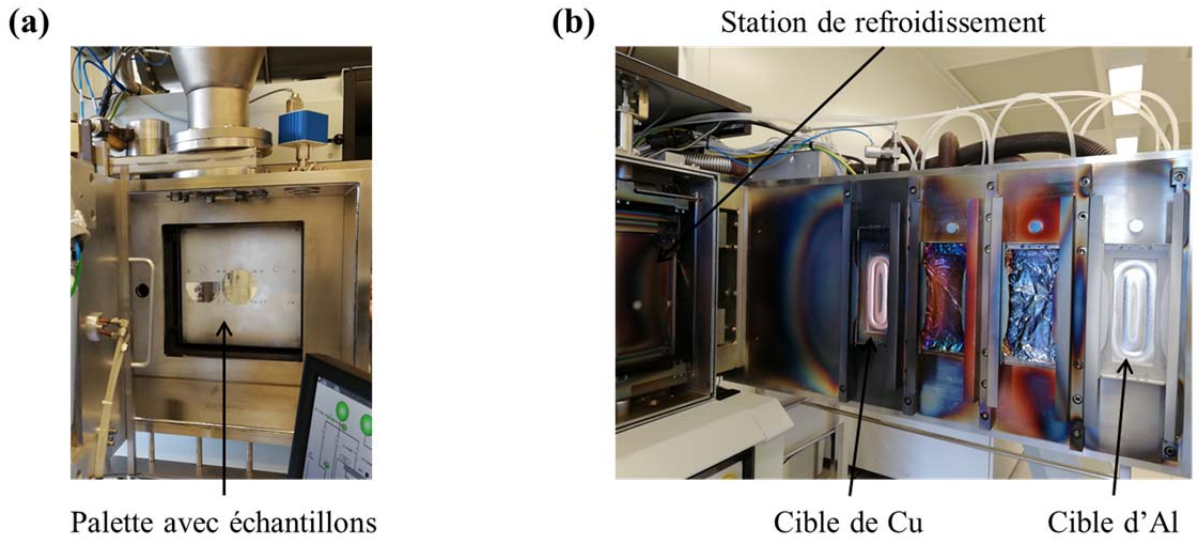



*Figure I.7 : (a) Photo de l'intérieur du sas d'introduction avec la palette de dépôt sur lequel des échantillons sont prêts à être déposés. (b) Photos de la partie cible de l'intérieur de la chambre de dépôt.*

L'échantillon/substrat est positionné verticalement sur un support appelé palette (*cf.* Figure I.7 (a)). Dans le procédé TFE, le plasma est créé localement autour de chacune des cibles donc les cibles voisines ne « voient » pas le plasma. De plus, la distance entre la cible et l'échantillon est très réduite, et vaut 5 cm.

Pour le procédé TFE, la qualité des couches (morphologie, densité, etc.), l'épaisseur ainsi que la composition dépendent de la quantité de gaz, de la pression dans la chambre de dépôt, de la puissance délivrée à la cible, de la vitesse de déplacement de la palette ainsi que du nombre de passes. Comme avec le procédé UNIVEX, nous obtenons des couches polycristallines avec une croissance colonnaire pour le CuO (*cf.* Figure I.8).

Cependant, avec le procédé TFE, les deux couches d'interfaces sont de même nature : un mélange d'Al, de Cu et d'O caractérisé par MEBT-SPE (Microscopie Electronique à Balayage en Transmission couplé à la Spectroscopie des Pertes d'énergie ou STEM-EELS en anglais). L'épaisseur de chacune d'entre elles, mesurées par MET, est différente : 4 nm pour la couche formée sur l'Al pendant le dépôt de CuO et 8 nm pour la couche formée lors du dépôt d'Al sur CuO. La différence d'épaisseur est expliquée par la différence de rugosité des couches : la rugosité de l'Al est de 2 nm alors que celle du CuO est de 4 nm pour des épaisseurs de couches de 200 nm. Enfin, nous pouvons noter que la densité du CuO est plus grande pour le procédé TFE que pour le procédé UNIVEX : 6,4 $g.cm^{-3}$ pour TFE et 5,2 $g.cm^{-3}$ pour UNIVEX.

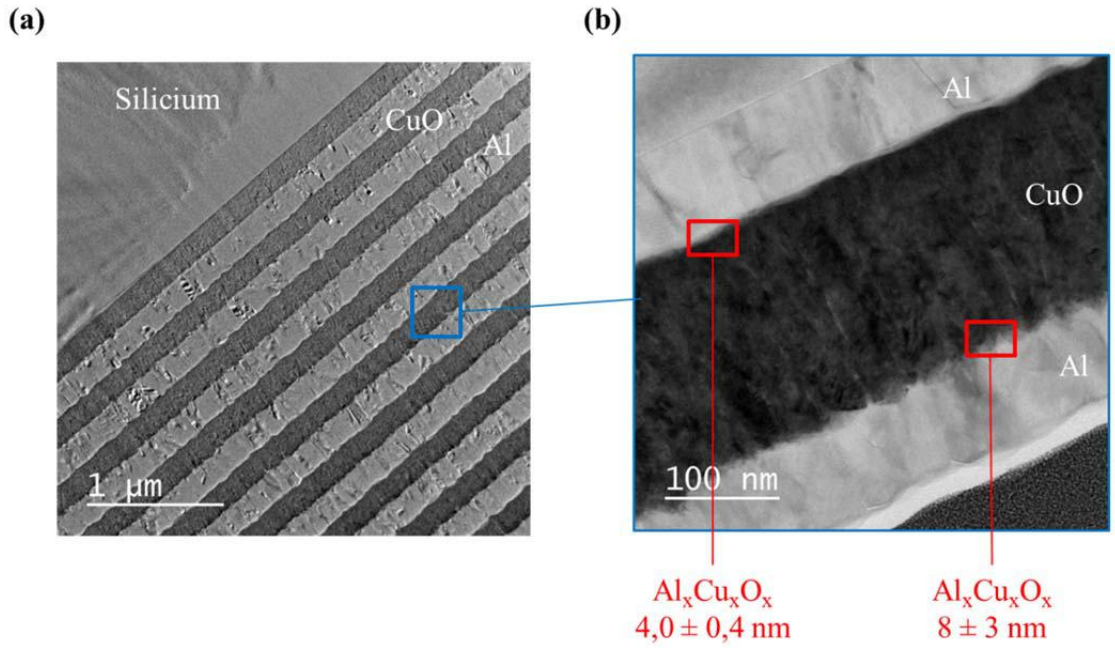



*Figure I.8 : Images MET (a) d'un empilement Al/CuO de 10 bicouches 200/200 nm réalisées avec le procédé TFE et (b) zoom d'un tricouche Al/CuO/Al.*

Ce travail montre bien que les paramètres du procédé du dépôt impactent grandement les propriétés des matériaux obtenues (morphologie, épaisseur et nature des interfaces entre les couches) pouvant modifier les propriétés énergétiques des thermites obtenues, comme nous le verrons ultérieurement dans la thèse.

### I.1.6. Ingénierie des interfaces dans le cas des multicouches thermites

Plusieurs équipes ont joué sur la nature des interfaces afin de modifier les propriétés thermiques des nanothermites et notamment la chaleur de réaction générée lors de la combustion. Dans la publication de Kwon *et al.* [68], les auteurs ont déposé une couche d'alumine par ALD (*'Atomic Layer Deposition'*) à l'interface entre les couches d'Al et de CuO. Dans un premier échantillon, un empilement Al/CuO/Al est réalisé en suivant le procédé de dépôt par PVD standard dans le bâti UNIVEX présenté précédemment. Et dans un second échantillon, une couche d'alumine de 0,5 nm d'épaisseur a été déposée par ALD après le dépôt de CuO et avant celui d'Al.

L'analyse thermique des deux échantillons a ensuite été réalisée par la méthode de Calorimétrie différentielle à balayage (DSC, '*Differential Scanning Calorimetry*' en anglais). Elle consiste à mesurer les échanges thermiques entre l'échantillon de nanothermites et un échantillon de référence suite à une rampe de chauffage lente (10 °C.min$^{-1}$ en général). L'intégration de ces différents pics exothermiques donne alors la chaleur de réaction produite par les multicouches.

Un pic principal exothermique de la réaction est présent dans les deux échantillons de Kwon *et al.*. Pour l'échantillon sans le dépôt par ALD, les réactions exothermiques apparaissent à plus basses températures, autour de 350-400 °C ce qui laisse penser que la réaction se consume avec de petites réactions au départ, dû à la diffusion des espèces, puis est suivi du pic principal de la réaction, caractéristique de l'oxydation de l'aluminium. Ce travail a montré que la nature de l'interface est déterminante dans la cinétique de réaction aux basses températures (< 400 °C). Dans le cas du dépôt d'alumine par ALD, seulement 0,5 nm suffit pour éviter les interdiffusions des éléments à basse température.

De manière similaire, Marin *et al*. [29] ont déposé un film mince d'oxyde de Zinc (ZnO) par ALD à l'interface entre CuO et Al. Ceci améliore le rendement de la réaction, qui génère alors 98 % de la chaleur théorique contre 74 % sans cette couche à l'interface. De plus, sur les spectres DSC, un seul pic exothermique est obtenu à 900 °C et non plus en deux pics principaux à 550 et 850 °C. La formation d'un film de $ZnAl_2O_4$ lors du dépôt de ZnO à l'interface permet donc de bloquer efficacement l'oxydation de l'aluminium à basse température et la formation des intermétalliques responsables des réactions à basse température.

### I.1.7. Résumé

La réaction d'oxydoréduction se produisant au sein des thermites produit une grande quantité de chaleur et parfois même du gaz. L'aluminium est le métal le plus utilisé en tant que réducteur car il possède l'une des plus grandes énergies d'oxydation ; il peut être associé à un grand nombre d'oxyde métallique pour générer des effets variables [56], [60], [61], [73].

Nous retiendrons que les propriétés énergétiques des thermites, comme la vitesse de combustion, la chaleur générée ou encore la sensibilité aux décharges électrostatiques varient en fonction de la nature de l'oxyde utilisé [67]. Le couple Al/CuO est très répandu car il génère une des plus importantes chaleur de réaction [34] avec du gaz tout en étant peu sensible aux ESD. De plus, les réactifs Al et CuO, sont compatibles avec les technologies MEMS. C'est d'ailleurs pour toutes ces raisons que nous avons choisi ce couple.

Outre la stœchiométrie, dans le cas du mélange physique de nanoparticules Al/CuO, les paramètres influençant le plus les propriétés de combustion sont : la taille des particules, l'épaisseur de la couche d'alumine en surface des particules d'Al [7], [73] et l'homogénéité du mélange [74]. Pour les multicouches, les paramètres les plus influants sur les propriétés de combustion sont l'épaisseur et le nombre de bicouches [73] ainsi que l'interface entre ces dernières [68]. Dans tous les cas, avant l'utilisation de nanothermites, il convient donc de bien caractériser les réactifs composant le mélange.

Contrairement au mélange physique de poudre très répandu et permettant une grande variété de performances en variant le type de nanoparticules et leur condition de mélange, les

dépôts par PVD de multicouches sont une alternative technologique pour déposer des couches minces directement sur un dispositif d'initiation. Cette technologie permet un empilement dense de monocouches d'Al et de CuO, avec un très bon contact entre les réactifs et une très bonne pureté des couches. Mais elle est limitée au dépôt en couche mince (< 15 µm).

Comme mentionné en introduction de ce chapitre, la façon dont se déroule la réaction chimique dans la thermite dépend aussi très fortement des conditions d'amorçage ou d'initiation. Ainsi, la partie qui suit présente les méthodes d'initiation des nanothermites, qu'elles soient particulaires ou en multicouches.

## I.2. L'initiation des nanothermites

Les nanothermites sont stables jusqu'à leur température d'initiation déterminée entre 515 °C et 900 °C en fonction de l'épaisseur des couches ou de la taille des particules et en considérant un chauffage uniforme (dépôt sur plaque chauffante régulée en température). En chauffant jusqu'à cette dernière, la réaction peut être déclenchée, c'est ce que l'on appelle l'initiation. Cette énergie peut être amenée par l'intermédiaire d'une irradiation laser [54], d'un choc ou frottement mécanique [75], thermiquement par point chaud [76] ou par décharge électrostatique [77], comme nous allons le voir dans les sections qui suivent exposant l'état de l'art de tous les travaux sur l'initiation des nanothermites.

### I.2.1. Initiation par impact/choc

Un dispositif de tube à choc est présenté schématiquement en Figure I.9. Il est composé de deux sections, une à haute pression (amont) et une à basse pression (aval), séparées par un diaphragme. Dans la partie aval, le mélange de gaz peut être adapté en fonction de l'expérience. Le principe est le suivant : la section amont est remplie d'un gaz, type hélium ou hydrogène, jusqu'à déchirement du diaphragme. Ceci entraine une onde de choc se propageant dans la partie aval jusqu'à la chambre de test où se trouve l'échantillon à initier. L'onde se réfléchie ensuite sur le mur et retraverse l'échantillon, en le chauffant et le compressant une seconde fois. Les conditions constantes de pression et de température après l'onde de choc réfléchie durent assez longtemps pour étudier les réactions chimiques se produisant. De cette manière, l'échantillon est presque instantanément introduit dans un gaz chaud et l'allumage et la combustion de ce dernier peuvent être contrôlées optiquement.

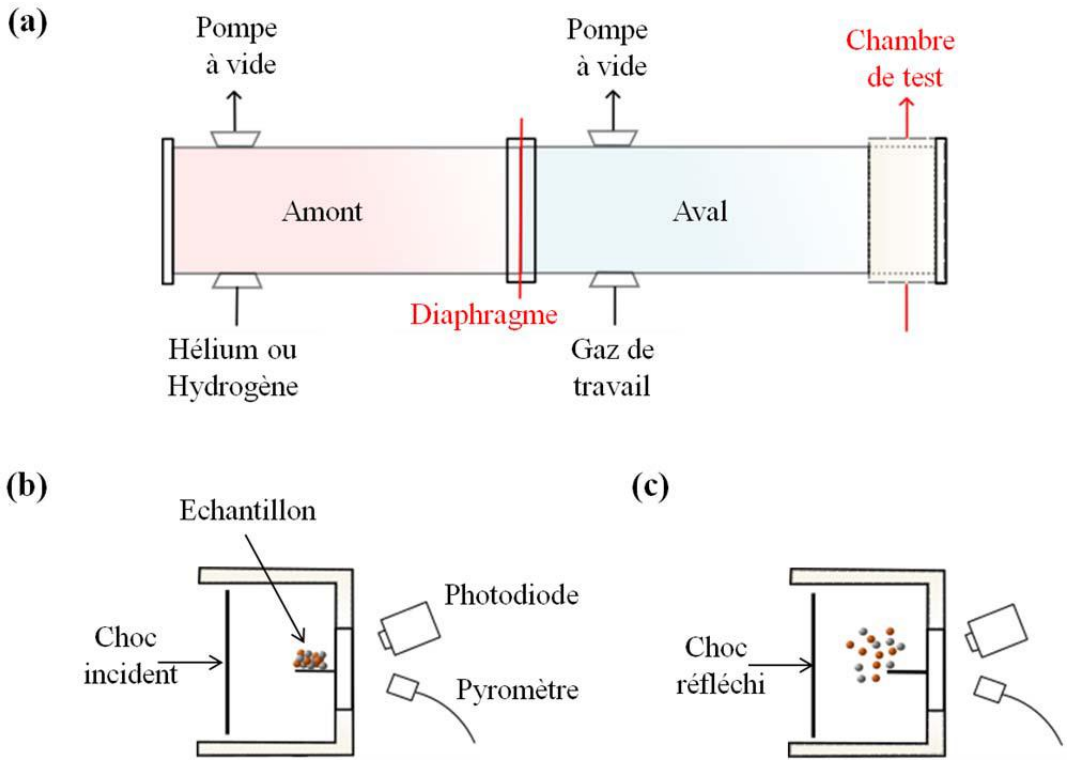



*Figure I.9 : (a) Schéma de principe d'un tube à choc. Schéma de la chambre de test (b) avant le passage de l'onde de choc et (c) après.*

Dans les années 2000, plusieurs groupes de recherches ont utilisé cette méthode afin d'étudier la combustion des thermites en poudres [75], [78]. La caractérisation de l'initiation de nanothermites dans le tube à choc, permet aussi l'obtention de mesures précises du délai d'allumage et de la température des particules pendant la combustion. De plus, il est possible de contrôler l'environnement dans lequel les thermites sont initiées et ainsi de mieux comprendre les mécanismes d'initiation entrant en jeu. Cependant, les mesures avec ce type de système sont très dépendantes de la taille et de l'agglomération des particules rendant la compréhension plus complexe.

D'autres systèmes d'initiation par choc ont été développés. Par exemple, certaines équipes ont employé un système composé d'un laser qui met en mouvement un paillet impactant les nanothermites en poudres [77]. Ce type d'impact crée un choc planaire sur la thermite. La vitesse du paillet peut être adaptée et suivie en temps réel ainsi que la réaction de thermites. Lorsque le paillet impacte les particules, la pression, la densité et la température de ces dernières augmentent au fur et à mesure que l'onde de choc traverse l'échantillon. Lors de l'impact, plusieurs ondes de choc se propagent aux interfaces des particules, ou s'écrasent sur des défauts ou du vide. Cela engendre un échauffement par friction des particules. Tous ces facteurs peuvent créer des régions avec des températures très élevées, couramment appelées points chauds favorisant l'initiation. Cette méthode d'initiation permet d'obtenir des

informations sur l'initiation à la suite d'un échauffement très rapide (vitesses de chauffage $10^{10}$-$10^{11}$ K.s$^{-1}$).

Dans quelques dispositifs pour un nombre limité d'applications, les matériaux énergétiques, en particulier les explosifs, sont initiés par impact ou choc [79], [80]. Cependant, d'un point de vue recherche et compréhension, les résultats de ces tests sont difficiles à interpréter en termes d'initiation à cause des multiples phénomènes qui entrent en jeu, comme la rupture de l'échantillon ou encore l'initiation des fragments et la mise en forme de la thermite. De plus, le dispositif de test possède une taille imposante avec une nécessité d'avoir des systèmes sous vide et un contrôle des gaz pour le cas du tube à choc.

### I.2.2. Initiation par décharge électrostatique

L'initiation par arc électrique est principalement utilisée pour déterminer le niveau de sensibilité des thermites, communément appelé test de décharge électrostatique. Le principe est de créer une étincelle à partir d'un matériau conducteur. Cette dernière est créée lorsque le champ électrique appliqué dépasse la résistance au claquage diélectrique du milieu. En fonction du champ électrique appliqué l'étincelle sera d'une puissance et d'une dimension différente et pourra servir à initier les thermites. La vitesse de chauffage obtenue avec cette technique est du même ordre de grandeur que pour l'initiation par choc, soit autour de $10^{10}$ K.s$^{-1}$. La Figure I.10 présente un dispositif de test d'initiation par arc électrique. L'échantillon est disposé dans un creuset, et l'électrode est placée très proche de la surface de ce dernier. L'unité de décharge permet de contrôler l'énergie envoyée dans l'électrode, et par conséquent l'énergie de l'arc produit. La réaction peut être suivie à l'aide d'une caméra, d'une photodiode, ou d'autres appareils de mesure, en fonction des informations que l'on souhaite obtenir.

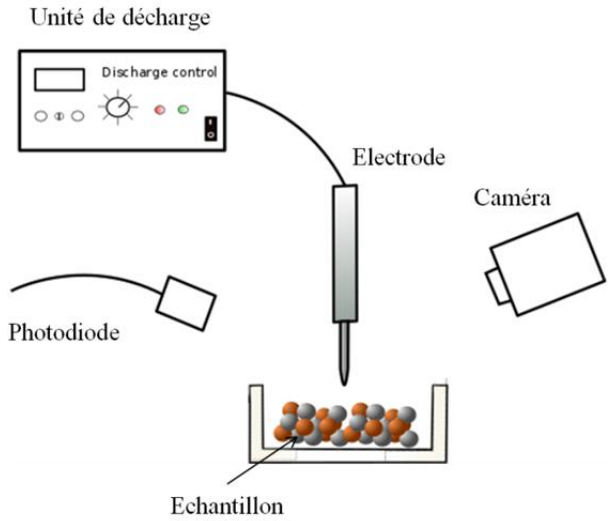



*Figure I.10 : Schéma de principe d'un dispositif de test d'initiation par arc électrique.*

L'équipe de Dreizin *et al*. a montré qu'il était possible d'initier des nanothermites, Al/CuO et Al/$MoO_3$ par décharge électrostatique. L'énergie des décharges électriques ne semble pas influencer l'initiation, contrairement à la composition des poudres, le vieillissement ou la présence d'une autre espèce métallique dans le mélange. Ils ont montré que les poudres Al/CuO s'initient plus rapidement que Al/$MoO_3$, respectivement 0,05 ms et 2,05 ms [81]. Cependant, l'initiation par décharge électrostatique est plus souvent utilisée pour tester la sensibilité à l'environnement des matériaux et non pour les initier car difficile à mettre en œuvre : il faut créer un arc électrique important et maitriser la distance entre la pointe et le matériau.

### I.2.3. Irradiation laser

Plusieurs équipes de recherche ont utilisé une source laser dont la puissance minimale est 20 W [67], [74], [82] pour initier la réaction d'oxydoréduction. Dans certains cas, le faisceau laser est amené d'une source au matériau énergétique par l'intermédiaire d'une fibre optique comme schématisé sur la Figure I.11 (a). La fibre peut être en contact ou non du matériau. Le faisceau laser irradie alors le matériau énergétique au niveau de l'interface fibre/matériau. L'irradiation du laser, chauffe localement le matériau qui absorbe l'énergie lumineuse. Lorsque la température atteint la température de décomposition/d'initiation du matériau, la réaction s'initie et la combustion s'opère. Dans d'autres cas, le faisceau laser est amené au matériau par l'intermédiaire d'une lentille de focalisation comme présenté sur la Figure I.11 (b). Notons que parfois il est nécessaire de déposer une couche de carbone en surface de l'échantillon afin d'optimiser l'absorption du laser sur la surface de l'échantillon.

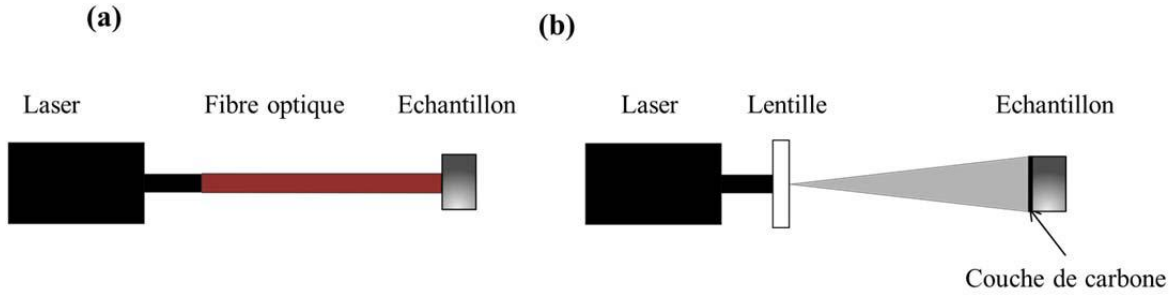



*Figure I.11 : Schémas de principe de l'initiation laser, (a) avec une fibre optique (b) ou avec une lentille de focalisation.*

Il existe différents types de lasers, qui ont chacun leur particularité et permettent des vitesses de chauffage variant de $10^6$ à $10^9$ $K.s^{-1}$. Dans les études de recherche, des lasers types lasers à gaz ou solides sont utilisés car ils permettent d'avoir un temps de chauffage très rapide dû à des puissances très hautes et avec une bonne reproductibilité. Pour les applications, par contre, les diodes lasers sont employées car elles ont l'avantage d'être légères, peu encombrantes et peu coûteuses [79].

Pantoya *et al.* ont étudié l'initiation de nanothermites en poudres $Al/MoO_3$ par laser $CO_2$ d'une puissance de 50 W afin de déterminer le temps d'initiation en fonction de la stœchiométrie du mélange et de la taille des particules d'aluminium [67]. Le temps d'initiation détecté par caméra rapide, est diminué par 500 lorsque la taille des particules d'Al diminue du micromètre à la centaine de nanomètres, ce qui confirme l'importance des dimensions des réactifs. De plus, ils ont montré que le temps d'initiation était le plus petit et la vitesse de combustion la plus grande pour un mélange légèrement riche en aluminium (stœchiométrie $\emptyset = 1{,}2$). Ceci est expliqué par l'encapsulation d'air au sein du mélange de nanoparticules pendant la compaction et dont l'oxygène réagit avec l'aluminium. Avoir une composition légèrement plus riche en aluminium permet d'avoir un transport d'oxygène venant de l'oxydant et aussi de l'air emprisonné. Cette étude montre, outre la possibilité d'initier les nanothermites par laser, que le temps d'initiation et la vitesse de combustion des poudres sont très dépendants de la stœchiométrie et aussi de la taille des particules, comme présenté auparavant.

L'initiation de nanothermites par source laser offre des avantages indéniables par rapport à l'initiation par choc ou décharge électrostatique : le flux d'énergie envoyé à l'échantillon est quantifié et reproduit avec une excellente précision. Le laser permet d'atteindre un chauffage rapide et très localisé (quelques $\mu m^2$) non possible par d'autres techniques. Cependant, la puissance du laser peut induire une ablation de la thermite ou peut être absorbée par la thermite. De plus, les interactions laser/thermites sont peu connues, rendant les expérimentations difficiles.

Dans une perspective applicative, notons aussi que les perturbations électrostatiques et les radiations électromagnétiques environnementales n'altèrent pas le signal laser transmis à travers les fibres optiques, contrairement à une initiation électrique. Mais l'initiation laser, ou optopyrotechnique, bien que développée depuis plusieurs années dans certaines applications, nécessite un système complexe comprenant parfois des fibres optiques et dont le tout représente un coût assez conséquent comparé à l'initiation électrique, qui est, elle, bien connue et facile à mettre en œuvre aussi bien industriellement que d'un point de vue recherche. C'est pour cela que la plupart des systèmes à bas coût utilisent l'initiation électrique.

### I.2.4. Initiation électrique

Simplement, un fil conducteur ou résistif est recouvert de nanothermites et un courant est appliqué au travers, comme présenté en Figure I.12.

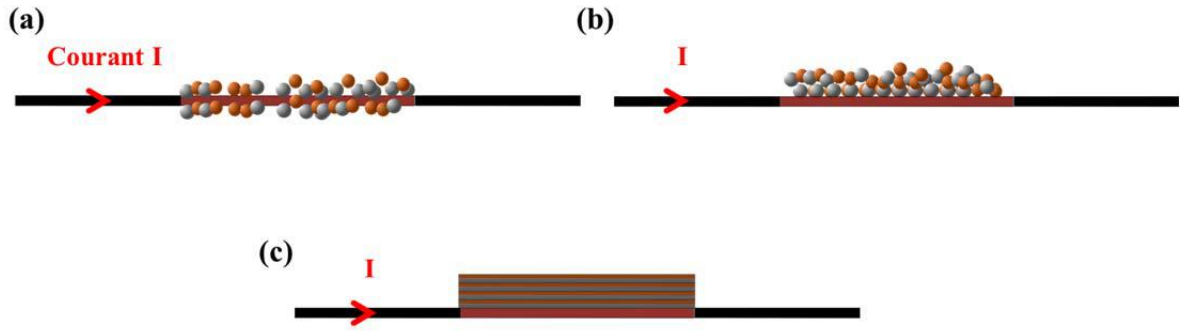



*Figure I.12 : Schéma de l'initiation électrique. (a) Fil avec une couche de nanothermites. (b) Fil avec une composition en poudres au-dessus et (c) fil avec une thermite multicouches.*

Les initiateurs électriques sont classés en trois catégories en fonction de la physique mise en jeu lors du transfert de l'énergie électrique au matériau à initier : les initiateurs à fil explosé, à pont semiconducteur et à fil chaud. Seuls les deux derniers, les plus couramment étudiés pour l'initiation de nanothermites Al/CuO seront détaillés ici.

### *I.2.4.1. Initiateurs à pont semiconducteur*

Un initiateur à pont semiconducteur est un élément résistif qui convertit l'énergie électrique en un plasma à haute température. Il a été conçu par Hollander *et al.* en 1969 puis breveté par Sandia National Laboratory dans les années 80 [83]. Il consiste en un pont semiconducteur dopé ou non en arséniure de gallium ou silicium, le tout déposé sur un substrat isolant et recouvert du matériau énergétique, comme présenté en Figure I.13. Le passage d'un fort courant vaporise le pont semiconducteur qui génère un plasma initiant la composition. Un initiateur de ce type permet de valider une condition de non feu de 1 A (passage d'un courant de 1 A pendant 5 min sans initiation), et un temps de réaction rapide, de l'ordre de 20 µs [84].

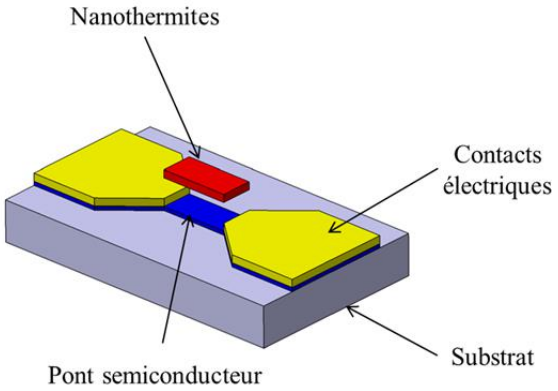



*Figure I.13 : Représentation schématique d'un initiateur à pont semiconducteur.*

Plusieurs équipes ont travaillé sur l'intégration de nanothermites et de bimétalliques sur ce type d'initiateur. Par exemple, certaines équipes ont montré qu'il était possible

d'améliorer la fiabilité de l'initiateur (reproductibilité de l'assemblage et de l'initiation) en déposant alternativement des couches de Al/CuO, Al/Ni, $Al/Bi_2O_3$ ou encore $Al/MoO_3$ par pulvérisation cathodique [53], [85]–[89].

Une équipe chinoise s'est focalisée, en 2013, sur la fabrication d'initiateurs à pont semiconducteur intégrant des nanothermites Al/CuO puis des bimétalliques Al/Ni en multicouches [53], [85]. Un pont semiconducteur en silicium est utilisé, et les nanothermites sont déposées par pulvérisation cathodique au-dessus (*cf.* Figure I.14). L'initiation est réalisée par décharge d'une capacité de 47 µF et 30 V dans les contacts électriques de l'initiateur, et la réaction est suivie par une caméra rapide. L'énergie électrique de la capacité est fournie à l'initiateur, qui cause l'échauffement rapide du pont semiconducteur jusqu'à son explosion. L'explosion du pont éjecte alors des particules chaudes qui viennent ensuite initier localement les nanothermites. Ces travaux ont montré qu'il était possible d'initier la réaction d'oxydoréduction de la thermite Al/CuO en moins de 40 µs avec une énergie d'initiation de 21 mJ, et que 1,57 mJ suffisent pour initier la réaction.

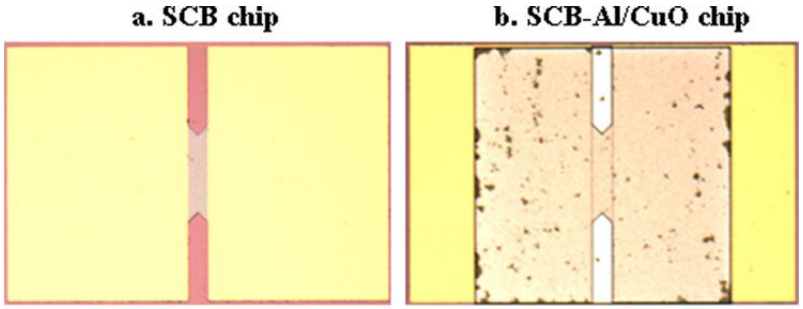



*Figure I.14 : Vues de dessus de la puce réalisée dans l'étude de Zhu et al. (a) sans et (b) avec la nanothermite Al/CuO ou Al/Ni. Le carré de nanothermite mesure 1 x 1 mm²* [53], [85]. *(Copyright © 2013 AIP Publishing LLC)*

Plus récemment, Xu *et al*. ont étudié l'influence de l'épaisseur et du nombre de bicouches d'$Al/MoO_3$ sur la flamme générée par l'initiateur à pont semiconducteur [88]. Ils ont montré qu'en augmentant le nombre de bicouches de 2 à 60, *i.e.* en diminuant l'épaisseur de la bicouche de 1500 nm à 50 nm, la réaction de nanothermites génère une flamme de 140 à 600 µs, respectivement. L'initiation est réalisée par décharge d'une capacité de 47 µF et 30 V mais les temps et énergies d'initiation n'ont pas été relevés, puisque les travaux étaient concentrés sur la génération de flamme.

L'intégration des nanothermites Al/CuO sur des initiateurs à pont semiconducteur est donc démontrée et les performances des initiateurs obtenus ont été grandement améliorées depuis plusieurs années. Cependant, divers défis fondamentaux, tels que le contrôle de l'explosion du pont et des problèmes de fiabilité de l'allumage subsistent [53], [87].

### *I.2.4.2. Initiateurs à fil chaud*

Les initiateurs à fil chaud sont composés d'un filament résistif sur lequel est déposé la nanothermite sous forme de poudre ou de multicouches comme présenté en Figure I.15. Le passage d'un courant dans le filament entraine un échauffement par effet Joule de ce dernier, qui conduit à l'auto-inflammation de la thermite au contact.

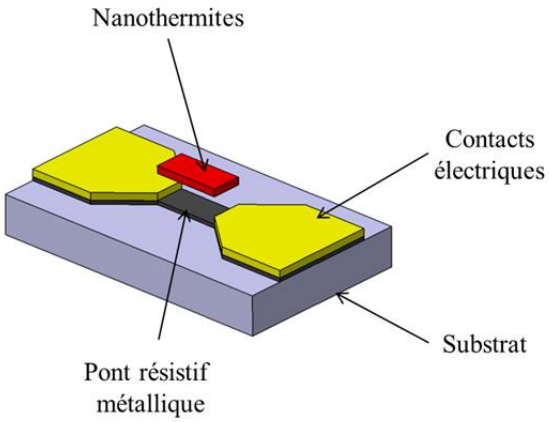



*Figure I.15 : Représentation schématique d'un initiateur à fil chaud.*

Les travaux du LAAS font référence : en 2008, un initiateur miniature (quelques mm²) composé d'un filament en platine recouvert de nanofils de CuO et d'une couche d'Al [10] a été réalisé. Le test de 50 initiateurs a montré 98 % de réussite avec une énergie d'initiation de 0,12 - 0,70 mJ, soit plus de 10 fois plus petit que l'énergie d'initiation d'un pont semiconducteur.

Peu après cela, en 2010, la thèse de M.Petrantoni a conduit au développement d'une technologie d'intégration de nanothermites Al/CuO multicouches sur ce même initiateur [23]. Par la suite, les travaux de G.Taton ont fait naitre la **puce d'initiation appelée pyroMEMS** [11] dont la technologie fait toujours référence aujourd'hui. Elle est composée d'un filament titane en couche mince, sur lequel les nanothermites Al/CuO sont déposées. Afin d'obtenir des énergies d'initiation basses, compatibles avec une électronique de commande embarquée, une membrane et un film en polymère isolent thermiquement le filament en titane du substrat pour minimiser les pertes par conduction, comme présenté en Figure I.16 (a). Le passage d'un courant de 1 A au travers du filament déclenche la réaction de combustion en moins de 100 µs. Cette puce a ensuite été améliorée par L.Glavier afin de pouvoir l'intégrer dans un micro détonateur [80]. Pour se faire, le procédé de fabrication a été simplifié en remplaçant la membrane et le film en polymère par un film de Kapton, comme présenté sur le schéma en Figure I.16 (b). Après cette modification, le temps d'initiation sous 1 A est de 60 µs et le seuil de non feu est lui d'une valeur de 0,1 A. Le seuil de non feu est mesuré expérimentalement et correspond à la valeur minimale du courant pour lequel il n'y a pas d'initiation (pendant 10 s de passage de courant).

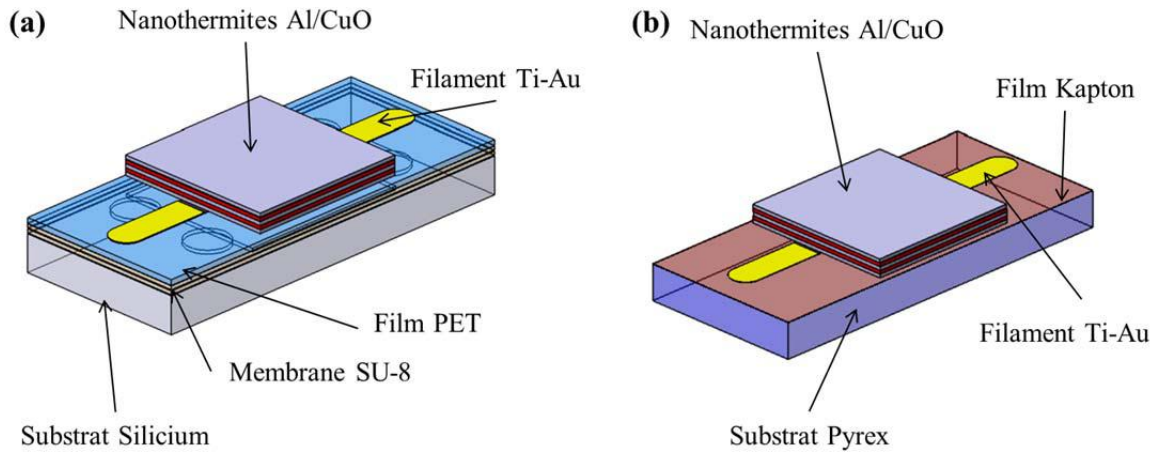



*Figure I.16 : Schémas des puces pyroMEMS développées au cours de la thèse de (a) G.Taton* [25] *et de (b) L.Glavier* [26].

Le Tableau I.3 présente une comparaison des deux pyroMEMS réalisés au LAAS qui viennent d'être évoqués.

*Tableau I.3 : Comparaison des caractéristiques d'initiation des deux pyroMEMS réalisés au LAAS.*

| **Paramètre** | **PyroMEMS G.Taton** ***Silicium / SU-8 / PET*** | **PyroMEMS L.Glavier** ***Pyrex / Kapton*** |
|---|---|---|
| Condition de non feu (mA) | 250 | 100 |
| Temps initiation sous 0,35 A (µs) | 263 | 136 |
| Temps initiation sous 1 A (µs) | 18[1] | 59 |

Nous observons que la condition de non feu est 2,5 fois plus grande pour la technologie Silicium/SU-8/PET comparée à la technologie pyrex/Kapton. De plus, les temps d'initiation pour de faibles courants (< 1 A) sont plus longs pour la technologie Silicium/SU-8/PET. Cette différence s'explique par la différence de conductivité thermique du matériau support du filament, qui est 1,7 fois plus importante pour le film en PET (0,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$) que pour le Kapton (0,12 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Par contre, pour des courants > 1 A, les pertes deviennent négligeables et les temps d'initiation sont équivalents avec les deux technologies. Ces puces étant destinées à être commandées par une électronique embarquée, et donc à bas courant, le Kapton a été retenu par les partenaires industriels de la thèse de L.Glavier, puisqu'il permet une initiation avec une énergie de moins de 1 mJ contre 2 mJ pour les puces sur film PET.

[1] Ce résultat peut paraître incohérent. Cependant, je n'ai pas plus d'informations car ce résultat a été récupéré de la thèse de G.Taton.

### I.2.5. Résumé

Le mode d'initiation influence la vitesse de chauffage de la portion du matériau sollicitée ce qui, par conséquent, influe grandement sur les caractéristiques de l'initiation de la combustion qui s'en suit. En effet, l'initiation de la même composition Al/$MoO_3$ par laser ou par choc montre des vitesses de combustion de 1 à 3 ordres de grandeur plus grandes pour l'initiation par choc dont la vitesse de chauffage est 100 à 1000 fois plus élevée [77], [90]. Nous retiendrons que l'initiation par choc est la méthode permettant d'avoir la vitesse de chauffage la plus élevée, mais en contrepartie les expériences sont difficiles à interpréter. D'un autre côté, l'initiation laser permet d'avoir des informations sur l'initiation avec une vitesse de chauffage plus réduite mais nécessite des précautions quant à l'utilisation de lasers. Enfin, l'initiation électrique, très largement utilisée, permet des vitesses de chauffage plus réduites que les deux autres, mais est facile à mettre en œuvre et moins contraignante d'un point de vue sécurité et dimensions des dispositifs d'initiation.

L'équipe NEO du LAAS a développé au travers de trois thèses de doctorat, celles de M.Pétrantoni, G.Taton, L.Glavier, des dispositifs d'initiation électrique de type « fil chaud » fabriqués en technologie MEMS, appelés puces pyroMEMS. Les performances obtenues sont parmi les meilleures de l'état de l'art puisqu'il suffit de seulement 1 mJ pour initier une nanothermite en moins de 60 µs avec des reproductibilités de 90 % pour la technologie sur Kapton. L'avantage de cette technologie, outre les performances obtenues, est sa relative simplicité (simple filament chauffant sur substrat isolant qui chauffe la nanothermite à sa température d'auto-inflammation) et sa compatibilité avec une commande par circuit électronique basse tension. Enfin, la versatilité des technologies MEMS permet, en faisant varier les dimensions du filament et les matériaux constitutifs, d'adapter les caractéristiques d'initiation aux contraintes applicatives (seuil de non feu, temps initiation, …). Ainsi, mes travaux de thèse se baseront sur cette technologie et le savoir-faire disponible au LAAS que j'ai fait depuis évoluer pour remplir le besoin des deux applications que j'ai explorées dans la thèse : allumeur pyrotechnique et sectionneur électrique.

## I.3. Conclusion et objectifs de ma thèse

De par la très grande densité énergétique volumique (13 $kJ.cm^{-3}$) du couple Al/CuO, des empilements Al/CuO en films minces déposés par pulvérisation cathodique seront explorés pour remplacer les primaires des initiateurs pyrotechniques actuels qui sont très sensibles et non compatibles avec les technologies microélectroniques. Les caractéristiques des multicouches en terme d'épaisseur et de stœchiométrie seront adaptées pour régler l'intensité de la flamme et sa durée au matériau à initier et donc aux applications.

Pour générer des impulsions de pressions, des mélanges de nanopoudres Al/CuO seront mis en forme puis déposés par goutte au-dessus des multicouches. De façon similaire,

en choisissant la composition des nanoparticules, l'actionnement (génération de gaz avec différentes intensités et vitesses) peut être réalisé pour mettre en œuvre des réponses de sécurité rapides.

L'objectif technologique de ma thèse est donc clair : il s'agit de proposer et développer un processus de fabrication permettant de réaliser des composants pyrotechniques MEMS à base de nanothermites pour les diffuser dans les applications. Deux composants/fonctions ont été choisis pour leur pertinence applicative : inflammateur pour initier un secondaire de type ThPP, $BKNO_3$, ou GbSe (*cf.* Figure I.17 (a)) ou micro actionneurs pour sectionner des pistes électriques (*cf.* Figure I.17(b)).

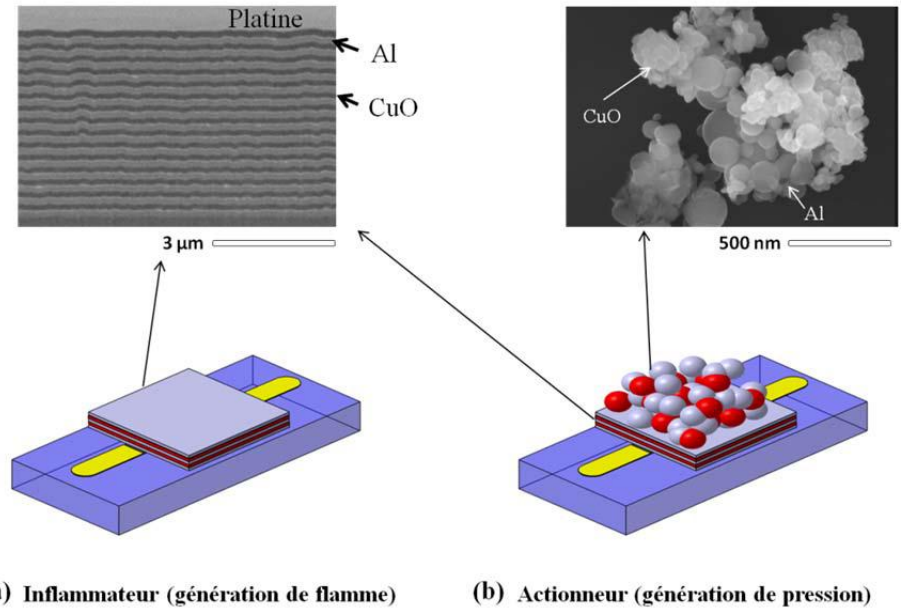



*Figure I.17 : Images MEB de nanothermites Al/CuO en poudres et en multicouches. Schémas des systèmes étudiés dans cette thèse pour générer (a) une flamme et (b) des impulsions de pressions.*

Le point commun et clé de ces deux fonctions/composants est le pyroMEMS qui initie la réaction de la nanothermite multicouches d'abord, puis les nanopoudres dans le cas de l'actionneur. Or, l'influence des paramètres environnants (taille du point chaud, vitesse de chauffe, environnement thermique) sur l'initiation des multicouches par point chaud n'a pas été étudié jusqu'ici, ce qui laisse encore quelques questions en suspens qui sont bloquantes pour maitriser la technologie pyroMEMS et la diffuser dans les applications.

Notamment, les questions suivantes restent sans réponses :

- Quelle est le volume minimal à chauffer à la température d'initiation pour amorcer la réaction ?
- Quelle est l'influence de la dose, de l'énergie d'initiation, sur la mise en régime de la combustion ?

- Quelle est l'influence des pertes thermiques au travers du support sur lequel est déposée la nanothermite sur l'initiation et sa mise en régime de combustion ?
- Quels sont les mécanismes qui gouvernent l'initiation et quels paramètres du matériau les régulent : épaisseur et nature des couches et des interfaces, nature de l'oxyde,… ?

Toutes ces questions ont motivé la première partie de mon travail de recherche : **étude expérimentale de l'initiation de nanothermites Al/CuO par filament chauffant pour en déduire des règles de conception et d'optimisation des pyroMEMS.**

Ensuite, l'intégration des multicouches sur les dispositifs d'initiation pyroMEMS de façon sécurisée, robuste et reproductible soulève des verrous technologiques importants que nous avons adressés au cours des 3 ans de thèse afin d'obtenir des composants (inflammateur et actionneur) valorisables industriellement :

- Interface thermique entre point chaud/filament chauffant et multicouches.
- Compatibilité des matériaux choisis pour obtenir des composants robustes (éviter les membranes suspendues) et optimisés (substrat en silicium très conducteur thermique à éviter).
- Intégration des nanoparticules sur multicouches.

***

Concrètement, mon travail de recherche s'est organisé en trois sous-objectifs qui ont guidé le déroulement chronologique de mes travaux. Le premier est donc l'étude des paramètres régissant l'initiation des nanothermites multicouches Al/CuO par filament chauffant Ti en couche mince déposée par évaporation qui sera présenté dans le Chapitre II. Le second concerne l'optimisation d'une puce pyroMEMS pour réaliser un inflammateur. Plusieurs points seront optimisés pour maximiser le rendement énergétique : le contact entre les multicouches et le filament chauffant, la structuration des multicouches (nombre et épaisseur des bicouches) et l'isolation thermique du point chauffant de la puce d'initiation. Ce travail sera résumé dans le Chapitre III. Et enfin, le dernier objectif, présenté dans le Chapitre IV, est la conception et l'assemblage d'un sectionneur de sécurité à nanothermites permettant l'éjection d'une piste de cuivre en moins de 1 ms.

Les innovations de ce travail ont été nombreuses et ont fait l'objet de nombreuses publications scientifiques et d'un futur transfert technologique :

- La compréhension des paramètres régissant l'initiation des nanothermites Al/CuO par point chaud résistif réalisé en couche minces [28], [29].
- La rédaction des règles de fabrication des puces pyroMEMS en fonction des performances souhaitées, jusqu'ici jamais réalisée [28].

- La conception et la fabrication d'un initiateur pyroMEMS optimisé pour allumer des compositions génératrices de gaz en cours de transfert vers un industriel.
- La conception et la fabrication d'un sectionneur miniature pour couper des pistes électriques [27].

# CHAPITRE II

# ETUDE DE L'INITIATION DE NANOTHERMITES AL/CUO PAR POINT CHAUD

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les deux systèmes pyrotechniques MEMS à base de nanothermites que nous allons développer dans la thèse : l'inflammateur pour initier un secondaire afin de générer du gaz et un micro actionneur pour sectionner des pistes électriques. Dans ces deux systèmes, des multicouches Al/CuO seront déposées par pulvérisation cathodique directement sur le support d'initiation afin d'initier la réaction d'un matériau énergétique secondaire ou de nanothermite en poudres Al/CuO (cas du sectionneur).

Ce second chapitre présente les travaux réalisés dans le cadre de l'étude des paramètres influençant l'initiation de multicouches Al/CuO. Rappelons que cette première étude focalisée sur l'initiation des multicouches a un double objectif. D'abord, elle vise à définir des règles de conception des pyroMEMS à nanothermites, premier maillon de la chaine pyrotechnique, en quantifiant le plus précisément possible l'influence des caractéristiques du dispositif (surface de chauffe, type de filament, type de substrat…) sur les caractéristiques d'initiation en terme de seuil de non feu, temps et énergie d'initiation. Ensuite, un modèle d'initiation simple, basé sur un couplage thermique/transport de matière a été établi pour supporter les résultats expérimentaux d'initiation et permettre la conception d'initiateurs pyroMEMS optimisés en fonction du cahier des charges des applications. Ces travaux ont fait l'objet de deux publications qui sont fournies dans leur intégralité en fin de chapitre.

Ce chapitre est organisé comme suit : après avoir défini quelques termes clés nécessaires à la compréhension de cette étude, nous présentons la structure et la technologie de fabrication de la puce pyroMEMS, objet central de ces travaux. Ensuite nous présentons les différentes méthodes et banc de caractérisation utilisés pour obtenir les caractéristiques d'initiation de la nanothermite. La partie résultats discute l'influence du substrat, de la surface de chauffe, ainsi que du nombre et de l'épaisseur des bicouches Al/CuO sur les caractéristiques d'initiation de la puce. Enfin, une dernière partie présente le modèle développé et compare les résultats de simulations avec ceux obtenus expérimentalement. Pour finir, la conclusion résumera les principaux résultats et énoncera les règles de conception des pyroMEMS à nanothermites.

## II.1. Définition de quelques termes clés pour l'étude

Dans un premier temps, il semble nécessaire de définir l'ensemble des termes qui seront utilisés tout au long de ce chapitre :

- Nanothermite : lorsque utilisé sans précision supplémentaire, il s'agit ici, c'est-à-dire dans ce chapitre, du dépôt multicouches Al/CuO déposé par pulvérisation sur la puce pyroMEMS.

- Temps d'initiation $t_{initiation}$ : définit le temps entre l'application du courant dans le filament résistif de la puce pyroMEMS et l'apparition du flash lumineux produit par la réaction Al/CuO.
- Puissance d'initiation $P$ : définit la puissance nécessaire à l'initiation de la nanothermite, c'est-à-dire l'apparition d'un flash lumineux. Elle est calculée par la multiplication du courant $I$ et de la tension $U$ envoyés dans le filament ($P = I \times U$).
- Energie d'initiation $E_{initiation}$ : définit l'énergie nécessaire à l'initiation de la puce. Elle est calculée comme le produit de la puissance $P$ et du temps d'initiation $t_{initiation}$ ($E_{initiation} = P \times t_{initiation}$ ).
- Seuil ou condition de feu/non feu : définit la puissance ou courant minimal nécessaire à l'initiation de la puce. En dessous de cette valeur, la réaction ne s'initiera pas, quel que soit le temps d'application du courant électrique, ici 10 secondes.
- Température d'auto-inflammation ou température d'initiation : l'initiation de la nanothermite se produit dès lors que cette dernière est chauffée jusqu'à la température d'auto-inflammation ou d'initiation. Dès que cette température est atteinte, la réaction auto-entretenue de thermite se produit, engendrant une flamme.

## II.2. Les puces d'initiation à nanothermites : pyroMEMS

Une puce d'initiation électrique de type pyroMEMS consiste en un filament résistif et deux contacts électriques de part et d'autre du filament, déposés sur un substrat (*cf.* Figure II. 1). Une couche mince de nanothermite multicouches est ensuite déposée et structurée en contact du filament résistif.

La Figure II. 1 donne une vue éclatée et plus générale de la puce et de chacun de ses constituants.

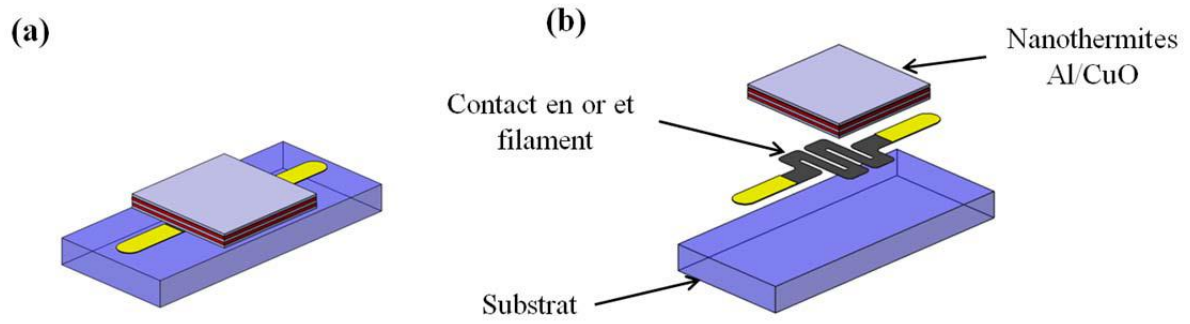



*Figure II. 1 : (a) Représentation schématique 3D et (b) vue éclatée d'un pyroMEMS.*

La taille de la puce étant réduite, quelques mm², elle est réalisée à partir de substrat et exclusivement avec des procédés issus des technologies de la microélectronique (dépôts et structurations de résine, dépôts en phase vapeur, gravures chimiques et recuits) dont l'étape centrale est la photolithographie.

Les éléments clés de la puce d'initiation qu'il convient d'étudier dans cette étude pour à terme les optimiser, sont donc :

- **Le filament** car le choix du matériau résistif, son épaisseur et sa surface impacte grandement l'efficacité du chauffage par effet Joule.
- **Le support du filament et de la nanothermite, le substrat,** qui a un rôle thermique fondamental mais aussi mécanique. Notamment, pour assurer la robustesse des initiateurs, nous éliminons la possibilité de réaliser des membranes suspendues même si ces dernières assurent un isolement thermique optimal, comme décrit dans le chapitre I présentant les résultats des travaux antérieurs.
- **La nanothermite** car ses caractéristiques dimensionnelles et structurelles impactent directement l'intensité de la flamme générée.

Pour chacun de ces éléments constitutifs, nous discutons des choix de conception ci-après.

## II.2.1. Le filament

Différents types de matériaux résistifs peuvent être déposés en couches minces par évaporation et disponibles au LAAS : le titane, le platine ou le nickel-chrome 80/20 (80 % de nickel et 20 % de chrome).

Une étude comparative de ces 3 matériaux a été réalisée. Pour cela, une couche mince de chacun d'entre eux a été déposée sur un substrat pyrex et le niveau de contrainte et la résistivité (ou la résistance/carré, R□) de la couche ont été caractérisées. La R□ est déterminée par mesure 4 pointes avec un résistivimètre de l'entreprise Changmin Tech (Modèle CMT-SR2000) et les mesures sont exprimées en Ω/□. Pour cela, un courant de 1 mA est envoyé au sein de deux des quatre pointes, et la tension est mesurée aux bornes des deux autres, la résistance/carré est ensuite déterminée en fonction des paramètres géométriques (*cf.* Annexe I). La contrainte est donnée en MégaPascal, MPa, et déterminée par la mesure du rayon de courbure de l'échantillon à l'aide d'un profilomètre mécanique de l'entreprise KLA Tencor (Modèle P17), qui permet de calculer la contrainte à partir de la formule de Stoney. Une contrainte positive fait référence à une couche mince en tension, et en compression pour une contrainte négative (plus de détails sont donnés en Annexe I).

Le Tableau II.1 présente les résultats de cette étude comparative en termes d'épaisseurs, de résistance/carré et contraintes mécaniques internes pour chacun des matériaux.

*Tableau II.1 : Analyse et résultats des caractérisations des couches résistives (épaisseurs, contraintes et R□) déposées par évaporation.*

| **Matériau** | **Epaisseur consigne (nm)** | **Epaisseur mesurée (nm)** | **Contrainte (MPa)** | **R□ (Ω/□) Résistivité électrique (Ω.m)** | **Coût pour 100 nm Juillet 2017 (tarifs recherches)** | **Analyse** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ti** | 350 | 366 ± 4 | 162 | 1,83 ± 0,05<br>$6{,}77.10^{-7}$ | 1,25 | Peu coûteux<br>Peu contraint |
| **NiCr** | 120 | 103 ± 8 | 877 | 15 ± 1<br>$1{,}53.10^{-6}$ | 1,12 | Trop résistif |
| | 240 | 260 ± 10 | Mesures impossibles, non adhérence de la couche car trop contrainte | | | Trop contraint |
| **Pt** | 140 | 160 ± 7 | 955 | 1,07 ± 0,04<br>$1{,}71.10^{-7}$ | 95,57 | Trop contraint<br>Trop coûteux |

Tout d'abord, quel que soit le type de matériau, les épaisseurs mesurées sont différentes des valeurs de consigne (épaisseur demandée à l'opérateur). Pour le titane nous observons une différence de 5 % entre l'épaisseur de consigne et la valeur mesurée. Pour le nickel-chrome, cette variation s'élève à 14 % pour une épaisseur de dépôt de 120 nm et 8 % pour une épaisseur de dépôt de 240 nm. Enfin, pour le platine elle vaut 14 %. Ces dispersions sont inhérentes à nos équipements de dépôt qui sont utilisés pour différents procédés et dont la calibration n'est pas réalisée avant chaque dépôt.

Nous notons que la contrainte interne des couches de NiCr et de Pt est très élevée (> 800 MPa en tension) ce qui est incompatible avec un dépôt de couche mince fiable et fonctionnel : en effet nous considèrerons habituellement qu'un film mince est peu contraint lorsque sa contrainte est inférieure à 100 MPa, que cette dernière soit en tension ou en compression. Notamment, nous observons la non adhérence du film de NiCr d'épaisseur 240 nm sur le substrat, témoin des trop fortes contraintes internes. Ainsi, les couches

résistives NiCr et Pt ne pourront pas être utilisées dans un dispositif pyroMEMS qui pourra être soumis à des variations de température inhérentes aux applications (spatiales notamment).

Le Tableau II.1 résume aussi les principales caractéristiques des films résistifs étudiés. Sachant que dans de nombreuses applications la valeur de la résistance de l'initiateur pyrotechnique doit être inférieure à 10 Ω, le bon compromis pour réaliser un filament résistif pour les pyroMEMS est le titane. En effet, il possède une résistivité et une contrainte faibles, ainsi qu'un prix de dépôt raisonnable comparé au platine. Ainsi, nous réaliserons les éléments résistifs en Ti d'épaisseur 350 nm.

### II.2.2. Le substrat

Le substrat doit être un matériau compatible avec les technologies microélectronique c'est-à-dire, ayant un état de surface poli optique (*i.e* dont la rugosité de surface est inférieure à 2 nm) et ne dégazant pas car les matériaux du filament et la nanothermite sont déposés sous vide et en couches minces. Notamment une trop forte rugosité entrainerait une dispersion sur les épaisseurs des couches déposées et même des zones potentielles de rupture comme schématisées sur la Figure II.2.

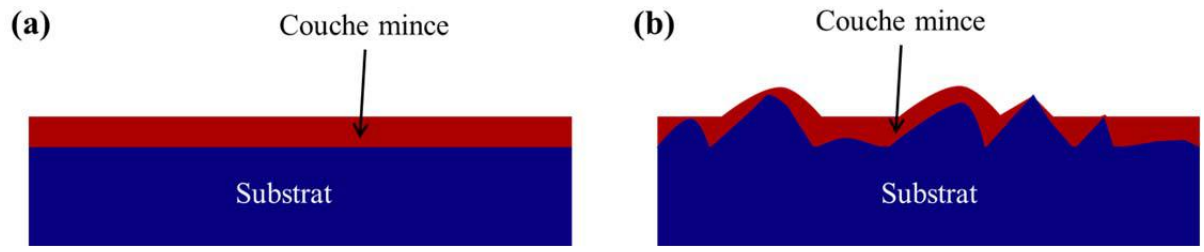



*Figure II.2 : Schéma de principe du dépôt de couches minces sur substrat (a) poli optique et (b) rugueux.*

Ensuite, le substrat doit être le plus isolant thermique possible. Considérant 5 types de matériaux utilisés en technologies MEMS : le silicium, le pyrex, la céramique, l'époxy SU-8 [91], et le Kapton [92], nous avons calculé le temps d'équilibre thermique défini par l'équation II.1.

$$t_{eq} = \frac{\rho_s \times c_s \times {e_s}^2}{\lambda_s} \qquad \textit{Équation II.1}$$

Avec $\rho_s$, $c_s$, $e_s$ et $\lambda_s$ la masse volumique, la capacité thermique, l'épaisseur totale et la conductivité thermique du substrat.

Les résultats reportés dans le Tableau II.2 montrent que : pour le silicium, l'équilibre thermique est établi en 2,64 ms soit 100 fois plus rapidement que si le substrat est en Kapton ou en pyrex. Le temps d'équilibre thermique du silicium étant du même ordre de grandeur que

les temps d'initiation de la réaction de la nanothermite, la chaleur générée par effet Joule sera évacuée dans le silicium et non dans la thermite. Par contre, un temps d'équilibre thermique de plusieurs centaines de millisecondes pour le pyrex et le Kapton permet d'être confiant sur le faible impact thermique de ces substrats sur l'initiation de la nanothermite.

Ces calculs simples ont été confirmés par une étude théorique publiée en 2017 [29] qui a montré que les nanothermites Al/CuO ne pouvaient pas atteindre leur température d'auto-inflammation lorsque déposées sur un substrat de conductivité thermique > 10 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Et ce car les densités de puissance injectables dans les films minces restent < 60 $W.mm^{-2}$.

*Tableau II.2 : Conductivités thermiques et temps d'équilibre thermique pour chaque matériau/substrat.*

| Matériau (épaisseur) | Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | Temps d'équilibre thermique (ms) |
|---|---|---|
| **Silicium (525 µm)** | 170 | 2,64 |
| **Pyrex (525 µm)** | 1,2 | 350 |
| **Kapton (127 µm)** | 0,12 | 208 |
| **Epoxy SU-8 (100 µm)** | 0,2 | 72 |
| **Céramique (500 µm)** | 12 | 28 |

Enfin, il faut considérer aussi que le substrat doit être choisi en fonction des contraintes d'intégration. Par exemple, un substrat silicium, qu'il conviendra d'isoler thermiquement au niveau du filament résistif, sera privilégié si l'initiateur est réalisé sur une puce précédemment fabriquée en salle blanche pour y intégrer des capteurs et de l'électronique (*cf.* Figure II.3). Un substrat en pyrex ou céramique sera privilégié si des vias (trous métallisés) d'interconnexions sont nécessaires pour le report de l'initiateur dans le système. En effet ces deux derniers sont usinables par des techniques lasers ou chimiques dans la masse afin de réaliser des trous ou vias.

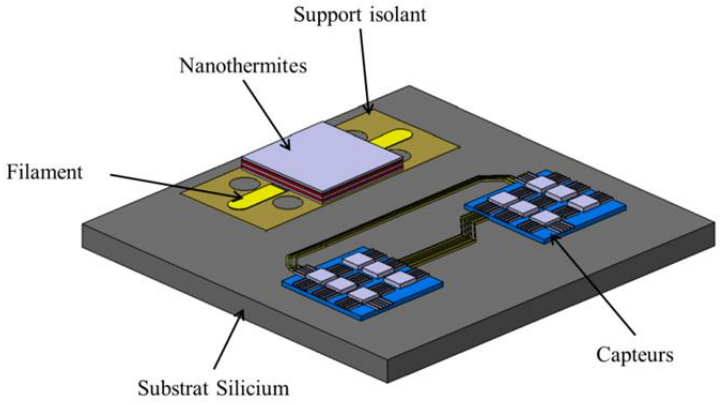



*Figure II.3 : Schéma d'une puce sur silicium intégrant des capteurs et les nanothermites.*

Nous avons donc sélectionné pour cette étude deux matériaux substrats compatibles avec des procédés micro technologiques et permettant d'adresser des cahiers des charges différents :

- **Pyrex** : Il présente l'avantage d'avoir un état de surface poli optique. Il est non réactif et a une conductivité thermique relativement faible. De plus, c'est un matériau qui peut être usiné en volume pour faire des vias d'interconnections ou des trous.
- **Film Kapton** : Il est choisi pour explorer l'initiation très basse énergie pour des applications qui s'appuient sur un stockage de l'énergie dans des petites supercapacités. Cependant, il faudra mettre au point des étapes de nettoyage, report et dégazage pour le rendre compatible avec les procédés de dépôts sous vide.

### II.2.3. La nanothermite

Le dépôt de nanothermite Al/CuO est un élément clé car cette dernière doit s'initier avec 99,998 % de réussite afin d'assurer un minimum de défaillance dans le système final. En couche mince, les technologies de dépôt par pulvérisation cathodique sont disponibles au LAAS comme présenté dans le chapitre I en section I.1.5.

L'épaisseur des couches d'Al et de CuO peut varier selon l'étude menée. Dans celle-ci, l'épaisseur des couches d'aluminium est comprise entre 50 nm et 200 nm et celle d'oxyde de cuivre varie de 100 nm à 400 nm avec une précision de 10 nm.

## II.3. Conception des puces d'initiation relatives à l'étude

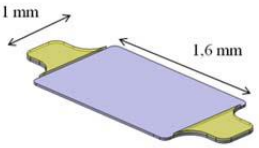
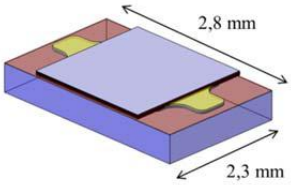
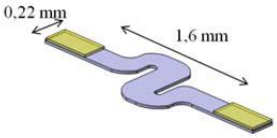
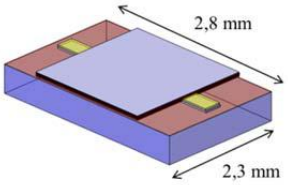
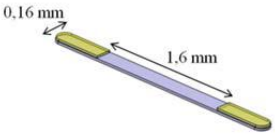
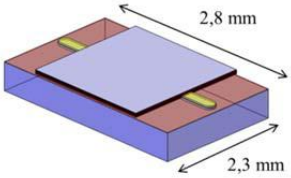
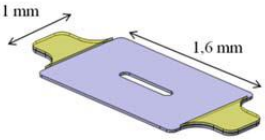
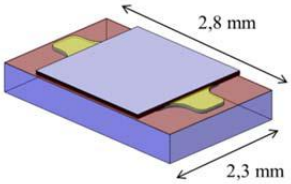
La première étape de conception est la réalisation des masques qui seront utilisés pendant les étapes de fabrication en salle blanche, et notamment en photolithographie. Ces masques permettent la mise en forme du filament, des contacts électriques et de la nanothermite.

Quatre masques ont été conçus afin de réaliser des filaments de formes, tailles et surfaces différentes, tout ceci dans le but de comprendre l'influence de la surface de chauffe et du design du filament sur l'initiation des nanothermites.

Le Tableau II.3 présente les 4 schémas de filaments réalisés, ainsi que de la puce finale, avec les dimensions associées.

Pour la suite, les différentes étapes de fabrication seront détaillées en utilisant le filament 1.

*Tableau II.3 : Tableau récapitulatif des schémas de filaments et de puces conçus.*

| Nom | Schéma du filament | Schéma complet de la puce |
|---|---|---|
| **Filament 1** |  |  |
| **Filament 2** |  |  |
| **Filament 3** |  |  |
| **Filament 4** |  |  |

## II.4. Procédé de fabrication des puces d'initiation

En début de thèse, j'ai hérité du procédé de fabrication des puces sur Kapton développé par L. Glavier et comportant 6 étapes [26]. Mon premier objectif a été de reprendre ce procédé et de l'améliorer pour le rendre plus fiable, plus simple et plus robuste. L'accent a surtout été mis sur l'utilisation du Kapton, et la diminution du dégazage de ce film dans les bâtis sous vide, pouvant réduire la fiabilité du procédé.

Le nouveau procédé de fabrication consiste toujours en 6 étapes de fabrication, qui sont détaillées ci-dessous.

### II.4.1. Etapes 1 à 3. Nettoyage et laminage du film Kapton

Dans un premier temps, le Kapton est nettoyé afin d'éliminer un maximum d'impuretés organiques et d'hydrocarbures suivant le protocole détaillé ci-dessous :

- 5 min dans xylène (afin d'enlever les traces d'hydrocarbures),
- 5 min dans acétone (afin de bien rincer le xylène),
- 5 min dans éthanol (afin de bien rincer l'acétone),

- trempage et nettoyage à l'eau déionisée,
- séchage et étuvage.

Ensuite nous distinguons deux variantes en fonction du type de substrat :

- Si substrat pyrex

Le substrat de pyrex est nettoyé par plasma d'oxygène (800 W pendant 5 min) afin d'assurer une bonne adhésion des résines ou film laminés par la suite.

- Si substrat pyrex/Kapton

Une double étape de laminage à température ambiante d'un premier film d'adhésif double face (3M F-9460PC Corporation, 50 µm épaisseur) et de Kapton (Dupont Corporation, 500 HN 127 µm d'épaisseur) est réalisée sur le pyrex. Pour cela, une lamineuse Shipley 360 est utilisée dont une photo est présentée en Figure II.4 (a).

Cette étape, consiste à faire passer entre deux rouleaux, les deux films et le substrat qui, soumis à la pression des rouleaux, s'assemblent comme présenté schématiquement sur la Figure II.4 (b).

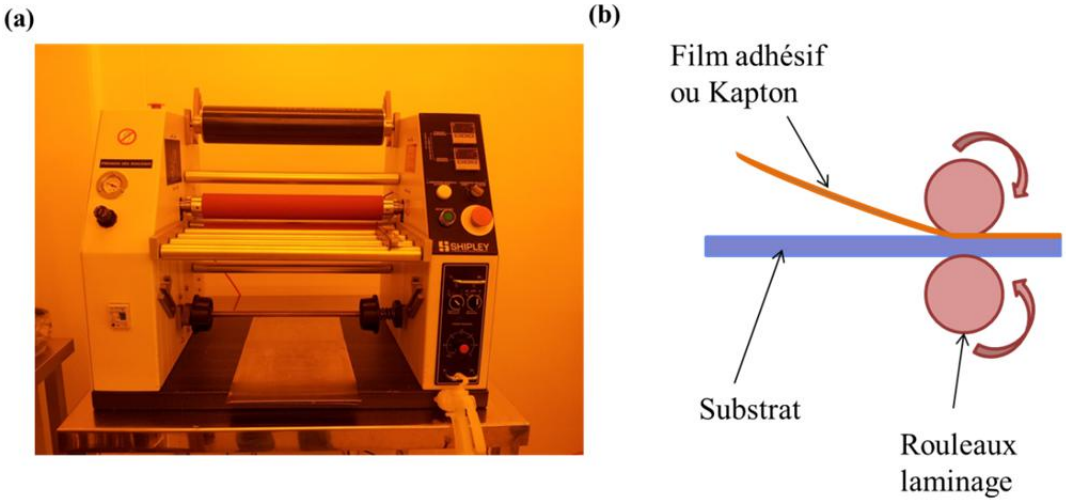



*Figure II.4 : Photo (a) de la machine de laminage Shipley 360 et schéma de principe (b) du laminage.*

Des tests ont permis d'optimiser la vitesse de rotation des rouleaux à 0,5 $m.s^{-1}$ et la pression à 3 bars. Une dernière étape d'étuvage, permettant une bonne déshydratation du film Kapton et une polymérisation accrue de la colle (meilleure adhérence/collage) est réalisée dans une étuve à 120 °C pendant 1 nuit.

La Figure II.5 présente des photos des deux substrats présentés au-dessus (pyrex et pyrex/Kapton).

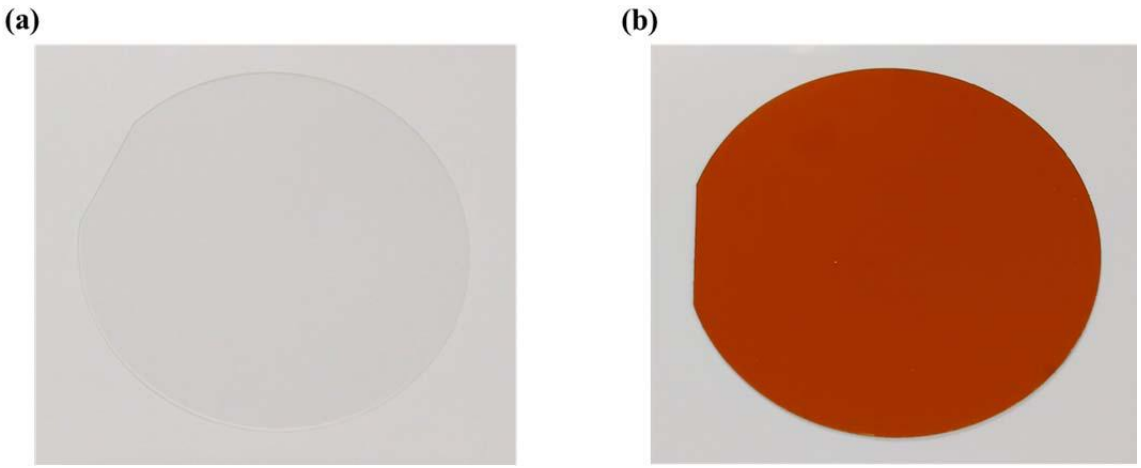



*Figure II.5 : Photos d'un substrat en pyrex (a) et d'un substrat en pyrex/Kapton (b).*

Avant la suite des étapes, un plasma $O_2$ de 2 min à 200 W est réalisé afin de nettoyer la surface du Kapton. Les étapes suivantes sont identiques que ce soit un substrat pyrex ou pyrex/Kapton mais seront présentées seulement pour le substrat avec Kapton.

### II.4.2. Etapes 4 et 5. Dépôt et mise en forme du filament et de ses contacts

Un dépôt de couche mince de titane (Ti) suivi par un dépôt du film d'or (Au) sont réalisés par évaporation sous vide ($5\times10^{-7}$ mbar) sur chacun des substrats préparés (pyrex ou pyrex/Kapton) et mis en forme par lift-off suivant un masque définissant la géométrie des filaments comme présentée dans la section conception. Les épaisseurs des couches sont 350 nm et 300 nm pour Ti et Au respectivement. Sur le substrat pyrex/Kapton, le dépôt est réalisé par couche de 100 nm avec une pause de 15 min entre chaque afin de diminuer l'échauffement du substrat et notamment de l'adhésif et du film Kapton. La Figure II.6 montre un exemple de réalisation suivant le masque qui définit le filament 1 dont la valeur de résistance vaut 5 Ω.

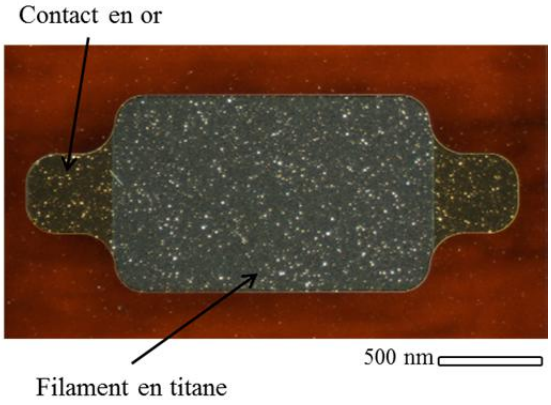



*Figure II.6 : Photo du filament en titane avec les contacts en or réalisé sur substrat pyrex/Kapton.*

Le procédé lift-off qui permet de mettre en forme les filaments est décrit sur la Figure II.7. Il consiste en une enduction de résine AZ NLOF 2035 (MicroChem Corporation) par centrifugation suivi d'un recuit à 110 °C pendant 90 s permettant d'évaporer le solvant de la résine. Cette dernière est ensuite insolée aux UV (longueur d'onde de 405 nm) au travers du masque définissant le motif du filament afin d'initialiser la réticulation des zones insolées. Un second recuit à 110 °C pendant 90 s permet de terminer la réticulation avant de dissoudre les zones non insolées dans un bain de MFCD26 (MicroChem Corporation) pendant 2 min. Enfin, un dernier recuit à 115 °C pendant 60 s est réalisé afin d'évaporer les solvants contenus dans la résine et le Kapton, et de durcir la résine.

Le dépôt de Ti/Au est ensuite réalisé par évaporation. Puis la résine NLOF est dissoute dans un solvant, le DMSO (DiMéthylSulfOxyde), ne laissant le dépôt que là où la résine n'était pas présente. Pour réaliser ce procédé il est important que les motifs de résine possèdent des flans trapézoïdaux afin que, après le dépôt, le solvant puisse dissoudre la résine comme présenté sur la Figure II.7. Après cela, nous avons les motifs de filaments dessinés et composés de Ti/Au.

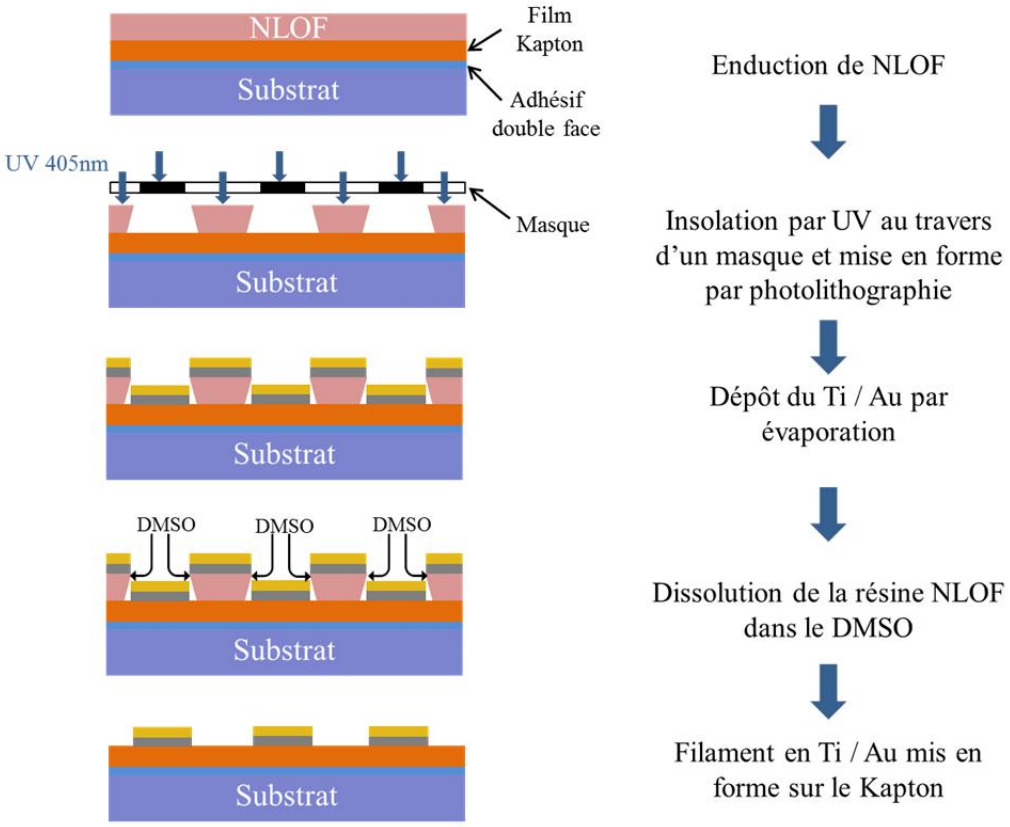



*Figure II.7 : Schéma de principe du procédé lift-off du dépôt Ti / Au du filament.*

L'étape suivante est la gravure de l'or dans un bain de KI + $I_2$ (Iodure de Potassium + Iode) pendant 30 secondes pour ne laisser l'or que sur les plots de contacts électriques et avoir la partie chauffante du filament en titane. Pour cela, une étape de photolithographie est

réalisée avec la résine ECI 3012 de 1,1 nm d'épaisseur. Cette dernière permet de protéger les zones qui seront les futurs contacts électriques pendant la gravure chimique. De la même manière que la résine de lift-off, la résine ECI est enduite sur le substrat par centrifugation, puis recuite à 90 °C pendant 1 min. Elle est ensuite insolée aux UV (longueur d'onde de 405 nm) au travers du masque définissant les contacts électriques, puis recuite à 110 °C pendant 1 min. La résine est ensuite développée dans un bain de MFCD26 pendant 30 s et recuite une dernière fois à 115 °C afin de la durcir. La gravure chimique de l'or est ensuite réalisée et le substrat est nettoyé à l'acétone pour dissoudre la résine.

A la fin de cette étape, nous avons un substrat avec les filaments mis en forme comme sur la photo en Figure II.9 (b). Avec les épaisseurs utilisées et le motif carré de 1,0 ×1,6 mm², la valeur de résistance du filament 1 est de 4,3 ± 0,3 Ω. Pour finir cette étape, un recuit de 1 nuit à 120 °C est réalisé dans une étuve afin de déshydrater le film de Kapton.

### II.4.3. Etape 6. Dépôt et structuration des nanothermites Al/CuO par lift-off

L'étape suivante est le dépôt de la nanothermite Al/CuO par pulvérisation cathodique suivant le procédé UNIVEX présenté dans le chapitre I. Il consiste en deux étapes de dépôt consécutives séparées par un temps de repos de 1 h minimum. Ce temps de repos est nécessaire au pompage de la chambre, au dégazage du film de Kapton ainsi qu'au refroidissement du substrat pyrex/Kapton. Les deux dépôts sont réalisés dans une chambre de dépôt comme présenté sur la Figure II.8 :

- Le premier dépôt est celui de CuO réalisé sous un plasma d'argon (Ar) avec 20 % d'oxygène $O_2$ à partir d'une cible de cuivre pur.
- Le second est celui de l'Al, réalisé sous un plasma d'Ar à partir d'une cible d'Al pur.

Le nombre de bicouches déposé est inférieur à 15 avec le procédé actuel. Au-delà, le multicouche est trop contraint ce qui occasionnerait des risques de décollement des couches s'il y a stockage à température dans le futur.

Notons que le dépôt commence toujours par le CuO qui sert aussi de couche isolante électrique et finit toujours par Al. Après le dépôt de CuO, la chambre est automatiquement pompée afin d'éliminer l'oxygène avant de réaliser le dépôt d'Al. Pendant toute la durée du procédé, la température du substrat est maintenue à 10 °C et la pression dans la chambre est de $10^{-5}$ Pa.

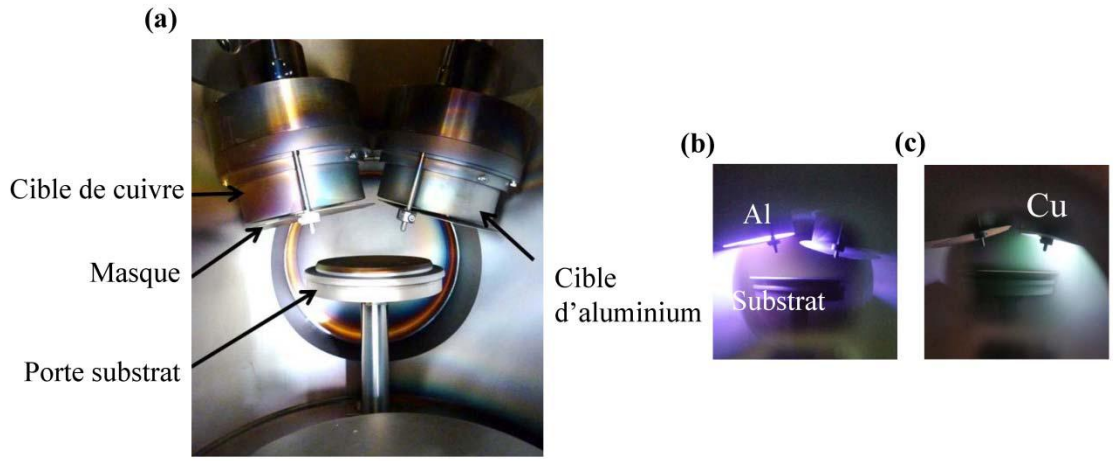



*Figure II.8 : (a) Photo de l'intérieur de la chambre de dépôt montrant la configuration. Photos de l'intérieur de la chambre de dépôt pendant (b) un plasma d'Ar et (c) un plasma Ar + $O_2$.*

Avant la réalisation du dépôt, une résine NLOF 2070 (MicroChem Corporation) de 15 µm d'épaisseur est déposée par centrifugation. Elle est ensuite recuite à 110 °C pendant 3 min sur une plaque chauffante pour évaporer les solvants, puis insolée aux UV (365 nm) au travers du masque dessinant le motif de thermite pendant 22 s. Un second recuit à 110 °C pendant 3 min est réalisé et les motifs sont révélés dans un bain de MFCD26 pendant 4 min. Enfin, un dernier recuit à 120 °C pendant 3 min est réalisé pour évaporer les derniers solvants résiduels de la résine ainsi que ceux présents dans le Kapton. Le dépôt Al/CuO est ensuite réalisé et la nanothermite est mise en forme par lift-off de la résine dans le DMSO (*cf.* Tableau II.4) et les images de la puce finale sont montrées en Figure II.9 (a) et (b). Dans ce cas, la nanothermite est composée de 15 bicouches d'Al/CuO dont les épaisseurs sont de 400 nm chacune. La Figure II.9 (c) montre une image MET de cette multicouche.

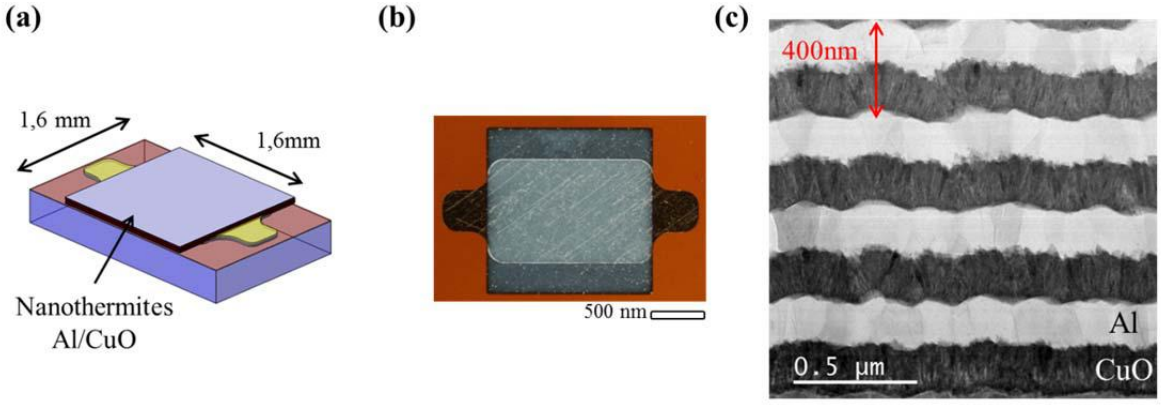



*Figure II.9 : (a) Schéma du pyroMEMS. (b) Photo du pyroMEMS (vue de dessus). (c) Image MET d'une nanothermite multicouche Al/CuO d'épaisseur 200 / 200 nm (bicouche de 400 nm).*

L'image prise au microscope électronique à transmission donne une idée de la microstructure des couches. Les dépôts sont polycristallins ; le CuO a une tendance à croitre de manière colonnaire tandis que l'aluminium croit en grains équi-axiaux très dense. De plus,

la rugosité des interfaces entre le CuO et l'Al augmente avec le nombre de couches principalement à cause de la structure colonnaire du CuO comme expliqué dans le chapitre I partie I.1.5.

### II.4.4. Résumé des étapes de fabrication des pyroMEMS

Le procédé de fabrication des pyroMEMS sur substrat pyrex/Kapton est résumé dans le Tableau II.4. Après chacune des 6 étapes, une vérification des paramètres est réalisée et les mesures sont comparées aux valeurs de consigne ou attendues en terme d'épaisseur des couches minces déposées et leurs caractéristiques physiques et électriques.

En combinant de façon optimale les étapes technologiques dans le temps, il faut 4 jours pour réaliser les pyroMEMS sur pyrex/Kapton. Pour une puce de quelques mm² de surface, environ 1000 puces sont produites par substrat. A noter que le procédé que j'ai mis au point prend 2 jours de plus par rapport au procédé de L.Glavier mais il assure :

- Une plus grande fiabilité : 80 % des substrats débutés sont amenés à termes avec 90 % des composants fonctionnels contre 50 % précédemment.
- Une meilleure reproductibilité des performances en initiation : à 0,5 A, la variation du temps d'initiation vaut 6 % contre 10 % avec l'ancien procédé développé par L.Glavier.

Ces bons chiffres sont obtenus grâce à un travail important pour gérer les contaminations dues à la présence du film de Kapton. Notons également, qu'un travail technologique en cours, non présenté ici mais auquel je participe, vise à remplacer le Kapton par un autre polymère qui dégaze moins et devrait améliorer encore les résultats en terme de rendement procédé, tout en diminuant le temps de fabrication.

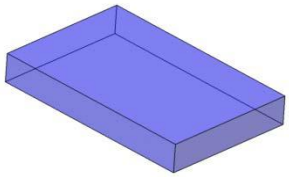
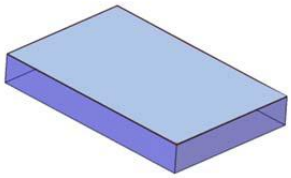
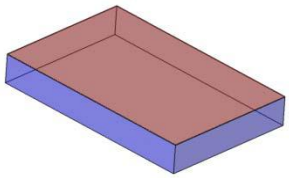
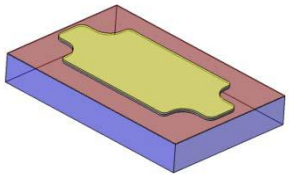
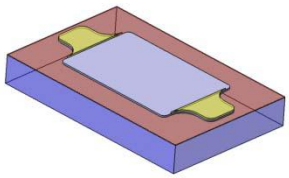
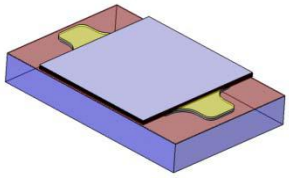
Les étapes critiques de ce procédé pyrex/Kapton sont :

- Le laminage de l'adhésif et du film Kapton. Lors de cette étape il est nécessaire de faire attention à ne pas emprisonner de bulles d'air sous le film, qui augmenteront le risque de dégazage, la rugosité et diminueront la tenue mécanique. A cette étape, 95 % des substrats sont fonctionnels.
- Le dépôt de titane/or doit être réalisé en plusieurs étapes, par exemple 100 nm par 100 nm avec un repos de 15 min entre chaque afin d'éviter un échauffement du film de Kapton. A ce niveau-là, 95 % des substrats fonctionnent. Il est important de noter une variation de 10 % de l'épaisseur sur un même substrat entre les bords et le centre, inhérent aux équipements de dépôts. De plus, sur Kapton, il est nécessaire de déposer 50 nm de plus que la consigne car les 50 premiers nanomètres pénètrent dans le film. Après la gravure d'or, les résistances varient aussi de 10 % sur un même substrat, suite à la différence d'épaisseur de dépôt. De

plus, sur pyrex/Kapton, la variation de résistance peut monter jusqu'à 16 %, à cause de la rugosité du film de Kapton (~ 55 nm avec des pics pouvant atteindre 1,3 µm contre ~ 2 nm pour le pyrex).

- Enfin, le taux de réussite de la dernière étape, le dépôt de nanothermite, s'élève à 90 % si les temps de repos entre chaque couche sont respectés. De même que pour le dépôt du filament, sur chacune des couches, une variation de 10 % entre le bord et le centre du substrat est observée.

*Tableau II.4 : Synthèse des principales étapes de fabrication des pyroMEMS.*

| **Schéma illustrant l'état d'un pyroMEMS après la réalisation de l'étape** | **Action principale réalisée durant l'étape** | **Paramètres vérifiés** |
|---|---|---|
|  | Nettoyage du substrat en verre (pyrex) 4 pouces de 500 µm d'épaisseur | Aucun |
|  | Laminage du film adhésif double face 3M F-9460PC pour laminer le film de Kapton | Vérification visuelle |
|  | Nettoyage et laminage d'un film kapton 500HN de 127 µm<br>---<br>Recuit d'une nuit en étuve à 120°C | Vérification visuelle |
|  | Dépôt de Titane 300 nm / Or 300 nm par évaporation et structuration | Mesure de l'épaisseur au profilomètre mécanique du Ti / Au |
|  | Gravure chimique (par KI + I2) de l'or pour réaliser les plots de contacts électriques<br>---<br>Recuit d'une nuit en étuve à 120°C | Mesure de l'épaisseur au profilomètre mécanique du Ti<br>Mesure de la résistance |
|  | Dépôt de la nanothermite multicouche Al/CuO (15 bicouches) par pulvérisation cathodique et mise en forme par lift off | Mesure de l'épaisseur au profilomètre mécanique de la nanothermite<br>Mesure du temps d'initiation et de l'intensité lumineuse de la flamme produite lors de la réaction (cf. section II.5) |

Finalement, pour chaque série (un type de substrat/une forme de filament résistif), au moins 50 pyroMEMS sont découpés et caractérisés électriquement pour déterminer les propriétés d'initiation (temps d'initiation et flamme générée) comme nous allons le voir à la section suivante.

## II.5. Méthode de caractérisation des puces d'initiation

Les caractérisations en initiation des pyroMEMS consistent à envoyer un courant calibré dans le filament variant de 100 mA à 2 A appliqué à l'aide d'une alimentation pyrotechnique (NIMTECH AKLV16) au travers des contacts électriques pendant 10 s. Le courant ($I$) et la tension ($U$) aux bornes du filament sont enregistrés sur un oscilloscope (Tektronix DPO 4054) et la puissance $P$ est alors calculée $P = I \times U$ pour s'affranchir de la variation de la résistance avec la température.

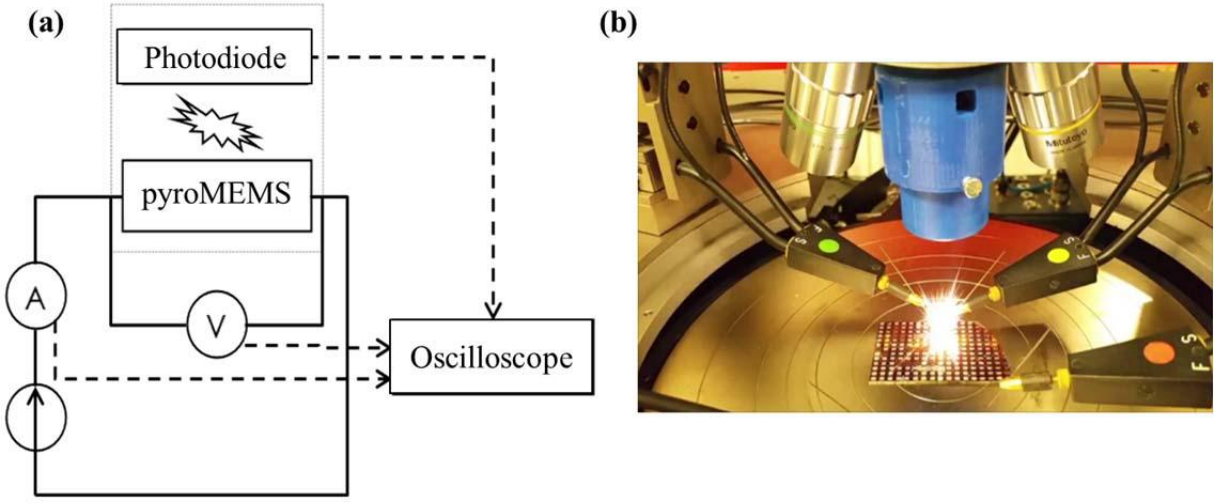



*Figure II.10 : Schéma du montage électrique (a) utilisé pour caractériser les initiateurs et (b) photo pendant une mesure.*

La réaction chimique Al/CuO, générant une flamme avec des « étincelles » pouvant être éjectées à quelques millimètres de la puce, est détectée par une photodiode (VISHAY, référence BPV10) polarisée à 3,3 V et placée à 4 cm au-dessus de la thermite afin de capturer la lumière émise lors de la réaction Al/CuO.

Le courant émis par la photodiode en réponse à une illumination est mesuré au travers d'une résistance de 1 kΩ. La Figure II.10 présente une vue schématique et une photo du montage expérimental. Comme mentionné dans la section II.1, le temps d'initiation est défini comme la différence de temps entre le moment où le courant est envoyé dans la puce et le moment où la photodiode commence à détecter une émission de lumière caractéristique de la réaction d'oxydoréduction entre Al et CuO.

Pour chaque couple courant/puissance, la mesure est répétée 5 fois, la moyenne et l'erreur associées à chaque paramètre sont calculées.

La Figure II.11 donne un exemple de courbe d'initiation enregistrée pour le filament résistif présenté dans le procédé de fabrication des pyroMEMS. Au temps zéro, le courant (courbe carré noir) passe au travers du filament, la tension (courbe triangle bleu) se stabilise autour de 5 V et le signal de la photodiode (courbe rond rouge) est nul. Au point d'initiation, le courant décroit rapidement vers zéro, la tension atteint sa valeur de compliance (20 V) et le signal de la photodiode croit. Dans ce cas particulier, le temps d'initiation est de 2 ms et la largeur du pic de la photodiode est de ~ 6 ms.

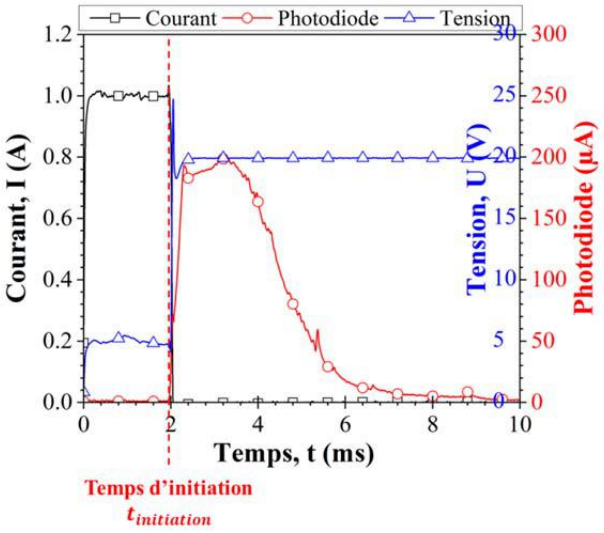



*Figure II.11 : Courbes électriques de l'initiation (courant, tension et signal de la photodiode) enregistré pour un courant fixé à 1 A (Puissance de 4,5 W).*

L'intensité du signal généré par la photodiode est représentative de la température de la flamme. L'intégrale du courant généré par la photodiode normalisée par rapport à la masse de thermite est représentative de l'énergie totale libérée durant la réaction de la thermite. Nous nous servirons de ces deux paramètres pour comparer les flammes générées en fonction des caractéristiques des multicouches dans la section II.6.

## II.6. Résultats expérimentaux

### II.6.1. Influence de la nature du substrat

Ici, le temps d'initiation ($t_{initiation}$), l'intensité de la flamme et l'intégrale du signal lumineux généré par la réaction sont mesurés pour deux types de substrat : pyrex et pyrex/Kapton.

Le filament 1 est utilisé (forme rectangulaire), et la nanothermite déposée est composée de 15 bicouches d'Al/CuO d'épaisseur 300 nm (200 nm de CuO et 100 nm d'Al). Notons d'abord que, sur pyrex, la nanothermite ne s'initie pas lorsque le nombre de bicouches est inférieur à 10. Une analyse sera proposée plus tard dans ce chapitre (Section II.7.4).

La Figure II.12 présente le temps d'initiation en fonction de la puissance électrique, P, aux bornes du filament.

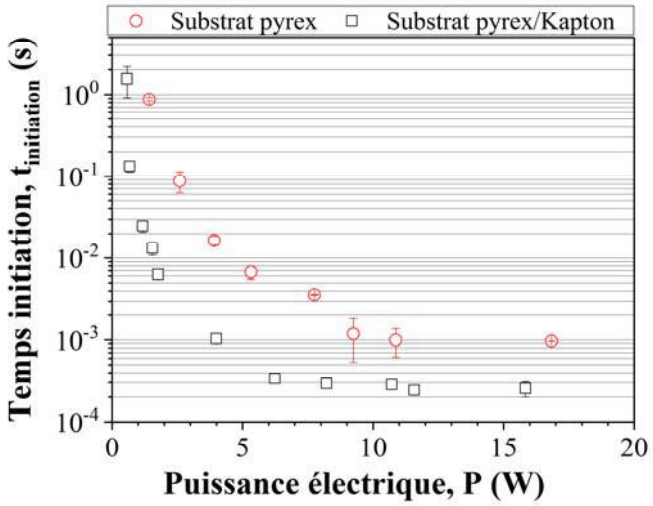



*Figure II.12 : Temps d'initiation en fonction de la puissance électrique pour des pyroMEMS sur pyrex et pyrex/Kapton avec une nanothermite composée de 15 bicouches de Al/CuO de 300 nm d'épaisseur.*

Quel que soit la nature du substrat, le temps d'initiation diminue lorsque la puissance électrique augmente. Dans le cas d'un substrat pyrex, le temps d'initiation varie de 879 ± 37 ms à 967 ± 3 µs pour des puissances électriques de 1,4 W et 16,8 W. Pour le substrat en Kapton, le temps d'initiation varie entre 1,5 ± 0,6 s (P = 0,575 mW) et 241 ± 10 µs (P = 12 W). Les temps d'initiations sur pyrex sont plus importants que ceux sur Kapton dû aux pertes thermiques par conduction dans le substrat. Le temps d'initiation minimal est multiplié par 4 pour un substrat en pyrex comparé à un substrat Kapton.

Nous pouvons aussi noter qu'en dessous d'une puissance électrique minimale, appelée seuil de non feu, il n'y a pas d'initiation, quelle que soit la durée d'application du courant (dans ce cas 10 s). Sous ce seuil, l'énergie fournie au filament chauffant n'est pas suffisante pour chauffer la nanothermite Al/CuO jusqu'à sa température d'auto-inflammation. Avec ce design de filament, le seuil de non feu est de 1423 mW et 575 mW pour un substrat en pyrex et en pyrex/Kapton.

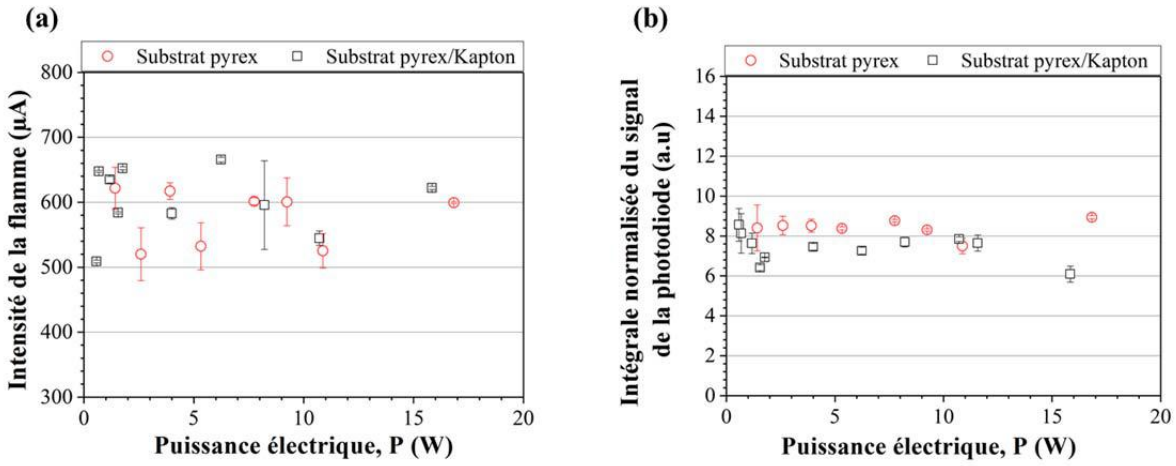



*Figure II.13 : (a) Intensité de la flamme et (b) intégrale normalisée du signal de la photodiode (en unité arbitraire) en fonction de la puissance électrique et pour les deux différents types de substrat.*

La Figure II.13 donne l'évolution de l'intensité de la flamme et de l'intégrale du signal de la photodiode, normalisée à la masse de nanothermites, en fonction de la puissance électrique aux bornes du filament.

L'intensité maximale est égale à $577 \pm 51$ µA pour le substrat en pyrex, et $604 \pm 54$ µA pour le substrat en pyrex/Kapton. L'intégrale vaut, quant à elle, $8 \pm 1$ a.u pour le pyrex et $7 \pm 2$ a.u pour le substrat pyrex/Kapton. Nous pouvons donc en conclure que l'intensité de la flamme et l'intégrale normalisée du signal de la photodiode sont indépendantes de la puissance électrique et du substrat utilisé.

En résumé, une augmentation des temps d'initiation d'environ 300 % est observée avec l'utilisation d'un substrat en pyrex par rapport à celui avec du Kapton. La puissance électrique minimale pour obtenir l'initiation est 2,5 fois plus grande pour le pyrex. En d'autres termes, le pyrex peut être un bon substrat pour des applications ne demandant pas un temps d'initiation trop rapide et pour lesquelles la puissance minimale d'initiation est critique et élevée (>1 A).

### II.6.2. Influence de la surface de chauffe

Pour étudier l'influence de la surface de chauffe sur les caractéristiques d'initiation de la nanothermite Al/CuO composée de 5 bicouches d'épaisseurs 300 nm (100 nm Al et 200 nm CuO), nous considérons un initiateur en pyrex/Kapton sur lequel les motifs de filaments en Ti définis en section II.3 sont déposés. Le filament 4 présenté en section II.3 n'a pas été retenu pour cette étude car la variation de surface de chauffe par rapport au filament 1 n'est pas significative.

La Figure II.14 présente des photos de ces filaments en présence de la nanothermite. Les filaments 1, 2 et 3 ont pour surface de chauffe 1,04, 0,85 et 0,25 mm², ce qui représente 62, 31 et 10 % de la surface de nanothermite.

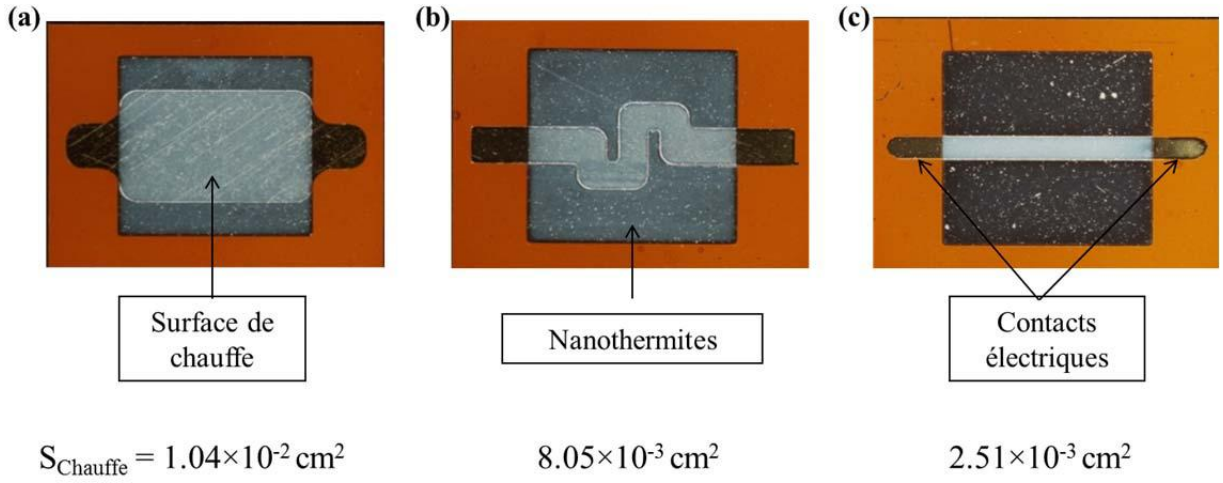



*Figure II.14 : Photos des différents filaments avec leur surface de chauffe (a) filament 1, (b) filament 2 et (c) filament 3. Les photos ont été prises après le dépôt de la nanothermite Al/CuO. Les photos sont réalisées sur des initiateurs fabriqués sur un substrat pyrex/Kapton.*

En Figure II.15, le temps d'initiation ($t_{initiation}$) est tracé en fonction de la puissance électrique, $P$ et de la densité de puissance électrique ($P/S_{chauffe}$) pour les trois types de filament.

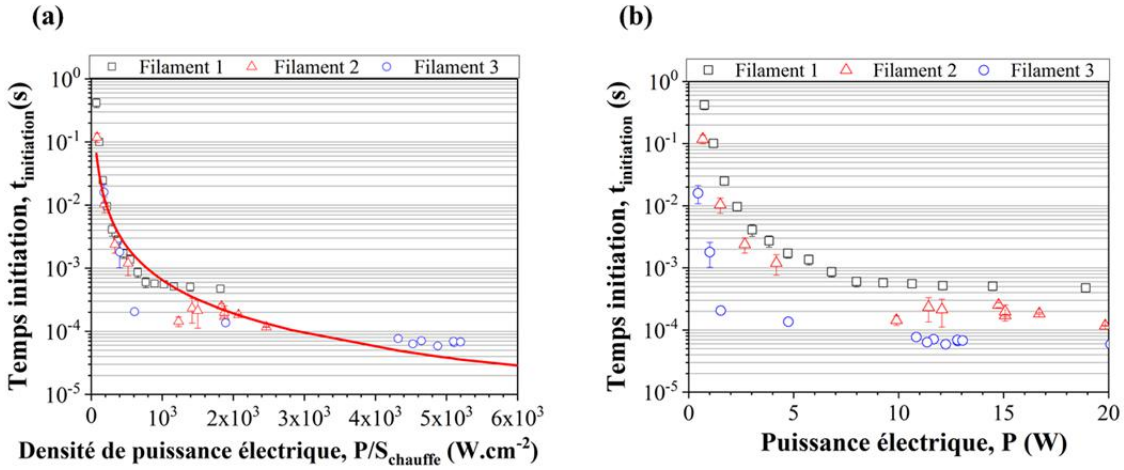



*Figure II.15 : Temps d'initiation en fonction de : (a) la densité de puissance électrique et, (b) la puissance électrique pour les trois filaments résistifs. La courbe rouge correspond à un fit des temps d'initiation avec une loi puissance.*

Toutes les courbes présentent la même tendance : le temps d'initiation décroit avec l'augmentation de la puissance électrique (ou densité de puissance), en suivant une loi puissance, pour atteindre une valeur asymptotique correspondant au temps d'initiation minimum. La courbe rouge en Figure II.15 (a), qui décrit les points expérimentaux, est

donnée par $t_{initiation} = 124\left(\frac{P}{S_{chauffe}}\right)^{-1.76}$. La densité d'énergie nécessaire à l'initiation ($E_{initiation}$) est alors déterminée par $t_{initiation} \times \frac{P}{S_{chauffe}}$, ce qui correspond à $E_{initiation} = 124\left(\frac{P}{S_{heating}}\right)^{-0.76}$. Dans notre système, le minimum d'énergie nécessaire à l'initiation est obtenu pour les valeurs maximales de puissance électrique que le filament peut supporter.

A partir de la Figure II.15 (b), nous pouvons observer que le temps d'initiation minimum dépend de la surface de chauffe. Il est égal à 474 ± 46 µs, 115 ± 14 µs et 59 ± 3 µs pour les filaments 1, 2 et 3, respectivement. Quel que soit le filament, le temps d'initiation varie avec la puissance électrique appliquée aux bornes du filament.

Considérant le filament 1, $t_{initiation}$ varie entre 418 ± 67 ms pour 757 mW et 474 ± 46 µs pour 19 W. Considérant le filament 2, $t_{initiation}$ varie 118 ± 19 ms pour 668 mW à 115 ± 14 µs pour 20 W. Enfin, considérant le filament 3, $t_{initiation}$ varie entre 16 ± 5 ms pour 449 mW à 59 ± 3 µs pour 20 W.

Le seuil de non feu est aussi affecté par la surface de chauffe : en effet, il est égal à 757 mW, 668 mW et 449 mW pour les filaments 1, 2, et 3, respectivement. La condition de non feu est donc réduite de 41 % quand la surface de chauffe est divisée par 4. Finalement, le minimum d'énergie nécessaire à l'initiation de la nanothermite est égal à 4,8 mJ, 1,42 mJ et 0,3 mJ, pour les filaments résistifs 1, 2, et 3, respectivement.

La Figure II.16 donne l'intensité de la flamme et l'intégrale du signal de la photodiode, normalisée par rapport à la masse de nanothermites, en fonction de la puissance électrique pour les trois types de filaments.

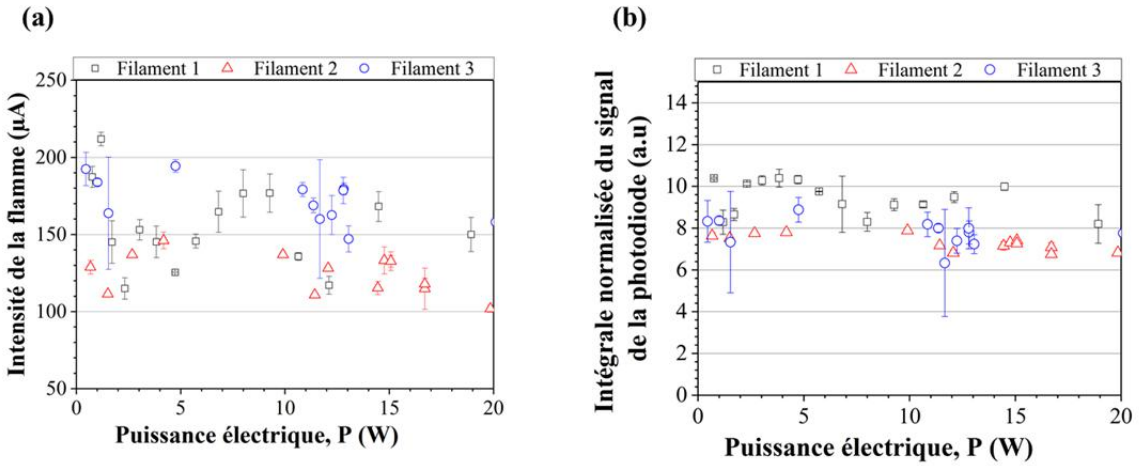



*Figure II.16 : (a) Intensité de la flamme et (b) intégrale normalisée du signal de la photodiode (en unité arbitraire) en fonction de la puissance électrique et pour les trois différentes surfaces de chauffe.*

L'intensité de la flamme produite par la réaction de 5 bicouches d'Al/CuO (Figure II.16 (a)) ne varie pas en fonction de la puissance électrique appliquée pour initier la réaction et n'est pas affectée par le type de filament et la surface de chauffe. L'intensité est de 154 ± 54 µA, 123 ± 26 µA et 189 ± 41 µA pour les filaments 1, 2 et 3, respectivement.

La même observation est faite concernant l'intégrale du signal de la photodiode, qui n'est pas affectée par la surface de chauffe ni par la puissance électrique. Les valeurs de l'intégrale sont de 9,37 ± 1,8 a.u, 7,3 ± 0,7 a.u et 7,8 ± 3,1 a.u pour les filaments 1, 2 and 3, respectivement. La dispersion de 27 % calculée sur la valeur de l'intégrale est associée à la dispersion des mesures et non à l'influence de la surface de chauffe.

Nous concluons que l'intensité de la flamme et l'intégrale du signal de la photodiode sont deux paramètres dépendant de la nanothermite elle-même ce qui était attendu puisque ces deux paramètres sont une caractéristique de la flamme (intensité et durée). Dès que la nanothermite est initiée, la réaction s'opère générant une flamme dont l'intensité et la durée sont réglables par les caractéristiques structurelles de la nanothermite (épaisseur des bicouches et épaisseur totale).

### II.6.3. Influence du nombre de bicouches Al/CuO

L'initiation est un phénomène dépendant de la surface de chauffe : on peut donc se demander quel volume de thermite il est nécessaire de chauffer afin d'avoir initiation, et s'il est nécessaire de chauffer l'ensemble de la thermite ou si l'initiation des premières bicouches suffit à initier la combustion.

Pour cela, nous considérons toujours un pyroMEMS réalisé sur substrat pyrex/Kapton avec le filament 1 sur lequel sont déposées des nanothermites constituées de 5, 10 et 15 bicouches d'Al/CuO. Pour tous les échantillons étudiés, le rapport stœchiométrique est de 1 ; c'est-à-dire que la bicouche est constituée d'une couche de 200 nm de CuO et 100 nm d'Al.

La Figure II.17 montre le temps d'initiation en fonction de la puissance électrique obtenu pour une nanothermite de 5,10 et 15 bicouches.

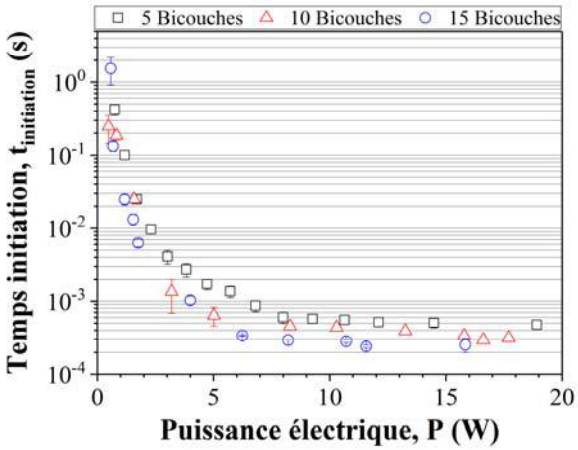



*Figure II.17 : Temps d'initiation en fonction de la puissance électrique en considérant une nanothermite composée de 5,10 ou 15 bicouches. L'épaisseur de la bicouche est de 300 nm.*

Le temps d'initiation décroit quand la puissance électrique augmente, jusqu'à une valeur asymptotique de 474 ± 46 µs, 294 ± 16 µs et 203 ± 5 µs pour 5, 10 et 15 bicouches. La condition de non feu est mesurée à 756 mW, 575 mW et 483 mW pour 5, 10 et 15 bicouches. Le temps d'initiation est le plus réduit pour l'échantillon contenant 15 bicouches. Par exemple, à 10 W il vaut 556 ± 28 µs, 438 ± 32 µs et 283 ± 10 µs pour 5, 10 and 15 bicouches. Nous notons alors une diminution de 21 % du temps lorsque le nombre de bicouches est doublé (de 5 à 10) et de 49 % lorsqu'il est triplé (de 5 à 15). Ce résultat est en désaccord avec l'hypothèse suivant laquelle l'initiation serait gouvernée par les premières bicouches de thermite : initier les premières bicouches suffirait à la propagation de la réaction. En effet, si cette hypothèse était vraie, le temps d'initiation ne changerait pas en augmentant le nombre de bicouches. D'un autre côté, nous aurions pu aussi penser que le temps d'initiation augmente avec l'accroissement des pertes thermiques au travers de la thermite (conduction). Une discussion autour de cette incohérence est donnée dans la partie comparant les résultats du modèle théorique aux résultats expérimentaux (section II.7.5).

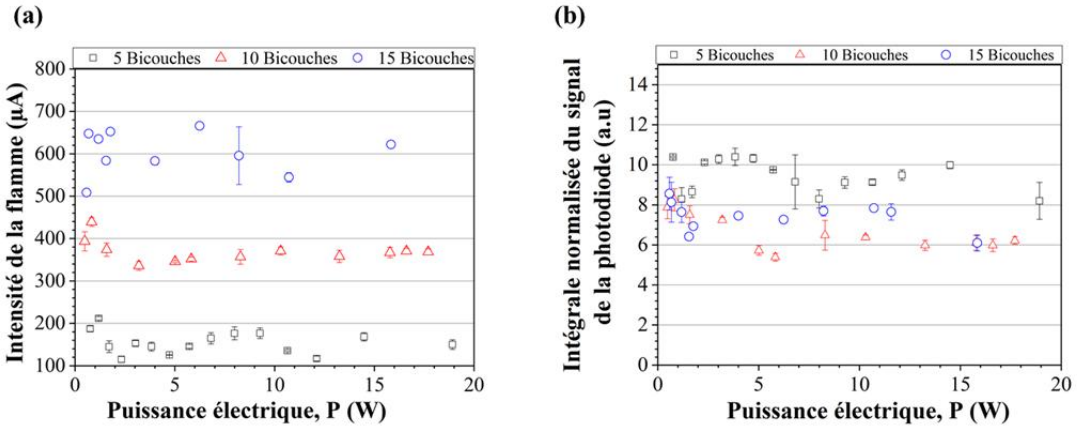



*Figure II.18 : (a) Intensité de la flamme et (b) intégrale normalisée du signal de la photodiode (en unité arbitraire) en fonction de la puissance électrique et pour les trois quantités de bicouches différentes.*

La Figure II.18 donne l'intensité de la flamme et l'intégrale du signal de la photodiode en fonction de la puissance électrique obtenues pour une nanothermite de 5, 10 et 15 bicouches. Comme attendu, l'augmentation du nombre de bicouches change aussi les caractéristiques de la réaction : l'intensité de la flamme varie de 155 ± 54 µA à 629 ± 121 µA quand le nombre de bicouches varie de 5 à 15. L'intégrale normalisée du signal de la photodiode est comprise entre 10 ± 1 a.u et 7 ± 3 a.u quand le nombre de bicouches varie de 5 à 15. Cette diminution de l'intégrale lors de l'augmentation du nombre de bicouches peut être expliquée en considérant la contribution des pertes radiatives qui augmentent avec la température de la flamme. Avant la normalisation par rapport à la masse, l'intégrale du signal de la photodiode était 2,35 fois plus grande pour 15 bicouches que celle mesurée pour 5 bicouches, dû à une température de flamme plus haute pour 15 bicouches. Par conséquent, les pertes radiatives augmentent avec le nombre de bicouches et pénalisent la génération de chaleur par unité de masse (intégrale normalisée). Des travaux en cours de réalisation, auxquels je participe, montrent que la température de flamme d'un empilement de 10 bicouches est 1,1 fois plus grande que pour 5 bicouches.

### II.6.4. Influence des épaisseurs des couches Al/CuO

Ici nous considérons un pyroMEMS réalisé sur substrat pyrex/Kapton avec le filament 1. Pour tous les échantillons étudiés, le rapport stœchiométrique Al/CuO est toujours de 1, l'épaisseur totale de thermite est de 1,2 µm mais l'épaisseur d'une bicouche varie. Trois échantillons sont testés dans l'étude :

- 2 bicouches de Al-200/CuO-400 nm d'épaisseur – noté 600 nm,
- 4 bicouches de Al-100/CuO-200 nm d'épaisseur – noté 300 nm,
- 8 bicouches de Al-50/CuO-100 nm d'épaisseur – noté 150 nm.

La Figure II.19 présente le temps d'initiation en fonction de la puissance électrique d'initiation obtenu pour chacun des échantillons.

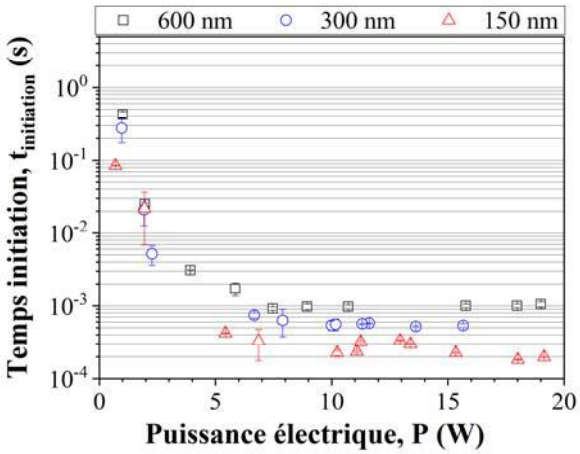



*Figure II.19 : Temps d'initiation en fonction de la puissance électrique pour les trois épaisseurs de bicouches différentes. L'épaisseur totale du film de nanothermites est gardée constante à 1,2 µm.*

Le temps d'initiation décroit avec l'épaisseur des bicouches : il est égal à 972 ± 60 µs et 182 ± 2 µs pour des bicouches d'épaisseur 600 et 150 nm, respectivement. Ceci représente une variation de 186 % quand l'épaisseur de la bicouche passe de 150 à 300 nm, et 87 % quand l'épaisseur de la bicouche passe de 300 à 600 nm. A puissance électrique donnée, le temps d'initiation est le plus réduit pour les bicouches minces. Ce résultat était attendu puisque la réduction des épaisseurs des réactifs, Al et CuO, augmente la réactivité par une réduction des distances de diffusion de l'oxygène, mécanisme prépondérant de l'initiation [29], [93].

Le seuil de non feu est mesuré à 700 mW, 966 mW et 1000 mW pour les échantillons ayant une épaisseur de bicouche de 150, 300 et 600 nm, respectivement. La réduction des distances de diffusion impacte aussi les seuils de non feu.

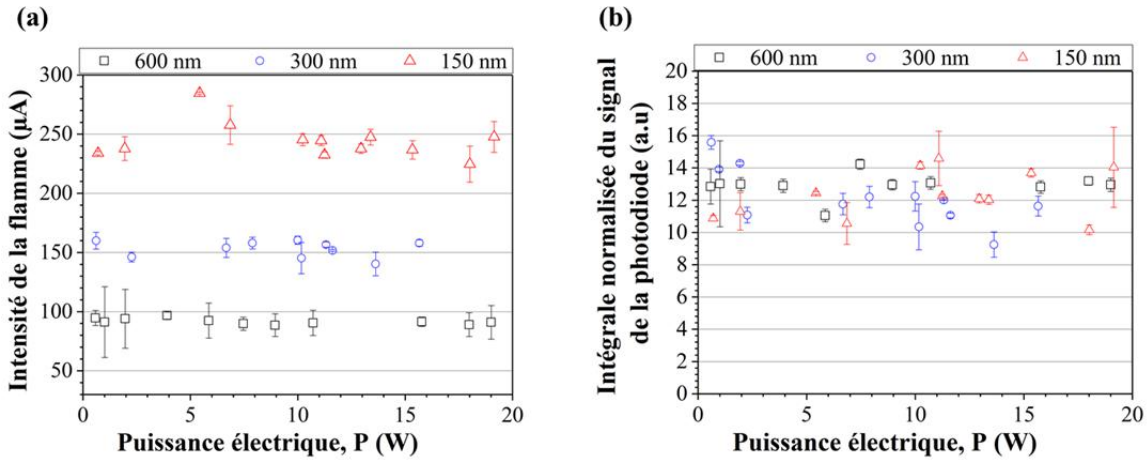



*Figure II.20 : (a) Intensité de la flamme et (b) intégrale normalisée du signal de la photodiode (en unité arbitraire) en fonction de la puissance électrique et pour les trois épaisseurs de bicouches différentes.*

La Figure II.20 donne l'intensité de la flamme et l'intégrale du signal de la photodiode, en fonction de la puissance électrique, obtenues pour les différentes épaisseurs de bicouches de 150, 300 et 600 nm. Nous observons qu'augmenter l'épaisseur de la bicouche affecte l'intensité de la flamme mais ne modifie pas l'intégrale normalisée du signal de la photodiode. L'intensité de la flamme est égale à 244 ± 38 µA, 130 ± 88 µA et 92 ± 20 µA pour des bicouches de 150, 300 et 600 nm d'épaisseur. L'intensité de la flamme est divisée par presque 2 quand l'épaisseur des bicouches varie de 150 à 300 nm et divisée par 1,4 quand l'épaisseur varie de 300 à 600 nm. L'intégrale normalisée du signal de la photodiode est égale à 12 ± 4 a.u, 12 ± 4 a.u et 13 ± 3 a.u pour des épaisseurs de 150, 300 et 600 nm.

Comme illustré en Figure II.21, l'épaisseur des bicouches affecte la vitesse de combustion lors de la réaction de la nanothermite mais ne modifie pas la chaleur de réaction produite, qui ne dépend, elle, que de la masse de thermite. Quand l'épaisseur des bicouches diminue, l'intensité du signal de la photodiode augmente mais la durée du signal diminue : l'intégrale du signal reste donc constante quelle que soit l'épaisseur de bicouches.

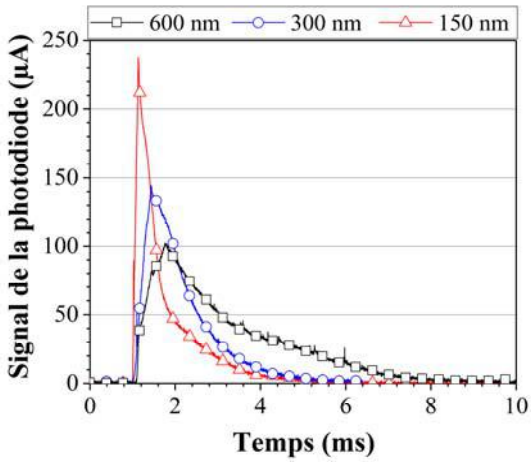



*Figure II.21 : Comparaison du signal de la photodiode obtenu pour trois épaisseurs de bicouches différentes (150, 300 et 600 nm).*

## II.6.5. Résumé

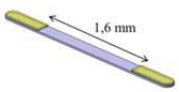
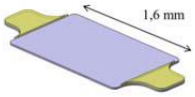
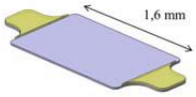
Le film de Kapton permet une bonne isolation thermique des filaments permettant l'obtention des temps d'initiation les plus courts. Le substrat en pyrex, lui assure une bonne isolation des filaments pour des puissances élevées (> 5 W).

Nous avons aussi mis en évidence l'influence de la surface de chauffe. Le temps d'initiation minimum (obtenu à fort courant : 2 A) est multiplié par 8 lorsque la surface de chauffe est multipliée par 4. Quant au seuil de non feu, il est réduit de 41 % quand la surface de chauffe est divisée par 4.

Enfin, l'intensité de la flamme (maximum du signal de la photodiode) et l'intégrale du signal de la photodiode sont indépendantes de la puissance électrique traversant le filament ainsi que de la surface de chauffe. Ces deux paramètres sont seulement fonction de la nanothermite elle-même et permettent de rendre compte de l'intensité et de la quantité de chaleur dégagées lors de la réaction.

Le Tableau II.5 ci-dessous résume les résultats clés des différentes études détaillées précédemment : notamment les configurations permettant d'obtenir le temps d'initiation le plus court sur pyrex/Kapton avec 5 et 15 bicouches et sur pyrex.

*Tableau II.5 : Récapitulatif des résultats clés de l'étude de l'initiation de nanothermites Al/CuO par filament chauffant.*

| **Technologie** | **pyrex/Kapton** | | **pyrex** |
|---|---|---|---|
| **Schéma du filament** |  |  |  |
| **Configuration nanothermites** | 5 bicouches CuO/Al 200/100 nm | 15 bicouches CuO/Al 200/100 nm | 15 bicouches CuO/Al 200/100 nm |
| **Valeur de résistance (Ω)** | 59 ± 5 Ω | 4,3 ± 0,3 Ω | 4,4 ± 0,2 Ω |
| **Seuil de non feu** | 0,09 A<br>449 mW | 0,34 A<br>575 mW | 0,55 A<br>1423 mW |
| **Temps d'initiation sous 0,5 A (faible énergie)** | 68 ± 7 µs | 6,3 ± 0,7 ms | Ne s'initie pas |
| **Temps d'initiation sous 2 A (haute énergie)** | 59 ± 3 µs | 241 ± 10 µs | 967 ± 3 µs |

## II.7. Modélisation de l'initiation des multicouches Al/CuO

Pour justifier et comprendre l'ensemble des résultats expérimentaux ci-dessus résumés, un modèle d'initiation a été proposé et développé en collaboration avec G.Lahiner pendant son stage de master. Ce modèle 1D est basé sur la diffusion de l'oxygène entre les couches (équation de transport de masse) et sur la conduction thermique (équation de la chaleur) le long du film de nanothermite formé d'un empilement d'Al, CuO et de la couche d'interface que l'on suppose être une alumine $Al_2O_3$ amorphe formée pendant le dépôt (Voir Figure II.22).

Nous supposons que le CuO se réduit en deux étapes : d'abord en $Cu_2O$ puis en Cu. L'oxygène libéré diffuse à travers le $Cu_2O$ et l'$Al_2O_3$ avant d'atteindre la couche d'Al, où il réagit spontanément, faisant ainsi augmenter l'épaisseur de la couche d'alumine $Al_2O_3$. La Figure II.22 (c) illustre le système modèle et schématise la variation de la concentration en oxygène (couche pointillée blanche) au travers des couches.

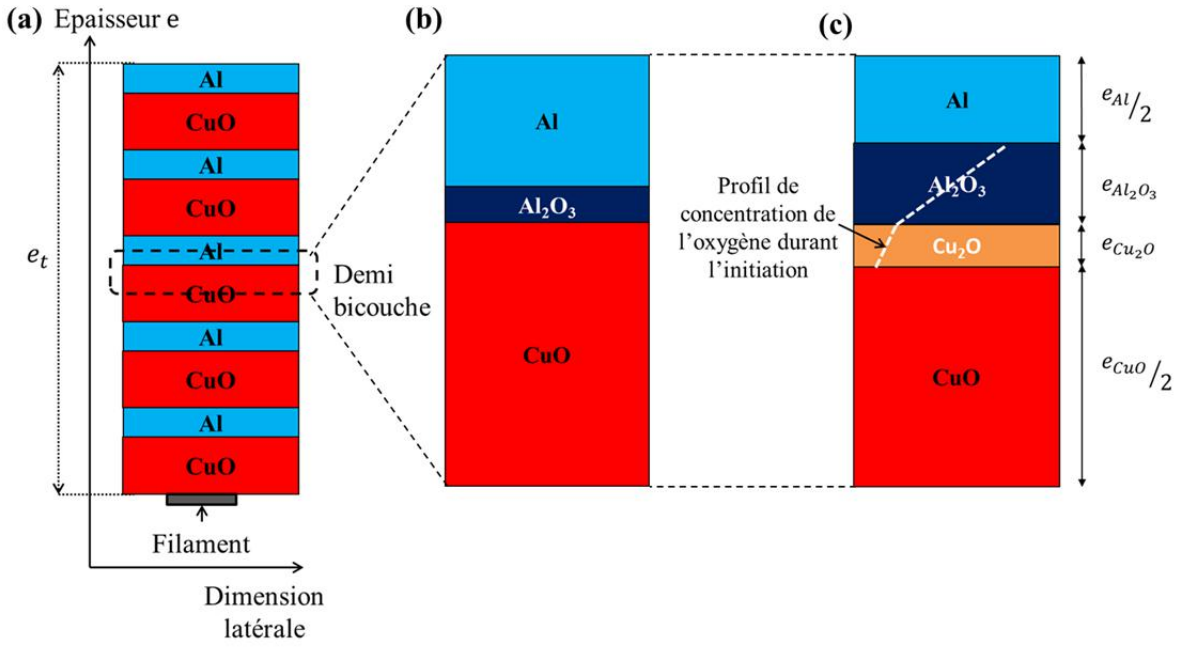



*Figure II.22 : Représentation schématique de (a) 5 bicouches Al/CuO ;(b) zoom d'une demi bicouche avant le chauffage et l'initiation et (c) pendant. La ligne en pointillé blanche en (c) correspond au profil de concentration de l'oxygène dans les couches.*

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Les variations de température à travers l'empilement sont ignorées parce que le film de thermite est mince (< 2 µm) et que le temps d'équilibre thermique (Équation II.1 $t_{eq} = \frac{\rho_t \times c_t \times e_t^2}{\lambda_t}$) est toujours plus bas que les temps d'allumage. $\rho_t$, $c_t$, $\lambda_t$ et $e_t$ représentent la masse volumique, la capacité thermique, la conductivité thermique et l'épaisseur totale de la nanothermite. Par exemple, pour un empilement dont l'épaisseur totale est de 1,2 µm, le temps d'équilibre thermique (3,8 µs) est plus de deux décades plus petit que le temps d'initiation expérimental (~ 500 µs).
- La conductivité thermique, la masse volumique, et la capacité thermique sont indépendantes de la température et de la composition de l'empilement. Ces paramètres sont alors moyennés de la manière suivante :

$$\rho_t = \frac{\rho_{CuO} \times e_{CuO} + \rho_{Al} \times e_{Al}}{e_{CuO} + e_{Al}} \qquad \textit{Équation II.2}$$

$$c_t = \frac{c_{CuO} \times e_{CuO} + c_{Al} \times e_{Al}}{e_{CuO} + e_{Al}} \qquad \textit{Équation II.3}$$

$$\frac{e_{CuO} + e_{Al}}{\lambda_t} = \frac{e_{Al}}{\lambda_{Al}} + \frac{e_{CuO}}{\lambda_{CuO}} \qquad \textit{Équation II.4}$$

Où $\rho_i$, $c_i$, $\lambda_i$ et $e_i$ sont la masse volumique, la capacité thermique, la conductivité thermique et l'épaisseur des espèces $i$ respectivement Al ou CuO.

- Les coefficients de diffusion sont dépendants de la température via les énergies d'activations et les pré-facteurs de la loi d'Arrhenius. Les valeurs numériques de ces paramètres sont présentées dans le Tableau II.6.
- L'initiation est simulée en imposant une surface de chauffe rectangulaire à une température de 877 °C sur le bas de la surface de thermite. Bien que la température d'initiation théorique dépende de la structure des multicouches, seulement 1 température a été utilisée dans ces simulations. Elle a été déterminée expérimentalement à partir de la courbe de l'évolution de la résistance en titane du pyroMEMS (Voir encadré ci-après) où un pic négatif avant l'allumage est observé. Ce pic est associé à la transition de phase du titane de la phase (hcp) à la phase (bcc) à 877 °C [94]. Le volume initial maintenu à la température d'initiation est $S_{chauffe} \times e_t$ ($S_{chauffe}$ surface de chauffe du filament et $e_t$ épaisseur totale de la thermite). Le reste est initialement à température ambiante.

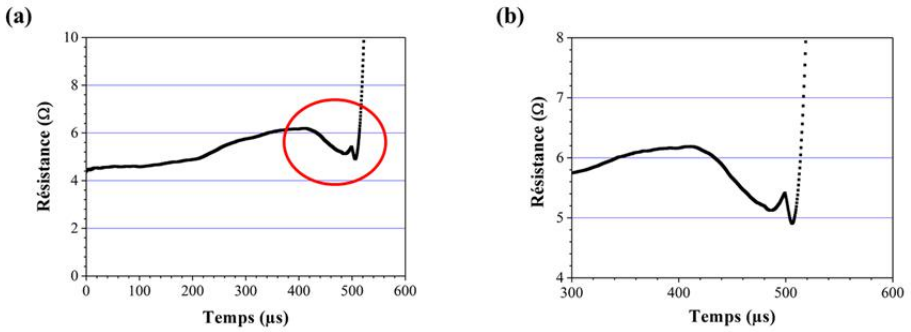



*Figure II.23 : (a) Evolution de la valeur de résistance en fonction du temps pour le filament 1 traversé par une puissance de 20 W et (b) zoom de la zone entourée en rouge.*

La Figure II.23 présente l'évolution de la valeur de la résistance du filament en titane en fonction du temps pendant le processus de chauffage (d'envoi du courant). La valeur de la résistance augmente pendant les 400 premières microsecondes, dû à l'échauffement du filament par effet Joule. Autour de 400 µs, la valeur de la résistance diminue brutalement à cause du changement de phase du titane, comme présenté dans le papier de Bel'skaya *et al*.[94]. A 877 °C, le titane subit une transformation polymorphe de la phase (hcp) à la phase (bcc). La seconde phase, (bcc), possède une résistivité plus petite que la phase (hcp) faisant ainsi chuter la valeur de la résistance.

Le petit pic à 500 µs sur la Figure II.23 (b) correspond au point d'initiation, qui apparait juste après le pic relatif à la transformation de phase du filament en titane.

## II.7.1. Equation de transport de masse

Le transport d'oxygène (Équation II.5) est exprimé par la variation du flux d'oxygène au travers de chacune des couches : CuO, $Cu_2O$ et de l'$Al_2O_3$.

$$\begin{aligned}\phi &= \frac{D_{Cu_2O}\left(C_{CuO/Cu_2O} - C_{Cu_2O/Al_2O_3}\right)}{e_{Cu_2O}} \\ &= \frac{D_{Al_2O_3}\left(C_{Cu_2O/Al_2O_3} - C_{Al_2O_3/Al}\right)}{e_{Al_2O_3}} \\ &= \upsilon C_{Al_2O_3/Al}\end{aligned} \qquad \textit{Équation II.5}$$

Avec $C_{i/j}$ les concentrations atomiques (en %) de l'atome d'oxygène aux interfaces $i/j$. $D_i$ le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'espèce $i$ et $e_i$ l'épaisseur de la couche $i$. $\upsilon$ est le taux d'oxydation de Al. Les concentrations $C_{i/j}$ sont limitées par la solubilité de l'oxygène au sein des espèces $i$ et $j$. Bien que cette limite de solubilité soit très faible dans un cristal parfait, elle peut devenir importante dans des couches polycristallines déposées par PVD qui

contiennent de nombreux défauts et joints de grains. C'est pourquoi, une limite de solubilité de 10 % a été utilisée dans nos simulations. Le transport de masse est simulé sur une demi bicouche seulement, comme montré sur la Figure II.22 et est ensuite repété dans le reste de la thermite en considérant les différentes symétries de l'empilement des couches.

Notons aussi que dans ce modèle, nous considérons toutes les transitions de phases physiques et négligeons les changements structurels et changements de phases chimiques, s'il y en a, comme la formation d'intermétalliques $AlCu_x$.

*Tableau II.6 : Définition des termes et valeurs utilisés dans l'équation du transport de masse.*

| Symbole | Description | Valeur |
|---|---|---|
| R | Constante des gaz parfaits | $8{,}3144621\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ |
| $D_i$ | Coefficient de diffusion de l'oxygène $D_i = D_i^0 e^{-\frac{E_i}{RT}}$ | |
| $D_i^0$ | Coefficient de diffusion de l'oxygène (Loi d'Arrhenius) | $D^0_{Al_2O_3} = 9 \times 10^{-5}\ m.s^{-1}$<br>$D^0_{Cu} = 1{,}16 \times 10^{-6}\ m.s^{-1}$<br>$D^0_{Cu_2O} = 1{,}16 \times 10^{-6}\ m.s^{-1}$ |
| $E_i$ | Energie d'activation (Loi d'Arrhenius) | $E_{Al_2O_3} = 1{,}4 \times 10^5\ J.mol^{-1}$<br>$E_{Cu} = 6{,}73 \times 10^4\ J.mol^{-1}$<br>$E_{Cu_2O} = 6{,}73 \times 10^4\ J.mol^{-1}$ |
| $w_i$ | Epaisseur de la couche $i$ au temps 0 | $e_{Al_2O_3} = 2\ nm$ |
| $C_{i/j}$ | Concentration molaire des espèces à l'interface i/j | $C_{CuO/Cu_2O} = 10\ \%\ poids\ atomique$<br>$C_{Cu_2O/Al_2O_3} = \frac{C_{CuO/Cu_2O}(1+\beta_{Al_2O_3})}{1+\beta_{Al_2O_3}+\beta_{Cu_2O}}$<br>$C_{Al_2O_3/Al} = \frac{C_{CuO/Cu_2O}}{1+\beta_{Al_2O_3}}$ |
| $\beta_i$ | $\beta_i = \frac{w_i}{D_i}.\nu$ avec $\nu$ le taux d'oxydation de Al | |

## II.7.2. Equation thermique

L'équation de la chaleur (Équation II.6) considère les trois phénomènes suivants :

- Le chauffage extérieur par effet Joule dû au filament chauffant $\frac{P}{S_{Chauffe}}$ en $W.cm^{-2}$.

- La réaction exothermique de la nanothermite produisant une quantité de chaleur Q en $J.cm^{-3}$ normalisée par rapport au volume d'aluminium présent qui sera oxydé en alumine lors de la réaction.
- Les pertes par radiation : $\sigma(T^4 - T_a^4)$ en $W.cm^{-2}$.

Les autres pertes sont négligées car les temps d'initiation sont inférieurs à la milliseconde.

$$(\rho_t \times c_t \times e_t + \rho_R \times c_R \times e_R)\frac{dT}{dt} = \frac{P}{S_{Chauffe}} + n \times Q\frac{de_{Al_2O_3}}{dt} - \sigma(T^4 - T_a^4) \qquad \textit{Équation II.6}$$

Où $\rho_i$, $c_i$, et $e_i$ sont la masse volumique, la capacité thermique et l'épaisseur totale de l'espèce $i$ respectivement la nanothermite Al/CuO $(t)$ et le filament en titane $(R)$. $\sigma$ est la constante de Boltzmann, $n$ le nombre de bicouches d'Al/CuO et $T_a$ la température ambiante prise à 27 °C. Dans ce cas, Q est prise égale à 3 fois la chaleur de réaction trouvée dans la littérature, 63 $kJ.cm^{-3}$, car elle est normalisée par le volume d'aluminium, qui est égale à un tiers du volume total de la thermite.

Cette équation est intégrée en utilisant la méthode de résolution d'Euler, avec des pas de temps variant de $10^{-10}$ à $10^{-13}$ s.

Le Tableau II.7 ci-après présente les valeurs des différents paramètres utilisés dans le modèle thermique.

*Tableau II.7 : Valeurs des paramètres utilisés dans l'Équation II.6.*

| Paramètre | Valeur | Unité |
|---|---|---|
| $\rho_t$ | 5109 | $kg.m^{-3}$ |
| $c_t$ | 654 | $J.kg^{-1}.K^{-1}$ |
| $e_t$ | $1{,}2 \times 10^{-6}$ | m |
| $\rho_R$ | 4540 | $kg.m^{-3}$ |
| $c_R$ | 522 | $J.kg^{-1}.K^{-1}$ |
| $e_R$ | $350 \times 10^{-9}$ | m |
| $P$ | 20 | W |
| $S_{Chauffe}$ | $1{,}04 \times 10^{-6}$, $8{,}05 \times 10^{-7}$, $2{,}51 \times 10^{-7}$ | $m^2$ |
| $\sigma$ | $5.67 \times 10^{-8}$ | $W.m^{-2}.K^{-4}$ |
| $T_a$ | 300 | K |
| $e_{Al}$ | $200 \times 10^{-9}$, $100 \times 10^{-9}$, $50 \times 10^{-9}$ | m |

### II.7.3. Notion de « temps de réaction »

Une dernière approximation consiste à distinguer le temps de chauffe ($t_{chauffe}$) du temps de réaction ($t_{react}$). Le premier correspond au délai nécessaire pour chauffer la nanothermite jusqu'à sa température d'initiation ($T_{init} = 877\,°C = 1150\,K$) et le second au délai nécessaire au matériau pour réagir après avoir été suffisamment chauffé.

Les deux phénomènes sont supposés consécutifs : la nanothermite chauffe, puis lorsqu'elle atteint sa température d'auto-inflammation, elle réagit. Ainsi, les temps, $t_{chauffe}$ et $t_{react}$, sont calculées indépendamment à partir de l'Équation II.6.

La suppression de la quantité de chaleur Q donne l'expression analytique suivante pour $t_{chauffe}$ ;

$$t_{chauffe} + t_0 = \frac{1}{4 \times a \times b}\left[ln\left(\frac{1 + a \times T_{init}}{1 - a \times T_{init}}\right) + 2\tan^{-1}(a \times T_{init})\right] \quad \textit{Équation II. 7}$$

Où

$$a = \left(\frac{2 \times \sigma}{\frac{P}{S_{Chauffe}} + 2 \times \sigma T_a^4}\right)^{1/4} \quad \textit{Équation II. 8}$$

$$b = \frac{\frac{P}{S_{Chauffe}} + \sigma T_a^4}{\rho_t \times c_t \times e_t + \rho_R \times c_R \times e_R} \quad \textit{Équation II. 9}$$

$$t_0 = \frac{1}{4 \times a \times b}\left[ln\left(\frac{1 + a \times T_a}{1 - a \times T_a}\right) + 2\tan^{-1}(a \times T_a)\right] \quad \textit{Équation II. 10}$$

$t_{react}$ est calculé comme suit : pour chaque configuration de surface de chauffe, d'épaisseur de bicouches et d'épaisseur totale de nanothermites, l'Équation II.6 est résolue après avoir supprimé le terme de chauffage par effet Joule $\left(\frac{P}{S_{Chauffe}}\right)$. L'épaisseur de la couche d'alumine, produit de la réaction, est calculée pour chaque pas de temps et tracée graphiquement. Après cela, le point d'inflexion de la courbe, à partir du moment où la température croit très rapidement, est déterminé indiquant que la réaction est auto-entretenue et donc initiée. Pour illustrer cette méthode, nous considérons un empilement dont l'épaisseur totale est de 1,2 µm et avec des bicouches d'épaisseur totale 150 nm (CuO 100 nm, Al 50 nm). La Figure II.24 présente l'évolution temporelle de l'épaisseur d'alumine et de la température pour deux filaments de chauffage différents : (a) surface de chauffe de 1,04 mm² et (b) 0,25 mm².

Nous voyons sur la courbe que la température reste constante à la valeur d'initiation (877 °C), jusqu'à un certain temps après lequel elle augmente très rapidement. L'épaisseur d'alumine quant à elle augmente progressivement puis croit rapidement. Le temps de réaction, $t_{react}$, est donc défini à l'inflexion de ces courbes ; pour déterminer la valeur le plus précisément possible, les deux asymptotes à la courbe de température sont tracées et leur intersection donne le temps de réaction comme schématisé sur la Figure II.24. Dans le cas illustré sur la Figure II.24, augmenter la surface de chauffe du filament diminue le temps de réaction des thermites. Cette observation sera expliquée par la suite.

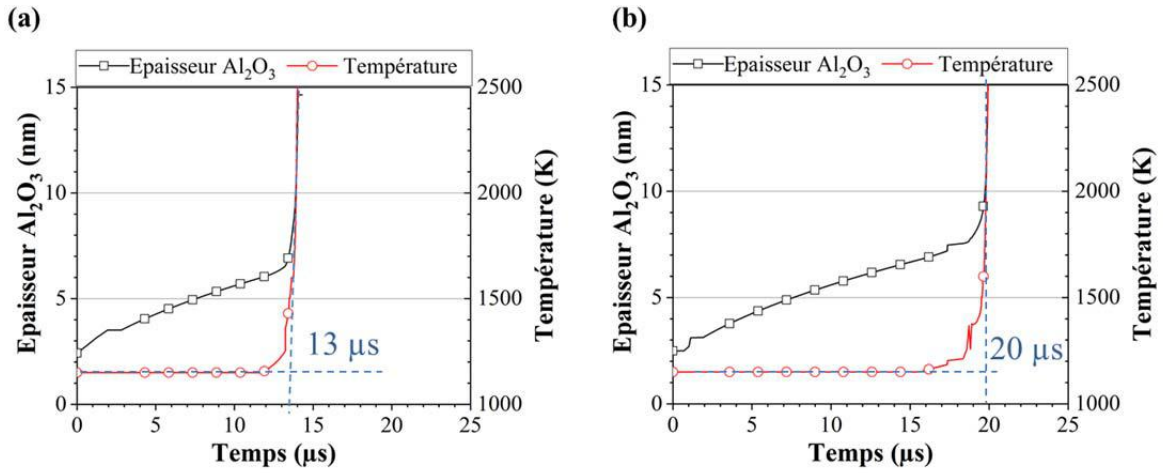



*Figure II.24 : Epaisseur de la couche d'alumine et de la température en fonction du temps pour deux surfaces de chauffe différentes et détermination du temps de réaction dans chaque configuration. (a) surface de chauffe de 1,04 mm² et (b) 0,25 mm².*

En faisant l'hypothèse que les deux phénomènes (diffusion et chauffage thermique) sont indépendants, le temps d'initiation peut être considéré comme la somme des temps de chauffe et de réaction :

$$t_{initiation}^{modèle} = t_{chauffe} + t_{react} \qquad \text{Équation II. 11}$$

## II.7.4. Résultats

Les temps d'initiation sont simulés en fonction de la surface de chauffe ainsi que du nombre et de l'épaisseur des bicouches, conformément à ce qui a été fait dans la partie expérimentale. Le Tableau II.8 présente les valeurs du temps d'initiation calculées et expérimentales en fonction de la surface de chauffe utilisée, pour les 3 filaments chauffants considérés.

*Tableau II.8 : Valeurs simulées et expérimentales du temps d'initiation pour trois surfaces de chauffe (1,04 mm², 0,81 mm² et 0,25 mm²). La température d'initiation est 877 °C et la nanothermite est composée de 5 bicouches d'Al/ CuO d'épaisseur 100/200 nm.*

| **Surface de chauffe (cm²)** | **Temps d'initiation expérimental (µs)** | **Temps d'initiation avec modèle (µs)** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $t_{chauffe}$ | $t_{react}$ | $t_{initiation}^{modèle}$ |
| $1{,}04 \times 10^{-2}$ | 474 ± 46 | 259 | 180 | 439 |
| $8{,}05 \times 10^{-3}$ | 115 ± 14 | 200 | 190 | 390 |
| $2{,}51 \times 10^{-3}$ | 59 ± 9 | 62 | 204 | 266 |

Comme dans les résultats expérimentaux, le temps d'initiation calculé avec le modèle diminue avec la surface de chauffe.

Cependant, le temps de réaction augmente lorsque la surface de chauffe diminue. Ceci s'explique par l'influence des pertes thermiques dans la thermite. En effet, dans le modèle de diffusion, une température constante est appliquée sur l'ensemble de la surface de chauffe et la diffusion de l'oxygène dans la thermite est suivie. Cependant, des pertes thermiques par conduction au sein des différentes couches de la nanothermite sont introduites puisque la chaleur générée se dissipe dans les différentes couches. Augmenter la surface de chauffe permet de diminuer l'effet de ces pertes sur le temps de réaction, c'est pourquoi le temps de réaction est plus court quand la surface est plus grande.

Le temps de chauffe quant à lui diminue avec la diminution de la surface de chauffe, puisque le volume de la nanothermite à chauffer est réduit proportionnellement à la surface de chauffe.

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques est à discuter. En effet, pour une grande surface de chauffe, ils sont en bon accord : $t_{initiation} = 474$ µs expérimental et 439 µs calculé. Lorsque la surface de chauffe diminue, l'accord simulation/expérience se dégrade principalement à cause de la variation de la valeur du temps de réaction, comme expliqué précédemment.

Conformément à ce qui a été réalisé dans la partie expérimentale, l'influence du nombre de bicouches est maintenant étudiée. Le Tableau II.9 présente les valeurs du temps d'initiation calculées et expérimentales en fonction du nombre de bicouches déposées sur le filament 1.

*Tableau II.9 : Valeurs simulées et expérimentales du temps d'initiation pour trois nombre de bicouches (5, 10 et 15 bicouches). La température d'initiation est 877 °C et l'épaisseur de chaque bicouche est de 300 nm. La surface de chauffe utilisée ici est 1,04 mm².*

| **Nombre de bicouches** | **Temps d'initiation expérimental (µs)** | **Temps d'initiation avec modèle (µs)** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $t_{chauffe}$ | $t_{react}$ | $t_{initiation}^{modèle}$ |
| 5 | 474 ± 46 | 259 | 180 | 439 |
| 10 | 294 ± 16 | 481 | 181 | 662 |
| 15 | 203 ± 5 | 703 | 180 | 883 |

Expérimentalement, le temps d'initiation diminue en augmentant le nombre de bicouches et l'inverse se produit lors des simulations.

La question de l'influence de la pureté et de la rugosité des couches déposées par PVD se pose. En effet, en augmentant le nombre de bicouches, la rugosité des couches augmente aussi, rendant le matériau moins dense sur les couches supérieures (*cf.* image MET présentée sur la Figure I.6 du chapitre I). Ceci pourrait alors créer des chemins de diffusions favorables pour l'oxygène du CuO à l'Al, ce qui n'est pas considéré dans le modèle. De plus, dès lors que l'on augmente le nombre de bicouches, la quantité d'oxygène présente dans le matériau augmente, ainsi que le nombre d'interface, pouvant favoriser une plus grande création de défauts et donc de points chaud rendant l'initiation plus facile et plus rapide.

Aussi, dans la partie thermique du modèle, nous faisons l'hypothèse que $t_{chauffe}$ correspond au chauffage de toute l'épaisseur de la nanothermite à sa température d'auto inflammation. Or, il a été démontré par simulation COMSOL, par un stagiaire INSA 4$^{ième}$ année que j'ai co-encadré [95], que lorsque les temps d'initiation étaient < 300 µs, (P > 5 W), seulement les premières bicouches atteignaient la température d'auto-inflammation. On peut donc imaginer que la réaction démarre sur les premières bicouches puis la nanothermite se désagrège pour finir sa réaction dans l'air. Cette hypothèse, si elle est confirmée expérimentalement, annulerait la validité du modèle d'initiation tel que proposé pour les temps d'initiation < 300 µs expliquant alors les différences observées entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux. Un travail complémentaire est à réaliser pour prendre en compte la dimension z (suivant l'épaisseur) de la nanothermite dans le modèle d'initiation.

Enfin, l'influence de l'épaisseur des bicouches est simulée. Le Tableau II.10 présente les valeurs en fonction de l'épaisseur des bicouches (150 nm, 300 nm et 600 nm).

*Tableau II.10 : Valeurs simulées et expérimentales du temps d'initiation pour trois épaisseurs de bicouches (150 nm, 300 nm et 600 nm). La température d'initiation est 877 °C et l'épaisseur totale de la nanothermite est 1,2 µm. La surface de chauffe utilisée ici est 1,04 mm².*

| **Epaisseur des bicouches (nm)** | **Temps d'initiation expérimental (µs)** | **Temps d'initiation avec modèle (µs)** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $t_{chauffe}$ | $t_{react}$ | $t_{initiation}^{modèle}$ |
| 150 | 182 ± 2 | 214 | 13 | 228 |
| 300 | 520 ± 13 | | 190 | 404 |
| 600 | 972 ± 60 | | 310 | 524 |

Le Tableau II.10 montre que le temps d'initiation simulé augmente avec l'épaisseur des bicouches ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Nous notons que le temps de chauffe calculé est constant car, dans notre modèle, il est indépendant de l'épaisseur des bicouches, ce qui introduit une erreur puisque ce n'est pas le cas. Le temps de réaction quant à lui diminue logiquement quand l'épaisseur des bicouches est diminuée.

De façon intéressante, pour les bicouches d'épaisseur > 300 nm, le temps d'initiation est gouverné par la diffusion entre les couches puisque le temps de chauffe est négligeable par rapport au temps de réaction $(t_{chauffe} << t_{react})$. Par contre, pour les bicouches d'épaisseur < 150 nm, le temps d'initiation est gouverné par le temps de chauffe ainsi que la surface de chauffe $(t_{chauffe} \gg t_{react})$.

## II.7.5. Discussion

Les différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées peuvent être expliquées par les approximations du modèle. La chaleur de réaction Q dépend non seulement de la température mais aussi de l'historique des couches après le dépôt par PVD. Des cycles thermiques et procédés de recuits peuvent altérer les structures de couches et donc la chaleur de réaction. Des modifications de structures peuvent apparaitre dans les premières étapes de l'initiation, et ne sont pas prises en compte dans ce modèle puisque ce dernier ne considère que la diffusion d'oxygène. Or, le mécanisme d'initiation est peut-être plus complexe et affecté probablement par la diffusion d'atome d'aluminium ou de cuivre au travers des couches d'interfaces.

Les paramètres de la thermite sont considérés constants, homogènes et calculés en supposant qu'il n'y a pas de dépendance de la température, ce qui peut ajouter des

divergences avec le matériau réel. De plus, les valeurs des conductivités et capacités thermiques peuvent évoluer au cours de la réaction mais aussi en fonction de l'épaisseur du dépôt. Enfin, la température d'initiation est prise constante alors que des études ont montré que cette dernière peut varier, notamment avec la variation de l'épaisseur des bicouches [73] : c'est un point important ici qui peut ajouter des discordances entre résultats expérimentaux et théoriques.

## II.8. Conclusion et règles de conception

Le choix du substrat, du matériau résistif, du design du filament et de la nanothermite ont été discutés.

Pour le matériau résistif constitutif de l'élément chauffant, le titane a été choisi car il s'est avéré être le meilleur compromis des matériaux disponibles au LAAS en termes de contrainte interne, coût et résistivité. Concernant le substrat, nous avons considéré le pyrex et le Kapton laminé sur pyrex. Après la mise au point d'un procédé de fabrication des initiateurs fiable et reproductible, nous avons caractérisé électriquement plus de 800 puces individuelles pour tirer des règles de conception de ces initiateurs. Elles sont :

- Pour une initiation basse énergie (< 50 mJ), il est préférable d'utiliser un substrat pyrex/Kapton qui offre des temps d'initiation 100 fois plus petits que le pyrex, pour des puissances électriques inférieures à 5 W.
- Pour un dispositif requérant un seuil de non feu > 0,4 A, le pyrex est à privilégier.
- Pour minimiser le temps et l'énergie d'initiation, la surface de chauffe doit être minimale car nous n'avons pas trouvé de limite de surface de chauffe de la nanothermite pour l'initier.
- L'épaisseur des bicouches impacte le temps et l'énergie d'initiation.

# Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition

Andrea Nicollet, Guillaume Lahiner, Andres Belisario, Sandrine Souleille, Mehdi Djafari-Rouhani, Alain Estève, and Carole Rossi
*LAAS-CNRS, Universite de Toulouse, Toulouse, France*

The ignition of the Al/CuO multilayered material is studied experimentally to explore the effects of the heating surface area, layering, and film thickness on the ignition characteristics and reaction performances. After the description of the micro-initiator devices and ignition conditions, we show that the heating surface area must be properly calibrated to optimize the nanothermite ignition performances. We demonstrated experimentally that a heating surface area of 0.25 $mm^2$ is sufficient to ignite a multilayered thermite film of 1.6 mm wide by a few cm long, with a success rate of 100 %. A new analytical and phenomenological ignition model based on atomic diffusion across layers and thermal exchange is also proposed. This model considers that CuO first decomposes into $Cu_2O$, and then the oxygen diffuses across the $Cu_2O$ and $Al_2O_3$ layers before reaching the Al layer, where it reacts to form $Al_2O_3$. The theoretical results in terms of ignition response times confirm the experimental observation. The increase of the heating surface area leads to an increase of the ignition response time and ignition power threshold (go/no go condition). We also provide evidence that, for any heating surface area, the ignition time rapidly decreases when the electrical power density increases until an asymptotic value. This time point is referred to as the minimum response ignition time, which is a characteristic of the multilayered thermite itself. At the stoichiometric ratio (Al thickness is half of the CuO thickness), the minimum ignition response time can be easily tuned from 59 µs to 418 ms by tuning the heating surface area. The minimum ignition response time increases when the bilayer thickness increases. This work not only provides a set of micro-initiator design rules to obtain the best ignition conditions and reaction performances but also details a reliable and robust MicroElectroMechanical Systems process to fabricate igniters and brings new understanding of phenomena governing the ignition process of Al/CuO multilayers.

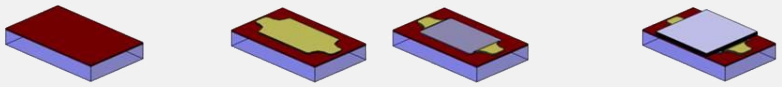
## I. INTRODUCTION

Nanothermite materials capable of long-term chemical energy storage are beginning to play an important role as heat-producing materials. Thermites undergo oxidation-reduction reactions in which a fuel reduces a metallic oxide to produce molten metal, oxidized fuel, and heat release, using the following general equation:

$$A + MO \rightarrow AO + M + \Delta H_r \qquad (1)$$

where A is the fuel (in most cases, aluminum), M is the reduced metal, and $\Delta H_r$ is the heat of reaction.

Due to their highly exothermic nature, thermite reactions can also generate a substantial amount of gas (metal and oxide molecules[1–3]). Over the last two decades, the majority of nanothermites have consisted of powder mixtures[4–8] made of aluminum nanopowder mixed with vari-ous oxidizers ($MoO_3$, CuO, $WO_3$, $Fe_2O_3$, $I_3O_4$, and $Bi_2O_3$) and formed into multilayered two-dimensional struc-tures.[9–12] These multilayered structures are produced pri-marily by sputter-deposition of aluminum and metal oxide layers (mostly CuO) and constitute a promising alternative to nanopowders for on-chip integration. Multilayered structures are amenable to lithographic patterning and integration with other microelectronic fabrication processes. Al/ CuO multilayers, for specific structure and chemical conditions, can exhibit tunable fast high-temperature reaction zones, making them good candidates for use as heat sources for many application areas, including in micro-actuators[13] and brazing[12] as well as associated with conventional energetic substances.[14,15] Regardless of the applications, harvesting the heat of multilayered thermite reactions entails igniting the film in an efficient and reliable manner. Given its high reaction rate as well as its high reaction temperature (2000–2800 K), only a small fraction of the thermite film surface must be heated to its ignition temperature to trigger the self-sustained combustion reaction. Micro-scale electrothermal heaters[14,16] are a simple method used for igniting thermite thin films. A current passing through a thin metallic resistance produces local heating via the Joule effect that can ignite the thermite within a fraction of an ms, depending on the electrical power. Once ignited, the thin thermite film reacts, thereby producing an intense emission of light (also called flame) and ejecting hot particles over several millimeters. Note that, once ignited, the reaction is self-sustained and the flame propagates without the need for external energy. Using a simple hot wire initiator, our team demonstrated the possibility to ignite Al/CuO thermite with a success rate of 100 % using only 80 µJ firing energies and ignition response times less than 70 µs.[14] Using a bridge wire initiator, Staley et al.[15] demonstrated the ignition of $Al/Bi_2O_3$ nanothermite with a success rate of 100 % over a 30–80 µJ range of firing energies and ignition response times ranging from 4 µs to 100 µs.



*Adhesive transfer tape and Kapton laminations*

*Ti/Au evaporation and patterning*

*Sputter deposition of Al/CuO nanothermites and patterning*

FIG. 1. 3D schematic views of the main process steps.

Whereas the initial quantity of nanothermite material heated to its ignition temperature as well as the heating ramp and layering (bilayer spacing) should influence the ignition time, firing energies, and reaction performances, these parameters have never been quantified, neither experimentally nor theoretically. In this work, the ignition of Al/CuO multilayered nanothermite is analyzed experimentally to quantify the effect of heating surface area, heating rate (electrical power), and layering on the ignition characteristics and reaction performances (flame intensity and energy release). The objective of this paper is therefore twofold. Considering ignition through a simple hot wire, we aim at (1) rationalizing the impact of heating conditions (heating surface area and rate) and layering on the Al/CuO multilayer ignition characteristics in addition to (2) providing and analyzing the main parameters (nanothermite film thickness, bilayer spacing, and heating surface area) affecting the ignition regime and providing optimized condition to guide the micro-initiator designers.

A first topic of this paper is a brief review of the ignition chip fabrication and ignition conditions. Next, the Al/CuO multilayered nanothermite ignition time and reaction characteristics (flame intensity and rate of energy release) are evaluated by characterizing the ignition point and measuring the emitted visible light intensity as functions of the heating surface area, electrical power/heating rate, and layering. Finally, an analytical and phenomenological 1D ignition model based on the heat equation coupled with mass trans-port equations inside the multilayer film is introduced to rationalize the experimental results and discuss the main influencing parameters.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Fabrication of micro-initiators

This section describes the process flow for the fabrication of a 2 x 2.6 $mm^2$ micro-initiator integrating Al/CuO multilayers. A 500 µm thick 4-in. glass substrate is cleaned with oxygen plasma at 800 W for 5 min to remove surface contaminants. Next, a 50 µm thick adhesive transfer tape from 3M VHB Corporation and a 127 µm thick DuPont Kapton HN polyimide film (Dupont Corporation) are laminated onto the substrate. Negative nLof photoresist (AZ nLof 2035, MicroChem Corporation, USA) is then spin coated and patterned using photolithography. Subsequently, 350 nm thick titanium and 300 nm thick gold layers are evaporated onto the surface and then patterned to define the Ti electrical resistor and Au electrical pads. Finally, 1.6 x 1.6 $mm^2$ Al/CuO multilayer films are sputter deposited, as described in Ref. 14, on the micro-initiator directly in con-tact with the Ti electrical resistance. Multilayer deposition always begins with CuO and finishes with Al.

Figure 1 summarizes the main process steps.

As shown in Figure 2, three shapes of the heater are used to study the influence of the heating surface area ($S_{heating}$) on Al/CuO ignition and reaction intensity. The heaters 1, 2, and 3 have heating surface areas of 1.04 $mm^2$, 0.805 $mm^2$, and 0.25 $mm^2$, representing 62 %, 31 %, and 10 % of the nanothermite surface area, respectively. The images in Figure 2 clearly show the Ti resistor (clear gray), the gold electrical pads, and the square Al/CuO film on top.

Note that heater 2 has a different shape than heaters 1 and 3, which have directly comparable rectangular model shapes. Indeed, we found it appropriate to consider a different heater shape (serpentine) that is typical for many applications and exhibiting an intermediate surface area.

### B. Experimental setup

A micro-positioner (Karl Süss PA200) is used to connect each micro-heater resistance pad to be fired. A photodiode (VISHAY photodiode, reference BPV10) polarized at 3.3 V placed in front of the thermite at 4 cm is used to analyze the light intensity from the Al/CuO film reaction. A constant current from 0.1 to 1.75 A (with a compliance of 20 V) is applied through the electrical pads for 10 s. The resulting

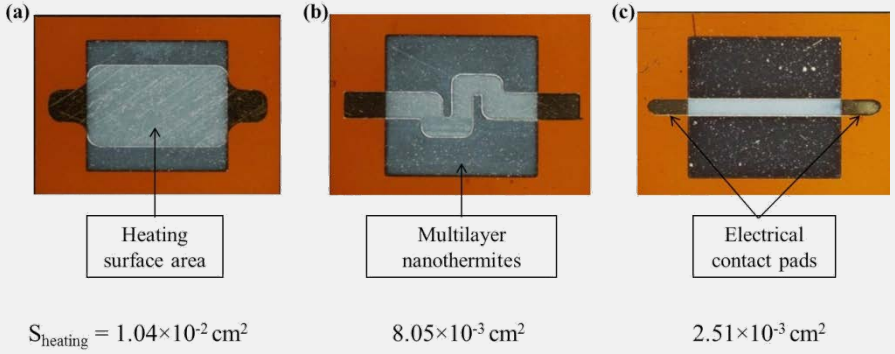



FIG. 2. Photos of the different heating resistor designs with their surface areas: (a) heater 1, (b) heater 2, and (c) heater 3. Photos are taken after the deposition of the Al/CuO nanothermite film. The resistors are clearly seen because of the transparency of the thin Al/CuO multilayers.

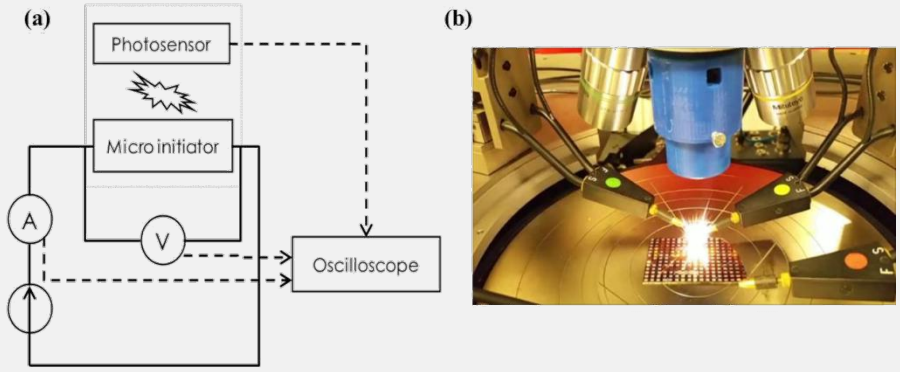



FIG. 3. (a) Schematic view of the electrical setup used to characterize the micro-initiators and (b) photo of the micro-initiator during one measurement.

current for each fired nanothermite initiator is measured by a current probe (Tektronix TCP 0020) connected to a digital oscilloscope (Tektronix DPO 4054). The current emitted by the photodiode illuminated by the Al/CuO thermite reaction is measured through a dummy resistance of 1 kΩ. The current follows an exponential law with the irradiance. The current reaches a maximum of 70 µA under 1 mW/cm$^2$ at 950 nm. Figure 3 shows a schematic view of the experimental setup.

For each electrical input current, the voltage and photodiode current are recorded as functions of time. Importantly, we define the ignition response time (ignition time) as the delay between the beginning of the current pulse and the apparition of the photodiode signal, as shown in Figure 4. For each input current, measurements are repeated 5 times, and the average value is plotted.

## III. RESULTS

When a current pulse is supplied to the thin film microheater, the nanothermite film heats up locally via the Joule effect until reaching its ignition temperature. Next, the chemical reaction of Al/CuO occurs, producing an intense emission of light and spreading hot particles over a distance of several millimeters. The heating rate is tuned by varying the level of electrical current supplied to the heating resistance to obtain an electrical power ranging from 600 mW to 20 W.

The reaction of the nanothermite film is then observed using a photodiode to detect the light emission.

Traces in Figure 4 are raw electrical curves recorded for heater 1 during the ignition tests, together with the visible light emission intensity versus time. Switching the input power, the preset current (black curve) flows through the heating resistance, the voltage is stabilized to 5 V (blue curve), and the photodiode signal (red curve) is null. At the ignition point, the current rapidly decreases to zero, the voltage reaches 20 V (compliance), and the photodiode intensity increases. This photodiode intensity plot is typical of experiments in an $O_2$ atmosphere exhibiting a sharp rise shortly after the ignition, followed by a gradual decay to the background intensity level. For the particular test in Figure 4, the photodiode signal rising time is 0.4 ms, and the width of the signal is 6 ms.

The Al/CuO nanothermite ignition characteristic is then analyzed by measuring the ignition response time and the light intensity signal, which gives an image of the instantaneous energy release and flame temperature.

Next, the integral of the photodiode signal normalized with respect to the thermite mass provides information regarding the total energy liberated during the thermite reaction. The photodiode intensity signal can then be integrated against time and normalized with respect to the thermite film mass to study the energy liberated.

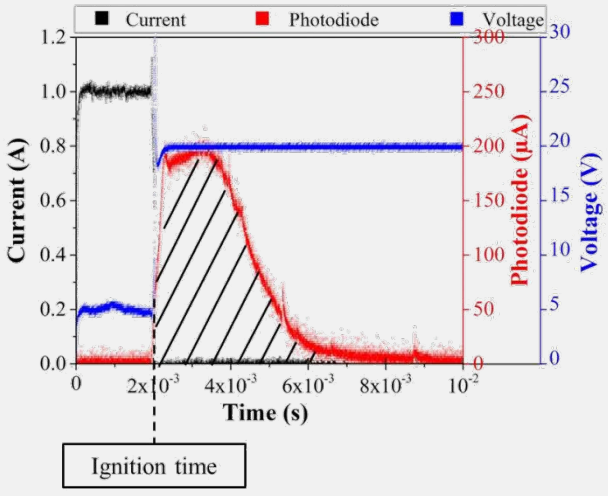



FIG. 4. Raw electrical curves (current, voltage, and photodiode signal) recorded for heater 1 supplied with a fixed current of 1 A. The dashed area represents the integration area.

### A. Influence of the heating surface area on the ignition time and reaction intensity

Here, the nanothermite film is composed of 5 bilayers of Al and CuO with thicknesses of 100 nm and 200 nm, respectively. In Figure 5, the ignition response time ($t_{ignition}$) is plotted against the electrical power, $P$ (current multiplied by voltage), and the electrical power density ($P/S_{heating}$) for the three different heating surface areas.

All curves show a similar trend: the ignition response time decreases with increasing electrical power (or electrical power density), following a power law, and then reaches an asymptotic value corresponding to the minimum ignition response time. Fitting the experimental data by a power law (red curve in Figure 5(a)), we find that $t_{ignition} = 124\left(\frac{P}{S_{heating}}\right)^{-1.76}$.

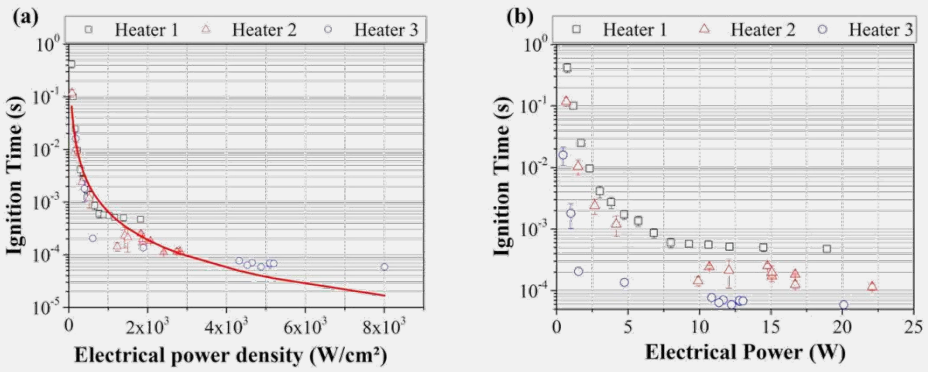



FIG. 5. Ignition times as functions of (a) the electrical power density and (b) the electrical power for the three different heaters. The red curve corresponds to the power law fitted curve.

The firing energy density ($E_{ignition}$) calculated by $t_{ignition} \times \frac{P}{S_{heating}}$ is therefore $= 124\left(\frac{P}{S_{heating}}\right)^{-0.76}$. In our Al/CuO multilayered system, the minimum firing energy density is obtained for the maximal electrical power the resistance can sustain.

Figure 5(b) shows that the minimum ignition response time greatly depends on the heating surface area: it is 474 ± 46 µs, 115 ± 14 µs, and 59 ± 3 µs for heaters 1, 2, and 3, respectively. The minimum ignition response times varied from 418 ± 67 ms at 757 mW to 474 ± 46 µs at 19 W for heater 1, from 118 ± 19 ms at 668 mW to 115 ± 14 µs at 22 W for heater 2, and from 16 ± 5 ms at 449 mW to 59 ± 3 µs at 20 W for heater 3.

Note that, below a minimum electrical power called the ignition power threshold or no fire condition, no ignition occurs, regardless of the duration of the applied electrical energy. This phenomenon is simply explained by the fact that, below this ignition power threshold, the electrical firing energy supplied to the micro-heater is not sufficient to compensate the energy lost by conduction through the substrate, by radiation from the exposed surface, and by convection in the air to allow for heating of the Al/CuO thin film up to its ignition temperature. The threshold greatly depends on the thermal environment.

The ignition power threshold is also affected by the heating surface area: it is 757 mW, 668 mW, and 449 mW for heaters 1, 2, and 3, respectively. The ignition power threshold is reduced by 41 % when the heating surface area is reduced by a factor of 4.

Finally, the firing energy to ignite the nanothermite is equal to 4.8mJ, 1.42 mJ, and 0.3 mJ, for heaters 1, 2, and 3, respectively.

Figure 6 shows the emitted visible light photocurrents and the integrated photodiode signal normalized with respect to the nanothermite mass as a function of the electrical power for the three different heaters and heating surface areas.

The visible light emission intensity generated by the reaction of the 5 Al/CuO bilayers (Figure 6(a)) does not vary with the electrical power and is not significantly affected by the heater surface area. Measurements give 154 ± 54 µA, 123 ± 26 µA, and 189 ± 41 µA for heaters 1, 2, and 3, respectively.

The same observation holds for the integrated photodiode signal, which is not affected by the heating surface area. The integrated values are equal to 9.37 ± 1.8 a.u., 7.3 ± 0.7 a.u., and 7.8 ± 3.1 a.u. for heaters 1, 2, and 3, respectively. The 27% variations of the integrated values are attributed to the measurement dispersion and not the influence of the heating surface area.

### B. Influence of the number of bilayers and layering on the ignition time and reaction intensity

In this section, we only consider the chip with heater 1, on which nanothermite films of different thicknesses are deposited. For all samples, the stoichiometric ratio is respected, i.e., the CuO thickness is twice that of the Al thickness.

#### 1. Number of bilayers

Nanothermites with three different thicknesses are deposited on heater 1, using 5, 10, and 15 bilayers of Al and CuO with thicknesses of 100 nm and 200 nm, respectively.

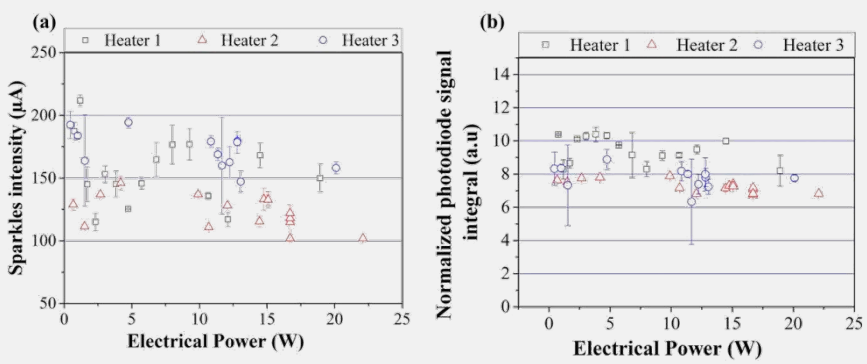



FIG. 6. (a) Visible light emission intensity and (b) integrated photodiode signal (in arbitrary units) as functions of the electrical power for the three different heating surface areas.

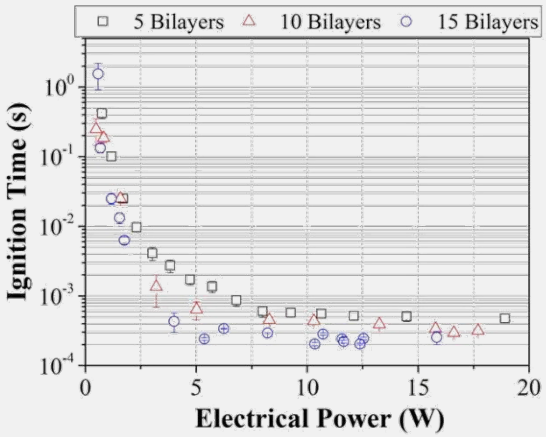



FIG. 7. Ignition times as a function of the electrical power considering nanothermite films with 5, 10, and 15 bilayers. The bilayer thickness is 300 nm.

Figure 7 shows the ignition time as a function of the electrical power, and Figures 8(a) and 8(b) show the visible light emission intensity and integrated photodiode signal, respectively, for 5, 10, and 15 bilayers. Note that, for comparison, the curves in Figure 8(b) are normalized with respect to the nanothermite mass.

The ignition time decreases with increasing electrical power down to asymptotic values of 474 ± 46 µs, 294 ± 16 µs, and 203 ± 5 µs for 5, 10, and 15 bilayers, respectively. The measured ignition power thresholds are measured at 756 mW, 575 mW, and 483 mW for 5, 10, and 15 bilayers, respectively. For a given input electrical power, the ignition time is the smallest for 15 bilayers. At 10 W, the ignition response time is equal to 556 ± 28 µs, 438 ± 32 µs, and 283 ± 10 µs for the 5, 10, and 15 bilayers, respectively. We note a decrease of 21 % when the bilayer number is doubled (from 5 to 10 bilayers) and of 49 % when the bilayer number is tripled (from 5 to 15 bilayers).

As expected, stacking more bilayers increases the visible light emission intensity but does not affect the overall reaction performances because the photodiode intensity normalized with respect to the nanothermite mass is almost constant (see Figure 8(b)). When the bilayer number varies from 5 to 15, the emitted visible light photocurrent varies from 155 ± 54 µA to 629 ± 121 µA, whereas the normalized integrated photodiode signal ranges from 10 ± 1 a.u. to 7 ± 3 a.u. We note a slight decrease of the visible light emission intensity for 15 bilayers. This decrease could be explained by considering the contribution of radiative losses, which increase with flame temperature. The raw photodiode intensity, not normalized to the thermite film mass, is 2.35 times greater for the films of 15 bilayers than those measured for 5 bilayers. Thus, the decrease could be explained by the increase in the radiative losses of a hotter flame that penalizes the generated heat per unit of mass.

## 2. Layering

Here, we consider heater 1, on which three different nanothermite films, each with a total thickness of 1.2 µm, are deposited. The first sample is made of two 600-nm thick bilayers (600 nm). The second sample is composed of four 300-nm thick bilayers (300 nm), and the last sample is composed of eight 150-nm thick bilayers (150 nm).

Figure 9 gives the ignition time as a function of the electrical power, and Figures 10(a) and 10(b) show the visible light emission intensity and integrated photodiode signal, respectively, for bilayer thicknesses of 150, 300, and 600 nm.

The experimental ignition time decreases when the bilayer thickness decreases: it is 182 ± 2 µs and 972 ± 60 µs for bilayer thickness of 150 and 600 nm, respectively. This result corresponds to an increase of 186 % when the bilayer thickness is doubled from 150 nm to 300 nm and an increase of 87 % when it is doubled again from 300 nm to 600 nm. For a fixed power, the ignition time is the smallest for the thin-nest bilayer.

The ignition power thresholds are measured at 700 mW, 966 mW, and 1000 mW for the bilayer thicknesses of 150, 300, and 600 nm.

Increasing the bilayer thickness affects the visible light emission intensity but does not affect the integrated photodiode signal. The visible light emission intensity is equal to 244 ± 38 µA, 130 ± 88 µA, and 92 ± 20 µA for the bilayer thicknesses of 150, 300, and 600 nm, respectively. The visible light emission intensity is reduced by nearly a factor of 2 when the bilayer thickness varies from 150 to 300 nm and is divided by 1.4 when the bilayer thickness varies from 300 to 600 nm. The normalized integrated photodiode signals values are equal to 12 ± 4 a.u, 12 ± 4 a.u, and 13 3 a.u. for the bilayer thicknesses of 150, 300, and 600 nm, respectively.

As illustrated in Figure 11, the bilayer thickness affects the rate of energy release, but it does not affect the total heat of reaction, which only depends on the thermite mass. When

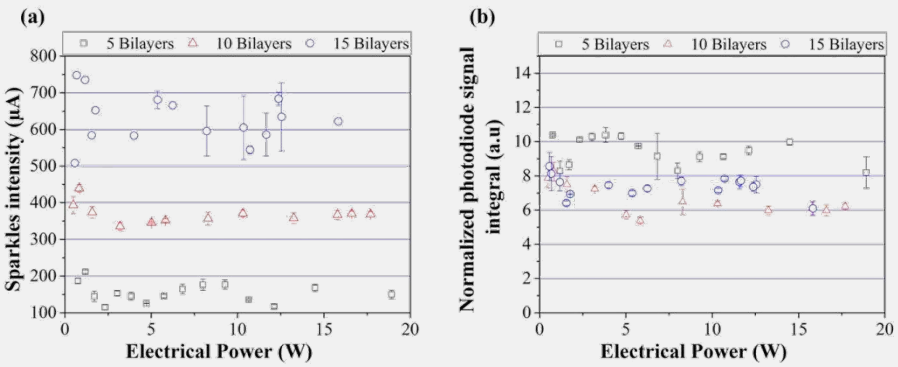



FIG. 8. (a) Visible light emission intensity and (b) integrated photodiode signal as a function of the electrical power for 5, 10, and 15 bilayers. The bilayer thickness is 300 nm.

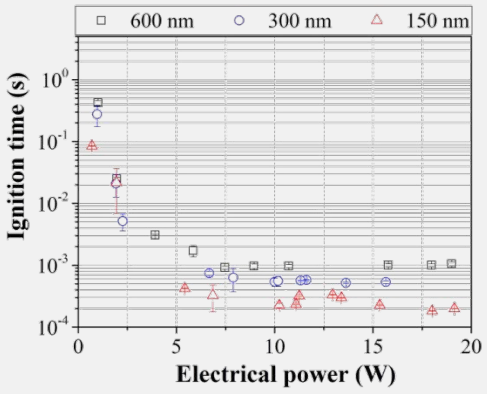



FIG. 9. Ignition times as a function of electrical power for the different bilayer thicknesses. The total film thickness is held constant at 1.2 µm.

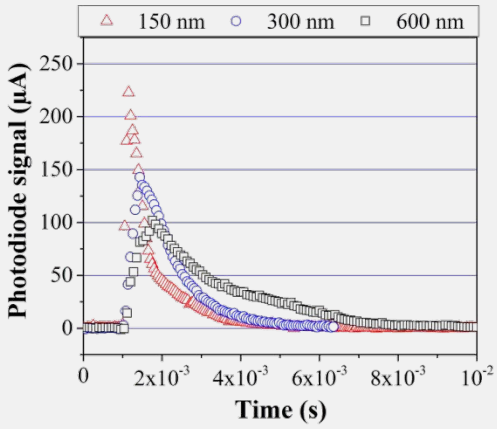



FIG. 11. Comparison of the photodiode signals obtained for different bilayer thicknesses (150, 300, and 600 nm).

bilayer thickness decreases, the visible light emission intensity increases but the photodiode signal duration diminishes.

## IV. DISCUSSION

We have investigated the main parameters influencing ignition time and the Al/CuO reaction, such as the heating surface area, the number of reactant bilayers and their thicknesses. At a given electrical input power, we show that the minimum ignition response time ($t^{minimun}_{ignition}$) is affected by both the heating surface area, defined through the resistance design, and nanothermite film layering. $t^{minimun}_{ignition}$ decreases rapidly with the heating surface area and bilayer thickness, but only slightly when the nanothermite film thickness increases.

The Al/CuO reaction, characterized by the integrated photodiode signal, is not affected by the heating surface area and bilayer thickness but, as expected, it increases rapidly with the thickness of the nanothermite film. The energy released by the reaction is only determined by the nanothermite mass and is not influenced by the heating surface area. To rationalize these findings, we propose a new 1D model that takes into account both thermal exchange and species diffusions/reactions into the thermite layers; this model was inspired by a famous approach from the mid 1960s (so-called Deal and Grove model) initially used to perform thermal oxidation of silicon.[17]

In the literature, the modeling effort associated with multilayered systems has essentially concerned bimetallic systems (mostly Al/Ni), with only a few papers focused on ignition[18–21] among a majority of investigations related to propagation phenomena.[22–27] However, modeling oxido-reduction thermite reactions imposes major challenges, primarily because of the non-trivial role of chemical reactions.

The model is based on atomic diffusion between layers (mass transport equation) and thermal diffusion (heat equation) along the film made of stacks of Al, CuO, and alumina interfaces formed during the deposition process (see Figure 12). In our approach, we assume that CuO first decomposes into $Cu_2O$, and then the oxygen diffuses across $Cu_2O$ and $Al_2O_3$ layers before reaching the Al layer, where it reacts, thereby increasing the $Al_2O_3$ thickness. Figure 12(c) shows the variation of oxygen concentration across the layers.

The other model's assumptions include the following:

1. The temperature variations across the multilayer are ignored because the thermite film is thin (<2 µm). The time to reach thermal equilibrium $\left(\frac{\rho_t \times c_t \times w_t^2}{\lambda_t}\right)$ much lower than the ignition times. $\rho_t$, $c_t$, $\lambda_t$; and $w_t$ represent the density, heat capacity, thermal conductivity, and thickness of the nanothermite film, respectively. For example, for a 1.2- µm thick nanothermite, the thermal equilibrium time (3.8 µs) is more than 2 decades smaller than the experimental minimum ignition time (500 µs).

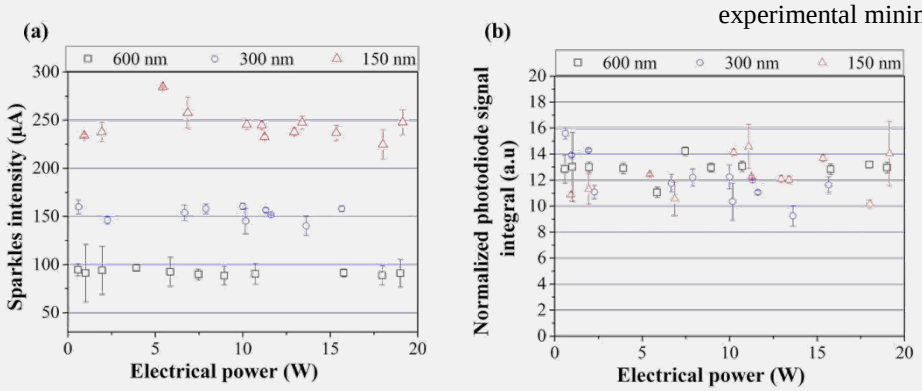



FIG. 10. (a) Visible light emission intensity and (b) integrated photodiode signal as functions of electrical power for the different layer types. The total film thickness is constant at 1.2 µm.

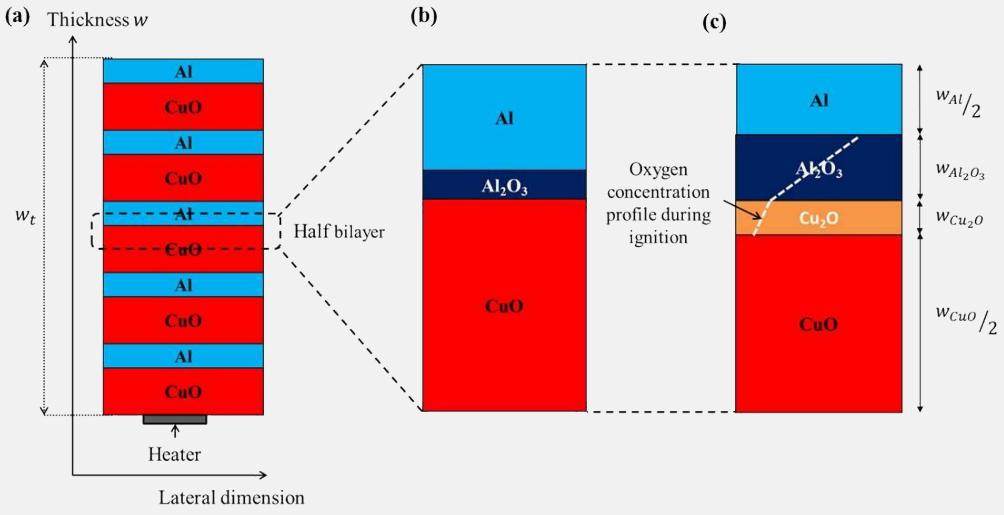



FIG. 12. Schematic representation of (a) 5 Al/CuO bilayers; magnified view of a half bilayer before heating and ignition and (b) and (c) during the ignition pro-cess. The white dashed line in (c) corresponds to the oxygen concentration in the layers.

2. The thermal conductivity, density, and heat capacity are independent of temperature and composition of the multi-layer film. The average density, heat capacity, and ther-mal conductivity are therefore calculated as follows:

$$\rho_t = \frac{\rho_{CuO} \times w_{CuO} + \rho_{Al} \times w_{Al}}{w_{CuO} + w_{Al}} \quad (2)$$

$$c_t = \frac{c_{CuO} \times w_{CuO} + c_{Al} \times w_{Al}}{w_{CuO} + w_{Al}} \quad (3)$$

$$\frac{w_{Al} + w_{CuO}}{\lambda_t} = \frac{w_{Al}}{\lambda_{Al}} + \frac{w_{CuO}}{\lambda_{CuO}} \quad (4)$$

where $\rho_i$, $c_i$, $\lambda_i$, and $w_i$ are the density, heat capacity, thermal conductivity, and thickness, respectively, of the $i$ species, Al, and CuO.

3. The diffusion coefficients are temperature dependent via activation energies and prefactors. Their numerical values are reported in the supplementary material.
4. The ignition is simulated by imposing a rectangular tem-perature profile of 1150 ± 100 K on the back surface of the thermite film. Although the theoretical ignition temperature strictly depends on the structure of the multilayers, only three initial temperatures, namely, 1050, 1150, and 1250 K, are used in the simulations. These three temperatures have been determined experimentally from the Titanium resistance against time curve (see supplementary material), where a negative peak prior to the ignition is observed.
   This peak corresponds to the Ti phase transition from the (hcp) phase to the (bcc) phase at T=1150 K.[28] The initial volume held at ignition temperature is $S_{heater} \times w_t$. The rest of the multilayer is initially at ambient temperature.

### A. Mass transport

The mass transport (Eq. (5)) is expressed using the oxygen flux across CuO, $Cu_2O$, and $Al_2O_3$. The flux approximation is frequently used in the literature for oxidation modeling purposes[17]

$$\phi = \frac{D_{Cu_2O}\left(C_{CuO/Cu_2O} - C_{Cu_2O/Al_2O_3}\right)}{w_{Cu_2O}} = \frac{D_{Al_2O_3}\left(C_{Cu_2O/Al_2O_3} - C_{Al_2O_3/Al}\right)}{w_{Al_2O_3}} = \upsilon C_{Al_2O_3/Al} \quad (5)$$

$C_{i/j}$ are atomic concentrations (in %) of atomic O at interfaces $i/j$, $D_i$ is the diffusion coefficient of oxygen in species $i$, and $w_i$ is the layer $i$ thickness. $\upsilon$ is the Al oxidation reaction rate. The concentrations $C_{i/j}$ are limited by the oxygen solubilities into $i$ and $j$. Although this solubility limit is very low in perfect crystals, it can become important in polycrystalline sputter deposited layers containing many defects and grain boundaries. Therefore, an atomic solubility limit of 10 % was used in the calculations. We further showed that higher solubility limits (up to 100 %) in Cu and copper oxides do not influence the results. The rapid mixing at high temperatures may induce non-equilibrium phases that are not well-known today. In our model, we considered all physical phase changes but neglected all structural and chemical phase changes. Mass transport is only computed in half of a bilayer, as shown in Figure 12, and is identically reported in the whole film by examining symmetry considerations.

### B. Thermal equation

The heat equation (Eq. (6)) considers the following three main phenomena: (i) the external heating via the Joule effect ($\frac{P}{S_{heating}}$)in W/cm$^2$, (ii) the exothermic nanothermite reaction heat $Q$ in J/cm$^3$ normalized to the volume of the Al element and resulting from Al oxidation, and (iii) the heat loss from radiation $\sigma \times T^4$ in W/cm$^2$. All other losses are negligible because of the high electrical powers supplied by the tita-nium resistance and the good insulation of the nanothermite film with respect to the substrate.

TABLE I. Values of the parameters used in Eq. (6).

| Parameter | Value | Unit |
|---|---|---|
| $\rho_t$ | 5 x $10^9$ | kg.m$^{-3}$ |
| $c_t$ | 654 | J.kg$^{-1}$.K$^{-1}$ |
| $w_t$ | 1.2 x $10^{-6}$ | m |
| $\rho_R$ | 4540 | kg.m$^{-3}$ |
| $c_R$ | 522 | J.kg$^{-1}$.K$^{-1}$ |
| $w_R$ | 350 x $10^{-9}$ | m |
| P | 20 | W |
| $S_{heating}$ | 1.04 x $10^{-6}$, 8.05 x $10^{-7}$, 2.51 x $10^{-7}$ | m$^2$ |
| $\sigma$ | 5.6704 | W.m$^{-2}$.K$^{-4}$ |
| $T_a$ | 300 | K |
| $w_{Al}$ | 200 x $10^{-9}$, 100 x $10^{-9}$, 50 x $10^{-9}$ | m |

$$(\rho_t \times c_t \times w_t + \rho_R \times c_R \times w_R)\frac{dT}{dt} = \frac{P}{S_{heating}} + n \times Q\frac{dw_{Al2O3}}{dt} - \sigma(T^4 - T_a^4) \quad (6)$$

where $\rho_t$, $c_t$, and $w_t$ are the density, thermal capacity, and total thickness of the thermite, respectively. $\rho_R$, $c_R$, and $w_R$ are the density, thermal capacity, and thickness of the Ti resistance, respectively. $\sigma$ is the Stefan Boltzmann constant, $n$ is the number of bilayers, and $T_a$ is the ambient temperature taken at 300 K. $Q$ is 3 times the usual heat of reaction found in the literature, namely, 63 kJ/cm$^3$, because it is normalized to the Al volume, which is a third of the total thermite volume.

Eq. (6) is integrated using the Euler method with a variable time step ranging from $10^{-10}$ s to $10^{-13}$ s.

Table I gives the numerical values of the parameters used in the calculations.

A final approximation consists of distinguishing the heating time ($t_{heat}$) (which corresponds to the delay to heat the nanothermite to its ignition temperature (1150 K)) from the reaction time ($t_{react}$) (which corresponds to the time the material takes to react after being heated to its ignition temperature).

As the overlap between the two phenomena is neglected, we determine $t_{heat}$ and $t_{react}$ from Eq. (6), independently, which is solved in two steps by removing successively $Q$ and $\frac{P}{S_{heating}}$.

Removing $Q$ in Eq. (6) leads to the following analytical solution of $t_{heat}$ :

$$t_{heat} + t_0 = \frac{1}{4 \times a \times b}\left[\ln\left(\frac{1 + a \times T_{ignit}}{1 - a \times T_{ignit}}\right) + 2\ \tan^{-1}(a \times T_{ignit})\right] \quad (7)$$

where

$$a = \left(\frac{2 \times \sigma}{\frac{P}{S_{heating}} + 2 \times \sigma T_a^4}\right)^{1/4} \quad (8)$$

$$b = \frac{\frac{P}{S_{heating}} + \sigma T_a^4}{\rho_t \times c_t \times w_t + \rho_R \times c_R \times w_R} \quad (9)$$

$$T_{ignit} = 1150\ \pm 100\ K, \quad (10)$$

$$t_0 = \frac{1}{4 \times a \times b}\left[\ln\left(\frac{1 + a \times T_a}{1 - a \times T_a}\right) + 2\ \tan^{-1}(a \times T_a)\right] \quad (11)$$

The reaction time is computed as follows. For each nanothermite total thickness ($w_t$) and bilayer thickness, Eq. (6) is solved after removing the Joule effect $\left(\frac{P}{S_{heating}}\right)$and searching for the inflexion point where the temperature increases rapidly, indicating the onset of self-sustained reaction. To illustrate the method, we consider a nanothermite film made of eight 150-nm thick bilayers. The application of 1150 ± 100 K to the nanothermite film activates the atomic interdiffusion, thus producing heat, leading to an increase of the temperature coupled with a thickening of the alumina layer. Figure 13 shows the temperature against time and alumina thickness against time for two heating surface areas, 1.04 mm$^2$ (heater 1) and 0.25 mm$^2$ (heater 3). We clearly observe that both the temperature and alumina thickness remain almost constant until a certain time, called the reaction time, and then increase very rapidly after this point: the ignition is achieved because the reaction is self-sustained.

### C. Numerical results and comparison with experiments

$t_{react}$ is a function of the bilayer thicknesses (see Table II), and its composition is shown as a graph in Figure 14.

At this point, to compare the simulation data with experimental results, we must combine the two calculated times, $t_{heat}$ and $t_{react}$. Neglecting the overlap between the two phenomena, the ignition time can be considered as the sum of the two delay times as follows:

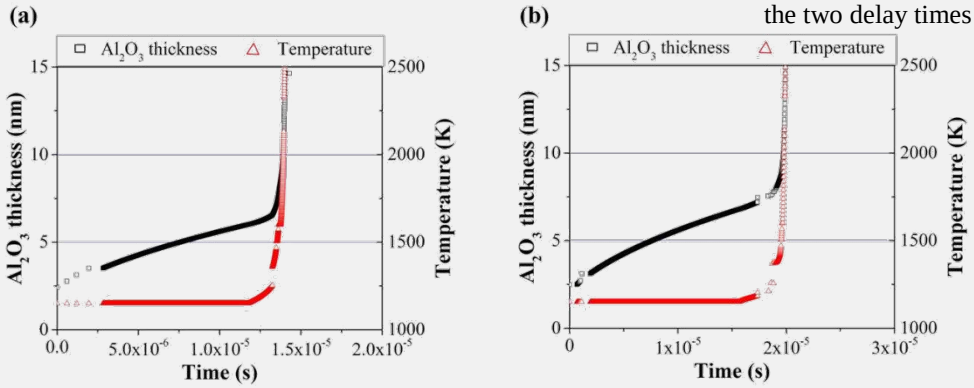



FIG. 13. Time dependence of the alumina thickness and temperature at the bottom of the thermite for a thermite composed of 8 bilayers of thickness of 150 nm (a) deposited on heater 1 (heating surface area of 1.04 x $10^{-2}$ cm$^2$) and (b) deposited on heater 3 (heating surface area of 2.51 x $10^{-3}$ cm$^2$).

TABLE II. Theoretical and experimental values of the ignition time for three bilayer thicknesses (150 nm, 300 nm, and 600 nm). The ignition temperature is 1150 K. The Al thickness is half of the CuO thickness, and the total film thickness is 1.2 µm. The heating surface area is 1.04 mm$^2$ (heater 1).

| Bilayer thickness (nm) | Experimental ignition time (µs) | Theoretical times (ls) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $t_{heat}$t | $t_{react}$ | $t_{ignition}$ |
| 150 | 182 ± 2 | 214 | 13 | 228 |
| 300 | 520 ± 13 | | 190 | 404 |
| 600 | 972 ± 60 | | 310 | 524 |

$$t_{ignition} \approx t_{heat} + t_{react} \quad (6)$$

Table II reports the calculated and experimental values of the ignition time for 3 bilayer thicknesses (150 nm, 300 nm, and 600 nm).

Table II shows that the theoretical ignition time increases with the bilayer thickness. This tendency follows the experimental results presented in Sec. III B 2 and reported in Table II.

For bilayers thicker than 300 nm, the ignition response time is mostly governed by species diffusion through the layers ($t_{heat} < t_{react}$), whereas the ignition response time is governed by the heating rate and surface area for a very thin bilayer ($t_{heat} >> t_{react}$).

The discrepancies between experimental and theoretical data can be easily explained by the theoretical approximations. First, the nanothermite heat of reaction $Q(T)$ depends not only on the temperature but also on the history of the layers after the sputtering process. Thermal cycles and annealing processes, even at low temperatures, definitely alter the structure of the layer and the heat of reaction. In particular, structural changes, which are not considered in our model, occur during the first heating step. Second, we only consider oxygen diffusion in this model. In fact, the ignition mechanism is more complex and involves a coupled effect of O and Al diffusion through the layers. Third, the thermite parameters are supposed to be homogeneous and are calculated following several assumptions, such as no temperature dependence, which also adds possible discrepancies in comparison with the real material.

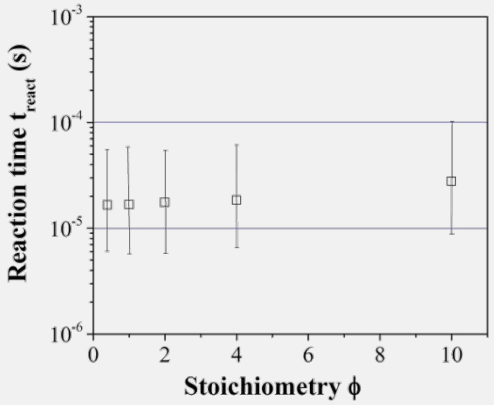



FIG. 14. Reaction time as a function of stoichiometry (layering). The bilayer and total thickness are fixed at 150 nm and 1.2 µm, respectively. The stoichiometry is calculated as $2 \times {}^{w_{Al}}/_{w_{CuO}}$

## V. CONCLUSIONS

Standard MicroElectroMechanical Systems (MEMS) technology and the standard magnetron sputtering technique were used to prepare Al/CuO multilayered films on top of micro-heaters. For each of the prepared films, when an external current is supplied to the heating resistance, the Al/CuO nanothermite was found to ignite and a violent exothermic reaction was observed that produced an intense emission of light. The methods of fabrication are scalable to different sizes of devices and could therefore find many useful applications in future energetic micro-actuation systems.

As a conclusion of this study, we showed that the minimization of the heater surface area is one solution to optimize the micro-igniter performance and the electrical-chemical conversion yield. Only a small surface of the multilayered thermite must be heated to its ignition temperature, deter-mined to be 1150 ± 100 K, to trigger the self-sustained combustion reaction. We demonstrated that a heating surface area of 0.25 mm$^2$ is adequate to ignite a multilayered thermite sample of 1.6 cm in width and of any length because, once ignited at one end, the reaction is self-sustained and the flame propagates without the need of an external energy source. For an imposed electrical power above the ignition threshold point, the increase of the heating region was found to lead to an increase in the ignition time. The minimum experimental ignition time was found to be 59 ± 3 µs for a heating surface area of 0.25 mm$^2$ and was found to increase up to 474 ± 46 µs (x7) when the heating surface area is increased by a factor of 4. The ignition threshold power was also found to increase with the heating surface area: it is 757 mW for the 1 mm$^2$ heating resistance and decreases to 449 mW for 0.25 mm$^2$ heating resistance. For any heating surface areas, the experimental ignition response time rapidly decreases when the heating rate increases until an asymptotic value, named mini-mum ignition time, which is a characteristic of the multilayered thermite structure. The layering greatly influences the minimum ignition time: increasing the bilayer thickness results in an increase of the minimum ignition time. The minimum ignition time was found to be equal to 1 ms for a bilayer thickness of 600 nm, whereas it was found to be less than 200 µs for the same mass of thermite having a bilayer thickness of 150 nm. In addition, the threshold ignition power was measured to be 700 mW and 1000 mW for the bilayer thicknesses of 150 and 600 nm, respectively.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See supplementary material for the values of the diffusion coefficients used in the mass transport model and for Ti resistance-time profile.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by ANR grant IMPYACT (132497-LabCom2015) and European Project GATEONE.

[1]L. Glavier, G. Taton, J.-M. Ducere, V. Baijot, S. Pinon, T. Calais, A. Estève, M. Djafari Rouhani, and C. Rossi, Combust. Flame 162, 1813 (2015).
[2]K. S. Martirosyan, J. Mater. Chem. 21, 9400 (2011).
[3]G. Jian, S. Chowdhury, K. Sullivan, and M. R. Zachariah, Combust. Flame 160, 432 (2013).
[4]R. R. Nellums, B. C. Terry, B. C. Tappan, S. F. Son, and L. J. Groven, Propellants, Explos., Pyrotech. 38, 605 (2013).
[5]R. H. B. Bouma, D. Meuken, R. Verbeek, M. M. Pacheco, and L. Katgerman, Propellants, Explos., Pyrotech. 32, 447 (2007).
[6]C. D. Yarrington, S. F. Son, T. J. Foley, S. J. Obrey, and A. N. Pacheco, Propellants, Explos., Pyrotech. 36, 551 (2011).
[7]S. G. Hosseini, A. Sheikhpour, M. H. Keshavarz, and S. Tavangar, Thermochim. Acta 626, 1 (2016).
[8]J. A. Puszynski, J. Therm. Anal. Calorim. 96, 677 (2009).
[9]M. Bahrami, G. Taton, V. Conedera, L. Salvagnac, C. Tenailleau, P. Alphonse, and C. Rossi, Propellants, Explos., Pyrotech. 39, 365 (2014).
[10]L. Marın, C. E. Nanayakkara, J. F. Veyan, B. Warot-Fonrose, S. Joulie, A. Esteıve, C. Tenailleau, Y. J. Chabal, and C. Rossi, ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 11713 (2015).
[11]D. P. Adams, Thin Solid Films 576, 98 (2015).
[12]A. H. Kinsey, K. Slusarski, K. Woll, D. Gibbins, and T. P. Weihs, J. Mater. Sci. 51, 5738 (2016).
[13]M. Korampally, S. J. Apperson, C. S. Staley, J. A. Castorena, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, R. R. Mohan, A. Ghosh, L. Polo-Parada, and S. Gangopadhyay, Sens. Actuators, B 171–172, 1292 (2012).
[14]G. Taton, D. Lagrange, V. Conedera, L. Renaud, and C. Rossi, J. Micromech. Microeng. 23, 105009 (2013).
[15]C. S. Staley, C. J. Morris, R. Thiruvengadathan, S. J. Apperson, K. Gangopadhyay, and S. Gangopadhyay, J. Micromech. Microeng. 21, 115015 (2011).
[16]A. Abraham, N. W. Piekiel, C. J. Morris, and E. L. Dreizin, Propellants, Explos., Pyrotech. 41, 179 (2016).
[17]B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys. 36, 3770 (1965).
[18]A. Hemeryck, J.-M. Ducere, C. Lanthony, A. Estève, C. Rossi, M. Djafari-Rouhani, and D. Estève, J. Appl. Phys. 113, 204301 (2013).
[19]G. M. Fritz, J. A. Grzyb, O. M. Knio, M. D. Grapes, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 118, 135101 (2015).
[20]A. B. Mann, A. J. Gavens, M. E. Reiss, D. Van Heerden, G. Bao, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 82(3), 1178 (1997).
[21]M. Salloum and O. M. Knio, Combust. Flame 157, 1154 (2010).
[22]R. Knepper, M. R. Snyder, G. Fritz, K. Fisher, O. M. Knio, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 105, 1 (2009).
[23]M. D. Grapes and T. P. Weihs, Combust. Flame 172, 105 (2016).
[24]S. Jayaraman, O. M. Knio, A. B. Mann, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 86, 800 (1999).
[25]E. Besnoin, S. Cerutti, O. M. Knio, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 92, 5474 (2002).
[26]C. Yin and J. Yan, Appl. Energy 162, 742 (2016).
[27]N. Amini-Manesh, S. Basu, and R. Kumar, Energy 36, 1688 (2011).
[28]E. A. Bel'skaya and E. Y. Kulyamina, High Temp. 45, 785 (2007).

# SUPPLEMENTARY FILES

## SI-1- Parameters used in the mass transport equations

| Symbol | Description | Value |
|---|---|---|
| R | Universal gas constant | $8.3144621\ J/mol.K$ |
| $D_i$ | Oxygen diffusion coefficient $D_i = D_i^0 e^{-\frac{E_i}{RT}}$ | |
| $D_i^0$ | Oxygen diffusion coefficient (Arrhenius law) | $D^0_{Al_2O_3} = 9 \times 10^{-5}\ m/s$<br>$D^0_{Cu} = 1.16 \times 10^{-6}\ m/s$<br>$D^0_{Cu_2O} = 1.16 \times 10^{-6}\ m/s$ |
| $E_i$ | Activation energy (Arrhenius law) | $E_{Al_2O_3} = 1.4 \times 10^5\ J/mol$<br>$E_{Cu} = 6.73 \times 10^4\ J/mol$<br>$E_{Cu_2O} = 6.73 \times 10^4\ J/mol$ |
| $w_i$ | Width of the layer i at the time 0 | $w_{Al_2O_3} = 2\ nm$ |
| $C_{i/j}$ | Molar concentration of species at interface i/j | $C_{CuO/Cu_2O} = 10\ \%\ atomic\ weight$<br>$C_{Cu_2O/Al_2O_3} = \frac{C_{CuO/Cu_2O}(1+\beta_{Al_2O_3})}{1+\beta_{Al_2O_3}+\beta_{Cu_2O}}$<br>$C_{Al_2O_3/Al} = \frac{C_{CuO/Cu_2O}}{1+\beta_{Al_2O_3}}$ |
| $\beta_i$ | $\beta_i = \frac{w_i}{D_i}.\nu$ with $\nu$ the Al oxidation reaction rate | |

The value of the diffusion coefficient $D^0_{Al_2O_3}$ and of the activation energy $E_{Al_2O_3}$ were fitted on the results presented in the publication of Egan and al.[1]. The other values $D^0_{Cu}$, $D^0_{Cu_2O}$, $E_{Cu}$ and $E_{Cu_2O}$ where taken from the publication of Narula and al.[2].

## SI-2- Titanium resistance - time profile

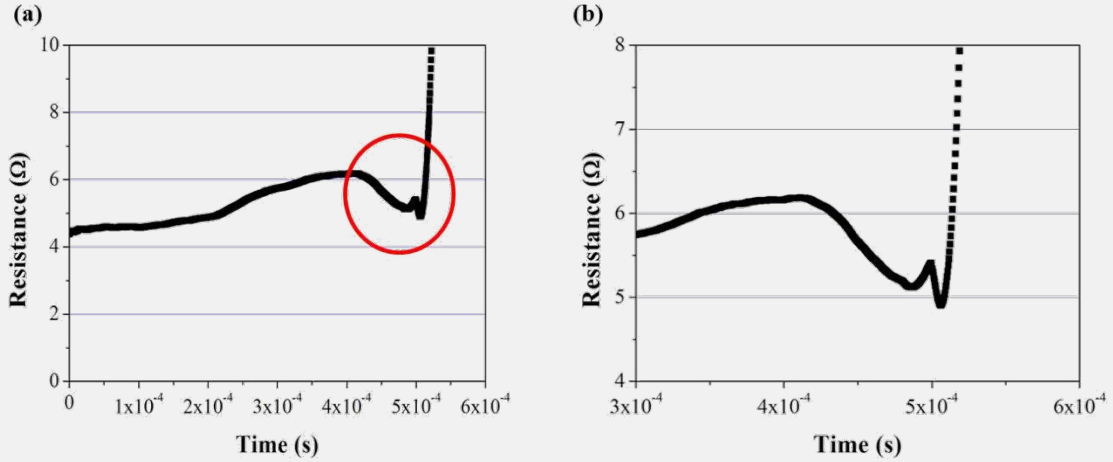



FIG 1-SI. (a) Titanium resistance as a function of time for the heater 1 supplied at an electrical power of 20 W and, (b) zoom of the red circle zone.

The Figure 1-SI presents the Titanium resistance against time during the heating process. The value of the resistance increases during the first $4\times10^{-4}$ s, due to the Ti temperature increase by the Joule effect. At around $4\times10^{-4}$ s the resistance value decreases which is due to a phase change in the titanium structure as presented in the paper of Bel'skaya and al.[28] At 1150 K, the titanium undergoes a polymorphous transformation from an (hcp) phase to a (bcc) phase. The (bcc) phase possesses a smaller resistivity than the (hcp) phase. The small peak at $5\times10^{-4}$ s in the Figure 1-SI (b) is the ignition point, therefore, the ignition appears just after the polymorphous transformation of Ti resistance.

[1] G. C. Egan, E. J. Mily, J. P. Maria, and M. R. Zachariah, "Probing the Reaction Dynamics of Thermite Nanolaminates," J. Phys. Chem. C, vol. 119, no. 35, pp. 20401–20408, 2015.
[2] M. L. Narula, V. B. Tare, and W. L. Worrell, "Diffusivity and solubility of oxygen in solid copper using potentiostatic and potentiometric techniques," Metall. Trans. B, vol. 14, no. 4, pp. 673–677, 1983.
[3] E. a. Bel'skaya and E. Y. Kulyamina, "Electrical resistivity of titanium in the temperature range from 290 to 1800 K," High Temp., vol. 45, no. 6, pp. 785–796, 2007.

# A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films

Guillaume Lahiner,[1] Andrea Nicollet,[1] James Zapata,[1] Lorena Marın,[1] Nicolas Richard,[2] Mehdi Djafari Rouhani,[1] Carole Rossi,[1] and Alain Estève[1]

[1]*University of Toulouse, LAAS-CNRS, 7 avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse, France*

[2]CEA, DAM, DIF, Arpajon, France

Thermite multilayered films have the potential to be used as local high intensity heat sources for a variety of applications. Improving the ability of researchers to more rapidly develop Micro Electro Mechanical Systems devices based on thermite multilayer films requires predictive modeling in which an understanding of the relationship between the properties (ignition and flame propagation), the multilayer structure and composition (bilayer thicknesses, ratio of reactants, and nature of interfaces), and aspects related to integration (substrate conductivity and ignition apparatus) is achieved. Assembling all these aspects, this work proposes an original 2D diffusion-reaction modeling framework to predict the ignition threshold and reaction dynamics of Al/CuO multilayered thin films. This model takes into consideration that CuO first decomposes into $Cu_2O$, and then, released oxygen diffuses across the $Cu_2O$ and $Al_2O_3$ layers before reacting with pure Al to form $Al_2O_3$. This model is experimentally validated from ignition and flame velocity data acquired on Al/CuO multilayers deposited on a Kapton layer. This paper discusses, for the first time, the importance of determining the ceiling temperature above which the multilayers disintegrate, possibly before their complete combustion, thus severely impacting the reaction front velocity and energy release. This work provides a set of heating surface areas to obtain the best ignition conditions, i.e., with minimal ignition power, as a function of the substrate type.

## I. INTRODUCTION

A reactive multilayer is generally a thin film composed of alternating nanolayers of reactants (at least two) chosen for their propensity to react together and generate a large amount of heat[1] after being ignited by an external source of energy (a spark or a hot point). Initially developed for welding, soldering, and brazing applications,[2–7] a variety of binary reactive multi-layers, which involve the formation of a product composed of two reactants, have been investigated (Al/Ni,[8–11] Al/Pt,[12]…). These applications have motivated theoretical studies[13–19] aimed at improving the fundamental understanding of the underlying reaction dynamics and, consequently, at tuning the bimetallic reaction properties. Recently, time-resolved diffraction and imaging studies have further revealed the phase trans-formations and the wave front dynamics associated with propagating chemical reactions in bimetallics. Most of the models generally consider the Al/Ni binary system and rely on a phenomenological description of the intermixing process coupled with thermal conduction. The evolution of the film composition is described in terms of a mass transport process, governed by a temperature-dependent (Arrhenius law) diffusion coefficient. The pre-exponent and activation energy parameters of the Arrhenius law are, as usual, fitted to experimental measurements of self-propagating reaction fronts. To further account for phase changes, the effects of heat losses and the dependence of the heat release performances on the composition have been considered in the specific context of Al/Ni binary systems.

Another interesting new category of reactive multilayers is vapor-deposited thermite films with a nanometer-scale periodicity. As they feature a high-energy release associated with rapid and self-sustained reactions, they have the potential to be used as high-intensity heat sources for a variety of applications. Importantly, Al/CuO multilayers are leading materials due to their high thermal output and their propensity to produce gas for applications such as micro-initiators,[20–22] Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) heat sources, or exploding foil initiators.[23] Several experimental studies have demonstrated that both the reaction front velocity and temperature can be manipulated via the composition and thicknesses of the materials in each layer and of the interfacial alumina separating the Al and CuO alternating layers. It is now well-known that the average flame velocity increases with the decreasing bilayer thickness when the latter remains substantially larger than the interfacial layer thickness.[24,25] Despite the active experimental research into Al/CuO foils, no theoretical tools can accurately predict the ignition and flame propagation characteristics as a function of the substrate type and multilayer characteristics (bilayer thickness, ratio of reactants, and interfacial layer thicknesses). Amini-Manesh et al.[26] have proposed to extend simplified and phenomenological models developed previously for Al/Ni to the case of Al/CuO multilayers without explicit consideration of the specific chemical reactions involved during combustion, with the focus being more on the coupling with the propagation of heat into the substrate. This modeling approach cannot be reasonably adapted to thermite reactions since they exhibit much more complex chemistries; reactions lead to temperatures over 2500 °C[27] for most thermites, leading to melting, boiling, and vaporization of reactants. In the case of Al/CuO thermite, multiple species can

decompose (such as CuO into $Cu_2O$ and then into Cu)[28] or diffuse, such as Al, O, and Cu, leading to the development of multiple interfacial domains[28,29] with specific solubilities and diffusivities. Experiments have documented the genera-tion of multiple gas species such as $AlO_x$, $O_2$, and gaseous Al.[30,31] Finally, as multilayers are deposited on a substrate, it is necessary to consider the energy losses through the substrate, as it may act as a heat sink and dramatically impact initiation and propagation.[25,32]

The present study proposes a novel phenomenological modeling approach based on a diffusion/reaction scheme that enables multiple reactant layers, interfaces, and migration processes to occur, which all result from the complexity of the redox chemistry, coupled to thermal losses through the immediate multilayer environment. We introduce an explicit treatment of the various chemical reactions (CuO decomposition and Al oxidation) and mass transport mechanisms (oxygen atoms through $Al_2O_3$ and $Cu_2O$) occurring during the Al/CuO intermixing and exothermic reaction. The mass transport equation is coupled with the heat equation, accounting for thermal losses through the environment. This paper notes, for the first time, the major role of a ceiling temperature in causing disintegration of the multilayer system before its complete combustion. Rigorously stated, the Al/CuO adiabatic reaction temperature is 2843 °C (considering the phase change),[27] meaning that many potential reactants have exceeded their vaporization temperature. Therefore, we introduce, in this model, a temperature limit, called the ceiling temperature, beyond which the structure breaks up, i.e., disperses in the ambient environment and continues reacting in the flame. The ceiling temperature is fixed at 1797 °C, which corresponds to the $Cu_2O$ vaporization temperature, the lowest for all of the reactants. This work not only provides a set of multilayer design rules for researchers to obtain the best ignition conditions and reaction performances as a function of the composition (thicknesses of both Al and CuO layers and the alumina interface) and the substrate nature but also brings new under-standing of the phenomena governing the ignition and combustion processes of Al/CuO multilayers.

## II. THEORETICAL FORMULATION

We consider a multilayered film made of stacks of Al and CuO separated by a thin alumina interface formed during the deposition process [see Fig. 1(a)]. To express the physico-chemical mechanisms activated by the temperature in this system, we have adapted a diffusion-reaction modeling scheme, which has been successfully used for treating the thermal oxidation of silicon.[33] This model has multiple advantages. It is easy to implement and allows for efficient computational calculations. Importantly, the transport of species, treated as fluxes, does not assume a particular mode of migration (capillarity through grain boundaries, Fickian process, electromigration…), and allows for a simple parametrization. The same is true for the reactions occurring at interfaces. This 1D diffusion/reaction scheme, along the layer thickness, is coupled with a 1D thermal model (heat equation) along the lateral axis, to account for the propagation of a reaction front induced by Al/CuO exothermic reactions [Figs. 1(b) and 1(c)].

This approach is justified by the fact that thermal diffusivities are much larger than mass diffusivities. The mass diffusivity in alumina is lower than $10^{-8}$ $m^2s^{-1}$ at all temperatures, while the thermal diffusivity of CuO, the lowest among all materials investigated, is only of $2.5 \times 10^{-7}$ $m^2s^{-1}$. This implies that the temperature stabilizes over the layer thickness, while atomic species are still diffusing. The temperature dependence over the film thickness is thus neglected, and the mass diffusion along the film thickness is considered in the flux approximation, described in Sec. II A. On the other hand, thermite multilayers exhibit very high aspect ratios ($>10^4$) since the reaction front propagation direction [x-axis, see Fig. 1(a)] is over 1 cm and thicknesses (along the z-axis) below 1 µm. In order to simplify calculations, time and space, along the propagation direction, are discretized according to thermal diffusivity. Mass diffusivities would require much finer elements. Discretized space elements in this direction are therefore much larger than diffusion lengths of chemical species. The result is that exchange of chemical species between adjacent elements during each time step, limited to their diffusion lengths, is negligible. The chemical species diffusion along the propagation direction is neglected, justifying the use of a 1D mass diffusion model. To summarize, our overall 2D model takes into account both thermal exchanges along the thermite film and species diffusion inside the thermite multilayered film normal to the layering. In addition to physical phase transitions, such as melting and vaporization, we also implement three chemical phase transitions, as previously suggested and described.[25,34] The CuO first decomposes into $Cu_2O$ at a low temperature, and the free oxygen atoms diffuse across the $Cu_2O$ and $Al_2O_3$ interfacial layers to oxidize the Al layer close to the interface. This first step induces an increase in the $Al_2O_3$ thickness. Then, the remaining $Cu_2O$ decomposes into Cu and O, enabling further oxidation of pure aluminum to form $Al_2O_3$. These transitions are uniquely driven and sequenced by the parameters governing oxygen diffusion. Overall, the enthalpies and temperatures associated with the above physico-chemical processes, including the melting and boiling of various species, are extracted from the literature and reported in the supplementary material (Table SI-1). These data from the literature correspond to the solid/gas equilibrium but are used in the following in the absence of any data related to alternating thin solid films.

When CuO decomposition begins, the system is composed of CuO, $Cu_2O$, $Al_2O_3$, and Al in the solid or liquid phases, depending on the temperature. After the full decomposition of CuO, the system is composed of $Cu_2O$, Cu, $Al_2O_3$, and Al condensed phases (solid and liquid). In the simulation process, we exploit the symmetry of the periodic layers along the thickness, which enables us to restrict the simulation domain to one half of an Al/CuO bilayer including the full alumina interface [see Fig. 1(c)]. The thermal conductivity, density, and heat capacity of species are considered to be independent of the temperature and composition of the multilayer film. The average thermal conductivity $k_t$ is deduced from Eq. (1)

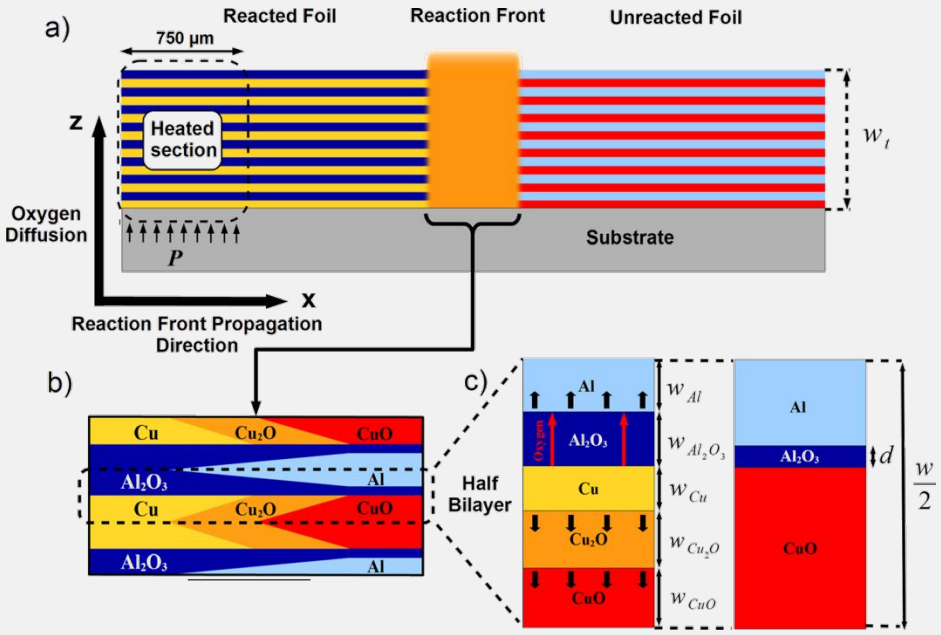



FIG. 1. Schematic views illustrating the modeled Al/CuO multilayered sys-tem: ignition is obtained by the application of a power density at one extremity of the film. Then, the reaction front propagates (a) from the left to the right side of the film. (b) A magnified view of the reaction zone showing different species diffusing through interfacial layers and (c) a detailed view of the composition of one bilayer.

$$\frac{w_{Al}+w_{CuO}}{\lambda_t}=\frac{w_{Al}}{\lambda_{Al}}+\frac{w_{CuO}}{\lambda_{CuO}} \quad (1)$$

where $\lambda_i$ and $w_i$ are the thermal conductivity and thickness of species $i$, namely, Al and CuO.

In the following, we present the 2D model, split into 1D mass transport along the z-axis and 1 D thermal transport along the x-axis.

### A. Mass transport equation

We assume that the oxygen concentration always remains within the solubility limit in each condensed phase. Although this solubility limit is very low in perfect crystals, it can become important in sputter-deposited polycrystalline thin films that have many grain boundaries. In the absence of any reliable data concerning the influence of such defects on oxygen diffusion, an upper atomic solubility limit of 10% has been assumed in our model. We showed that higher solubility limits, up to 100%, of oxygen in CuO and $Cu_2O$ do not have much influence on the results, mainly because the diffusion coefficient of oxygen in alumina is much lower than those in copper oxides (see supplementary material SI-2).

During the first reaction step, where CuO is decomposed into $Cu_2O$ accompanied by the release of oxygen atoms, the mass conservation law in the flux approximation can be expressed as

$$\emptyset=\frac{D_{Cu2O}\left(C_{CuO/Cu2O}-C_{Cu2O/Al2O3}\right)}{w_{Cu2O}}=\frac{D_{Al2O3}\left(C_{Cu2O/Al2O3}-C_{Al2O3/Al}\right)}{w_{Al2O3}}=\upsilon\times C_{Al2O3/Al} \quad (2)$$

The flux approximation is frequently used in the literature for oxidation modeling purposes. The variables $C_{i/j}$ are the atomic concentrations (in mol.m$^{-3}$) of oxygen at interfaces between species $i$ and $j$. $D_i$ are the diffusion coefficients of oxygen in species $i$, and $w_j$ corresponds to the thickness of layer $j$. The variable $\upsilon$ is the Al oxidation reaction rate fixed at the high value of 3000 m.s$^{-1}$. At this oxidation rate, the diffusion will remain the limiting process for the combustion and propagation processes. The diffusion coefficient of oxygen across Cu and $Cu_2O$ was taken from Ref. 35, whereas the diffusion coefficient of oxygen across $Al_2O_3$ was fitted using experiments reported by Egan et al.[30]

The diffusion coefficients are temperature dependent with activation energies equal to $E_{a\,Al2O3}=140\ kJ.mol^{-1}$, $E_{a\,Cu}=E_{a\,Cu2O}=67.3\ kJ.mol^{-1}$ and prefactors equal to $mol^{-1}$, and prefactors equal to $D_{Al2O3}=9\times10^{-5}m^2.s^{-1}$, $D_{Cu}=D_{Cu2O}=1.16\times10^{-6}m^2.s^{-1}$. Note that the first and second terms in Eq. (2) represent the oxygen flux across the $Cu_2O$ and $Al_2O_3$ layers, respectively, whereas the last term gives the oxidation rate at the $Al_2O_3$/ Al interface.

A similar equation can be written for the second reaction step where $Cu_2O$ decomposition begins by replacing CuO and $Cu_2O$ by $Cu_2O$ and Cu, respectively.

### B. Thermal equation

Considering the time $t$ and the temperature $T$, the heat equation can be written as

$$\emptyset\frac{dH(x,t)}{dt}=\lambda_t\frac{d^2T(x,t)}{dx^2}+\frac{\phi\times Q}{w/2}+\frac{P}{w_t}-\frac{\sigma(T^4(x,t)-T_a^4)}{w_t}-\frac{h_c(T(x,t)-T_a)}{w_t}-\frac{\lambda_s}{w_t\times w_s}(T(x,t)-T_a) \quad (3)$$

The left-hand side of Eq. (3) expresses the variation of the total enthalpy $H$ (in J.m$^{-3}$) with respect to time $t$. The right-hand side contains six terms, starting with the heat diffusion ($\lambda_t\frac{d^2T(x,t)}{dx^2}$). The second term represents the exothermic thermite reaction resulting from Al oxidation, with Q (in J.mol$^{-1}$) as the theoretical heat of reaction. This heat of reaction, produced at the $Al_2O_3$/Al interface, is distributed over one half of a bilayer, justifying the $w/2$ denominator, where

$w$ is the bilayer width. The third term accounts for the external input power density ($P$ in W.m$^{-2}$), allowing the ignition of the multilayers, with $w_t$ as the total thickness of the multilayers. The next three terms in Eq. (3) correspond to the heat losses by radiation, convection, and conduction through the substrate. The Stephan-Boltzmann constant ($\sigma$) and the convection coefficient ($h_c$) are taken to be equal to 1.38 $10^{-23}$ m$^{-2}$.kg.s$^{-2}$°C$^{-1}$ and 10 W m$^{-2}$°C$^{-1}$, respectively. The thermal conductivity of the substrate ($\lambda_s$ ranges from 0.1 to 100 W.m$^{-1}$.C$^{-1}$ since the substrate material can be a polymer, a glass, a ceramic, or a highly conductive substrate, such as silicon. The constant $w_s$ is the substrate thickness, and $T_a$ is the ambient temperature. The denominator of the final term in Eq. (3) ($w_t \times w_s$) expresses the fact that the conduction occurs throughout the substrate, but the lost heat is distributed over the film thickness. Indeed, $\frac{\lambda_s}{w_s}(T(x,t) - T_a)$ expresses the conductive heat loss across the substrate width $w_s$. This term is then divided by $w_t$ to distribute the heat loss over the bulk of the thermite film, as in all other terms in Eq. (3).

The total enthalpy $H$ includes both the sensible heat, represented by the temperature, and the latent heat, represented by all phase transitions, and can be written as

$$\emptyset H(x,t) = H_a + C_t(T(x,t) - T_a) + \sum_{T_i > T_a} h_i\,\theta(T(x,t) - T_i) \quad (4)$$

Here, $H_a$ is the enthalpy at ambient temperature, and $C_t$ is the average heat capacity (in J.m$^{-3}$.C$^{-1}$) of the film. We note that $C_t$ is space dependent, as is the composition of the film. $h_i$ represents the enthalpy per unit volume corresponding to the phase transition occurring at $T_i$ for the specific species, and $\theta$ is the Heaviside step function: $\theta = 0$ for $T < T_i$ and $\theta = 1$ for $T > T_i$. When the melting temperature of a reactant or product is reached, the amount of energy needed to achieve the phase transition is subtracted from the total energy of the corresponding cell with respect to the volume of the considered species. Note that all considered physico-chemical processes, diffusions or reactions, are uniquely defined for a given material whatever its condensed state (amorphous, crystalline, or molten).

The ambient temperature $T_a$ is taken as the reference for all physical quantities. Therefore, the sensible heat is counted from $T_a$, and latent heats are only taken into account for phase transformations occurring at temperatures above $T_a$. The numerical values of all thermodynamic parameters are reported in the supplementary material (Table SI-1).

In addition to heat losses expressed in the three last terms of Eq. (3), mass losses due to species evaporation were also taken into account since the reaction occurs at ambient temperature and in an open environment. At atmospheric pressure, $Cu_2O$ has the lowest vaporization temperature (at 1797 °C). Therefore, we consider that at 1797 °C, $Cu_2O$ vaporization leads to the disintegration of the multilayer. Consequently, in any portion of space reaching this temperature, we consider the reaction to stop even if it is not completed. The remaining unreacted reactants are dispersed in the environment. The $Cu_2O$ vaporization defines the maximum or "ceiling" temperature of the reaction front, denoted $T_{max}^{front}$.

### C. Numerical scheme

The numerical solution of Eqs. (2)–(4) is conducted using a finite difference scheme. Spatial derivatives are approximated using second-order, centered differences. The model system is a 3 mm long Al/CuO multilayer with a $\varsigma$:1 reactant ratio deposited on a polymer substrate characterized by a thermal conductivity ($\lambda_s$) of 0.1 W.m$^{-1}$.°C$^{-1}$. This length is actually smaller than experimental lengths, over 1 cm, but allows us to reduce the computing time. The 3 mm length remains however compatible with the clear observation of steady state flame propagation. This total length has then been discretized in uniform elements $\Delta x = 3\ \mu m$. The time step should now verify the stabilization criterion $\Delta t \ll \Delta x^2/D_{th}$, where $D_{th}$ is the thermal diffusivity. The average thermal diffusivity, used in our calculations, depends on the stoichiometry, but it is always much lower than the thermal diffusivity of Al because of the presence of CuO. The thermal diffusivity of Al, $10^{-4}$ m$^2$.s$^{-1}$, leads to $\Delta t \ll 10^{-7}$. Obviously, the time steps must also satisfy a more stringent thermodynamic criterion to account for physic-chemical processes by considering reaction rates. For this purpose and to reduce the computing time, we use a variable temperature dependent time step based on the instantaneous rate of heat production. For this purpose, at any time, we ensure that the increase in temperature between two iterations is below 0.1 °C, for all positions along the $x$ -axis. In practice, the time steps vary between $10^{-10}$ and $10^{-13}$ s, satisfying largely the stabilization criterion. The multilayer ignition is triggered by imposing a constant heat power density at the left end of the film [see Fig. 1(a)], over a width of 750 µm, corresponding to experimental conditions published in Ref. 25. The rest of the multilayer is initially set at ambient temperature ($T_a = 25\ °C$). The amount of external heat input constitutes one boundary condition at $x = 0$. A second boundary condition, also at $x = 0$, is $\frac{dT}{dx} = 0$ because of the symmetry of the heating element. We note that the last end of the film is left free of conditions such that its temperature rise is only limited by thermal losses from the film surface.

The number ($n$) and thickness ($w$) of each bilayer are simulation parameters. In the 1:1 Al/CuO system, the aluminum thickness is half the CuO thickness, whereas in $\varsigma$:1 Al/CuO, the Al thickness is $\frac{\varsigma}{2}$ of the CuO thickness, corresponding to a non-stoichiometric situation. The initial alumina interface thickness is noted as $d$. Unless particular specifications and throughout the paper, the default values used for the simulation are $d = 2\ nm$, $n = 10\ nm$, $w = 300\ nm$, and $\varsigma = 1$.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Ignition process

Applying an external heat source (called ignition power) over a width of 750 µm at the left end of the multilayer results in an increase in the temperature in the multilayer section directly in contact with the heated surface. Equations (2)–(4) are solved by searching for the inflexion point where the temperature increases rapidly, indicating the onset of a self-sustained reaction. We consider the successful ignition of the film to be at this point.

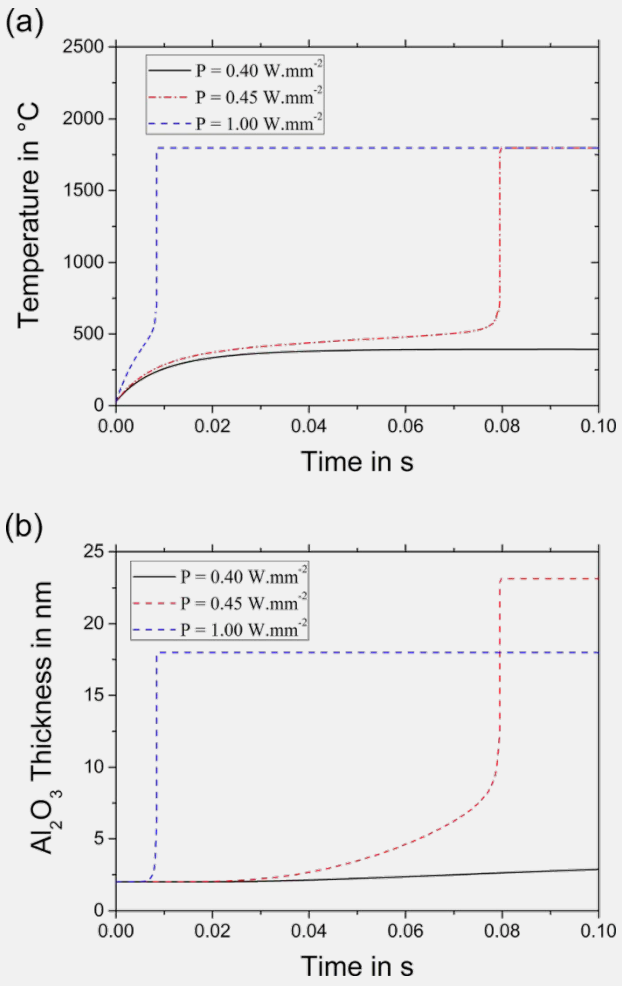



FIG. 2. Time evolution of temperature (a) and alumina thickness (b) of the multilayer section in contact with the heating source for three power densities (0.40, 0.45, and 1.00 W.mm$^{-2}$). The multilayer is composed of ten 300 nm 1:1 Al/CuO bilayers deposited on a polymer substrate, with $\lambda_s = 0.1\ \mathrm{W.m^{-1}.°C^{-1}}$.

Figures 2(a) and 2(b) show the time evolution of the temperature and the alumina thickness, respectively, in the heated multilayer section for 3 different ignition power densities ($P$): 0.4, 0.45, and 1 W.mm$^{-2}$. For 0.4 W.mm$^{-2}$, the film temperature stabilizes at 400 C, and a self-sustained reaction is never reached, that is, the ignition fails. For 0.45 W.mm$^{-2}$, the temperature slightly increases for 0.08 s before dramatically increasing. At this inflexion point, the film temperature quasi-instantaneously increases up to $T_{max}^{front}$ (the ceiling temperature), and the reaction is self-sustained and propagates without requiring external heat. The delay between the time of the application of power and the inflexion point is called the ignition time. For this particular multilayer film ($d = 2\,nm$, $n = 10\,nm$, $w = 300\,nm$, and $\varsigma = 1$) deposited on a polymer substrate, 0.45 W.mm$^{-2}$ corresponds to the ignition power threshold. Applying higher ignition power densities leads to a decrease in the ignition time. For example, for 1 W.mm$^{-2}$, the ignition time is drastically reduced down to 8.4 ms, whereas the inflexion point, and therefore the ignition time, is observed after 79.5 ms for 0.45 W.mm$^{-2}$.

The growth of the alumina interfacial layer, shown in Fig. 2(b), allows a better interpretation of the ignition process, as alumina growth is directly related to the production of heat by the thermite reaction. For 0.40 W.mm$^{-2}$, the alumina thickness remains constant over all of the heating time, indicating that no chemical reaction occurs. For 0.45 W.mm$^{-2}$, after a very small temperature shift, i.e., after 0.03 s, the chemical reaction begins, and consequently, the alumina thickness increases. During the heating process, the heat produced by aluminum oxidation at the interface also contributes to reaching the reaction onset point. However, for 1 W.mm$^{-2}$, the external energy is sufficient to ignite the material before the diffusion processes take over and aluminum oxidation starts. Consequentially, two interesting observations can be drawn from the evolution of the alumina thickness. First, we observe that after ignition and up to the ceiling temperature ($T_{max}^{front}$), beyond which the system disintegrates completely, the alumina layer grows only from 17 to 24 nm. This means that a large portion of the aluminum layer (81% to 87%) is not consumed during the flame propagation. However, when the ignition power density decreases, i.e., the heating rate decreases, a larger portion of aluminum can be consumed during the flame propagation, as demonstrated by the higher thickness of alumina obtained for 0.45 W.mm$^{-2}$ compared to 1 W.mm$^{-2}$. The interpretation is that the lower external power density regime alone would not allow the ignition temperature to be reached. This leads to the observation of an incubation delay, during which the required extra energy is contributed by the consumption of the aluminum reservoir. In this process, the ignition time will depend on the ability of the external power source to activate the diffusion of oxygen through the alumina barrier layer, leading to an exothermic reaction with the aluminum and providing the necessary extra energy to ignite the system.

We now investigate the influence of the heating surface area (or width in this 1 D model) on the ignition time. The results are presented in Fig. 3, which provides the ignition time as a function of the ignition power for different heating widths. As expected and experimentally demonstrated,[25] the ignition time decreases as the ignition power density increases. We also observe that when using wide heating elements, over 100 µm, the ignition time varies as $1/P$. In this regime, the width of the heating element does not influence

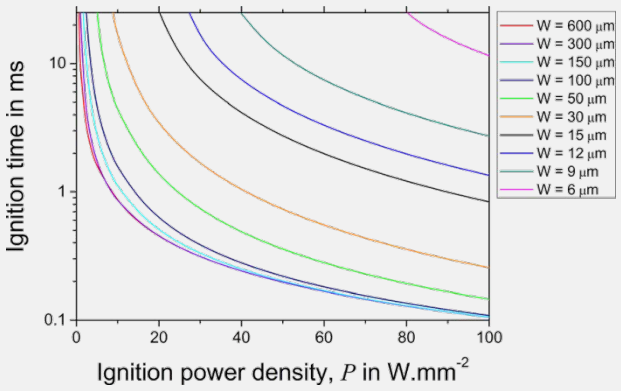



FIG. 3. Ignition time-ignition power density calculations for various heating widths (w). The multilayer is composed of ten 300 nm 1:1 Al/CuO bilayers deposited on a polymer substrate, with $\lambda_s = 0.1\ \mathrm{W.m^{-1}.°C^{-1}}$.

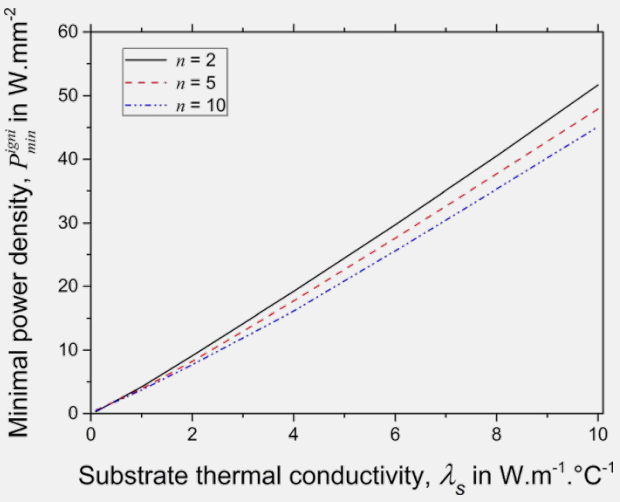



FIG. 4. Threshold power density required to ignite the multilayers as a function of the substrate thermal conductivity. The multilayer is composed of two, five, and ten 300 nm 1:1 Al/CuO bilayers.

the ignition time. The reason is that the multilayer film heats up via its edge boundary. The necessary heat is therefore provided by a thin stripe of the heated region in the neighborhood of the non-heated region.

In contrast, for narrow heating elements (width < 5 µm), the conduction toward the non-heated region completely exhausts the input power and does not allow a sufficient increase in the temperature to ignite the film. Additionally, for high ignition power densities (P > 80 W.mm$^{-2}$), the size of the heating element has less influence on the ignition time.

The ignition time–ignition power density calculation is of great interest for the design of igniters. For example, considering thin film heaters deposited on MEMS devices, the power densities are typically limited to 40 W.mm$^{-2}$, which requires a minimum heating element width of 12 µm to achieve ignition times that are shorter than 10 ms (see Fig. 3).

We finally investigate the role of the substrate thermal conductivity on the thermite ignition threshold. Figure 4 plots the minimum ignition power density as a function of the substrate thermal conductivity for three different values of the bilayer number: $n$= 2, 5, and 10 nm. To allow for the observation of unusual cases, the ignition power density in Fig. 4 is pushed beyond typical values and is limited to 60 W.mm$^{-2}$, which is the upper limit for thin metallic film resistors (<0.5 µm in thickness).

The substrate type considerably affects the ignition time and therefore the self-sustained combustion capability. When the substrate thermal conductivity increases by three orders of magnitude (from 0.1 to 100 W.m$^{-1}$.°C$^{-1}$), the ignition power threshold increases by two orders of magnitude. Ignition and sustained combustion cannot be obtained when the multilayers are deposited on highly conductive substrates, i.e., with $\lambda_s > 10\ \mathrm{W.m^{-1}.°C^{-1}}$. This means that silicon, metallic, or ceramic substrates are prohibited as support multilayers for MEMS applications. The same conclusions resulted from experimental observations:[25] the ignition of ten 300 nm thick 1:1 Al/CuO bilayers was successful on Kapton ($\lambda_s = 0.1\ \mathrm{W.m^{-1}.°C^{-1}}$) and glass ($\lambda_s = 1.4\ \mathrm{W.m^{-1}.°C^{-1}}$) but failed on a silicon substrate whenever the ignition power density was below 60 W.mm$^{-2}$. Varying the number of bilayers in the system does not modify the ignition time and thereby the design of the heater or the choice of the substrate type.

### B. Reaction front temperatures and propagation velocities

In this subsection, the multilayer system is composed of ten 300 nm 1:1 Al/CuO bilayers deposited on a polymer substrate ($\lambda_s = 0.1\ \mathrm{W.m^{-1}.°C^{-1}}$). An ignition power density of 40 W.mm$^{-2}$ is applied at the left end of the multilayer for ignition. Figure 5 shows typical temperature profiles along the reaction propagation direction ($x$) at various selected times. The first two temperature profiles, successively captured at 100 and 130 µs, correspond to the ignition phase, i.e., the temperature increase in the non-heated section is only due to heat diffusion from the heated section. No chemical reaction has begun in the non-heated film section. The temperature increases over a width of 0.4 mm adjacent to the heated section, which corresponds to the heat diffusion length over the ignition time. The rest of the film remains at ambient temperature.

After 200 µs, the temperature profiles are typical of a self-sustained steady state reaction propagation. In contrast to the ignition phase, the profiles show abrupt reaction fronts, as the reaction front propagation is much faster than the heat diffusion. The temperature decay length can be evaluated as $\frac{\lambda_t}{\rho_t\, C_t\, v_{ss}}$ where $\rho_t$ and $v_{ss}$ are the average density in J.m$^{-3}$ and the steady state reaction velocity in m s$^{-1}$, respectively. In the particular case plotted in Fig. 5, $\frac{\lambda_t}{\rho_t\, C_t\, v_{ss}}$ is equal to 8 µm. All temperature profiles are represented beyond the reaction front since the thermite film disintegrates at the reaction front where the temperature reaches $T_{max}^{front} = 1797\ °C$. The instantaneous reaction front velocity profile, the blue dashed line in Fig. 5, is 3 m.s$^{-1}$ in the steady-state regime. In the unsteady zone, immediately in contact with the heated zone, the pre-heating due to the

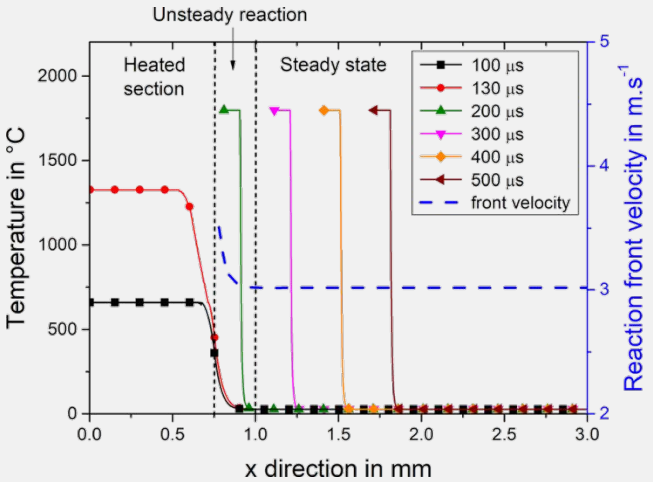



FIG. 5. Temperature profiles at selected times and the instantaneous reaction front velocity. The multilayer is composed of ten 300 nm 1:1 Al/CuO bilayers deposited on a polymer substrate, with $\lambda_s = 0.1\ \mathrm{W.m^{-1}.°C^{-1}}$.

thermal diffusion prior to ignition leads to a slight increase in the reaction front velocity (3.5 m.s$^{-1}$).

### 1. Effect of the bilayer thickness on the reaction front velocity

The effect of varying the bilayer thickness ($w$) on reaction propagation is shown in Fig. 6, which contains plots of the steady-state reaction front velocity ($v_{ss}$ as a function of the bilayer thickness for various initial alumina thicknesses (d). The total thickness $w_t$ is kept constant by varying the number of bilayers $n$, implying identical heat losses for all cases.

Independent of the reactant ratio ($\varsigma$=1, 2, and 4, as traditionally used in experiments) or the alumina thickness, all the simulated cases show the same global behavior. We distinguish a first regime for large bilayer thicknesses ($w$ > 400–500 nm) with a steady-state velocity of approximately 1 m.s$^{-1}$. With the decrease in the bilayer thickness toward the nanoscale, the reaction velocity increases continuously up to a maximum (6–10 m.s$^{-1}$) and then decreases sharply for ultra-thin bilayers ($w$ < 25 nm for $d = 2\,nm$). This sharp decrease results from the lack of sufficient chemical energy with respect to the total heat capacity of the films. Here, heating the interfacial alumina layer requires increasing amounts of energy with respect to the available heat of combustion. For $w$ > 25 nm, the surface contact area is the driving parameter: reducing $w$ increases the surface contact area and, consequently, the reaction front velocity. We observe two combustion regimes: for 25 nm < $w$ < 500 nm, $v_{ss}$ decreases sharply, whereas for $w$ > 500 nm, $v_{ss}$ follows a power law (with a power slightly inferior to unity). Additional details on the parametrization of the plots of Fig. 6 are given in the supplementary material (SI-3).

The critical bilayer thickness ($w_C$), which is the bilayer thickness at the maximum velocity point, is 25 nm. We note that $w_C$ does not vary much with 1 (less than 25%). However, $w_C$ increases when the initial alumina barrier layer thickens: $w_C$= 25, 35, and 55 nm for $d$= 2, 4, and 8 nm, respectively. The initial alumina thickness [Fig. 6(a)] also drastically influences the maximum reaction velocity, i.e., $v_{ss}$ at $w_C$. This velocity is reduced by nearly a factor of two (from 6 to 3.5 m.s$^{-1}$) when d is multiplied by 4 (from 2 to 8 nm). The thickening of the alumina barrier layer clearly slows the aluminum oxidation reaction rate. The maximum velocity is also reduced (from 10 to 8 m.s$^{-1}$ and then to 6 m.s$^{-1}$) when the Al:CuO reactant ratio increases (from 1:1 to 2:1 and then to 4:1), which is explained by the high influence of the reactant ratio on the multilayer's thermal conductivity. Indeed, as Al is much more conductive than CuO ($\lambda_{Al}$ = 237 $W.m^{-1}.°C^{-1}$ versus $\lambda_{CuO}$ = 0.85 $W.m^{-1}.°C^{-1}$), enrich-ing the multilayer with aluminum induces an important increase in the multilayer global conductivity. As a result, the heat is evacuated through the thermite film twice faster with a 4:1 ratio ($\lambda_{4:1}$ = 160 $W.m^{-1}.°C^{-1}$) than with a 1:1 ratio ($\lambda_{1:1}$ = 80 $W.m^{-1}.°C^{-1}$), leading to a decrease in the flame velocity.

To validate this hypothesis, we performed one fictitious simulation considering a multilayer system with a reactant ratio of 2:1 but imposing a global conductivity of 80 W.m$^{-1}$.°C$^{-1}$, corresponding to that with a reactant ratio of 1:1 ($\lambda_{1:1}$). The corresponding reaction front velocity curve [short-dashed curve of Fig. 6(b)] matches the real curve almost perfectly, confirming the hypothesis that conduction of the multilayer is the main source of the variation of the reaction front velocity.

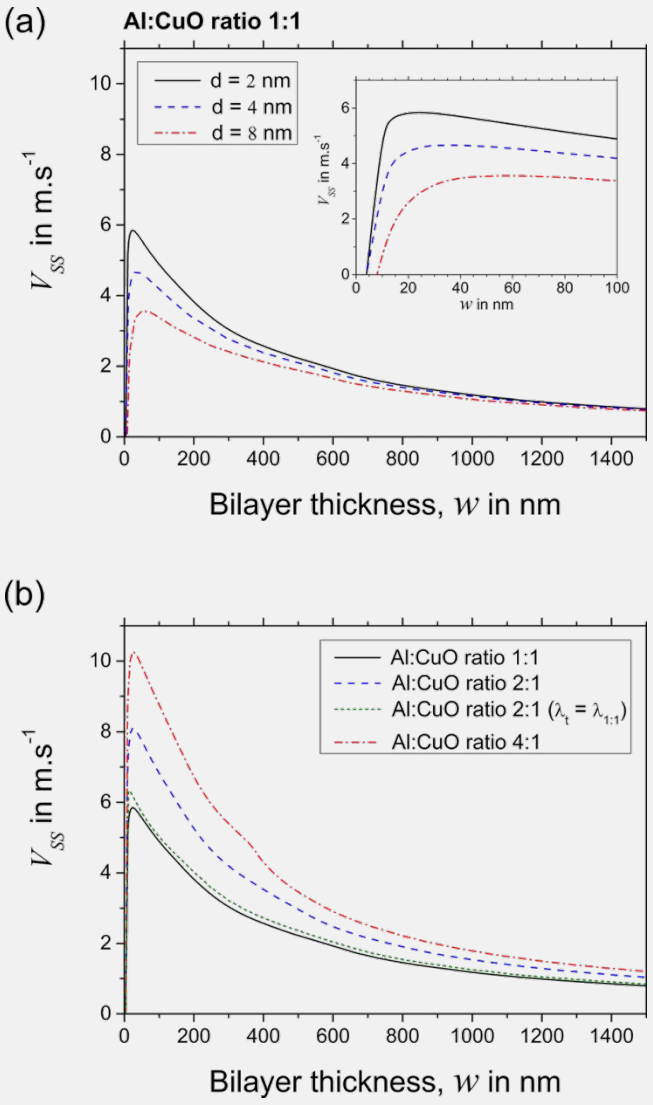



FIG. 6. Computed steady state reaction front velocity along the propagation direction as a function of bilayer thickness for (a) different alumina barrier layer thicknesses (ten 300 nm thick 1:1 Al/CuO bilayers) and (b) different Al:CuO ratios, keeping the alumina barrier layer thickness equal to 2 nm.

### 2. Mapping delivered energy versus reaction front velocity

In a number of applications, the delivered energy that can be applied to a substrate is an interesting feature of the multilayer thermite. However, the steady-state reaction front velocity is the most frequently measured parameter, probably because it is the most accessible one. In the following, we establish a correlation between these two parameters for the practical design of thermite films. For this purpose, Fig. 7 assembles most of the calculation results presented in Secs. III A and III B; in terms of the steady state reaction front

velocity versus the delivered energy, each point is related to a single calculation. The results include different reactant ratios (from 1:1 to 1:6) and different bilayer thicknesses (from 10 nm to 1500 nm). Note that the energy corresponds to the amount of energy delivered after combustion in each case, not including heat and mass losses. Therefore, here, the delivered energy should not be confused with the theoretical reaction enthalpy, as the degree of consumption of the thermite film varies largely from case to case. As previously mentioned, a large amount of reactant is dispersed into the ambient environment before the completion of the reaction once the ceiling temperature is reached. The dispersed mass can eventually contribute to the delivered energy through post-combustion in the gas phase but cannot be delivered to a substrate, and therefore, it is not taken into account in our results reported in Fig. 7.

The first observation clearly points to the spreading of the points into two well-separated clouds. For $\Delta E < 6\text{x}10^9$ J.m$^{-3}$, which corresponds to bilayer thicknesses below 500 nm, a clear correlation can be observed between the released energies and the reaction front velocities. We find an empirical linear relationship of the form $\Delta E = (26 - v_{ss}) \times 1.1$ for bilayer thicknesses ranging from 50 nm to 300 nm, which are the most frequent thicknesses in practical applications. For other thicknesses, the constant term should be slightly modified, but the slope remains unchanged. More details about this linear relationship are given in the supplementary material (SI-4).

The reaction front velocities range from 1 to 11 m.s$^{-1}$, whereas the delivered energies remain low because of the high reaction rates. The high reaction front velocities rapidly bring the multilayers to the ceiling temperature and finally to their disintegration: only a small portion of the theoretical enthalpy can be delivered to the substrate. In contrast, for $\Delta E > 6\text{x}10^9$ J.m$^{-3}$, corresponding to thick bilayers ($w > 500$ nm), the reaction front velocities remain below 3 m.s$^{-1}$, and the delivered energy can reach a maximum of

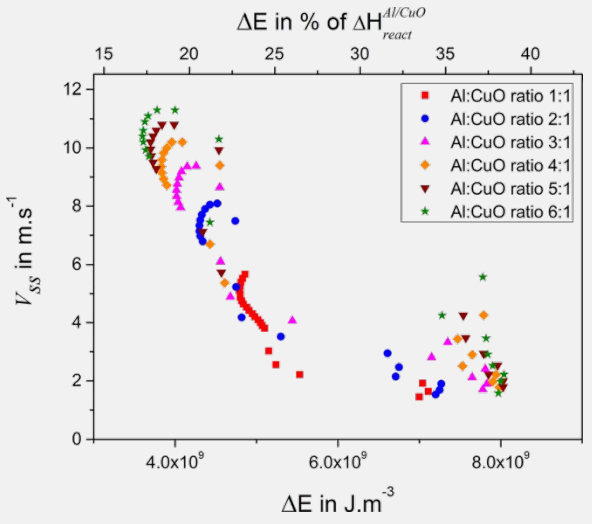



FIG. 7. Two-dimensional mapping of the steady state reaction front velocity versus the total delivered energy from calculations performed with different reactant ratios and bilayer thicknesses. The total multilayer thickness and the initial alumina layer thickness are kept constant (2000 and 2 nm, respectively).

$8\text{x}10^9$ J.m$^{-3}$. In the latter case, there is no correlation between $\Delta E$ and $v_{ss}$. Here, we observe again the two combustion regimes mentioned in Section III B 1, with a boundary at approximately 500 nm. We can see that thick layers are the most efficient in terms of delivered energy, while thin layers are the most rapid.

### 3. Influence of the ceiling temperature

The disintegration of the multilayer film caused by the temperature reaching the vaporization point of $Cu_2O$ has been recently and factually reported in the literature: Kinsey et al.[36] showed that one way to avoid gas formation in thermites is to introduce excess metal to reduce the reaction temperature and thereby limit the boiling of products. However, to the best of our knowledge, there is no clear discussion of such particular phenomena and their impact on performances, neither theoretically nor experimentally. To further investigate this question, we performed two sets of simulations. In the first simulation set, we calculated the steady state reaction front velocities and temperatures of 10 bilayers ($w$= 300 nm; $d$= 2 nm) as a function of the Al:CuO ratio, which ranged from 0.5:1 (Al poor) to 12:1 (Al rich). When the Al:CuO ratio increases from 0.5:1 to 12:1, the global thermal conductivity increases from 50 to 200 W.m$^{-1}$.°C$^{-1}$. This should lead to a continuous increase in the reaction front velocity. However, Fig. 8(a) shows that this increases is only observed as long as the ceiling temperature, $T_{max}^{front}$, is reached (up to Al:CuO of 5:1). Then, for an Al/CuO ratio greater than 5:1, $v_{ss}$ rapidly drops, concomitantly with the temperature of the reaction front. The reaction front velocity, particularly its maximum value, seems to be tightly related to the value of the ceiling temperature. To draw a clear conclusion, we performed a second set of simulations. We calculated the steady state reaction front velocities of the same ten bilayers ($w$= 300 nm; $d$= 2 nm) as a function of the Al:CuO ratio ranging from 0.5:1 to 12:1, but we assigned various ceiling temperatures, from 1130 to 2530 °C. As seen in Fig. 8(b), the decrease in $T_{max}^{front}$ induces a drastic decrease in $v_{ss}$ reduced (by a factor 8) and shifted to high Al ratios. Second, en $T_{max}^{front}$ is below 1500 °C, $v_{ss}$ becomes nearly constant and independent of the stoichiometric ratio. When $T_{max}^{front}$=1130°C, the maximum $v_{ss}$= 1.12 m.s$^{-1}$ is obtained for 7:1 Al:CuO. The minimum $v_{ss}$= 0.46 m.s$^{-1}$ is obtained for 0.25:1 Al:CuO. However, when $T_{max}^{front}$ is 2530 °C, the maximum $v_{ss}$= 7.72 m.s$^{-1}$ is obtained for 2:1 Al:CuO. The minimum $v_{ss}$= 0.67 m.s$^{-1}$ is obtained for 11:1 Al:CuO.

These results demonstrate the importance of quantifying the ceiling temperature to accurately predict the thermite film reaction front velocity. We reasonably, but arbitrarily, fixed the ceiling temperature at the $Cu_2O$ vaporization point. However, disintegration of the films can occur below this temperature since some experiments point to the formation of bubbles due to the massive production of oxygen[36] during CuO decomposition and low oxygen solubility in alumina. Higher ceiling temperatures could also be considered but would indicate that alloys other than those considered here would be formed in the high temperature regime.

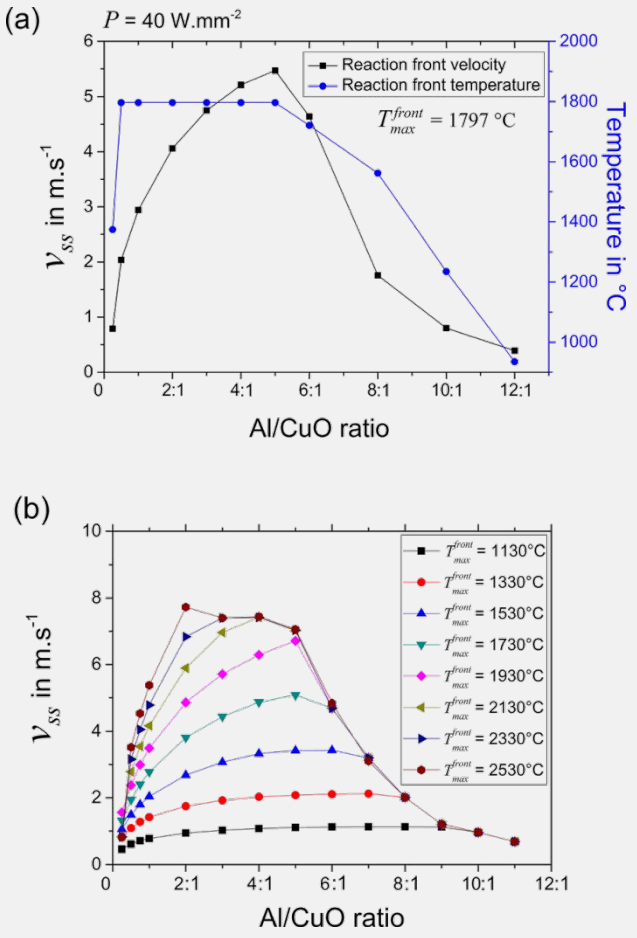



FIG. 8. (a) Steady-state front velocities and reaction front temperatures as a function of Al/CuO ratios. (b) Steady-state front velocities as a function of the Al/CuO ratio for different ceiling temperatures. The multilayers are com-posed of ten 300 nm thick 1:1 Al:CuO bilayers deposited on a polymer substrate, with $\lambda_s = 0.1\ \mathrm{W.m^{-1}.°C^{-1}}$. For each, the ignition power density is 40 W.mm$^{-2}$.

### C. Comparison with experiments

Two set of experiments were performed to check the ability of the model to predict the ignition time and reaction front velocity as a function of the ignition power and multilayer characteristics. First, micro-initiators (2 x 2.6 mm$^2$) consisting of an Al/CuO nanothermite film (five 300 nm 1:1 Al/CuO bilayers) on a thin Ti filament deposited on a 125 µm thick Kapton membrane were fabricated. Al/CuO multilayers were magnetron sputtered from Al and Cu targets as described in Refs. 24 and 37. The thermite films were ignited in air. A constant current from 0.1 to 1.75 A (with a compliance of 20 V) was applied through the Ti filament for 10 s. The ignition of the nanothermite film was then detected using a photodiode. The experimental ignition time, plotted in Fig. 9, corresponds to the delay between the beginning of the current pulse and the appearance of the photodiode signal. The sample fabrication process and the experimental setup and procedures were already published in Ref. 25.

Figure 9 shows good agreement between the theoretically calculated and experimentally measured ignition times. Discrepancies between experimental and theoretical data can be easily explained by the theoretical approximations detailed at the end of this subsection.

In a second set of experiments, channeled (6 cm long 1.6 mm wide) Al/CuO multilayers were deposited onto a 125 µm thick Kapton membrane, as shown in Fig. 10(a). Al/CuO multilayers with various bilayer thicknesses and reactant ratios (1:1 and 2:1) were prepared to characterize the flame propagation velocity. A constant current of 1.75 A, corresponding to an ignition power density of 80 W.mm$^{-2}$, was applied through the electrical pads until ignition occurred.

On each channeled Al/CuO multilayer, three resistances were patterned as shown in Figs. 10(a) and 10(b). The first resistance ignites the thermite by Joule heating. The other two resistances are probing resistances used to determine the flame propagation velocity by measuring the delay between them. The flame front was also recorded using an SA3 Photron high-speed camera (max 120 000 fps) able to capture the visible light emitted during combustion [see Fig. 10(c)]. The measured velocities at which the exothermic reaction self-propagates in the films are reported in Table I. Additionally, Table I reports the simulation results for each sample. The simulations were performed using the following experimental setup parameters: ignition power density (set at 80 W.mm$^{-2}$), heating zone width (750 µm), and multilayer characteristics.

The simulations mostly exhibit higher $v_{ss}$ values than those obtained from the experimental measurements, with the exception of one Al rich film (sample C) that had a bilayer thickness of 100 nm. Most discrepancies (< 20%) can be explained by the theoretical approximation. We only consider oxygen diffusion in this model, but the true reaction mechanisms could be far more complex, involving coupled effects of O and Al diffusion through the layers. Additionally, the diffusion of oxygen through the alumina layer is fitted using the material characteristics and experimental data from Egan et al.[30] However, our multilayers are not manufactured using the same sputtering conditions as in Ref. 30. Therefore, the properties of the layers, especially the native alumina, could greatly differ, leading to a different oxygen diffusion coefficient. Additionally, the thermite parameters are supposed to be homogeneous and are

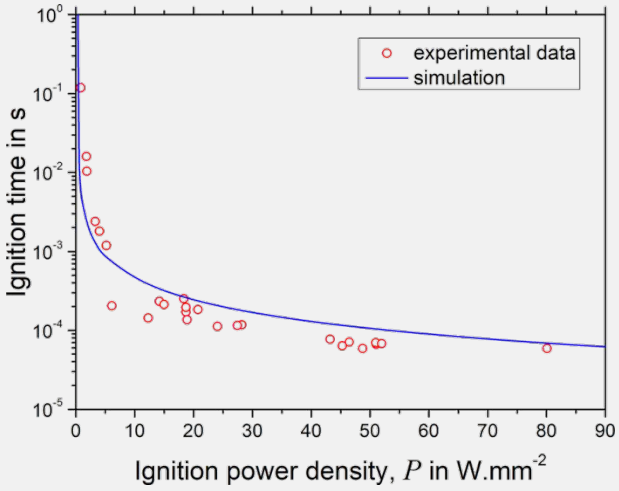



FIG. 9. Experimental ignition times as a function of the ignition power density and comparison with the theoretical curve (solid line).

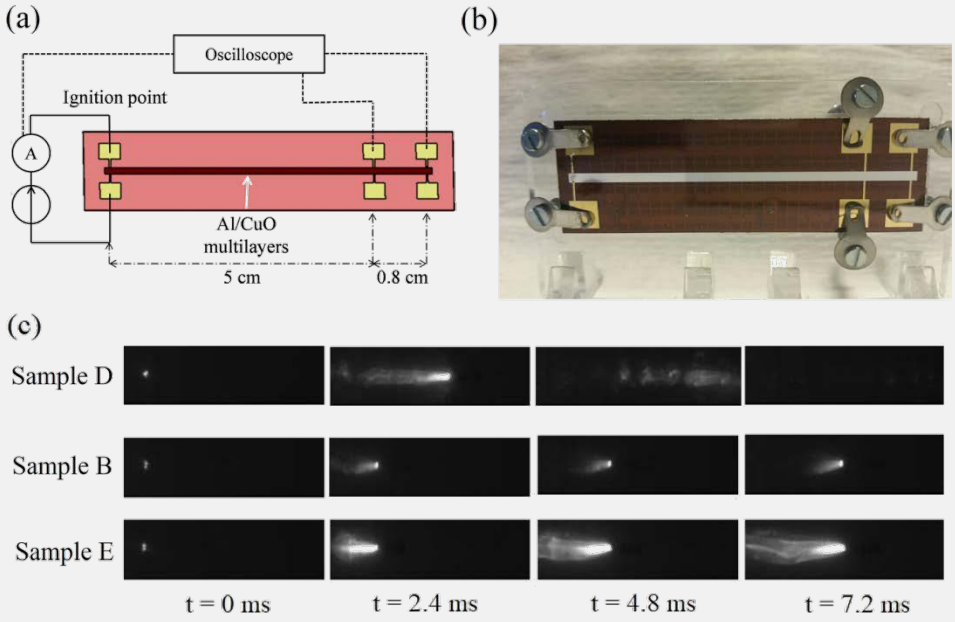



FIG. 10. Schematic view (a) and photographof the flame velocity testbench before ignition (b) and duringreaction front propagation (c).

TABLE I. Average experimental versus theoretical reaction front velocities for different multilayered systems.

| Sample | A | B | C | D | E |
|---|---|---|---|---|---|
| Al:CuO ratio | 1:1 | 1:1 | 2:1 | 2:1 | 2:1 |
| Bilayer thickness ($w$ in nm) | 150 | 300 | 100 | 200 | 400 |
| Number of bilayers $n$ | 5 | 5 | 10 | 10 | 10 |
| Experimental flame velocity (m/s) | 3.7 | 2.95 | 11.07 | 4.35 | 2.50 |
| Computed $v_{ss}$(with $T_{Front}^{max}$ = 1797°C) | 4.32 | 3.04 | 6.83 | 5.26 | 3.53 |

calculated following several assumptions such as there being no temperature dependence, which also possibly adds discrepancies in comparison to the real material. Discrepancies could also originate from the choice of the ceiling temperature value: we arbitrarily fixed it at the $Cu_2O$ vaporization point, 1797 °C. The $Cu_2O$ vaporization temperature itself could be slightly modified in the context of ultrathin multilayered materials. We showed that the ceiling temperature definitely has a great influence on the reaction velocity prediction. Unfortunately, the current knowledge and published data are lacking, and we believe that our findings would motivate further study to bring about an in depth understanding of nanostructure integrity at high temperatures, which is mandatory to adjust the predictability of the model. For example, considering Al rich film sample C, the theoretical $v_{ss}$ value can be multiplied by 2 to reach 11 m.s$^{-1}$ just by adjusting the ceiling temperature to be 2600 °C instead of 1797 °C.

## IV. CONCLUSION

This work describes the development of a versatile 2D *diffusion - reaction* modelling framework aimed at predicting the ignition threshold and reaction dynamics of Al/CuO multilayered thin films. Our model relies on an ensemble of basic mechanisms. We consider that CuO first decomposes into $Cu_2O$, releasing oxygen atoms. In turn, oxygen atoms diffuse across the $Cu_2O$ and $Al_2O_3$ barrier layers until they reach pure Al where they react spontaneously to form $Al_2O_3$.Overall, depending on the reaction extent, successive oxygen release from CuO and $Cu_2O$ may lead to copper formation. Our model is versatile enough in its formulation to allow for extending the above list of mechanisms to other diffusion and reaction processes, with consideration of other potential layers (such as ternary oxides). However, we decided here to stick with widespread and general statements from the literature. In addition, the proposed model makes it possible to consider explicitly the ignition apparatus in terms of the heating surface of the multilayer system and associated applied power density. We provided a series of simulations illustrating the main features of our model and picturing the most influencing parameters on reaction performances, giving perspectives on the design of optimized integrated multilayer systems.

We demonstrate that ignition (duration, go-no go) is driven by heat losses through the substrate and determine that miniaturized multilayer systems should be deposited on the substrate with conductivity $\lambda_S = 80\ \mathrm{W.m^{-1}.°}C^{-1}$

Once ignited, the reaction front in the thermite multilayered film is likely limited by the diffusion of oxygen atoms through the alumina. However, under practical conditions, the reaction front propagates at a velocity depending mostly on multilayer characteristics. Notably, when the bilayers are thin (i.e., in the range of tens of nanometers), large front velocities are obtained, which is due to the increased area of the fuel-oxidizer interface where exothermic reactions take place. For instance, self-propagating reaction fronts with speeds exceeding 10 m.s$^{-1}$ are obtained for a bilayer thickness of 25 nm deposited on the Kapton substrate. However, this trend changes at lower thicknesses where the reaction front velocities rapidly decrease because of the lack of oxygen in the oxidizer reservoir concomitantly with an increase in the alumina inert volume.

The composition of the multilayer also greatly influences the steady-state reaction front velocity, as the reactant ratio directly impacts the overall film thermal conductivity.

Here, aluminum enrichment induces an important increase in the multilayer global conductivity, leading to dissipation of the thermal energy.

Finally, this paper points out, for the first time, the impact of a ceiling temperature, traducing the disintegration of the thermite when reaching high temperatures. This phenomenon is particularly important in Al/CuO, given its high energy density. Consequently, disintegration of the multilayer usually occurs before its complete combustion, which means that a non-negligible fraction of the multilayer will react in the ambient atmosphere. Treating this ceiling temperature as a varying parameter, we demonstrate that disintegration drastically impacts reaction front velocity and energy release, further modifying multilayer sensitivity to other physical parameters such as the stoichiometry. While we reasonably, but a priori, assume that disintegration originate from $Cu_2O$ vaporization, we believe that our findings will motivate future work to exactly determine the mechanism and activation energy responsible for disintegration: vaporization, melting, or formation of bubbles because of limited solubilities, …, as a crucial step to predict multilayer combustion characteristics and performances.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See supplementary material for all Al/CuO combustion model parameters and further details on the effect of the bilayer thickness on reaction front velocity as and linear fitting expressions of reaction front velocity versus energy released during reaction for bilayers < 400 nm.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

This research was supported by the CEA-DIF, CNRS, and ANR grant IMPYACT (132497-LabCom2015) and Chaire d'attractivité MUSE of the Université Fédérale de Toulouse. The authors thank the French Technological Network RENATECH having partially funded the sputter deposition equipment. We also thank CALMIP supercomputer center for computing resources.

[1] D. P. Adams, Thin Solid Films 576, 98 (2015).
[2] J. Yi, Y. Zhang, X. Wang, C. Dong, and H. Hu, Mater. Trans. 57, 1494 (2016).
[3] S. Simões, A. Ramos, F. Viana, M. Vieira, and M. Vieira, Metals 6, 96 (2016).
[4] Y. Jianglong, Z. Yupeng, H. Haichun, W. Xinxin, C. Hexin, and D. Mingjiang, Rare Met. Mater. Eng. 43, 2593 (2014).
[5] S. Simões, F. Viana, and M. F. Vieira, J. Mater. Eng. Perform. 23, 1536 (2014).
[6] R. Grieseler, T. Welker, J. Müller, and P. Schaaf, Phys. Status Solidi A 209, 512 (2012).
[7] A. H. Kinsey, K. Slusarski, K. Woll, D. Gibbins, and T. P. Weihs, J. Mater. Sci. 51, 5738 (2016).
[8] M. D. Grapes and T. P. Weihs, Combust. Flame 172, 105 (2016).
[9] G. M. Fritz, J. A. Grzyb, O. M. Knio, M. D. Grapes, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 118, 135101 (2015).
[10] R. Knepper, M. R. Snyder, G. Fritz, K. Fisher, O. M. Knio, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 105, 83504 (2009).
[11] S. W. Kuk, J. Yu, and H. J. Ryu, J. Alloys Compd. 626, 16 (2015).
[12] R. D. Murphy, R. V. Reeves, C. D. Yarrington, and D. P. Adams, Appl. Phys. Lett. 107, 234103 (2015).
[13] R.-G. Xu, M. L. Falk, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 114, 163511 (2013).
[14] F. Rizzi, M. Salloum, Y. M. Marzouk, R.-G. Xu, M. L. Falk, T. P. Weihs, G. Fritz, and O. M. Knio, Multiscale Model. Simul. 9, 486 (2011).
[15] N. S. Weingarten, W. D. Mattson, A. D. Yau, T. P. Weihs, and B. M. Rice, J. Appl. Phys. 107, 93517 (2010).
[16] S. Jayaraman, O. M. Knio, A. B. Mann, and T. P. Weihs, J. Appl. Phys. 86, 800 (1999).
[17] R. Masser, J. Braeuer, and T. Gessner, J. Appl. Phys. 115, 244311 (2014).
[18] A. Hemeryck, J.-M. Ducere, C. Lanthony, A. Estève, C. Rossi, M. Djafari-Rouhani, and D. Estève, J. Appl. Phys. 113, 204301 (2013).
[19] C. D. Yarrington, M. J. Abere, D. P. Adams, and M. L. Hobbs, J. Appl. Phys. 121, 134301 (2017).
[20] G. Taton, D. Lagrange, V. Conedera, L. Renaud, and C. Rossi, J. Micromech. Microeng. 23, 105009 (2013).
[21] J. Y. Ahn, S. B. Kim, J. H. Kim, N. S. Jang, D. H. Kim, H. W. Lee, J. M. Kim, and S. H. Kim, J. Micromech. Microeng. 26, 15002 (2016).
[22] P. Zhu, R. Shen, Y. Ye, S. Fu, and D. Li, J. Appl. Phys. 113, 184505 (2013).
[23] X. Zhou, R. Shen, Y. Ye, P. Zhu, Y. Hu, and L. Wu, J. Appl. Phys. 110, 94505 (2011).
[24] M. Bahrami, G. Taton, V. Conedera, L. Salvagnac, C. Tenailleau, P. Alphonse, and C. Rossi, Propellants Explos. Pyrotech. 39, 365 (2014).
[25] A. Nicollet, G. Lahiner, A. Belisario, S. Souleille, M. Djafari-Rouhani, A. Esteve, and C. Rossi, J. Appl. Phys. 121, 34503 (2017).
[26] N. Amini-Manesh, S. Basu, and R. Kumar, Energy 36, 1688 (2011).
[27] S. H. Fischer and M. C. Grubelich, Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals (IIT Research Institute, Chicago, 1998).
[28] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J. W. Mayer, and K. N. Tu, J. Appl. Phys. 69, 1020 (1991).
[29] L. Marın, C. E. Nanayakkara, J.-F. Veyan, B. Warot-Fonrose, S. Joulie, A. Estève, C. Tenailleau, Y. J. Chabal, and C. Rossi, ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 22 (2015).
[30] G. C. Egan, E. J. Mily, J.-P. Maria, and M. R. Zachariah, J. Phys. Chem. C 119, 20401 (2015).
[31] J. B. DeLisio, F. Yi, D. A. LaVan, and M. R. Zachariah, J. Phys. Chem. C 121, 2771 (2017).
[32] N. A. Manesh, S. Basu, and R. Kumar, Combust. Flame 157, 476 (2010).
[33] B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys. 36, 3770 (1965).
[34] L. Marın, B. Warot-Fonrose, A. Estève, Y. J. Chabal, L. Alfredo Rodriguez, and C. Rossi, ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 13104 (2016).
[35] M. L. Narula, V. B. Tare, and W. L. Worrell, Metall. Trans. B 14, 673 (1983).
[36] A. H. Kinsey, K. Slusarski, S. Sosa, and T. P. Weihs, ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 26 (2017).
[37] J. Kwon, J. M. Ducere, P. Alphonse, M. Bahrami, M. Petrantoni, J.-F. Veyan, C. Tenailleau, A. Este`ve, C. Rossi, and Y. J. Chabal, ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 605 (2013).

# SUPPLEMENTARY FILES

## SI-1: Physical and thermodynamic parameters used in the model

The enthalpies and temperatures associated to the Al+CuO chemical phase transitions, as well as the melting and boiling of all species, are extracted from the literature and reported in Table. We consider these literature values, corresponding to solid/gas equilibrium contexts, since there is no data relative to thin films. The equations describing the specific heat as a function of the temperature for each species come from the NIST Chemistry WebBook: http://webbook.nist.gov/chemistry/

| | Al | CuO | $Cu_2O$ | Cu | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Density ($kg.m^{-3}$) | 2698 | 6313 | 5983 | 8960 | 3970 |
| Molar mass ($g.mol^{-1}$) | 26.98 | 79.54 | 143.08 | 63.54 | 101.96 |
| Molar enthalpy of formation ($kJ.mol^{-1}$) | 0 | -157.3 | -168.6 | 0 | -1675.7 |
| Thermal conductivity ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | 237 | 0.847 | 1 | 401 | 10 |
| Heat of fusion ($kJ.mol^{-1}$) | 10.79 | 17.47 | 17.47 | 13 | 111 |
| Melting point (°C) | 660 | 1326 | 1232 | 1085 | 2054 |
| Boiling point (°C) | 2470 | 1997 | 1797 | 2562 | 2977 |
| Diffusion coefficients of oxygen in species $i$ $D_i$ : prefactor ($m.s^{-2}$) | - | - | 1.16e-6 [1] | 1.16e-6 [1] | 9e-5 (Fitted from:[2]) |
| $E_i$ : activation energy ($kJ.mol^{-1}$) | - | - | 67.3 [1] | 67.3 [1] | 140 (Fitted from:[2]) |

## SI-2: effect of oxygen solubility in $Cu_2O$ and Cu on the steady-state reaction velocity

Figure SI-2 shows that when the oxygen solubility in $Cu_2O$ and Cu varies from 10 at% to 100 at%, the reaction velocity increases by only 35%, whereas, when the oxygen solubility in $Cu_2O$ and Cu varies from 0 at% to 10 at%, the front velocity is increased by 340%.

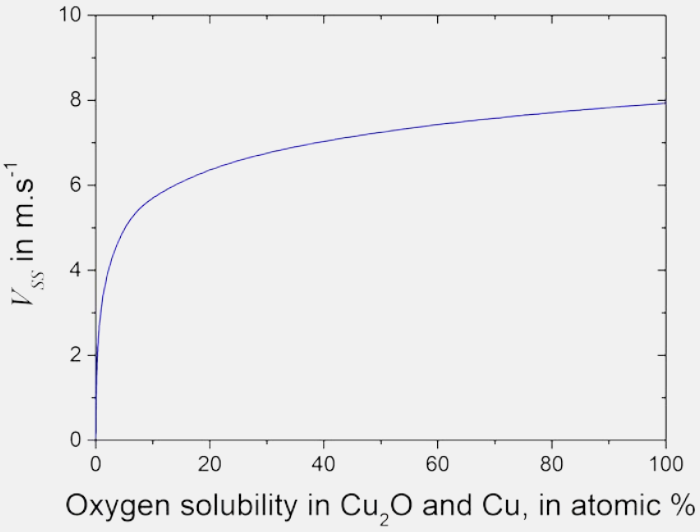



FIG. SI-2.1. Computed steady state reaction front velocity along the propagation direction as a function of the oxygen solubility in $Cu_2O$ and Cu. The multilayer is composed of ten 300 nm 1:1 Al/CuO bilayers deposited on a low conductive substrate with $\lambda s = 0.1$ $W.m^{-1}.°C^{-1}$. Initial alumina thickness is 2 nm.

[1] M.L. Narula, V.B. Tare, and W.L. Worrell, Metall. Trans. B **14**, 673 (1983).
[2] G.C. Egan, E.J. Mily, J.-P. Maria, and M.R. Zachariah, J. Phys. Chem. C **119**, 20401 (2015).

**SI-3: effect of bilayer thickness on reaction front velocity for different Al:CuO ratios: different regimes are observed:**

1. Nanoscale combustion regime: a polynomial fitting is operated on FIG 6. (b) for modelling the behavior of reaction front velocity when considering thin bilayers (25 < w < 500 nm):

In each case the fitted laws are given by:

- Al/CuO ratio 1:1 with 25 nm < $w$ < 450 nm → $v_{ss} = 1.528\times10^{-5} \times w^2 - 0.015 \times w + 6.286$
- Al/CuO ratio 2:1 with 25 nm < $w$ < 350 nm → $v_{ss} = 2.285\times10^{-5} \times w^2 - 0.022 \times w + 8.810$
- Al/CuO ratio 4:1 with 25 nm < $w$ < 250 nm → $v_{ss} = 2.606\times10^{-5} \times w^2 - 0.027\times w + 11.165$

With $v_{ss}$ in m.s$^{-1}$ and $w$ in nm.

2. Sub-micrometric combustion regime: a power law is used to fit the behavior of reaction front velocity when considering thick bilayers ($w$ > 500 nm):

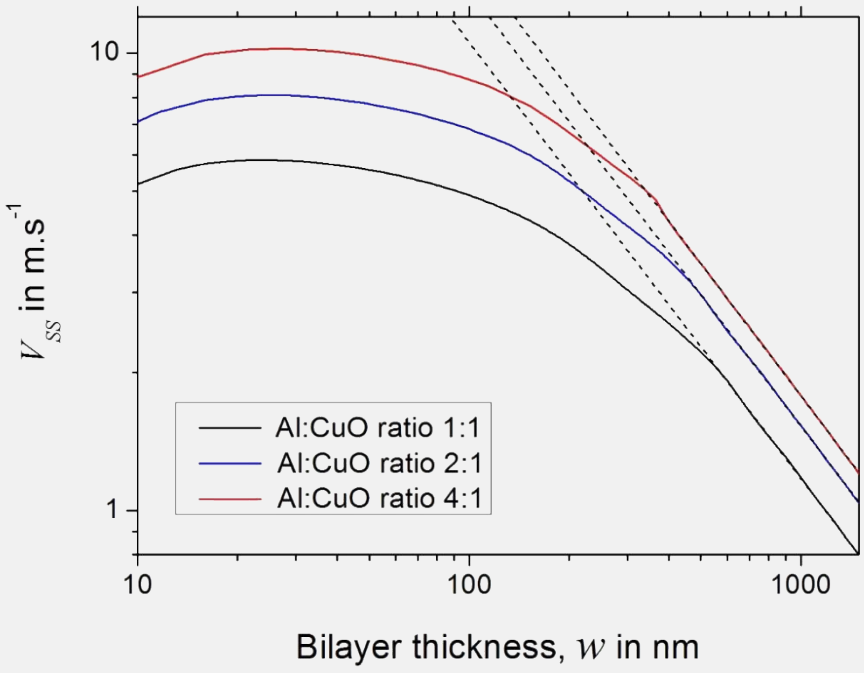



FIG. SI-3.1 Computed steady state reaction front velocity along the propagation direction as a function of bilayer thickness (logarithmic scale) with varying fuel:oxidizer stoichiometry (alumina barrier layer d = 2 nm). The dashed lines represent the power laws fitted for three stoichiometries with w > 500 nm.

For thick bilayers, the reaction front velocity is given by:

- Al/CuO ratio 1:1 with $w$ > 450 nm → $v_{ss} = 854.7 \times w^{-0.95}$
- Al/CuO ratio 2:1 with $w$ > 350 nm → $v_{ss} = 1097.1 \times w^{-0.95}$
- Al/CuO ratio 4:1 with $w$ > 250 nm → $v_{ss} = 1346.3 \times w^{-0.96}$

With $v_{ss}$ in m.s$^{-1}$ and $w$ in nm.

## SI-4: Linear fitting of reaction front velocity versus energy released during reaction for bilayers < 400 nm in thickness

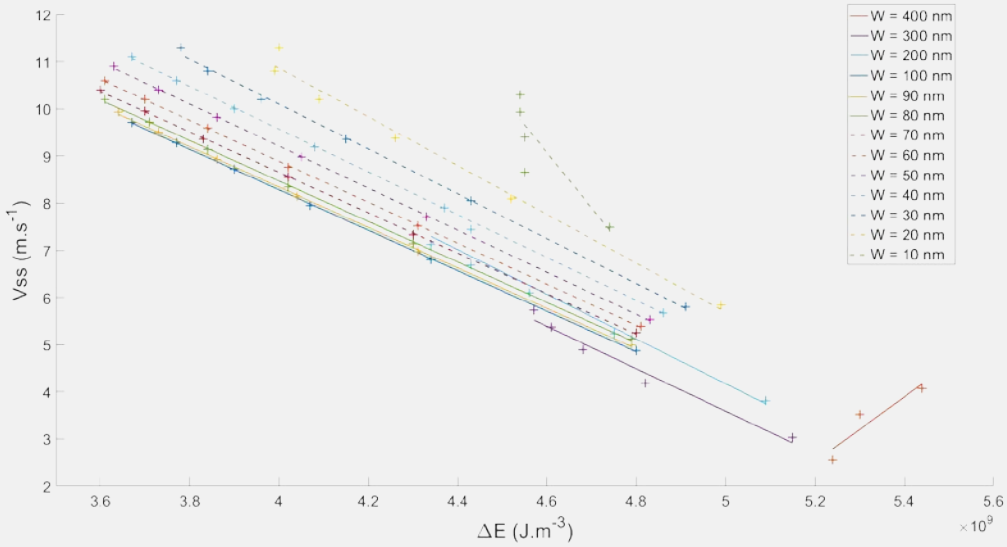



FIG. SI-4.1 Linear fitting plot of 2 D mapping of steady state reaction front velocity versus total delivered energy from calculations performed with different reactant ratios and bilayer thicknesses in complement of the manuscript Figure 7. The fitting only applies to the nanoscale bilayers (< 400 m)

Expressions of the fitting for each considered bilayer thickness:

$$w = 400\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = 6.91 \times 10^{-9} \times \Delta E - 33.41$$
$$w = 300\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.50 \times 10^{-9} \times \Delta E + 26.08$$
$$w = 200\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.74 \times 10^{-9} \times \Delta E + 27.86$$
$$w = 100\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.21 \times 10^{-9} \times \Delta E + 25.45$$
$$w = 90\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.29 \times 10^{-9} \times \Delta E + 25.50$$
$$w = 80\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.29 \times 10^{-9} \times \Delta E + 25.65$$
$$w = 70\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.30 \times 10^{-9} \times \Delta E + 25.81$$
$$w = 60\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.34 \times 10^{-9} \times \Delta E + 26.27$$
$$w = 50\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.46 \times 10^{-9} \times \Delta E + 27.05$$
$$w = 40\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.54 \times 10^{-9} \times \Delta E + 27.72$$
$$w = 30\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -4.76 \times 10^{-9} \times \Delta E + 29.13$$
$$w = 20\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -5.17 \times 10^{-9} \times \Delta E + 31.55$$
$$w = 10\,nm \Rightarrow\ v_{ss} = -1.17 \times 10^{-8} \times \Delta E + 63.09$$

# CHAPITRE III

# CONCEPTION ET FABRICATION D'UN INFLAMMATEUR POUR ETOUPILLE OU GENERATEUR DE GAZ

Le chapitre précédent a montré qu'il était possible de modifier les propriétés énergétiques (temps d'initiation, flamme générée) d'un pyroMEMS en modifiant les paramètres de fabrication (substrat, filament, nanothermite). En se basant sur ces résultats, un pyroMEMS a donc été conçu puis fabriqué dans le but de démontrer la fonction inflammateur pour étoupille ou générateur de gaz.

Un inflammateur est un composant pyrotechnique produisant une flamme capable d'entraîner la combustion d'une composition pyrotechnique formulée en fonction de l'effet attendu (génération de gaz, signal optique ou magnétique, détonation…). Dans la majorité des cas, l'inflammateur est constitué d'un filament résistif sur lequel est déposée une *composition pyrotechnique d'allumage* de type MIRa (Mélange d'Inflammation Rapide) ou ZPP (Zirconium Perchlorate de Potassium).

Un inflammateur « type » (*cf.* Figure III.1 (a)), couramment utilisé de nos jours dans l'industrie automobile, spatiale ou militaire est composé d'un support, souvent appelé traversée de verre (TV), comprenant deux broches de connexions, dont une est isolée électriquement du support métallique par une perle de verre. Sur cette TV, un filament résistif est déposé et brasé aux connecteurs. Une composition pyrotechnique d'allumage, dont la composition n'est pas toujours communiquée, est déposée au-dessus du filament. Le passage d'un courant électrique dans ce dernier permet, par effet Joule, l'initiation de la composition d'allumage, dont la réaction allume ensuite la *composition dite secondaire* formulée en fonction de l'effet recherché. Dans le cas d'un générateur de gaz, cette dernière peut être de la $BKNO_3$ (mélange de bore et nitrate de potassium) ou de la ThPP (mélange de titane et de perchlorate de potassium) (*cf.* Figure III.1(b)). Dans le cas d'une étoupille (*cf.* Figure III.1 (d)), une composition propulsive de type GBSe (Nitroglycérine Nitrocellulose Sphérique écrasée) est choisie car, lors de l'initiation de l'inflammateur, la GBSe contenue dans le relais réalise une transition combustion-déflagration au contact de la flamme, conduisant à la production de gaz et donc de pression.

Notons que la composition pyrotechnique d'allumage joue ici le rôle de relais dans l'initiation de la composition pyrotechnique secondaire qui assure, elle, la fonction principale (étoupille ou génération de gaz) car l'énergie apportée par le filament résistif ne permet pas d'allumer cette dernière en un temps suffisamment court. Or, la fabrication et le report de composition pyrotechnique d'allumage, très réactive et très sensible à l'environnement (décharges électrostatiques notamment) nécessite des précautions de fabrication et des surcoûts non négligeables pour assurer la sécurité des opérateurs. C'est pourquoi nous avons proposé d'évaluer le remplacement de la partie de l'inflammateur constituée par le filament résistif et la composition pyrotechnique d'allumage par un pyroMEMS comme présenté sur la Figure III.1 (c).

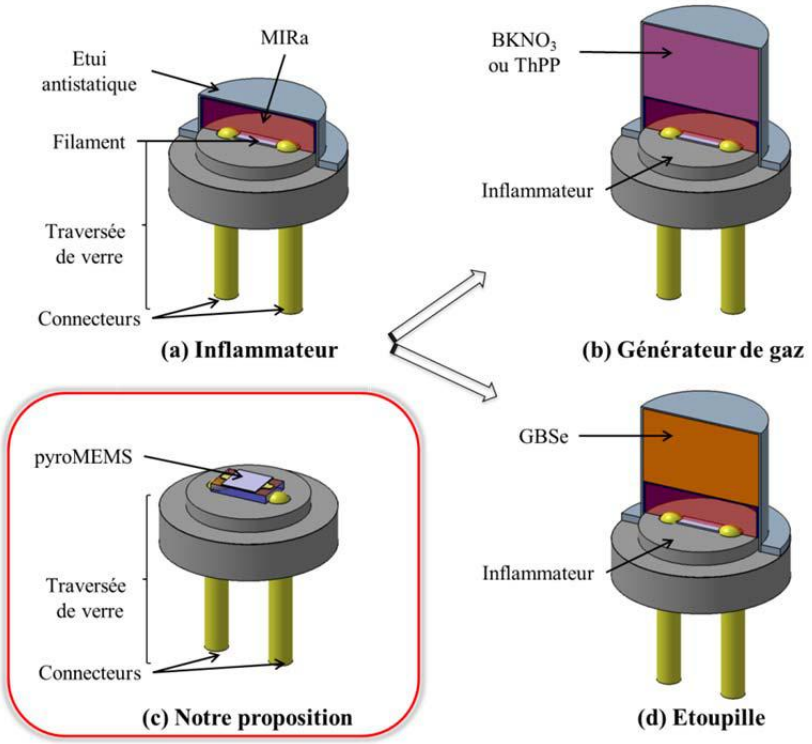



*Figure III.1 : Schéma de principe d'un (a) inflammateur, (b) d'un générateur de gaz et (d) d'une étoupille et (c) de notre proposition.*

Dans notre proposition, le pyroMEMS sera connecté électriquement aux broches de la TV et c'est la flamme et les gaz issus de la combustion de la thermite qui devrait assurer l'initiation de la composition pyrotechnique secondaire.

Ce chapitre présente un cahier des charges d'un inflammateur standard utilisé aussi bien dans l'industrie automobile que dans les industries spatiale et militaire afin de guider le développement du pyroMEMS. Ensuite, nous présenterons les différentes étapes de conception et d'intégration du pyroMEMS avec une composition pyrotechnique génératrice de gaz pour démontrer la fonction inflammateur. Nous finirons le chapitre par la présentation d'un produit industriel qui fera l'objet d'un transfert technologique dans les années à venir. Par soucis de confidentialité, les noms des industriels collaborant au projet et les domaines d'applications précis ne seront pas mentionnés.

## III.1. Cahier des charges

Le cahier des charges établi après discussion avec plusieurs industriels du domaine de la pyrotechnie et visant le développement et la démonstration d'un inflammateur le plus générique possible pour applications étoupille et générateur de gaz est le suivant.

### III.1.1. Caractéristiques fonctionnelles

- Valeur de la résistance du filament : < 5 ± 0,5 Ω. Nous prendrons 2 ± 0,2 Ω pour la conception.
- Courant de mise à feu : inférieur à 2 A.
- Temps d'initiation : < 0,5 ms,
- Non feu jusqu'à 0,4 A pendant 10 s,
- Température de fonctionnement : dépendant des applications. Nous pouvons considérer ici – 40 à 105 °C,
- Fiabilité 99,995 %.

Ces deux derniers points du cahier des charges ne seront pas validés car ils nécessitent des campagnes de tests trop intenses et des moyens d'investigations spécifiques non disponibles au LAAS.

### III.1.2. Interface mécanique

Pour les tests finaux et la démonstration de la fonction inflammateur, le pyroMEMS doit être intégré sur une traversée de verre dont une image est présentée en Figure III.2. Elle est composée d'un support circulaire de 7 mm de diamètre sur lequel deux broches de contacts espacées de 2,1 mm sortent, et permettent le passage du courant. La surface disponible pour positionner la puce pyroMEMS est donc de 6 × 2 mm².

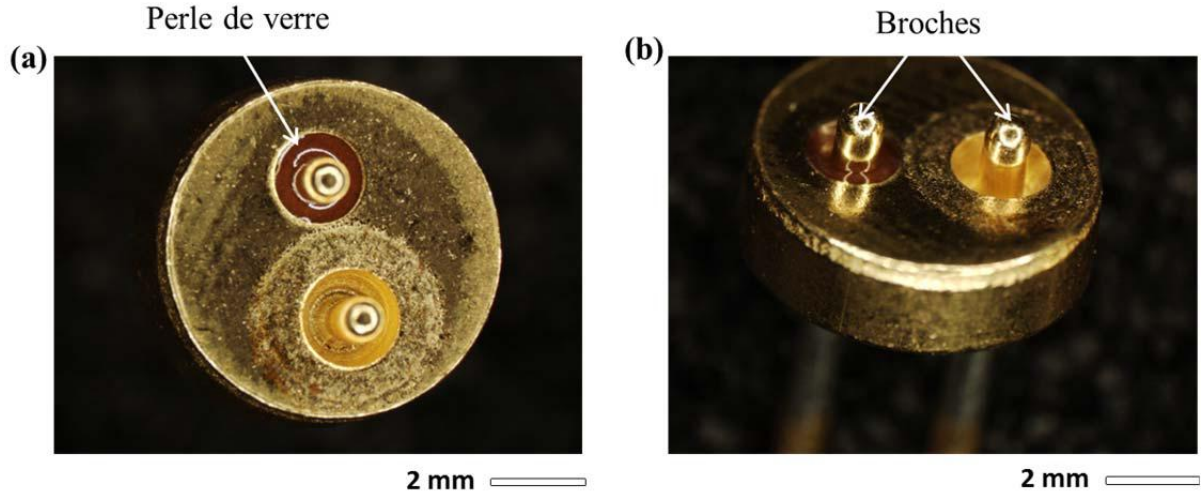



*Figure III.2 : (a) Vue de dessus et de (b) côté de la traversée de verre.*

## III.2. Optimisation du rapport de conversion électrique/pyrotechnique

L'étude présentée dans le chapitre II a donné des règles de conception des puces pyroMEMS que nous allons suivre pour répondre au cahier des charges et aussi optimiser le rendement de conversion énergie électrique/pyrotechnique. L'« énergie pyrotechnique » est caractérisée, dans cette thèse, par l'intégrale du signal de la photodiode alors que l'énergie électrique correspond à l'énergie injectée dans le filament résistif pour assurer l'initiation (puissance d'initiation multipliée par le temps d'initiation) de la nanothermite.

Sur la base des filaments résistifs en Ti développés au début de ma thèse, nous avons choisi le filament 1 (*cf.* chapitre II section II.3) en forme de rectangle qui a une valeur de résistance faible (4,3 ± 0,3 Ω) et donc compatible avec le cahier des charges. Cependant, nous avons aussi vu dans ce même chapitre II, que le filament 1 ayant une surface de chauffe non optimisée ne permettait pas un chauffage efficace de la nanothermite. L'objectif de cette première partie est donc de travailler conjointement sur la géométrie du filament résistif 1 et le volume de la nanothermite. D'une part, pour focaliser le point chaud et réduire au maximum le temps et donc l'énergie électrique d'initiation. Et d'autre part, maximiser l'intensité et la durée de la flamme (représentant l'énergie pyrotechnique) pour assurer l'initiation de la composition pyrotechnique secondaire en moins de 0,5 ms et avec une fiabilité très élevée.

La puce pyroMEMS composée du filament 1, qui a été étudiée dans le chapitre II sera appelée par la suite pyroMEMS V1, et la puce optimisée puis fabriquée sera appelée pyroMEMS V2.

### III.2.1. Conception d'un filament résistif optimisé

La géométrie du filament résistif a été optimisée par simulations numériques sous Abaqus. D'abord, le filament 1 déposé sur un substrat de pyrex a été modélisé pour servir de référence. Les Figures III.3 (a) et (b) présentent la vue schématique du filament et la répartition thermique sur le filament au bout de 500 µs lorsque ce dernier est alimenté avec un courant de 1,75 A correspondant à 13 W. 500 µs correspond au temps d'initiation souhaité dans le cahier des charges, et 1,75 A est un niveau de courant d'initiation partagé par de nombreuses applications.

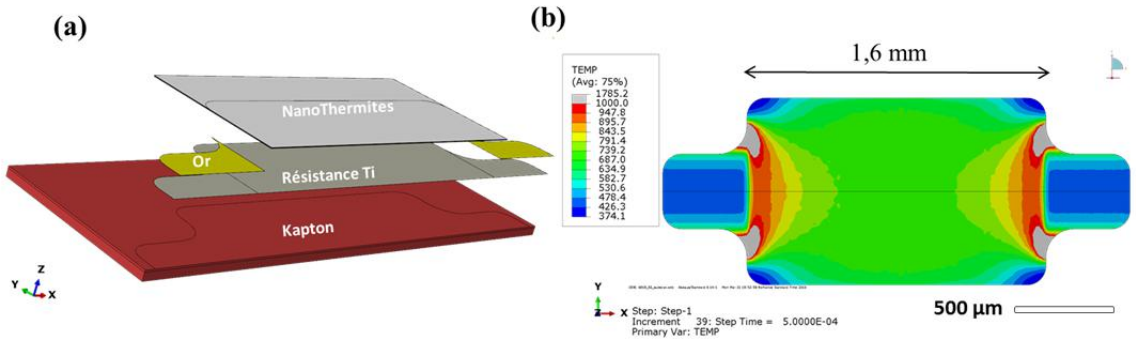



*Figure III.3 : Simulations numériques du chauffage du filament en rectangle (filament V1- pyroMEMS V1). Le schéma (a) présente l'ensemble de la structure utilisée pour les simulations et l'image (b) donne le résultat de la simulation pour un temps de 500 µs. Ces données proviennent d'une étude menée conjointement avec l'industriel partenaire.*

Nous observons une concentration de chaleur sur 4 zones de 0,02 mm² chacune proche des contacts atteignant 1780 °C, alors que le centre de la résistance est seulement à 700 °C. Ces résultats confirment bien que la géométrie de ce filament n'est pas optimale. La première action est donc de modifier le design de ce dernier comme présenté en Figure III.4 (a) pour faire apparaitre un étranglement au centre afin de créer un point chaud localisé au centre de la thermite à initier. Dans ce nouveau design, les contacts électriques ont aussi été adaptés afin d'éviter une concentration de chaleur proche de ces derniers. De plus, nous avons augmenté l'épaisseur de la couche résistive Ti à 600 nm (au lieu de 350 nm dans la première version V1), pour obtenir 2 Ω, valeur idéalement souhaitée dans le cahier des charges. En Figure III.4 (b) nous observons la nouvelle structure (filament V2) et le résultat de la simulation thermique au bout de 500 µs lorsque le courant est de 1,75 A.

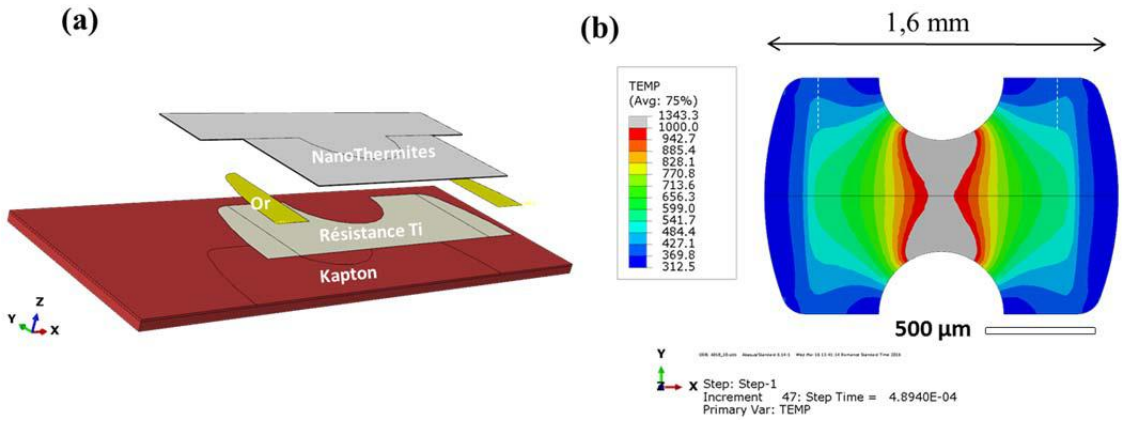



*Figure III.4 : Simulations numériques du chauffage du filament en rectangle optimisé (filament V2). Le schéma (a) présente l'ensemble de la structure utilisée pour les simulations et l'image (b) donne le résultat de la simulation pour un temps de 500 µs. Ces données proviennent d'une étude menée conjointement avec l'industriel partenaire.*

Ainsi, avec une puissance électrique moindre (6 W), une température maximale de 1340 °C est atteinte sur une surface de 0,16 mm² au centre du filament ce qui devrait

permettre une réduction des temps d'initiation. Le reste du filament présente un gradient thermique symétrique jusqu'aux contacts électriques à température ambiante.

Notons que les températures maximales atteintes pour un filament en Ti de 600 nm à 500 µs (filament V2) sont plus faibles que pour le filament V1 ayant une épaisseur de 350 nm. Ceci est lié au fait que la puissance dissipée par le filament sous forme de chaleur par effet Joule, $P_{Joule}$, dans le filament V2 est divisée par 2 par rapport à celle injectée dans le filament V1. En effet, $P_{Joule}$, est donnée par l'Équation III. 1.

$$P_{Joule} = \mathrm{R} \times \mathrm{I}^2 \qquad \textit{Équation III. 1}$$

Avec R et I, la résistance et le courant.

Sachant que la température d'initiation des nanothermites est située entre 515 °C – 900 °C, les quelques centaines de degrés perdus en modifiant la valeur de la résistance du filament n'empêcheront pas l'initiation, puisque la température maximale atteinte, 1340 °C, sur le filament reste largement supérieure à la température d'initiation.

Le pyroMEMS V2 sera constitué d'un filament résistif en Ti (600 nm d'épaisseur) ayant une surface de chauffe totale de 0,77 mm² et présentant un étranglement en son centre.

### III.2.2. Maximisation de l'« énergie pyrotechnique »

L'initiation du secondaire requiert une onde de chaleur (température > 260°C) et pression issue des gaz dégagés lors de la réaction de la composition d'allumage, ici la nanothermite. Il est connu dans la communauté pyrotechnique que la durée d'application de cette onde énergétique (température, pression) est importante mais très dépendante de la nature et donc de la sensibilité du secondaire à initier. Compte tenu que nous souhaitons un inflammateur le plus générique possible pour adresser les applications civiles mais aussi spatiales et militaires, nous proposons ici de maximiser le volume de la nanothermite pour produire une flamme « la plus intense possible » et de durée « la plus longue possible ». La contrainte technologique est que le dépôt par pulvérisation ne permet que des dépôts en couches minces, c'est-à-dire d'épaisseur totale inférieure à 15 µm (épaisseur de l'empilement). Au-delà de cette valeur, les temps de dépôts sont trop longs et les contraintes des films compromettraient leur robustesse, notamment lors des variations thermiques, fréquentes dans les applications.

La surface de la nanothermite est donc maximisée en déposant les multicouches Al/CuO sur toute la puce dont la taille est de 6 × 2 mm² (Figure III.5) ce qui représente un gain de 3 par rapport à la puce initiale V1 (1,6 × 1,6 mm²).

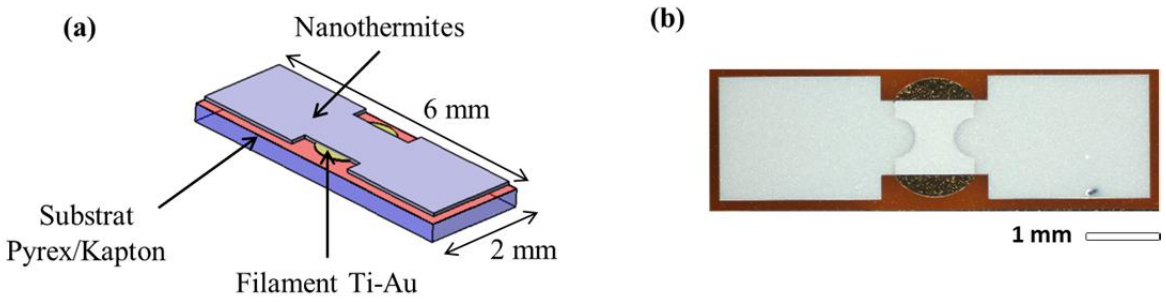



*Figure III.5 : Schéma (a) et photo vue de dessus (b) de l'initiateur optimisé pyroMEMS V2.*

Ensuite, un travail sur les épaisseurs des bicouches a permis de trouver une stœchiométrie donnant un meilleur rendement de la réaction et donc un gain énergétique. Comme le montrent les courbes DSC de la Figure III.6 obtenues avec une rampe en température de 10 °C.min$^{-1}$ et sous balayage d'Ar, une nanothermite constituée de bicouches Al/CuO 200/200 nm ($\emptyset = 2$) produit un signal supérieur en intensité par rapport à la nanothermite constituée de bicouches 100/200 nm ($\emptyset = 1$).

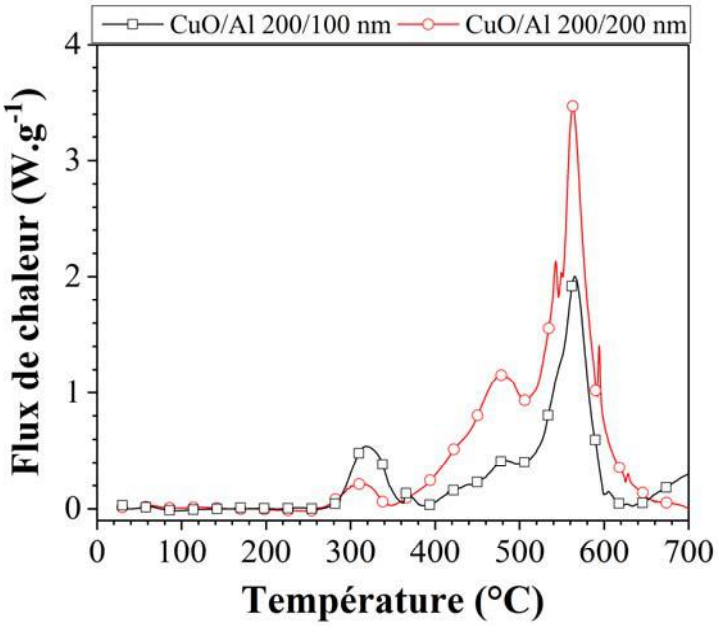



*Figure III.6 : Courbes DSC obtenues pour une bicouche de 300 nm et 400 nm. Le nombre de bicouches est fixé à 5 dans les deux cas. Sous Ar et 10°C.min$^{-1}$.*

L'analyse DSC permet de caractériser le flux de chaleur dégagé par la réaction de thermite en intégrant le signal sur la gamme de température d'intérêt. Pour la nanothermite composée de 5 bicouches d'épaisseur 300 nm, l'intégrale du signal obtenu entre 250 °C et 650 °C est égale à 920 J.g$^{-1}$ contre 1570 J.g$^{-1}$ pour la nanothermite composée de 5 bicouches de 400 nm. La chaleur de réaction est donc multipliée par 1,7 en doublant l'épaisseur d'aluminium (de 100 nm à 200 nm). Cependant, notons qu'il s'agit de la chaleur de réaction générée avant 700 °C, donc représentant une partie seulement de la réaction totale. Comme

publié dans [96] la réaction débute à 350 °C puis s'opère en trois phases. Une première phase de réaction entre 350 °C et 450 °C qui consomme ~35 % de la réaction. Une deuxième ~525 °C qui consomme presque 55 % de la réaction totale. Puis une dernière à haute température après la fusion de l'aluminium.

***

La vitesse de combustion a aussi été mesurée afin de vérifier que la modification de l'épaisseur d'Al n'impacte pas négativement la réactivité des multicouches. La Figure III.7 donne les images de la flamme se propageant, capturées par caméra rapide. Ces tests sont réalisés sur des échantillons fabriqués suivant le même procédé que les puces d'initiation. La vitesse de combustion moyenne, notée à gauche des images, est ensuite calculée en déterminant le nombre d'images caractérisant la combustion sur une distance fixe.

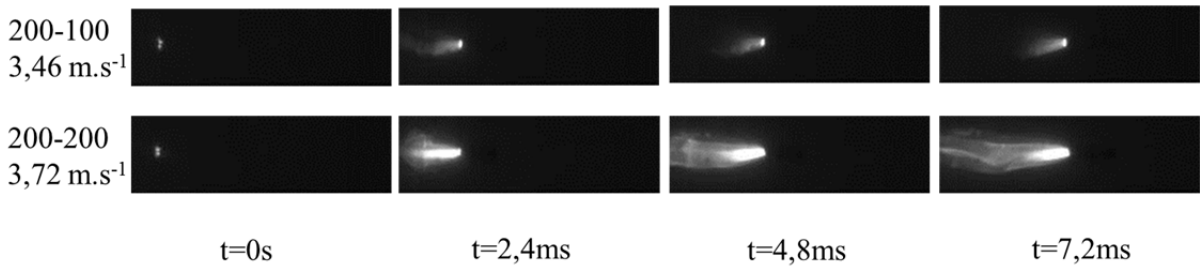



*Figure III.7 : Images de la propagation de la flamme des nanothermites mesurée par caméra rapide, pour deux types de nanothermite contenant 5 bicouches de : (haut) CuO/Al 300 nm et (bas) CuO/Al 400 nm.*

Elle varie de 3,46 $m.s^{-1}$ à 3,72 $m.s^{-1}$ en doublant l'épaisseur d'aluminium. On note aussi, sur la Figure III.7, la trainée de chaleur qui semble plus importante pour la bicouche 400 nm que pour celle de 300 nm, ce qui confirme la plus grande chaleur de réaction dégagée lorsque $\emptyset = 2$. Cette trainée de chaleur est liée à la combustion de l'aluminium dans l'air puisque les multicouches se désagrègent avant leur réaction totale [97].

En résumé, doubler l'épaisseur d'Al dans les multicouches permettra d'augmenter la chaleur de réaction produite avant 700 °C par 1,7 sans pénaliser la vitesse de combustion.

A l'issue de cette étude nous avons choisi de déposer sur le pyroMEMS V2, 12 $mm^2$ de nanothermites constituées de 15 bicouches Al/CuO, ayant chacune une épaisseur de 400 nm.

## III.3. Fabrication et caractérisation en initiation des pyroMEMS V2

Nous partons sur une technologie pyrex/Kapton car nous avons vu dans les chapitres précédents que le Kapton permet un bon isolement thermique. Ceci permet donc d'assurer des performances d'initiation parmi les meilleures de l'état de l'art notamment à bas courant ce qui assure un très bon rendement énergétique. L'énergie d'initiation est de 1 mJ, et le temps d'initiation sous 0,35 A est de 136 µs pour la technologie pyrex/Kapton [32] contre 2 mJ et 263 µs pour la technologie Silicium/SU-8/PET développée dans une précédente thèse [11].

### III.3.1. Technologie pyrex/Kapton

La Figure III.8 présente les photos des deux pyroMEMS, V1 et V2 fabriqués en salle blanche suivant le procédé détaillé dans le chapitre II section II.4, (c'est-à-dire sur substrat pyrex/Kapton) avec les dimensions correspondantes.

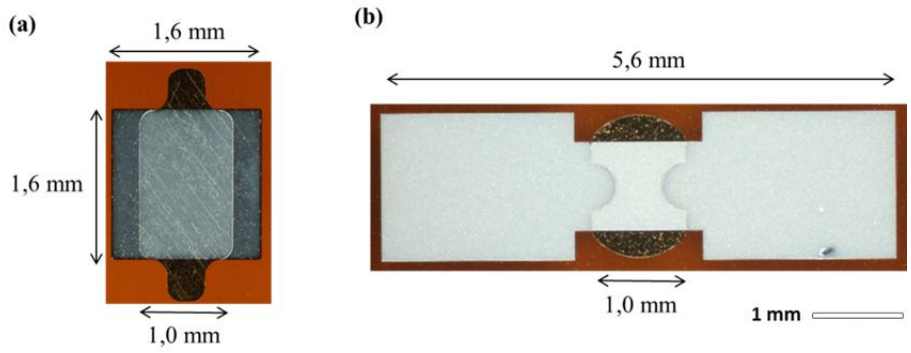



*Figure III.8 : Photos des pyroMEMS (a)V1 avant optimisation, (b) V2 après optimisation réalisés sur pyrex/Kapton.*

Une campagne de caractérisations a été réalisée sur chacune des versions des composants fabriqués et les principales caractéristiques obtenues sont données dans le Tableau III.1.

Aussi, pour illustration, l'enregistrement des signaux électriques des deux pyroMEMS alimentés sous 1,75 A sont présentés en Figure III.9 : sur l'axe de gauche, en motif plein est représenté le courant aux bornes du filament. Lorsque l'initiation a lieu, le courant devient nul. Sur l'axe de droite, en motif évidé, est reportée l'intensité du courant émis par la photodiode positionnée en face de la nanothermite.

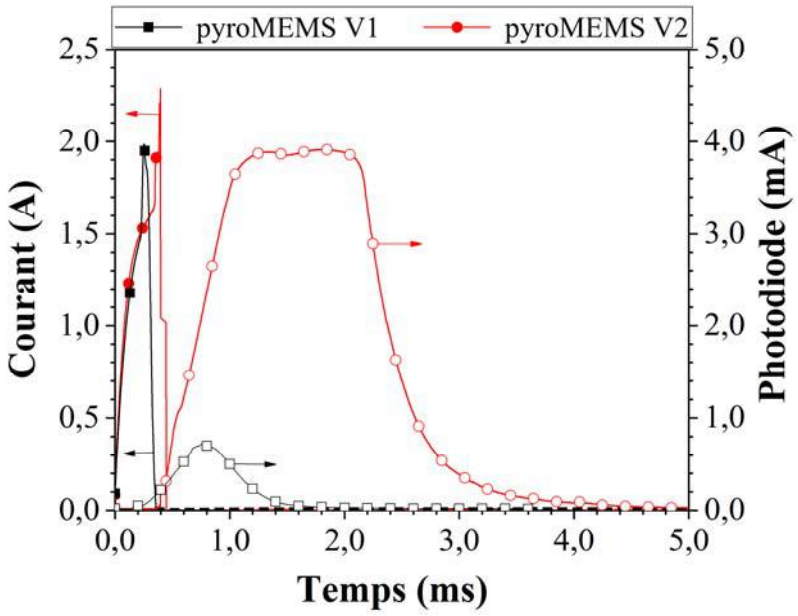



*Figure III.9 : Courbes d'initiation (courant et signal de la photodiode) pour le pyroMEMS V1 et V2. Ces courbes ont été réalisées avec un courant de 1,75 A et la thermite est composée de 15 bicouches de Al/CuO 200/200 nm.*

Les temps d'initiation mesurés pour les pyroMEMS V1 et V2 sont 0,2 ms et 0,47 ms, respectivement. Le changement de la forme du filament et l'augmentation de l'épaisseur de titane ont augmenté le temps d'initiation d'un facteur 2,4. Cette différence peut être expliquée par : (1) le doublement de l'épaisseur d'aluminium de la nanothermite qui impacte donc la valeur de la conductivité thermique de la nanothermite et (2) la modification de la valeur de la résistance qui impacte la puissance électrique au sein du filament à 1,75 A. En effet, en doublant l'épaisseur de la couche d'Al à 200 nm, la diffusion de l'oxygène de l'Al au CuO sera plus longue que lorsque l'épaisseur valait 100 nm, comme présenté dans le chapitre II section II.6.4. De plus, comme évoqué auparavant, la modification de la valeur de la résistance du filament, par l'augmentation de l'épaisseur de titane diminue l'énergie dissipée par effet Joule, impliquant donc que le filament V1 chauffe plus rapidement que le filament V2. Finalement, le filament du pyroMEMS V2 permet d'obtenir des temps d'initiation proches de ceux demandés dans le cahier des charges (0,5 ms).

Par ailleurs, l'augmentation de la surface de nanothermite et de l'épaisseur des bicouches, permet d'obtenir une intégrale du signal de la photodiode multipliée par 14 et une intensité maximale du signal multipliée par 4 (relatif à l'intensité de la flamme). Ceci est clairement visible sur l'enregistrement du signal émis par la photodiode lors de la réaction (*cf.* Figure III.9) qui montre que, comme attendu, la flamme est beaucoup plus intense pour le pyroMEMS V2 dont le volume de nanothermite Al/CuO est 4 fois plus grand et étendu que celui du pyroMEMS V1.

Nous observons aussi, sur le Tableau III.1, que la valeur de courant déterminant le seuil de non feu est très peu impacté par la modification du filament et de la nanothermite puisque ce dernier est multiplié par 1,1 entre la version V1 et V2. Ceci est conforme aux conclusions de l'étude sur l'initiation présentée dans le chapitre II : nous avions conclu que c'est la nature du substrat qui est très influente sur la valeur du seuil.

Cependant, la variation de la valeur de résistance lorsque déposée sur pyrex/Kapton s'élève à 16 % pour le pyroMEMS V2, ce qui ne valide pas le cahier des charges qui stipule une valeur de résistance de 2 ± 0,2 Ω. Ceci provient de l'utilisation d'un film de Kapton, pour isoler thermiquement le filament chauffant, qui engendre des dispersions dans les paramètres des couches déposées dessus. Pendant le dépôt du film Ti par évaporation, nous pensons que les atomes de Ti pénètrent dans le Kapton qui oppose une faible barrière de diffusion aux métaux. Ceci a été validé par une mesure de l'épaisseur de Ti après dépôt sur Kapton et pyrex : elle est de 550 nm sur Kapton alors qu'elle est conforme à la consigne, soit 600 nm sur pyrex. De plus, la forte rugosité du Kapton et son irrégularité à l'échelle d'un substrat génèrent des fortes dispersions sur la géométrie des filaments et donc leurs valeurs de résistances. La Figure III.10 présente une reconstitution de la surface d'un substrat pyrex et pyrex/Kapton en 3D suite à une mesure au profilomètre optique. Nous notons que la surface de pyrex est beaucoup moins rugueuse que celle du Kapton. En effet, la rugosité du pyrex s'élève à ~ 2 nm tandis que la rugosité du substrat pyrex/Kapton a été évaluée à 55 nm avec des pics pouvant atteindre 1,3 µm.

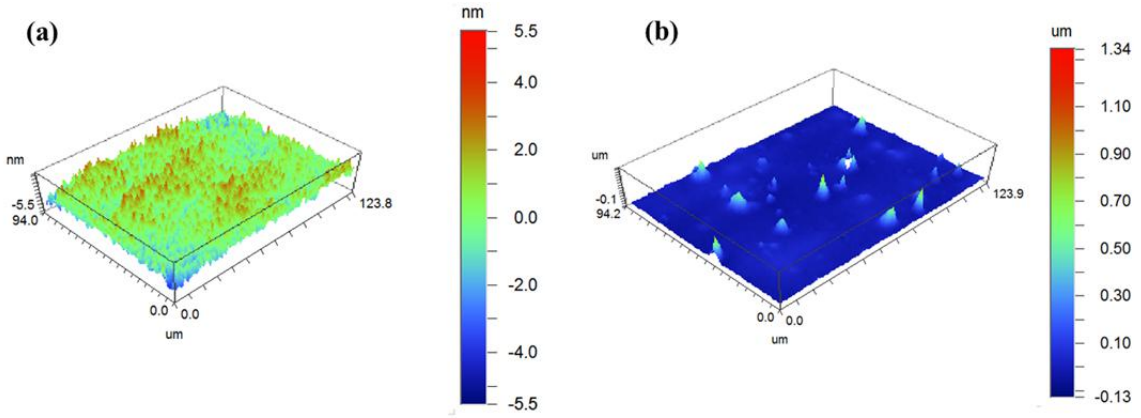



*Figure III.10 : Images 3D de la surface du substrat (a) de pyrex et (b) de pyrex/Kapton. Images réalisées à l'aide d'un profilomètre optique VEECO.*

Finalement, le temps d'initiation du pyroMEMS V2 est en accord avec le cahier des charges, mais la dispersion sur la valeur de résistance est trop importante par rapport à la demande. De plus, le seuil de non feu, d'une valeur de 0,38 A est inférieur à la spécification du cahier des charges qui vise 0,4 A. C'est pourquoi, nous avons fabriqué aussi le pyroMEMS V2 sur pyrex, sans Kapton et avons comparé ses caractéristiques par rapport à la version sur pyrex/Kapton.

### III.3.2. Technologie pyrex

La Figure III.11 présente la photo d'un pyroMEMS V2 sur substrat pyrex et la courbe d'initiation de ce dernier en comparaison avec celle obtenue avec un pyroMEMS V2 sur pyrex/Kapton. Nous observons que pour des courants électriques inférieurs à 1,4 A (soit une puissance électrique inférieure à 5 W), les temps d'initiation sur pyrex sont supérieurs à ceux sur pyrex/Kapton. Sous 0,5 A (0,75 W), le temps d'initiation de la nanothermite est 4 fois supérieur lorsque cette dernière est déposée sur pyrex que sur pyrex/Kapton. Par contre, pour des courants supérieurs à 1,8 A (10 W), la différence entre les deux courbes s'estompe. Par exemple sous 2 A (12 W), le temps d'initiation est égal à 434 ± 96 µs sur pyrex/Kapton contre 425 ± 150 µs sur pyrex. La différence n'est plus que de 2 %. Ces résultats sont en accord avec les résultats présentés dans le chapitre II section II.6.1 et confirment que déposer le filament sur du pyrex engendre des temps d'initiation longs aux faibles puissances électriques permettant de satisfaire des valeurs de seuils de non feu supérieures à 0,5 A. En ce qui concerne le maximum et l'intégrale du signal de la photodiode, aucun des deux n'est impacté par la nature du substrat, comme présenté dans le chapitre II section II.6.1.

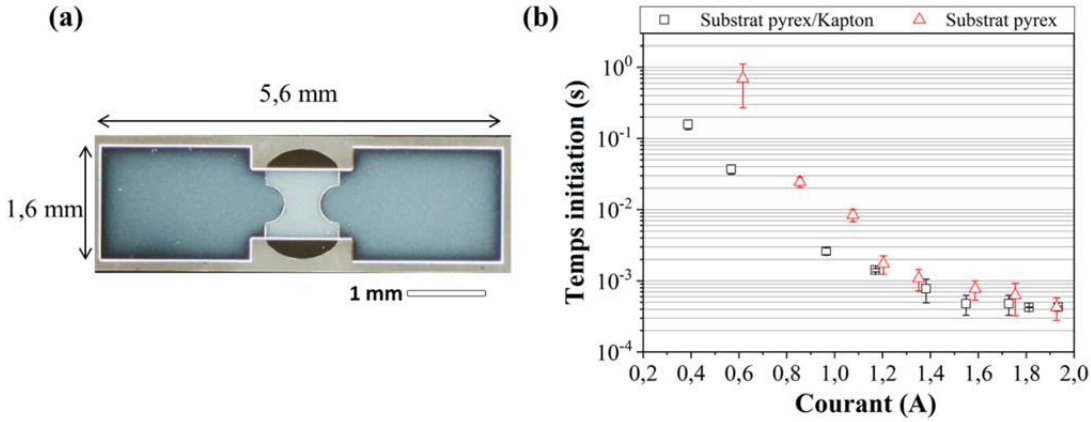



*Figure III.11 : Temps d'initiation en fonction du courant électrique pour les pyroMEMS V2 sur un substrat pyrex/Kapton et pyrex.*

Le Tableau III.1 résume les principales caractéristiques électriques et d'initiation pour les pyroMEMS V1 et V2 pour les deux substrats considérés (pyrex/Kapton et pyrex).

*Tableau III.1 : Comparaison des principales caractéristiques des pyroMEMS V1 et V2 sur pyrex et pyrex/Kapton.*

| | **PyroMEMS V1 sur pyrex/Kapton** | **PyroMEMS V2 sur pyrex** | **PyroMEMS V2 sur pyrex/Kapton** |
|---|---|---|---|
| **Résistance moyenne du filament / Ecart type** ***Sur 10 mesures*** | 4,30 ± 0,30 Ω | 2,81 ± 0,31 Ω | 3,04 ± 0,50 Ω |
| **Valeur du courant de seuil de non feu** | 0,34 A | 0,61 | 0,38 |
| **Temps d'initiation sous 1,75 A** | 0,24 ± 0,01 ms | 0,62 ± 0,30 ms | 0,47 ± 0,15 ms |
| **Intensité maximale de la photodiode** | 0,63 ± 0,12 mA | 3,20 ± 0,40 mA | 3,30 ± 0,40 mA |
| **Non feu jusqu'à 0,4 A pendant 10 s** | Non | Oui | Non |

En résumé des caractérisations réalisées sur les deux pyroMEMS V2 sur pyrex/Kapton et pyrex, nous observons de meilleures caractéristiques lorsqu'un substrat pyrex est utilisé :

- La reproductibilité de la valeur de résistance est améliorée de 5 % même si la dispersion reste élevée pour un composant à visée industrielle.
- La valeur du seuil de non feu est augmentée à 0,61 A ce qui permet alors de respecter la condition de non feu de 0,4 A pendant 10 s spécifiée dans le cahier des charges.

Cependant, le temps d'initiation sous 1,75 A est supérieur à 0,4 ms, ce qui est une des caractéristiques fortement souhaitée dans le cahier des charges.

Ainsi, même si le pyroMEMS V2 sur pyrex/Kapton sera choisi pour les tests d'intégration et d'allumage de la composition secondaire afin de valider la fonction inflammateur, nous envisageons à terme, c'est-à-dire pour la réalisation d'un prototype industriel :

- D'éliminer le Kapton et de déposer le filament directement sur pyrex pour les applications compatibles, avec une initiation à fort courant.

- De remplacer le Kapton par un matériau polymère isolant thermique mais offrant un meilleur état de surface, tel que le parylène ou DF (Dry-Film). Cette technologie en cours de développement au moment de l'écriture de cette thèse ne sera pas présentée dans le manuscrit.

## III.4. Intégration de l'inflammateur et tests

Après fabrication des puces pyroMEMS V2 sur pyrex/Kapton, ces dernières sont découpées puis assemblées sur une traversée de verre (TV) et connectées aux deux broches de cette dernière. La traversée de verre étant conductrice, un support isolant est positionné sur cette dernière afin d'être certain que la connexion soit bien réalisée entre la puce et les broches de contacts, et qu'il n'y ait pas de court-circuit entre la connexion et la TV. Ce support est un circuit imprimé (PCB) comportant des contacts et un filament non fonctionnel au centre comme présenté sur la Figure III.12.

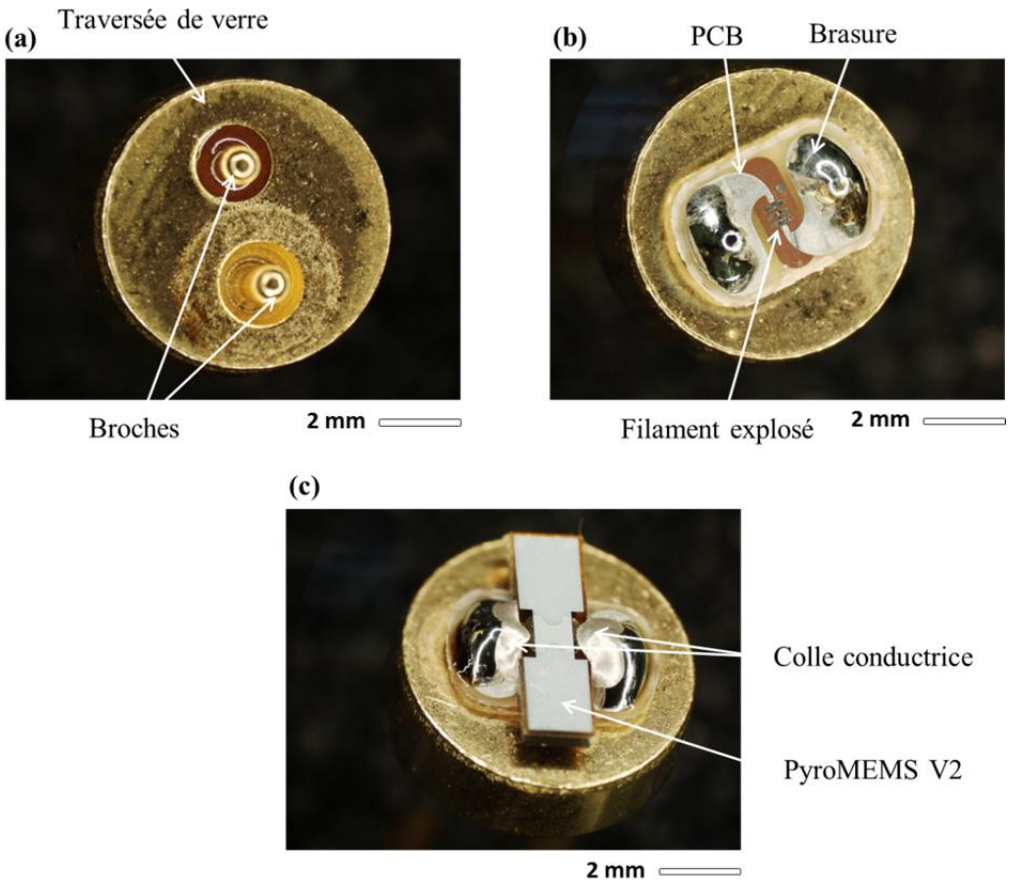



*Figure III.12 : Photos (a) de la traversée de verre (TV), (b) du PCB support brasé sur la TV et (c) du pyroMEMS V2 intégré et connecté aux broches de la TV.*

Le circuit imprimé est brasé aux broches de la TV permettant le contact électrique entre ces dernières et les pistes du circuit et assurant aussi un maintien mécanique du PCB. Le pyroMEMS est ensuite collé sur le PCB à l'aide d'une colle époxy non conductrice (H70-E de EpoTek) et ses contacts électriques sont connectés à l'aide d'une colle conductrice (H20-E de EpoTek) aux broches de la TV (*cf.* Figure III.12 (c)).

### III.4.1. Tests des puces assemblées et connectées aux TV

Les pyroMEMS ainsi assemblés et connectés sont testés, sans composition pyrotechnique secondaire, afin de valider que les caractéristiques d'initiation sont conformes aux résultats sur puces nues précédemment présentés. Un créneau de courant de 1,75 A pendant 0,5 ms est envoyé au travers des broches à l'aide d'une alimentation pyrotechnique NIMTECH AKLV16.

Seulement 30 % des pyroMEMS se sont initiés (sur 10 pyroMEMS montés sur TV, seulement 3 se sont initiés) alors que 100 % de réussite d'initiation était obtenu sur puces nues. Après analyse, le problème a été identifié et provient de l'utilisation de la colle conductrice assurant le contact électrique et mécanique entre les broches de la TV et les pistes du pyroMEMS. En effet, le créneau de courant de 1,75 A, généré par l'alimentation pyrotechnique NIMTECH AKLV 16, a un temps de montée < 10 µs, occasionnant un choc thermique dans le volume de la colle conductrice qui engendre sa rupture dans 7 cas sur 10.

Pour s'affranchir de ce problème, faute de solution de remplacement rapide de la colle conductrice pour effectuer la connexion pyroMEMS/TV, nous avons utilisé une alimentation électrique Keithley 2430, produisant des créneaux de courant avec des temps de montée plus importants (~ 100 µs). Ainsi, 100 % des pyroMEMS montés se sont initiés et les caractéristiques d'initiation obtenues ont été conformes à celles obtenues sur puces nues. En effet, sur 10 tests, le temps d'initiation des puces s'élève à 0,40 ± 0,04 ms, alors que pour les puces nues ce dernier vaut 0,47 ± 0,15 ms.

### III.4.2. Report des compositions pyrotechniques secondaires et tests

Enfin, les compositions secondaires de type $BKNO_3$ ou ThPP sont déposées sur le pyroMEMS assemblé afin de tester son allumage. Là encore, cette étape réalisée chez un industriel autorisé à manipuler des matériaux pyrotechniques, a rencontré de multiples difficultés dont l'endommagement du point de colle lors de la compaction de la composition secondaire. Ainsi, seuls des tests sans compacter la poudre ont pu être réalisés et ont validé l'initiation de la $BKNO_3$ et de la ThPP avec la nanothermite, prouvant ainsi la possibilité de remplacer le filament résistif et la composition d'allumage, utilisés dans les inflammateurs actuels, par un pyroMEMS. Le Tableau III.2 présente le récapitulatif des tests d'initiation des deux compositions. Le temps d'initiation reporté ici correspond au temps entre l'initiation du pyroMEMS et celui de la composition secondaire, soit le temps d'initiation de la composition en elle-même.

*Tableau III.2 : Récapitulatif des tests d'initiation des compositions secondaires avec les pyroMEMS V2 (initiation sous une impulsion de 1,75 A).*

| Composition | $BKNO_3$ | ThPP |
|---|---|---|
| **Nombre de tir** | 6 | 6 |
| **% réussite** | 50 % | 33 % |
| **Temps d'initiation (secondaire)** | 5,2 ± 0,1 ms | 3,0 ± 0,6 ms |

Notons que le pourcentage de réussite des tirs n'est pas optimum, il s'élève à 50 % pour la $BKNO_3$ et 33 % pour la ThPP. Cette dispersion est assimilée à l'utilisation de la colle conductrice et d'une alimentation pyrotechnique qui, comme précisé auparavant, ne donne que 30 % de réussite. Ces résultats montrent tout de même qu'il est possible d'initier une composition secondaire en moins de 5 ms. La composition ThPP semble plus sensible à la chaleur que $BKNO_3$ avec un temps d'initiation 1,7 fois plus petit, et sera donc testée en priorité par la suite.

### III.4.3. Résumé

En conclusion, ces premiers prototypes assemblés ont pointé la faiblesse de l'utilisation d'une colle conductrice pour connecter les contacts du pyroMEMS sur les broches de la TV. Cependant, ils ont aussi montré que seulement 282 µg de nanothermites (volume de 4,87 x $10^{-2}$ $mm^3$), matériau non pyrotechnique et sécurisé, suffisaient à initier une poudre secondaire en 5 ms et donc à s'affranchir d'un matériau d'allumage très sensible. Les temps d'initiation des compositions secondaires testées sont trop longs (compris entre 3,0 ms et 5,2 ms) ce qui nécessite encore un travail de mise au point de la poudre et de son compactage sur le pyroMEMS pour les réduire.

Fort de ces résultats encourageants mais perfectibles, nous avons proposé une puce pyroMEMS prototype « pré-industriel » en coopération avec CICOR (Cicorel SA, Suisse et Reinhardt Microtech, Allemagne) pour assurer les exigences du cahier des charges que nous ne pouvons satisfaire avec les moyens technologiques d'un laboratoire de recherche (dispersion des valeurs des résistances qui impacte grandement les caractéristiques d'initiation et report contact face arrière pour faciliter les connexions électriques).

Notamment, dans ce pyroMEMS prototype « pré-industriel », le filament résistif sera réalisé par l'industriel qui a des moyens de production permettant le bon contrôle des épaisseurs et dimensions des couches minces déposées. Notons que, CICOR prenant en charge la réalisation des filaments, le Kapton n'est plus possible puisqu'il ne constitue pas un matériau standard utilisé dans les procédés technologiques industriels ; le choix d'un substrat pyrex s'est donc imposé à cette étape. Notre contribution sera ensuite de déposer

l'empilement Al/CuO par pulvérisation cathodique sur les substrats de filaments fabriqués par CICOR.

Pour ce faire, nous utiliserons le nouveau bâti de dépôt TFE présenté en chapitre I section I.1.5. En effet, cet équipement industriel permet d'obtenir des vitesses de dépôt de 15 bicouches Al/CuO 200/200 nm en moins de 6 h donc assurera une cadence de dépôt compatible pour un transfert industriel. Pour comparaison, un dépôt de 15 bicouches Al/CuO 200/200 nm sur le bâti UNIVEX demande 30 h. De plus, nous avons vu que le procédé TFE permet une meilleure qualité des couches produites, notamment le CuO qui a une densité équivalente au matériau massif et une rugosité réduite par rapport à l'UNIVEX, ce qui se traduit par une meilleure résolution dimensionnelle dans les empilements. Les images MET des empilements (*cf.* Figure III.13), montrent l'évolution de la rugosité au fur et à mesure du dépôt des couches pour les deux procédés. Nous observons que cette dernière augmente beaucoup plus rapidement pour l'UNIVEX que pour le TFE. L'Al se dépose sur le CuO en épousant la structure colonnaire de ce dernier faisant augmenter la rugosité. Cette dernière augmente plus rapidement pour l'UNIVEX car le CuO est très colonnaire et rugueux.

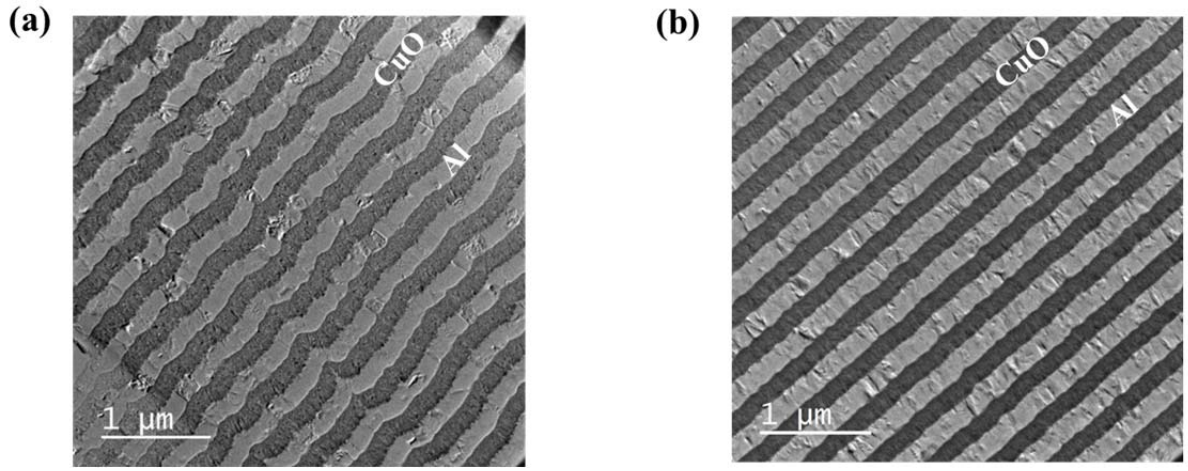



*Figure III.13 : Images de MET d'un empilement de 15 bicouches de CuO/Al 200/200 nm suivant le procédé de dépôt (a) UNIVEX et (b) TFE.*

## III.5. Conception, fabrication et tests d'un prototype « pré-industriel » de pyroMEMS

### III.5.1. Conception et fabrication de plaques 50 x 50 mm² de pyroMEMS

En accord avec CICOR, un nouveau design de filament et de contact électrique a été réalisé et est le plus proche possible du filament optimisé par nos soins (pyroMEMS V2) et satisfaisant leurs contraintes de procédés. En effet, ce nouveau design maintient une valeur de résistance de 2,0 ± 0,2 Ω et les contacts électriques face avant sont remplacés par des trous

métallisés pour le passage des broches de connexions de la TV. Ce dernier point permettra de ne plus utiliser de colle conductrice mais de braser le pyroMEMS sur les broches du TV, évitant alors tous les problèmes rencontrés lors de l'assemblage dans les tests précédents.

Aussi pour assurer un bon contact électrique/mécanique et une bonne mouillabilité de la crème à braser, les contacts électriques du filament sont agrandis et une surépaisseur d'or (~ 10 µm) est déposée.

Les dimensions de la puce pyroMEMS prototype « pré-industriel » ainsi adaptée sont présentées en Figure III.14.

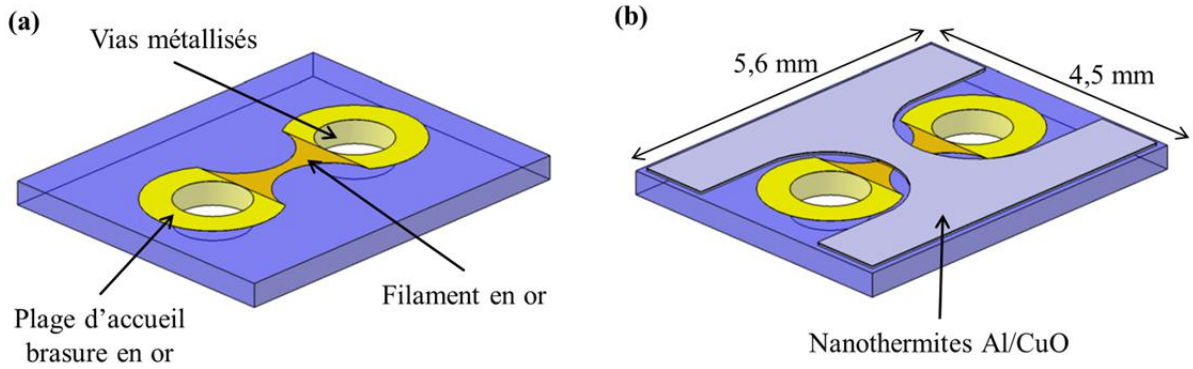



*Figure III.14 : Schémas des puces pyroMEMS prototype « pré-industriel » sans (a) et avec (b) la nanothermite.*

On y voit les vias métallisés en or d'un diamètre de 1,1 mm afin d'accueillir les broches de connexions de la TV dont le diamètre est de 1 mm. Un filament en or, d'épaisseur 300 nm et de 1,6 mm de longueur, est réalisé entre les plages d'accueil de la brasure avec une restriction au centre telle que conçue en phase précédente. L'or a été choisi ici car il permet d'obtenir des résistances de petites valeurs, avec une dispersion faible, tout en gardant une épaisseur de dépôt couches minces (< 1 µm). Les plages d'accueil de la brasure ont un diamètre de 2 mm. Enfin, la nanothermite Al/CuO est déposée sur toute la surface libre en évitant le contact avec les plages d'accueil de la brasure. La surface prévue pour la nanothermite est dans ce nouveau design 14 mm². La surface de chauffe, c'est-à-dire la surface de filament recouverte de thermite, qui servira à l'initiation, a été elle diminuée de 12 % par rapport au pyroMEMS V2 (de 0,77 mm² à 0,68 mm²).

#### *III.5.1.1. Approvisionnement des plaques de filaments par CICOR et préparation pour dépôt nanothermite*

Une photo des plaques de filaments réalisées chez CICOR et approvisionnées au LAAS est présentée en Figure III.15. Chaque plaque carrée, possède 36 puces d'une taille de 5,6 × 4,5 mm² dont la valeur des résistances vaut 1,92 ± 0,1 Ω.

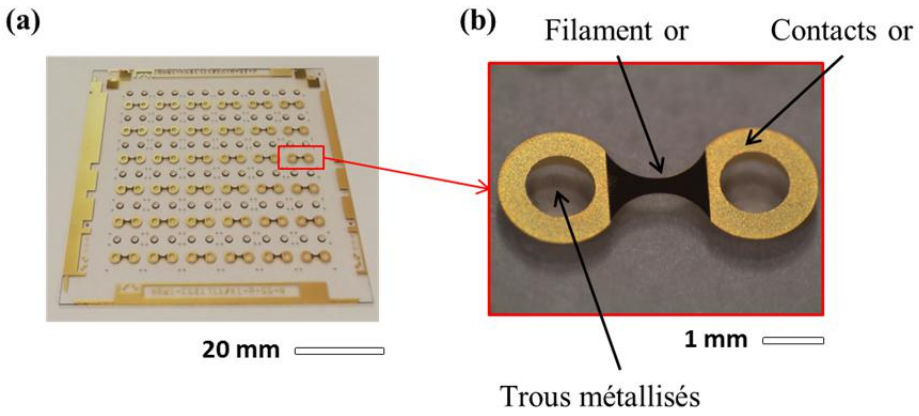



*Figure III.15 : Photos après réception (a) d'un substrat mis en forme par CICOR, et (b) zoom sur la partie résistive.*

Après réception, les plaques de filaments sont nettoyées par plasma $O_2$ pendant 2 min, afin d'enlever toutes traces résiduelles de solvants ou autres contaminations avant le dépôt de nanothermites au travers d'un masque shadow réalisé en silicium montré en Figure III.16.

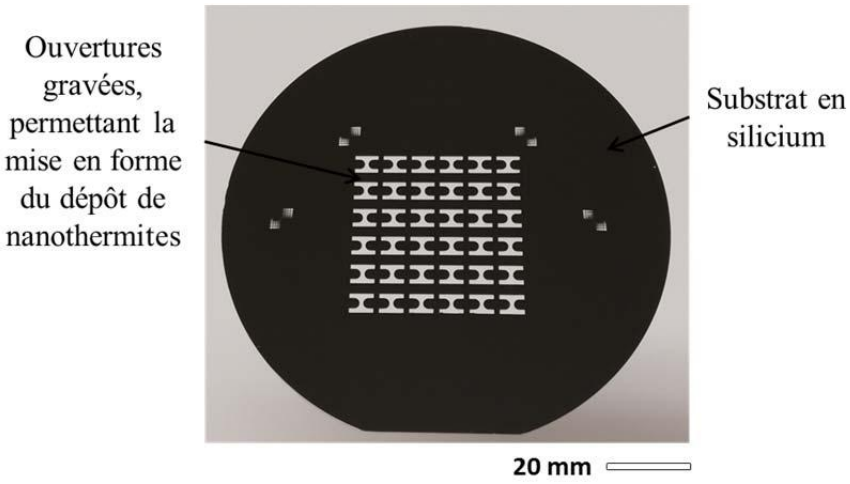



*Figure III.16 : Photo du masque shadow en silicium produit pour le dépôt de nanothermites des pyroMEMS V3.*

*Fabrication du masque shadow*

Un substrat de silicium de 500 µm d'épaisseur est nettoyé par plasma d'oxygène pendant 5 min. Ensuite, un promoteur d'adhérence HMDS (Hexaméthyldisilazane) est déposé sur la surface du substrat. Ce promoteur a pour but d'améliorer l'adhérence de la résine AZ40XT de 40 µm (MicroChem Corporation) déposée par centrifugation. Un recuit à 126 °C pendant 180 secondes est ensuite réalisé, avec une pente de montée en température de 10 °C.min$^{-1}$ entre 65 °C et 126 °C pour évaporer les solvants présents dans la résine. La résine est ensuite insolée aux UV (405 nm) au travers du masque de photolithographie définissant le motif du masque shadow. Un second recuit à 105 °C pendant 80 secondes, avec une rampe en température de 10 °C.min$^{-1}$ entre 65 °C et 105 °C, est réalisé afin de réticuler les zones non insolées avant de dissoudre les autres dans du MFCD26 pendant 120 secondes. La résine est maintenant mise en forme en laissant apparaitre les futurs motifs de la nanothermite. Les étapes principales sont résumées sur la Figure III.17.

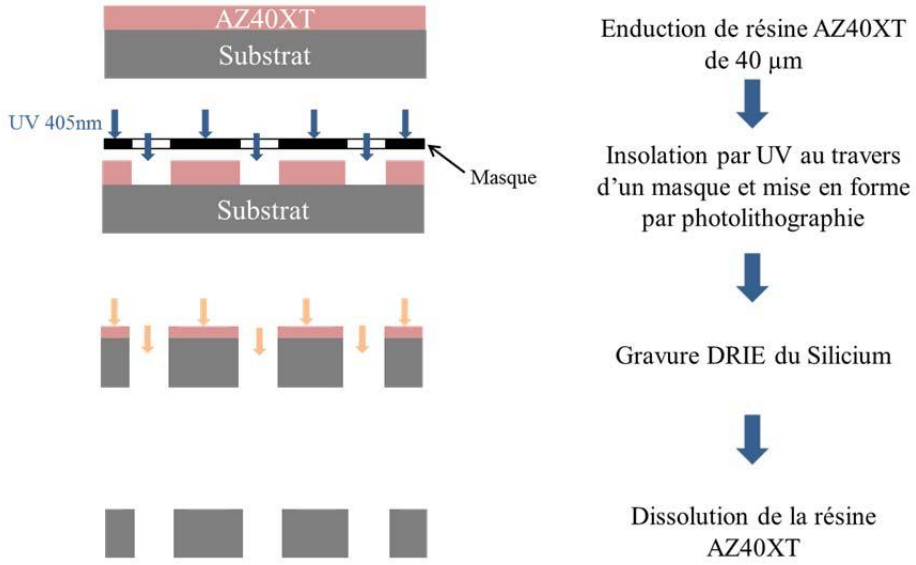



*Figure III.17 : Schéma de principe du procédé de réalisation du masque shadow.*

Les parties de silicium non recouvertes de résine sont ensuite gravées par gravure DRIE ('*Deep Reactive Ion Etching*' en anglais et gravure ionique réactive profonde en français) afin de traverser le silicium.

Le substrat de silicium ainsi mis en forme est plongé dans un bécher d'acétone pendant 30 min minimum afin de dissoudre la résine AZ40XT, utilisée lors de la gravure. Enfin, le substrat est rincé à l'eau déionisée, et un plasma de 15 min à 800 W est réalisé afin d'enlever les dernières traces de résine.

### *III.5.1.2. Dépôt de la nanothermite Al/CuO*

D'abord, il est nécessaire d'aligner l'échantillon sur le masque shadow. Cette étape est réalisée à l'œil nu et l'échantillon est maintenu en place à l'aide de deux petits scotchs Kapton comme présenté sur la Figure III.18 (a). Pour des raisons de rapidité, un second masque shadow a été réalisé, afin de pouvoir réaliser le dépôt de nanothermite sur deux échantillons simultanément. Dès lors que les deux échantillons sont alignés et scotchés sur le masque shadow, ils sont ensuite déposés sur la palette de dépôt et maintenus à l'aide de clampes en inox comme présenté sur la Figure III.18 (b).

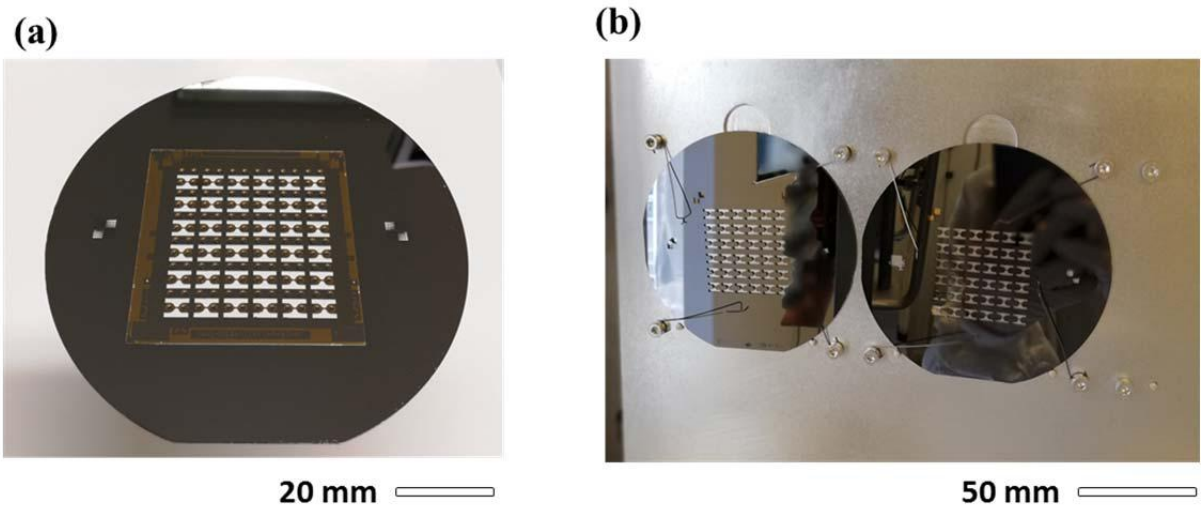



*Figure III.18 : Photos (a) de l'alignement de l'échantillon sur le masque shadow, et (b) du positionnement des échantillons sur la palette de dépôt.*

A la fin du dépôt, les masques shadows sont retirés et sont nettoyés dans un bain d'acide (mélange d'acide phosphorique et d'eau oxygénée) avec la palette puis étuvés à 120 °C pendant 1 jour minimum. Ces étapes de nettoyages/étuvages sont nécessaires afin de ne pas redéposer de thermite sur les masques et la palette. En effet, plus l'empilement de couche est important, plus la réactivité augmente, pouvant entrainer des initiations intempestives pendant les dépôts ou les diverses manipulations.

La Figure III.19 présente une image d'un échantillon et d'une puce individuelle après le dépôt de nanothermite.

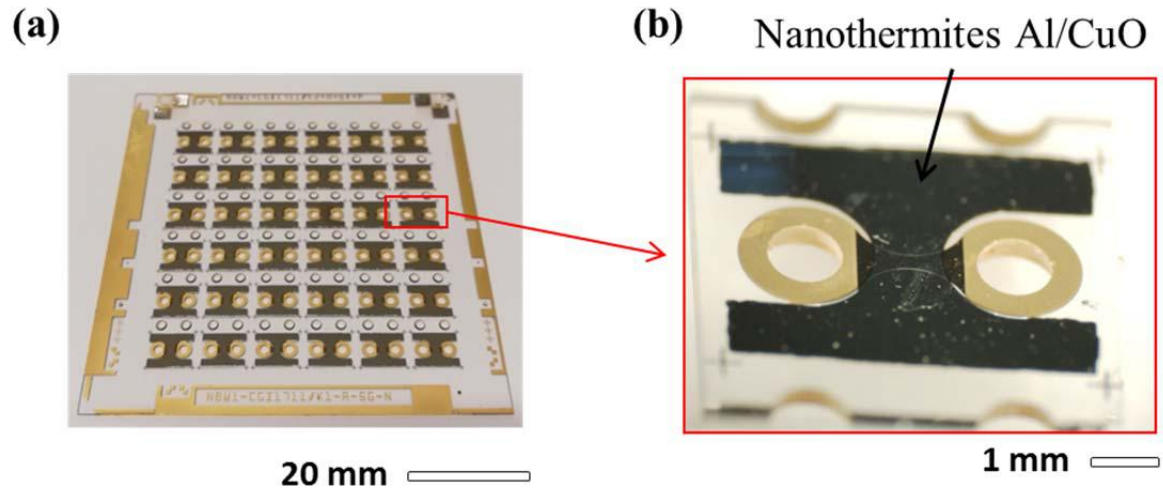



*Figure III.19 : Photos (a) d'un échantillon après le dépôt de nanothermite et (b) d'un pyroMEMS prototype « pré-industriel ».*

Après cela, les échantillons sont découpés, certains gardés pour tests d'initiation au LAAS et les autres expédiés à l'entreprise pour l'intégration dans un inflammateur.

### III.5.2. Tests avant assemblage

La Figure III.20 présente les signaux de la photodiode obtenus lors de l'initiation des pyroMEMS ainsi fabriqués en comparaison avec la version pyroMEMS V2, même si la technologie est totalement différente.

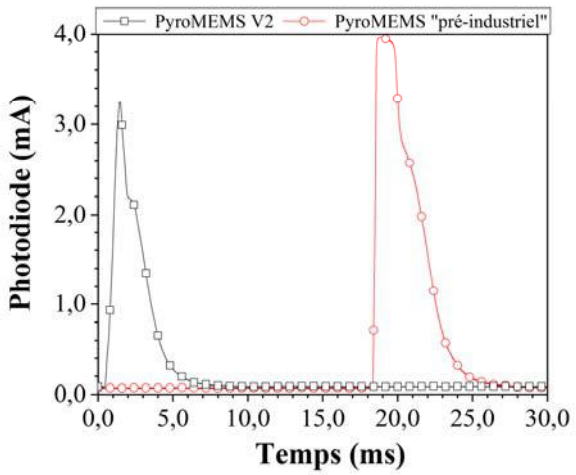



*Figure III.20 : Comparaison des signaux de la photodiode obtenus lors de l'initiation des pyroMEMS V2 et « pré-industriel » sous 1,75 A.*

Nous observons une différence importante sur les temps d'initiation entre les deux versions. En effet, pour un courant de 1,75 A, le temps d'initiation est de 0,47 ms pour le pyroMEMS V2 alors qu'il atteint 18 ms pour le pyroMEMS prototype « pré-industriel ».

Plusieurs paramètres ont changé entre les deux versions (matériau du substrat, matériau résistif, procédé utilisé pour déposer la nanothermite), si bien qu'il est difficile de déterminer la raison de cette modification.

Une étude spécifique et complémentaire présentée en Annexe II a permis néanmoins de discriminer les différents apports des éléments à ce changement. Le changement de bâti de pulvérisation pour le dépôt de nanothermite explique une variation de 900 %. La modification du matériau substrat entraine une variation d'environ 932 %. La différence restante peut être attribuée à la modification du filament résistif, dont la forme mais surtout le matériau ont été changés puisqu'il est en or et non en Ti. Or, l'or est un très bon conducteur électrique et thermique par rapport au titane qui ne favorise pas le confinement thermique. Nous pensons que l'échauffement par effet Joule se dissipe dans l'ensemble du filament et notamment les contacts électriques, aussi en or, ne favorisant donc pas une chauffe rapide de la nanothermite jusqu'à sa température d'initiation.

Cependant, bien que le temps d'initiation obtenu soit très long et loin des spécifications du cahier des charges, le signal de la photodiode est lui amélioré par rapport au pyroMEMS V2. En effet, le maximum du signal de la photodiode est 1,2 fois supérieur pour le pyroMEMS V3 et l'intégrale est, elle, multipliée par 1,8. Ces améliorations sont expliquées par l'augmentation de la surface de nanothermite (x 1,75) mais aussi par l'amélioration de la qualité du dépôt de nanothermite en changeant de bâti de pulvérisation TFE.

Le Tableau III.3 récapitule les caractéristiques des pyroMEMS : V2 sur pyrex/Kapton et prototype « pré-industriel » sur pyrex.

*Tableau III.3 : Comparaison des principales caractéristiques des pyroMEMS V2 et prototype « pré-industriel ».*

| | **PyroMEMS V2 / Sur Kapton Thermite procédé UNIVEX** | **PyroMEMS prototype « pré-industriel » / Sur pyrex Thermite Procédé TFE** |
|---|---|---|
| **R moyen / Ecart type** ***Sur 10 mesures*** | 3,04 ± 0,50 Ω | 1,92 ± 0,10 Ω |
| **Seuil non feu (A)** | 0,38 | > 0,4 |
| **Temps d'initiation sous 1,75 A** | 0,47 ± 0,15 ms | 18 ± 1 ms |
| **Intensité maximale de la photodiode** | 3,30 ± 0,40 mA | 3,90 ± 0,20 mA |
| **Non feu jusqu'à 0,4 A pendant 10 s** | Non | Oui |

Nous notons que la valeur des résistances des filaments produits par CICOR (1,92 ± 0,10 Ω) sont en accord avec le cahier des charges (2,0 ± 0,2 Ω) et que la dispersion sur la valeur de résistance obtenue est améliorée de 11 %. Ceci constitue une amélioration notable par rapport aux valeurs de résistances obtenues au LAAS, pour le pyroMEMS V2, qui s'élevaient à 3,04 ± 0,50 Ω et confirme l'intérêt de transférer la réalisation des filaments résistifs à un industriel.

De plus, la condition de feu/non feu n'a pas été caractérisée précisément faute d'un nombre de puces suffisant mais elle est supérieure à 0,4 A. Aussi, pour atteindre le temps d'initiation < 0,5 ms, il faut envoyer un courant d'initiation supérieur ou égal à 5 A.

### III.5.3. Assemblage des pyroMEMS sur TV et tests

Les pyroMEMS découpés sont ensuite brasés sur les traversées de verre, comme présenté sur les schémas (a) et (b) en Figure III.21. La crème à braser de chez INVENTEC (Référence ECOREL FREE LT-140-17) est déposée de manière manuelle à l'aide d'une seringue permettant de déposer 4 mg de manière reproductible. Les puces sont ensuite placées dans un four qui effectue une rampe de température jusqu'à 170 °C, afin de réaliser la refusion de la pâte à braser et la réalisation de la connexion électrique et mécanique.

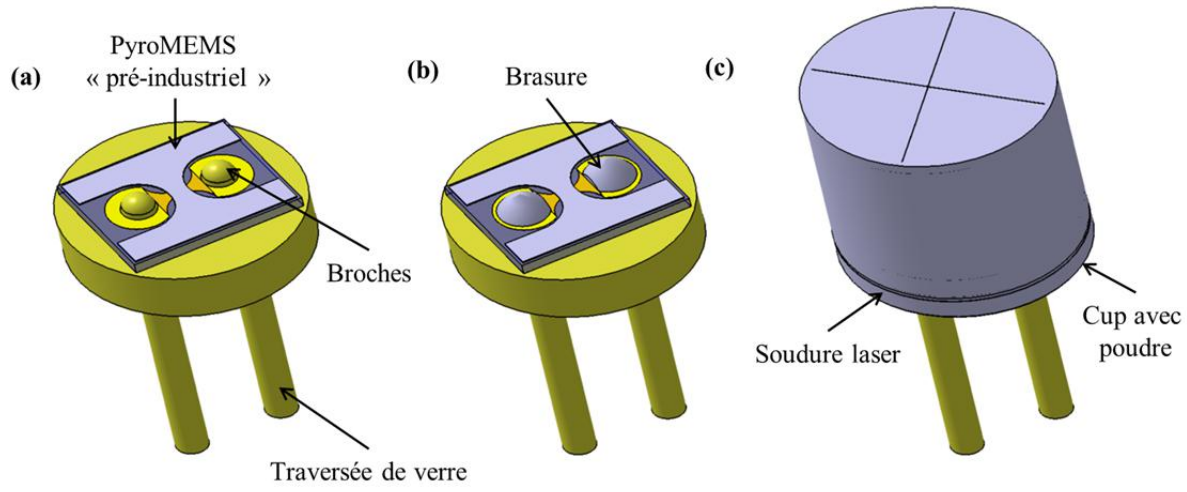



*Figure III.21 : Schémas de l'assemblage (a) du pyroMEMS sur la TV, (b) de la brasure du pyroMEMS et (c) de la TV avec la cup.*

Les valeurs de résistances, après la brasure, valent 1,93 ± 0,08 Ω et n'ont donc pas été modifiées après le montage, ce qui permet de valider la brasure comme connexion électrique fiable.

La composition pyrotechnique secondaire, ThPP, est ensuite déposée dans un support appelé cup, dans lequel la TV s'insère (*cf.* Figure III.21 (c)). Seule la composition ThPP est testée ici car c'est celle qui a montré les temps d'initiation les plus petits sur les tests avec le précédentes versions de pyroMEMS. Notons ici qu'aucun problème d'assemblage n'a été

rencontré, comme une rupture de la brasure, permettant alors de valider encore une fois l'utilisation d'une brasure comme connexion électrique/mécanique robuste.

Le Tableau III.4 présente les résultats d'initiation des pyroMEMS « pré-industriel » brasés sur la TV avec et sans la composition ThPP. Un courant de 4 A est envoyé au sein du pyroMEMS qui réagit en 1,1 ± 0,3 ms. Comme précisé auparavant, pour obtenir un temps d'initiation en accord avec le cahier des charges, il est nécessaire d'envoyer un courant de 5 A au sein du pyroMEMS. L'alimentation pyrotechnique utilisée par l'industriel partenaire ne pouvant fournir au maximum que 4 A, c'est pourquoi ce courant a été choisi. Avec la ThPP au-dessus, un pourcentage de réussite de 81 % est atteint, contre 33 % avec la précédente configuration (pyroMEMS V2), ce qui est prometteur. De plus, la composition secondaire s'initie en 2,5 ± 0,9 ms soit une diminution de 16 % du temps d'initiation par rapport aux tests avec le pyroMEMS V2. Finalement, le dispositif complet s'initie en 3,6 ± 0,8 ms sous un courant de 4 A et seulement 3 défaillances ont été observées. Ces dernières sont des défaillances liées à l'initiation de la poudre secondaire et non du pyroMEMS puisque ce dernier s'est initié dans 100 % des cas. Ceci démontre l'importance d'un travail aussi sur la composition de la poudre, afin de la rendre plus sensible à la chaleur générée par les nanothermites.

*Tableau III.4 : Récapitulatif des tests d'initiation des pyroMEMS « pré-industriel » brasés sur TV sans et avec la composition secondaire ThPP (Initiation sous une impulsion de 4 A).*

| Composition | PyroMEMS « pré-industriel » | ThPP |
|---|---|---|
| **Nombre de tir** | 3 | 16 |
| **% réussite** | 100 % | 81 % |
| **Temps d'initiation (nanothermites ou secondaire)** | 1,1 ± 0,3 ms | 2,5 ± 0,9 ms |

## III.6. Conclusion

En résumé, nous avons conçu, fabriqué et testé différentes versions de pyroMEMS et en avons évalué la capacité à remplacer les compositions d'allumage très sensibles encore utilisées dans certains allumeurs actuels.

Le pyroMEMS V2 réalisé sur substrat pyrex/Kapton présente des temps d'initiation extrêmement faibles (0,47 ± 0,15 ms sous 1,75 A) et une « énergie pyrotechnique » évaluée par le signal de la photodiode 14 fois supérieure à la technologie de pyroMEMS développée sur Silicium/SU-8/PET par G.Taton [11] et pyrex/Kapton par L.Glavier [26] que j'ai récupérée en début de thèse. Grâce à un travail conjoint simulation thermique/technologie, nous avons réussi à optimiser le rendement énergétique des pyroMEMS.

Cependant, même si les puces « nues » sont satisfaisantes, nous avons essuyé des problèmes d'intégration, dus à l'utilisation de colle conductrice, compromettant la valorisation des pyroMEMS V2 dans les produits industriels alors que l'allumage d'une composition secondaire en moins de 5 ms a été validé.

C'est ainsi qu'un travail technologique conjoint LAAS/CICOR a permis la génération d'un pyroMEMS « pré-industriel » robuste et aux caractéristiques respectant les exigences du cahier des charges. En effet, l'utilisation de vias métalliques permettant une connexion électrique par brasure élimine les défaillances électriques et mécaniques rencontrées lors de l'utilisation de la colle conductrice.

Pour conclure, ce travail a souligné les difficultés techniques souvent rencontrées lors de l'interfaçage de deux technologies, notamment dans les connexions électriques et mécaniques. Malgré tout, un composant et une technologie transférable vers un industriel, CICOR, est aujourd'hui disponible. Un travail en cours sur le procédé TFE est nécessaire pour réduire les temps d'initiation de la nanothermite par 40 sans altérer l'intensité et la durée de la flamme. A ce jour, nous avons réussi, en jouant simplement sur l'épaisseur des bicouches dans les empilements de la nanothermite, à régler le temps d'initiation entre $18 \pm 1$ ms et $7 \pm 2$ ms. Des couches très fines en début d'empilement permettent de réduire le temps d'initiation alors que des couches plus épaisses au-dessus assurent l'intensité et la durée de la flamme. Ces premiers résultats sont prometteurs et donnent donc des assurances quant à la possibilité d'adapter la structure de la nanothermite pour respecter les temps d'initiation requis dans les cahiers des charges.

# CHAPITRE IV

# ETUDE ET REALISATION D'UN DISPOSITIF SECTIONNEUR A BASE DE NANOTHERMITES

Le chapitre précédent a illustré l'intégration d'un pyroMEMS dans un inflammateur pour générateur de gaz ou étoupille. Il a démontré la possibilité de remplacer les compositions pyrotechniques d'allumage par un pyroMEMS afin d'initier des compositions secondaires génératrices de gaz. Ce chapitre a aussi permis de mettre en évidence les différents problèmes d'intégration et d'interfaçage d'un pyroMEMS avec le reste du système de commande. Une solution « pré-industrielle » ayant pour but de rendre le pyroMEMS générique, dans l'objectif d'une future industrialisation a été proposée et validée. Elle permet notamment une intégration rapide sur le support avec une connexion électrique et mécanique fiable.

Ce chapitre a pour objectif de réaliser un actionneur aussi appelé sectionneur intégrant seulement des nanothermites et dont la brique de base est le pyroMEMS. Ce nouveau dispositif est un interrupteur normalement ON qui doit être capable de rompre une connexion (passage à l'état OFF) très rapidement pour des applications de sécurité (protection circuit, destruction mémoire…).

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication qui sera fournie dans son intégralité en fin de chapitre.

Dans un premier temps, ce chapitre présentera la conception de chacune des parties du système en commençant par la pastille en cuivre, qui jouera le rôle de court-circuit à sectionner. Ensuite, le dimensionnement du sectionneur sera présenté ainsi qu'une étude sur la génération de pression des nanothermites Al/CuO en fonction de la stœchiométrie. Enfin, le dispositif complet sera réalisé et une seconde méthode d'assemblage des pyroMEMS sera proposée tirant profit des enseignements appris sur l'assemblage de l'allumeur. Les différents sectionneurs réalisés seront ensuite testés et une solution permettant la rétention de la pastille de cuivre après sectionnement sera mise en place.

## IV.1. Définition de quelques termes clés pour l'étude

Dans un premier temps, il semble nécessaire de définir ou rappeler les termes clés qui seront utilisés tout au long de ce chapitre :

- Nanothermite : lorsqu'utilisé sans précision supplémentaire, il s'agit, dans ce chapitre, du mélange de nanoparticules Al/CuO.
- Temps d'actionnement ou de sectionnement $t_{ON-OFF}$ : définit le temps entre l'envoi de la consigne électrique de déclenchement (ici dans le pyroMEMS) et l'actionnement ou le sectionnement.

## IV.2. Principe de fonctionnement d'un sectionneur, cahier des charges et état de l'art

La Figure IV.1 présente le principe de fonctionnement : dans l'état ON, le sectionneur assure un court-circuit entre deux dispositifs électriques : un AMONT et un AVAL. Lors du basculement de l'état ON à l'état OFF, requis une seule fois, le sectionneur rompt le court-circuit : les deux circuits AMONT et AVAL sont alors électriquement connectés.

Pour des raisons de confidentialité, les dispositifs électriques AMONT, AVAL ainsi que l'entreprise partenaire ne seront pas détaillés dans cette thèse.

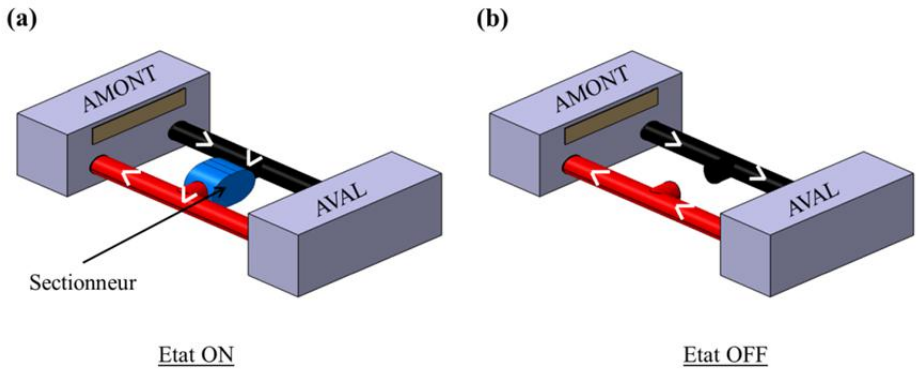



*Figure IV.1 : Principe de fonctionnement de l'actionneur ON-OFF, dans l'état (a) ON et (b) OFF. Les flèches blanches correspondent au passage du courant électrique.*

### IV.2.1. Cahier des charges

Le cahier des charges de l'application est le suivant :

- L'encombrement total du sectionneur doit être inférieur à 40 $cm^3$.
- Le dispositif complet doit tenir à 200 °C.

**Dans l'état ON :**

- Le court-circuit doit tenir un courant de 80 A pendant 10 ms.

**Basculement ON-OFF :**

- Le temps de sectionnement ($t_{ON-OFF}$), sous l'effet d'une commande électrique (compatible avec une électronique de commande), du court-circuit doit être compris entre 0,1 ms et 1 ms, dans toutes les positions.
- La fiabilité doit être supérieure à 99 %.

Compte tenu des spécifications ci-dessus et du caractère monocoup de l'actionnement, un actionnement pyrotechnique apparaît le plus approprié. En effet, ce dernier permet

d'obtenir des actionnements mécaniques très puissants dans un faible encombrement (jusqu'à 100 $J.mm^{-3}$) [98] et avec une fiabilité bien supérieure à 99 %. Un rapide état de l'art des sectionneurs pyrotechniques est présenté ci-dessous et permettra de positionner notre concept par rapport à la littérature.

## IV.2.2. Etat de l'art des sectionneurs pyrotechniques

La plupart des sectionneurs pyrotechniques sont basés la génération de gaz pour rompre directement une connexion ou mettre en mouvement un objet tranchant venant sectionner un câble ou une connexion. Mais d'autres systèmes existent, tels que les fusibles pyrotechniques et seront donc présentés dans ce rapide état de l'art. Ces différents types de sectionneurs sont utilisés dans de nombreux domaines comme l'architecture, les travaux de construction, de démolition, de transport, de libération de mines et la sécurité des personnes.

### *IV.2.2.1. Fusible pyrotechnique*

Le principe du fusible pyrotechnique est d'utiliser une composition pyrotechnique comme élément de sectionnement et ne nécessite donc pas de commande extérieure pour déclencher son actionnement.

La composition pyrotechnique, sensible à la chaleur, est placée soit très proche du composant, soit joue le rôle de filament. Ainsi, lorsque la température du composant en défaut (concentration de courant par exemple) excède la température d'initiation de la composition cette dernière s'initie et déconnecte le composant du reste du circuit. Par exemple, un brevet de 2016 [99] présente un composant électronique de puissance incluant une sécurité de type fusible pyrotechnique. Le but dans ce brevet est de couper une connexion électrique de manière autonome, sans commande externe de déclenchement, en déposant de la nitrocellulose (température d'initiation 160-180 °C) sur le composant (*cf.* Figure IV.2). En cas de défaut lors de son fonctionnement, une concentration de courant provoque l'échauffement de la nitrocellulose puis son initiation et en conséquence la coupure de connexion comme schématisée sur la Figure IV.2 (b) et (c).

Pour ces dispositifs, le temps de sectionnement n'est pas contrôlable précisément car il dépend de la composition utilisée et plus particulièrement de sa température d'initiation et de sa réactivité mais aussi du défaut et de l'augmentation de température en résultant. Dans ce brevet, les temps d'actionnement sont estimés entre la µs – 100 µs.

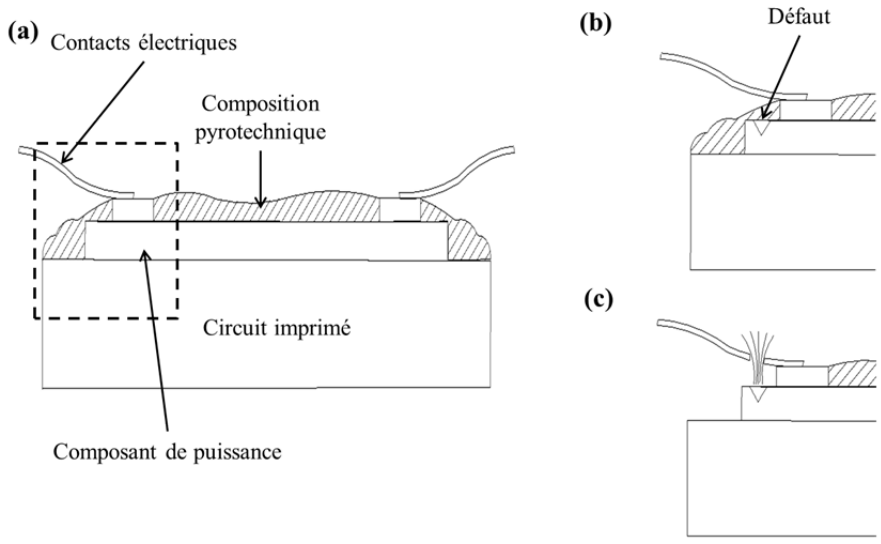



*Figure IV.2 : Schéma d'un fusible pyrotechnique* [99]. *Schéma du fonctionnement du fusible (a) avant et (b) après le sectionnement.*

En résumé, les fusibles pyrotechniques sont intéressants car très simples à mettre en œuvre, totalement autonomes en énergie. De plus, en choisissant bien la composition pyrotechnique ils peuvent assurer des temps de sectionnement très rapides. Cependant, l'inconvénient principal réside dans l'utilisation de composition pyrotechnique, sensible à l'environnement et se déclenchant à basse température ce qui nécessite des précautions de fabrications et de stockage. Enfin, ils ne peuvent pas assurer toutes les fonctions de sectionnement car ils ne sont pas assez puissants.

#### *IV.2.2.2. Cisaille pyrotechnique*

Les premières cisailles pyrotechniques datent des années 1950 et les premiers brevets déposés sont relatifs à la coupure de ligne de parachute [100], [101]. Des enrouleurs de lignes étaient utilisés afin d'éviter l'ouverture rapide du parachute limitant ainsi la décélération subie lors de l'ouverture. Un sectionneur permet de rompre l'enrouleur pour réaliser l'ouverture complète du parachute. Pour cela, un actionneur pyrotechnique est utilisé pour mettre en mouvement un élément coupant. Le sectionnement, c'est-à-dire le temps entre l'envoi de la commande à l'actionneur et la rupture, dépend ici encore de la composition pyrotechnique utilisée mais aussi de la configuration du système. Dans cette application aux parachutes, le sectionnement est réalisable en quelques secondes.

Plus récemment, en 2016, un brevet propose un sectionneur pour les applications dans le domaine de l'automobile [102]. Ce dernier est positionné sur des câbles électriques reliés à la batterie afin de les rompre lors d'un accident et ainsi assurer l'intégrité des autres parties du véhicule. Cette invention présente un composant, relativement compact (volume < 110 $cm^3$), avec des temps d'actionnement rapides (< 5 ms). Un actionneur pyrotechnique, comprenant un initiateur électrique, génère des gaz dans une chambre de combustion. Sous l'effet de la

pression, la charge pyrotechnique propulse le couteau contre l'enclume qui rompt par cisaillement la piste conductrice comme présenté schématiquement sur la Figure IV.3.

La forme et la dimension du sectionnement varient selon les applications mais le principe de la cisaille reste assez générique. La Figure IV.3 présente un schéma typique de fonctionnement d'une cisaille pyrotechnique.

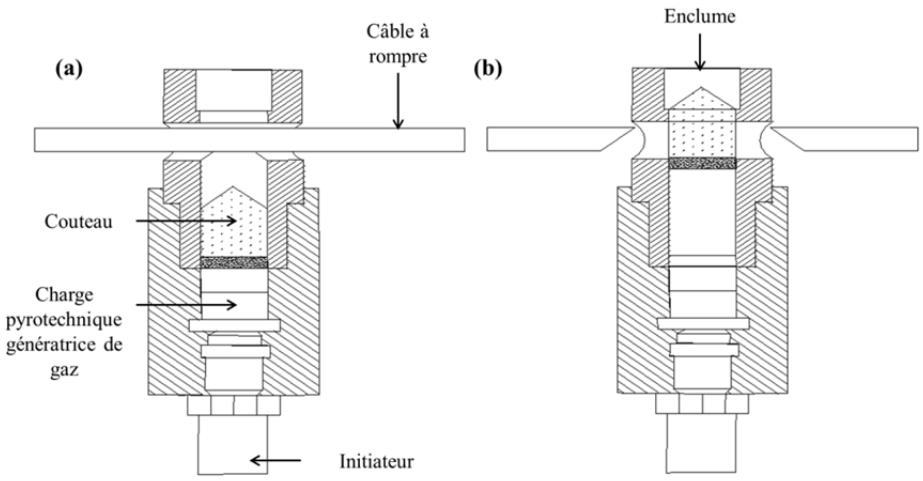



*Figure IV.3 : Schémas d'une cisaille pyrotechnique (a) avant et (b) après sectionnement.*

De nos jours les cisailles pyrotechniques sont couramment utilisées dans les parachutes (libération du parachute de secours), dans les lanceurs (libération et mise en service d'un satellite) et autres domaines variés nécessitant une découpe nette et/ou rapide. Le principe restant toujours la mise en mouvement d'un couteau par un système pyrotechnique comprenant une charge pyrotechnique et des initiateurs. La charge pyrotechnique est souvent composée d'une composition d'allumage, suivie d'une composition secondaire génératrice de gaz. Le choix de la composition secondaire dépend des propriétés et de la vitesse d'actionnement souhaitées.

En résumé, la cisaille pyrotechnique largement utilisées dans de nombreux domaines (automobile, aérospatial, bâtiment, ...), permet de rompre un câble en moins de 5 ms avec une fiabilité supérieure à 99 %. Elle reste un dispositif volumineux (> 40 $cm^3$) pour répondre à notre cahier des charges. Ce volume est principalement lié à la taille du couteau et au volume de composition pyrotechnique à embarquer pour assurer des sectionnements puissants. Toutefois, pour sectionner de petites connexions, il n'est pas nécessaire de mettre en mouvement un couteau et la génération de gaz peut être suffisante comme présenté ci-dessous.

### *IV.2.2.3. Sectionnement par génération de gaz*

Le principe de ces sectionneurs à générateurs de gaz est très similaire aux cisailles pyrotechniques sauf que, dans ce cas, le gaz généré ne permet pas de déplacer un couteau mais de rompre directement la connexion suite à une commande extérieure.

Par exemple, un brevet de 1974 présente un dispositif pyrotechnique de coupure des circuits électriques [103]. Ce coupe-circuit utilise une composition pyrotechnique déposée directement dans une cavité créée entre deux contacts électriques. Un filament de commande est placé à l'intérieur de cette cavité, comme présenté en Figure IV.4. Suite au passage d'un signal électrique, le filament s'échauffe par effet Joule, provoquant l'initiation de la composition pyrotechnique. Des gaz sont alors générés dans la cavité, résultant en une ouverture des deux contacts électriques (*cf.* Figure IV.4 (b)). Comme dans la plupart des sectionneurs présentés ici, le temps de sectionnement des contacts, ici inférieur à 9 ms, dépend essentiellement de la composition pyrotechnique utilisée.

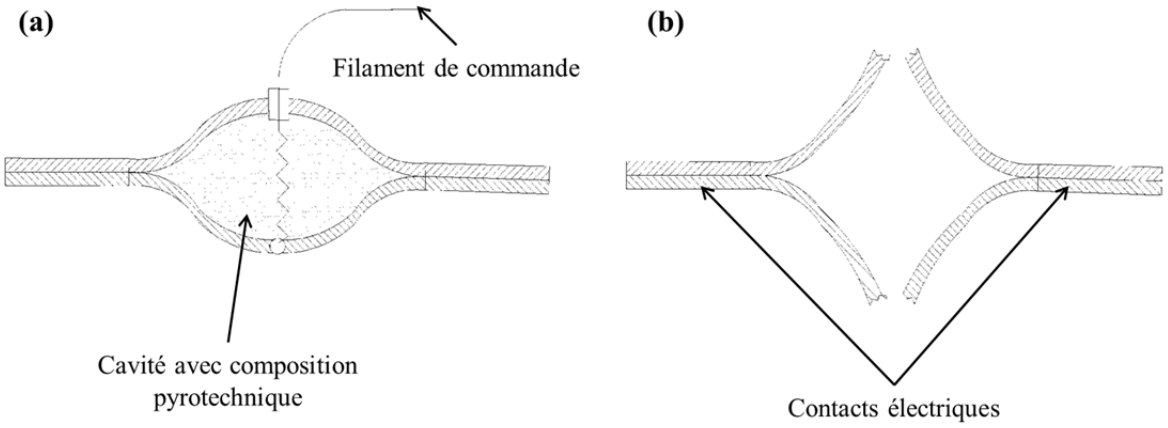



*Figure IV.4 : Schéma d'un coupe-circuit électrique (a) avant et (b) après le sectionnement* [103].

Plus récemment, un article français présente un actionneur pyrotechnique intégrant de la nitrocellulose dans une cavité fermée par une membrane [104]. L'initiation de la composition est réalisée par 3 résistances et la génération de gaz au sein de la cavité a pour objectif de rompre la membrane. Le système est miniature (volume ~ 22 $cm^3$) et le temps de sectionnement varie de quelques douzaines à quelques centaines de millisecondes, en fonction de la puissance fournie aux résistances chauffantes.

Finalement, l'ensemble de ces sectionneurs permet d'atteindre des temps de sectionnement proches de ceux demandés dans le cahier des charges. Cependant, les compositions utilisées dans ces différents sectionneurs sont sensibles à la chaleur et ne permettront pas de résister, sans dégradation de la composition, à 200 °C comme souhaité dans le cahier des charges. Enfin, les systèmes disponibles ou présentés dans la littérature sont

trop volumineux pour notre application (notre requête est < 40 $cm^3$). Des tentatives de miniaturisation ont été explorées dès les années 95, notamment au LAAS.

### IV.2.3. Le micro-actionnement pyrotechnique

Le micro-actionnement pyrotechnique consistant à intégrer les compositions pyrotechniques comme la nitrocellulose sur des initiateurs silicium a été exploré au LAAS en 1995 pour l'actionnement micro-fluidique d'abord, motivé par des applications d'injection de médicament [105] au travers la peau. Puis il a été appliqué à la réalisation de switch ON-OFF en 2006 dans la thèse de P.Pennarun [22]. Le concept de ce dernier est la rupture mécanique d'une piste électrique par les gaz générés par une composition pyrotechnique déposée sur un dispositif en technologie silicium comme présenté sur la Figure IV.5. Afin de déconnecter la piste, le filament résistif chauffe localement un propergol double base placé dans la cavité silicium sous la membrane support du filament. Les gaz émis par la réaction du matériau énergétique cassent la membrane et donc la piste en cuivre qu'elle supporte. L'actionnement est réalisé en 20 ms.

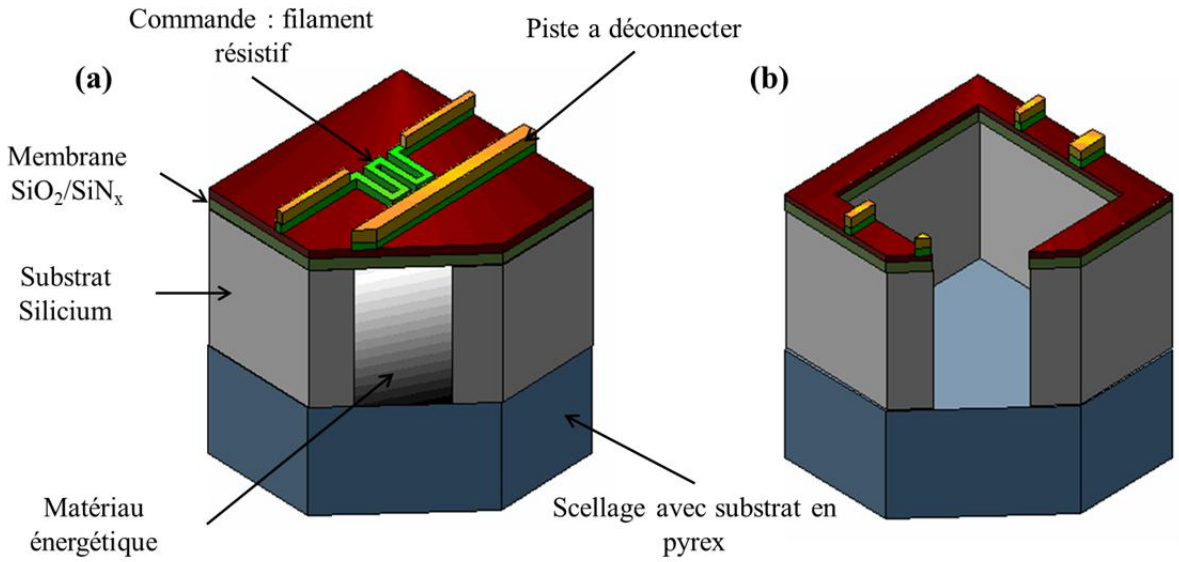



*Figure IV.5 : Schéma de l'actionneur pyrotechnique développé par P.Pennarun (a) avant et (b) après actionnement [22].*

Peu après ces travaux, l'équipe propose de remplacer les propergols, peu réactifs et présentant des risques d'arrêt de combustion à basse dimensionnalité, par des nanothermites. [23]. Depuis, de nombreux travaux sur les nanothermites en multicouches ont été réalisés comme présentés dans le chapitre I. En 2014, lors de la thèse de L.Glavier, l'équipe a démontré la possibilité de réaliser des actionnements très localisés et relativement puissants [26] à partir de différents mélanges de poudres nanométriques : Al/CuO, $Al/Bi_2O_3$, $Al/MoO_3$ et Al/PTFE. Ces travaux visant le développement d'un micro détonateur ont montré que ces mélanges de nanoparticules peuvent générer des surpressions entre 7 et 22 MPa en moins de

0,5 ms avec seulement une quantité de 20 mg dans un volume de 9 $mm^3$. Dans cette même configuration, un mélange de nanoparticules Al/CuO génère 17 MPa avec un temps d'initiation de 15 µs. $Al/Bi_2O_3$ est lui le couple le plus réactif avec une montée en pression de 4 $MPa.\mu s^{-1}$ et une pression atteinte de 29 MPa. Cependant il est difficile à manipuler de façon sécurisé car très sensible aux ESD. Ces travaux ont permis de développer un détonateur miniature : une masse d'$Al/Bi_2O_3$ mélangée à une poudre RDX génère une surpression qui découpe et met en vitesse un « paillet» ; ce dernier s'accélère dans un canon pour percuter un cordeau de RDX à des vitesses proches de 900 $m.s^{-1}$ pour l'initier en détonation.

Finalement, ces travaux ont permis de montrer que les nanothermites sous forme de mélange de nanoparticules peuvent générer des surpressions localement et rapidement (< ms). Le niveau de pression et les temps de réponse étant réglables par le choix du couple, de sa stœchiométrie et en adaptant le taux de chargement des nanothermites dans le volume de la chambre [107]. Au-delà de nos travaux, d'autres équipes américaines ont illustré la capacité des nanothermites en poudre à créer des appoints de pression : par exemple, une équipe américaine a montré qu'il était possible d'utiliser des nanothermites $Al/Bi_2O_3$ pour détruire un substrat en utilisant leurs propriétés de combustion et de génération de pression [17].

Nous proposons donc de développer un sectionneur de type générateur de gaz car c'est le plus adapté à la miniaturisation. Parmi les matériaux énergétiques, naturellement, nous partirons sur des nanothermites Al/CuO stables à 200 °C et capables, sous certaines conditions, de générer des surpressions pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de MPa [56] avec des pressurisations de quelques $MPa.\mu s^{-1}$. Enfin, comme présenté dans le chapitre I section I.1.3, le couple Al/CuO est parmi les moins sensibles aux conditions environnementales et notamment aux décharges électrostatiques. Notons que dans la thèse de L.Glavier, nous avons aussi montré que l'ajout d'une très faible quantité de particules de carbone permettait de réduire considérablement la sensibilité aux ESD sans pénaliser les propriétés réactives. Cela serait donc une solution explorable.

## IV.3. Conception d'un sectionneur à partir d'un pyroMEMS

Le démonstrateur est constitué de deux pistes de cuivre indépendantes dont l'intersection, constituant le court-circuit, est sectionnable à l'aide d'un pyroMEMS intégrant une nanothermite [11], [28] garantissant le très faible encombrement requis dans le cahier des charges. Ici, le pyroMEMS V2 sur substrat pyrex dont les caractéristiques seront rappelées brièvement, sera utilisé car il n'y a pas de contrainte d'initiation sous faible courant. Ce qui suit présente le dimensionnement des différents éléments constitutifs du sectionneur : la pastille en cuivre faisant office de court-circuit et les pistes de cuivre, la cavité ou chambre de combustion que nous détaillerons l'un après l'autre.

## IV.3.1. Dimensionnement de la pastille de Cu et choix technologiques

Le dimensionnement de la pastille de cuivre constitutif du court-circuit permettra de choisir la technologie (circuits imprimés ou intégration microélectronique sur substrat) de fabrication. Pour cela, nous nous appuyons sur la norme IPC 2221 qui exprime l'intensité maximale $I$ (en continue) admissible en fonction de la section $A$ d'un fil ou piste de cuivre.

$$I = k \times \Delta T^{0,44} \times A^{0,725} \qquad \textit{Équation IV.1}$$

Avec $I$ l'intensité maximale admissible par la piste, $k = 1{,}04 \times 10^{-8}$, $\Delta T$ l'élévation de température en °C et $A$ la section de la piste en mil.

Le Tableau IV.1 donne la section de Cu à déposer en fonction des intensités de courant admissibles par la norme ICP 2221 pour une augmentation de température maximale variant de 100 °C à 200 °C.

*Tableau IV.1 : Valeurs des sections de cuivre calculées en fonction de l'intensité maximale et pour une élévation de température de 100 °C ou 200 °C (suivant la norme IPC 2221).*

| **Intensité I (A)** | **Section de cuivre (× $10^{-3}$ mm²)** | | |
|---|---|---|---|
| | $\Delta T = 100\ °C$ | $\Delta T = 150\ °C$ | $\Delta T = 200\ °C$ |
| 20 | 162 | 127 | 106 |
| 40 | 421 | 329 | 277 |
| 60 | 737 | 576 | 484 |
| 80 | 1096 | 857 | 720 |

Pour un courant continu de 80 A la section de cuivre doit être supérieure à 0,7 µm² (élévation de température de 200 °C), ce qui est trop élevée pour envisager la réalisation d'une pastille de cuivre par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Nous optons alors pour une technologie plus conventionnelle intégrant une pastille de Cu de forte épaisseur (> 10 µm) et de largeur > 7 mm. L'épaisseur de la pastille choisie pour l'étude sera égale à 100 µm mais ce paramètre peut être redéfini en fonction des spécifications et des applications sans remettre en cause le concept présenté ici.

## IV.3.2. Conception et dimensionnement de l'actionneur

Pour assurer un encombrement faible, conformément au cahier des charges, à partir de technologies conventionnelles, nous proposons de réaliser le démonstrateur sur circuit imprimé, aussi appelé PCB.

La pression de rupture $P_{rupt}$ (Équation IV.2) d'une piste de cuivre par cisaillement en fonction de son épaisseur $e$ est donnée sur le graphe en Figure IV.6. Pour une épaisseur de 100 µm, il faut générer au moins 6,5 MPa pour rompre la piste, sans garantir que la rupture soit propre et assure le basculement ON→OFF (*cf.* Figure IV.6).

A partir des travaux antérieurs réalisés au LAAS, la génération de 6,5 MPa de pression nécessite un taux de compaction de 12 % TMD (Densité Maximale Théorique en français et *'Theoritical Maximum Density'* en anglais) soit 24 mg de nanothermite Al/CuO dans 40 $mm^3$ pour assurer le sectionnement [16]. Il apparait donc impossible de rompre un tel court-circuit de façon fiable et sécurisée à partir d'un pyroMEMS qui n'intègre que 282 µg de nanothermites.

$$P_{rupt} = \frac{R_m}{2 \times S} \times \pi \times d \times e \qquad \textit{Équation IV.2}$$

Avec $R_m$, $S$, $d$, $e$ , respectivement la limite à la rupture de la pastille, la surface d'application de la pression, le diamètre et l'épaisseur de la pastille de cuivre.

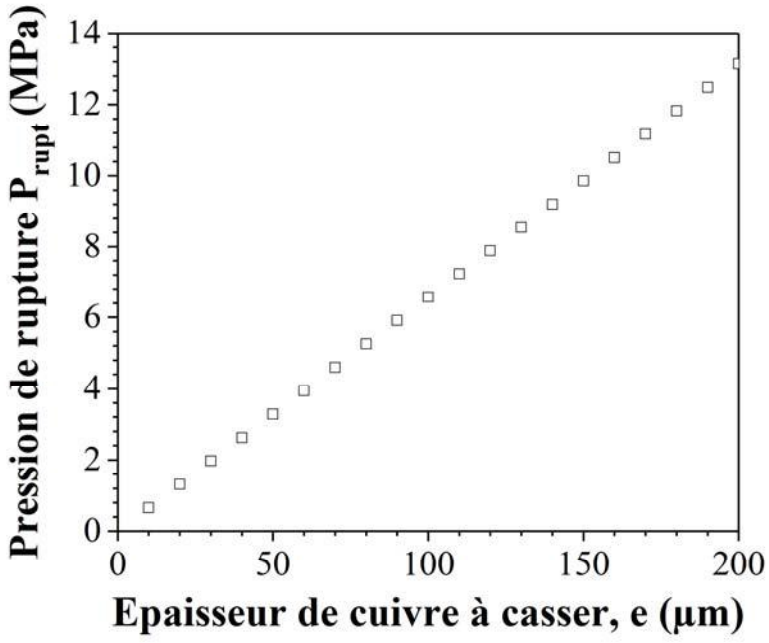



*Figure IV.6 : Pression nécessaire à la rupture d'une pastille de cuivre par cisaillement en fonction de son épaisseur.*

Nous nous sommes alors orientés vers une solution alternative qui consiste à souder ou coller une pastille de cuivre de section 100 µm x 8 mm sur deux pistes de Cu de section 53 µm x 0,8 cm déposées sur un circuit PCB conventionnel (*cf.* Figure IV.7). Dans ce cas-ci la pression de rupture ne dépend que du type de connexion et de la surface d'application de la colle/soudure. Sous la pastille en Cu est usinée une cavité de diamètre 7 mm dans laquelle

sera positionné un actionneur pyrotechnique, déclenchant le basculement de l'état ON à OFF sous ordre électrique. Ainsi, un deuxième circuit de type PCB assure le positionnement et la commande de l'actionneur pyrotechnique.

Un second actionneur pyrotechnique inactif, c'est-à-dire non connecté électriquement, est positionné dans le dispositif pour des raisons de sécurité imposées par l'industriel. Notamment, en cas de feu/incendie, l'actionneur pyrotechnique inactif, conçu plus réactif, devra se déclencher avant l'actionneur actif (actionneur de rupture du court-circuit) isolant et donc protégeant le circuit aval en cas d'ouverture intempestive du court-circuit. Ce second actionneur ne sera pas développé dans cette thèse mais sera tout de même prévu dans la conception.

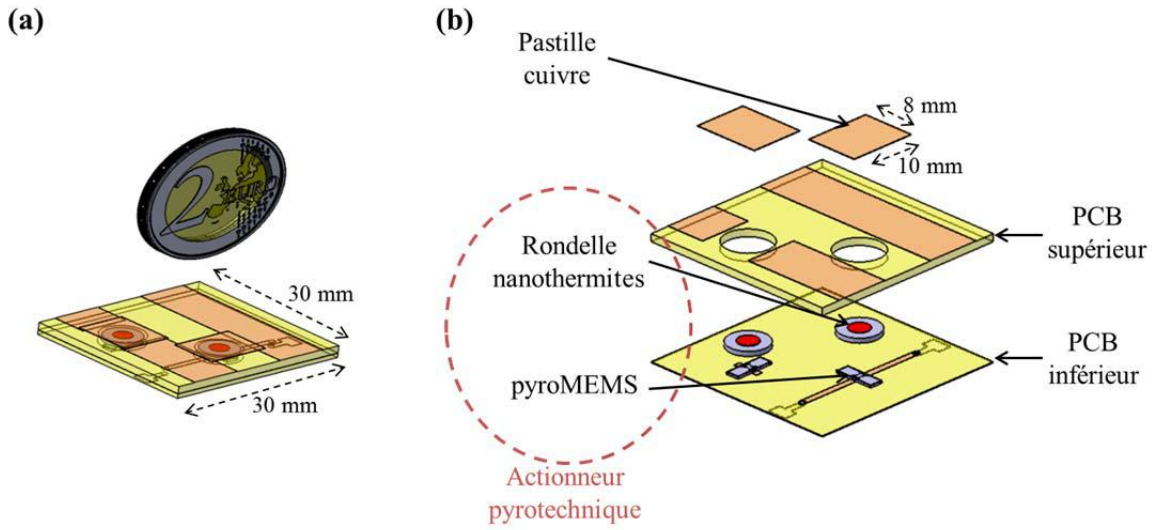



*Figure IV.7 : Schémas du premier démonstrateur (a) après assemblage et (b) en vue éclatée.*

En résumé, le démonstrateur est composé de 5 éléments assemblés comme schématisés sur la Figure IV.8 :

- Un PCB supérieur (épaisseur 1,6 mm = épaisseur de l'actionneur pyrotechnique), troué au centre et comprenant deux pistes en cuivre d'épaisseur 53 µm. NB : Une fine couche Nickel-Or est déposée en surface des métallisations afin d'éviter l'oxydation du cuivre en présence d'air.
- Une pastille de cuivre de 8 mm × 10 mm × 100 µm, constituant le court-circuit à déconnecter.
- Un PCB inférieur (épaisseur standard de 1 mm) sur lequel sont reportés et connectés les pyroMEMS.
- Deux actionneurs pyrotechniques, un connecté et l'autre non, constitués de :
  - Une puce d'initiation pyroMEMS V2 sur substrat pyrex, 6 mm × 2 mm, fabriquée suivant le procédé publié dans [28] et présenté dans le chapitre II, permettant la génération d'une flamme à partir d'une nanothermite

multicouches en moins de 0,5 ms sous 2 A. Cette dernière est composée d'une alternance de 15 bicouches d'Al et de CuO de 400 nm d'épaisseur. La quantité de nanothermite multicouches sur le pyroMEMS est ~ 282 µg. Le pyroMEMS V2 a été choisi car son design a été optimisé dans le chapitre III et a été préféré au pyroMEMS « pré-industriel » car le temps d'initiation sous 2 A permet d'achever un actionnement en moins de 1 ms. Enfin, le substrat pyrex a été préféré au substrat pyrex/Kapton car l'intégration est facilitée. De plus, il permet de garantir un seuil de non feu de 0,4 A ainsi qu'un seuil de tout feu entre 1 et 4 A [28].

- Sur cette puce est assemblée une rondelle contenant une masse de nanothermite en poudre génératrice de pression. Le choix s'est porté sur le couple Al/CuO qui est un bon compromis entre génération de pression, vitesse de combustion et sensibilité [16], [39], [57].

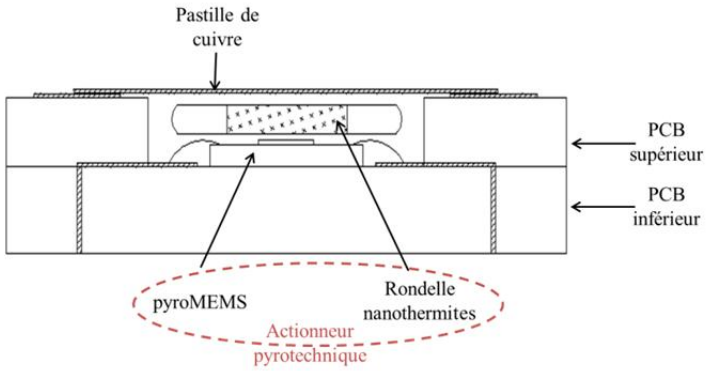



*Figure IV.8 : Schéma en coupe du démonstrateur.*

La fabrication et l'assemblage des deux PCB ont été sous-traités à l'entreprise CIRLY (France). Nous avons, au LAAS, préparé les pastilles de cuivre, fabriqué les puces pyroMEMS, synthétisé les nanothermites à intégrer dans la rondelle et assemblé le tout.

La suite de ce chapitre présente les résultats suivant trois parties. Une première partie présente la mise au point et le fonctionnement du dispositif dans l'état ON. Notamment, il est important de s'assurer que la pastille de cuivre soudée/collée entre les deux pistes du PCB permet le passage de 80 A pendant 10 ms en restant à des températures inférieures à 200 °C. Aussi, la pression d'arrachage de la pastille en fonction de la technique d'assemblage (soudure ou collage) doit être caractérisée précisément afin de dimensionner l'actionneur pyrotechnique, notamment, la masse de nanothermites à insérer dans la cavité pour générer une impulsion de pression permettant de détacher la pastille de cuivre en moins de 1 ms et avec une fiabilité supérieure à 99 %.

Une deuxième partie présente les travaux de mise en forme et caractérisation de nanopoudres Al/CuO en vue de générer des appoints de pression locaux. Cette partie s'appuie sur le savoir-faire du LAAS et des travaux antérieurs, notamment les thèses de L.Glavier [26]

et V.Baijot [107], qui ont étudié pour la 1ière expérimentalement et la 2ème théoriquement l'influence de la stœchiométrie et des tailles de particules sur la pression générée par les nanopoudres Al/CuO , $Bi_2O_3$, etc. Cette partie se termine par la présentation de la fabrication de l'actionneur pyrotechnique, constitué du pyroMEMS, sur lequel est déposée la rondelle avec la stœchiométrie de nanothermite optimisée.

Enfin, une troisième partie présente l'assemblage et les caractérisations de 10 dispositifs contenant différentes masses de nanothermite. Pour chaque dispositif, les temps d'ouverture du court-circuit (arrachage de la pastille de cuivre) sont mesurés. Enfin, une fois sectionnée, la pastille de cuivre doit être récupérée de façon sécurisée et fiable, et la solution mise en œuvre sera présentée.

## IV.4. Réalisation et caractérisation du court-circuit avec pastille de Cu soudée/collée

Différentes méthodes de collage/brasage/soudage sont disponibles au LAAS pour connecter la pastille de Cu prédécoupée sur les deux pistes du PCB supérieur :

- Le brasage qui correspond à l'assemblage de deux pièces à l'aide d'un métal d'apport différent de la composition des deux pièces. La fusion du métal d'apport permet d'assembler les deux pièces qui ne fusionnent pas entre elles. Au laboratoire nous disposons de plusieurs techniques de brasage ; une première à l'aide d'une crème à braser déposée manuellement ou par un procédé de sérigraphie. Une seconde qui utilise un fer à souder. Dans les deux cas, le métal d'apport est composé d'étain dont la température de fusion est de 232 °C.
- Le collage à l'aide de colle conductrice dont les températures d'utilisations sont au maximum de 300 °C.

Trois types de collage/brasage (*cf.* Figure IV.9 (a)) ont été mis en œuvre et caractérisés en terme de tenue en courant de 80 A, comme prévu dans le cahier des charges, et de tenue à l'arrachement de la pastille après collage/brasage.

- Configuration A- Brasure tendre avec de l'étain déposé au fer à souder (composition $Sn_{62}PbAg_2$),
- Configuration B- Brasure tendre avec de la crème à braser (composition $Sn_{42}Bi_{57.6}Ag_{0.4}$),
- Configuration C- Collage à l'aide d'une colle conductrice époxy (référence H20 E – Epo-Tek).

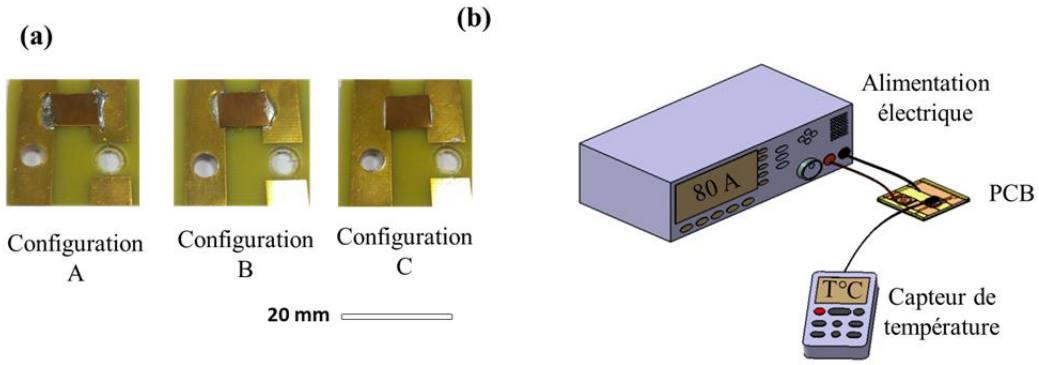



*Figure IV.9 : Photos (a) des trois PCB avec différentes techniques de collage/brasage de la piste en cuivre. (b) Schéma du dispositif de test de mesure de courant.*

### IV.4.1. Caractérisation de l'état ON en fonction de l'intensité du courant

Pour chaque courant testé, de 10 à 80 A par pas de 10 A, la température à la surface de la pastille de cuivre est mesurée à l'aide d'un thermocouple collé en surface comme présenté en Figure IV.9 (b). La température est mesurée après l'application de la consigne en courant pendant 10 secondes. Entre chaque courant de test, nous attendons que la température de la piste redescende à 25 °C (température ambiante de la salle d'expérimentation).

La Figure IV.10 présente pour chacune des configurations, l'évolution de la température en fonction du courant.

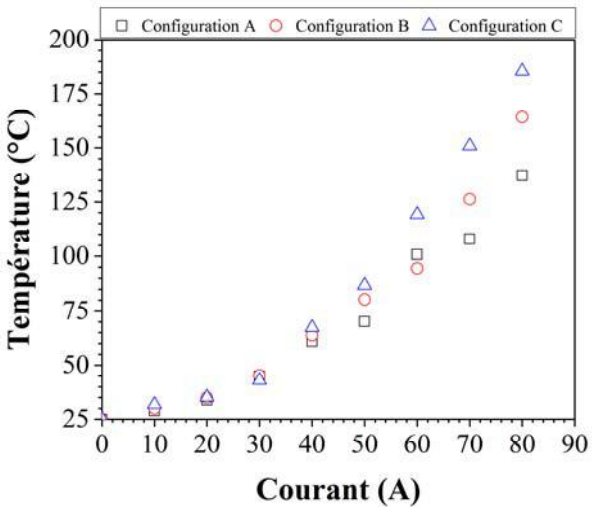



*Figure IV.10 : Evolution de la température au bout de 10 secondes en fonction du courant envoyé au travers de la pastille de cuivre.*

Comme attendu, l'augmentation de l'intensité du courant engendre une augmentation de la température en surface de la pastille en cuivre mesurée au bout de 10 secondes. Cependant, quel que soit la méthode d'assemblage de la pastille sur les pistes, un courant de

80 A pendant 10 secondes peut y être appliqué sans détérioration de la connexion électrique. La température de la pastille atteint 185 °C dans la configuration C (collage avec de la colle conductrice) et 164 °C dans la configuration B (brasure avec de la crème à braser), ce qui est cohérent avec le dimensionnement de la section de la pastille de cuivre (*cf.* Norme IPC 2221 section IV.3.1) qui prévoit une élévation de température de 165 °C pour une section de cuivre de 0,8 mm².

### IV.4.2. Caractérisation de la force requise pour arracher la pastille au circuit imprimé

La Figure IV.11 schématise le banc de caractérisation de la force d'arrachage de la pastille de Cu en fonction de la technique d'assemblage : collage ou brasage. Une force F comprise entre 0 et 100 N est appliquée uniformément sur la face inférieure de la pastille de Cu de surface 38,5 mm$^2$. Un capteur de force Kistler (référence 9333A) enregistre la force au cours du temps comme le montrent les courbes de la Figure IV.11 pour chaque configuration testée. Dans chaque cas, la force augmente jusqu'à une valeur maximale puis chute brusquement jusqu'à zéro lors de l'arrachage de la pastille.

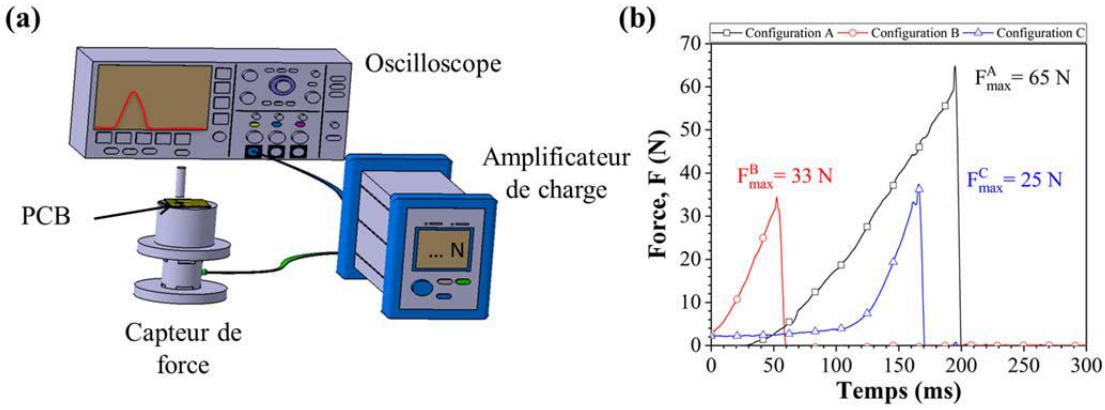



*Figure IV.11 : (a) Schéma du banc de mesure de la force d'arrachage.(b) Graphique de l'évolution de la force en fonction du temps pour chaque configuration d'assemblage de la pastille de Cu.*

Le Tableau IV.2 récapitule les résultats sachant que trois tests ont été réalisés pour chacune des configurations d'assemblage. La force d'arrachage la plus importante est obtenue pour la configuration A (88 ± 33 N), alors que la plus faible est mesurée lorsque la pastille de Cu est assemblée suivant la configuration B (41 ± 7 N). De plus, nous notons une dispersion plus importante en configuration A (écart type égal à 38 % de la valeur moyenne de la force d'arrachage) par rapport aux deux autres assemblages : écart type de 17 % et 10 % pour les configurations B et C, respectivement. En conséquence, nous ne retiendrons pas la configuration A (brasure au fer à souder) car la reproductibilité de l'assemblage de la piste en cuivre n'est pas satisfaisante, pouvant entraîner des problèmes des défaillances lors du montage du démonstrateur.

Les pressions d'arrachage de la pastille de cuivre déterminées simplement à partir de l'Équation IV. 3 sont reportées dans le Tableau IV.2.

$$Pression\ arrachage\ \ [MPa] = \frac{Force\ moyenne\ mesurée\ \ [N]}{Surface\ Pastille\ [m^2]} \times 10^{-4} \qquad \textit{Équation IV. 3}$$

*Tableau IV.2 : Tableau des résultats des tests de force d'arrachage.*

| Numéro PCB | Type d'attache pastille Cu | Force arrachage (N) | | | Pression arrachage pour PCB trou 7 mm de diamètre (MPa) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Valeur | Moyenne | Ecart type | |
| **1** | Configuration A | 113,2 | 88 | 33 | 2,3 ± 0,9 |
| **2** | | 65,4 | | | |
| **3** | | 50,4 | | | |
| **4** | Configuration B | 45,7 | 41 | 7 | 1,1 ± 0,2 |
| **5** | | 44,1 | | | |
| **6** | | 33,0 | | | |
| **7** | Configuration C | 43,9 | 42 | 4 | 1,1 ± 0,1 |
| **8** | | 37,2 | | | |
| **9** | | 45,4 | | | |

## IV.4.3. Résumé

Nous avons validé les principes généraux de notre concept de sectionneur consistant en une pastille de Cu de 100 µm d'épaisseur, collée ou brasée sur deux pistes de Cu déposées sur un PCB. La pastille de largeur 0,8 cm supporte des impulsions de courant de 80 A pendant 10 s, puisque la température en surface mesurée reste inférieure à 200 °C tolérée, pour l'application. Notons que la largeur et l'épaisseur de la piste pourraient être augmentées pour réduire l'échauffement, sans trop impacter les conditions de l'arrachage de la piste, car ces dernières dépendent seulement du type d'assemblage (collage ou brasage) et de la surface de collage/brasage. Pour des raisons de facilité de réalisation, nous braserons la pastille avec de la pâte à braser.

La pression à générer pour arracher la pastille de Cu, en fonction de la technique d'assemblage (brasage ou collage), a été évaluée entre 0,9 et 1,3 MPa, largement atteignable à partir d'un actionnement pyrotechnique.

## IV.5. Dimensionnement et caractérisation de l'actionneur pyrotechnique

Comme précédemment présenté, l'actionneur pyrotechnique consiste en une puce pyroMEMS sur laquelle est déposée une rondelle en nylon contenant une masse de nanothermite en poudre à dimensionner en fonction de la force à produire (*cf.* Figure IV.12).

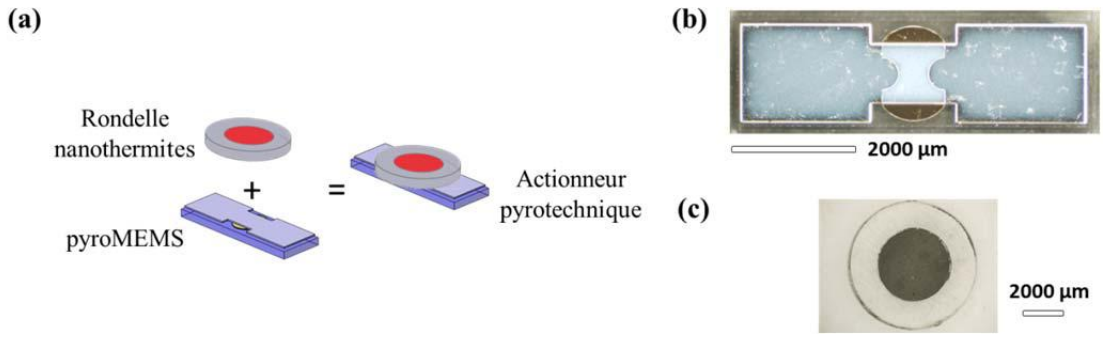



*Figure IV.12 : (a) Schéma de la composition de l'actionneur pyrotechnique. Photos du (b) pyroMEMS et (c) de la rondelle de nanothermites.*

Le pyroMEMS est réalisé suivant le procédé décrit dans le chapitre II sur substrat pyrex. Le choix de la composition et la masse de nanothermites à déposer dans la cavité pour générer la surpression est à calculer en fonction de la pression attendue. A partir d'une étude antérieure sur la génération de surpression de 4 types de nanothermites (Al + $Bi_2O_3$, CuO, $MoO_3$ et PTFE), nous avons retenu le couple Al/CuO car il constitue le meilleur compromis entre pression générée, vitesse de combustion, et sensibilité à l'environnement [16], [39], [57].

### IV.5.1. Préparation des nanothermites en poudre

#### *IV.5.1.1. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre*

Les nanoparticules de CuO de diamètre moyen 50 nm sont achetées à Sigma Aldrich. Une image de Microscope Electronique à Balayage ainsi qu'un histogramme montrant la distribution du diamètre des nanoparticules sont présentés en Figure IV.13. Notons que les nanoparticules ont des formes et tailles différentes, facettées et agglomérées, dont le diamètre varie de 27 à 95 nm. L'histogramme donne une distribution asymétrique du diamètre des nanoparticules avec une médiane à 47 nm alors que la moyenne et son écart-type sont 48 ± 13 nm.

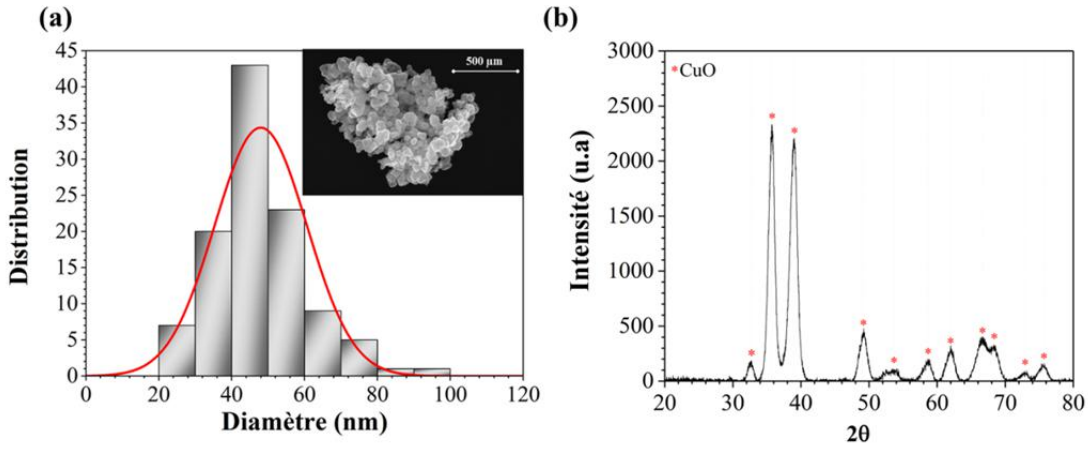



*Figure IV.13 : (a) Distribution statistique du diamètre des nanoparticules de CuO fournies par Sigma Aldrich, et image MEB de nanoparticules de CuO dispersées dans l'éthanol. (b) Spectre DRX des nanoparticules de CuO.*

La Figure IV.13 (b) présente le spectre DRX (Diffraction des Rayons X) des nanoparticules de CuO. Les étoiles rouges correspondent aux pics théoriques du CuO (Fiche théorique COD 1011148 – CuO Ténorite). Nous notons une bonne correspondance des pics théoriques et expérimentaux, permettant de confirmer la présence de la phase CuO.

### *IV.5.1.2. Les nanoparticules d'aluminium*

Les nanoparticules d'aluminium achetées chez US Research Nanomaterials possèdent un diamètre nominal de 100 nm. Une image MEB ainsi que la distribution du diamètre des nanoparticules sont présentées en Figure IV.14 (a). Les nanoparticules sont sphériques avec un diamètre variant de 49 à 204 nm. L'histogramme montre une distribution du diamètre asymétrique avec une médiane à 99 nm alors que la moyenne et son écart-type sont de 107 ± 34 nm.

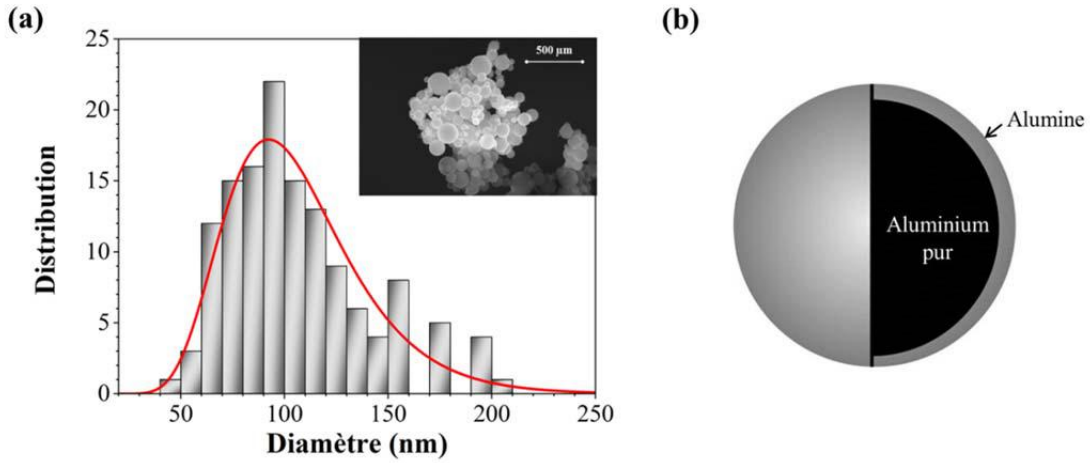



*Figure IV.14 : (a) Distribution statistique du diamètre des nanoparticules d'aluminium fournies par US Research Nanomaterials (Texas, Etats-Unis), et image MEB de nanoparticules d'aluminium dispersées dans l'éthanol. (b) Schéma d'une nanoparticule d'aluminium recouverte de la couche d'oxyde d'aluminium.*

Compte tenu que chaque particule d'Al possède une coquille d'alumine (*cf.* Figure IV.14 (b)) dont l'épaisseur varie en fonction de la méthode de fabrication mais aussi de la durée de stockage, il convient - avant utilisation des poudres - de calculer précisément la proportion d'Al pur dans la nanopoudre, ou pureté, notée $\varphi$ . La pureté est donnée par l'Équation IV.4 et correspond au rapport entre la masse d'aluminium pur $m_{Al}$ et la masse de nanoparticules $m_{NP_{Al}}$ (masse d'aluminium pur et d'alumine).

$$\varphi = \frac{m_{Al}}{m_{NP_{Al}}} = \frac{\Delta m}{m_{initiale}} \times \frac{2 \times M_{Al}}{3 \times M_o} \qquad \textit{Équation IV.4}$$

Avec $M_{Al}$ et $M_o$ les masses molaires de l'aluminium et de l'oxygène prises égales à 27 g.mol$^{-1}$ et 16 g.mol$^{-1}$ respectivement.

$\varphi$ est déterminée expérimentalement par Analyse ThermoGravimétrique (noté ATG) basée sur la mesure de la variation de masse lors de l'oxydation complète des nanoparticules. L'analyse thermogravimétrique (courbe obtenue donnée en Figure IV.15) est réalisée avec une masse d'environ 10 mg de nanoparticules d'aluminium placée sous air de 30 à 1 000 °C avec une rampe de 10 °C.min$^{-1}$, puis un palier de 30 min à 1 000 °C pour s'assurer que l'ensemble des nanoparticules sont oxydées.

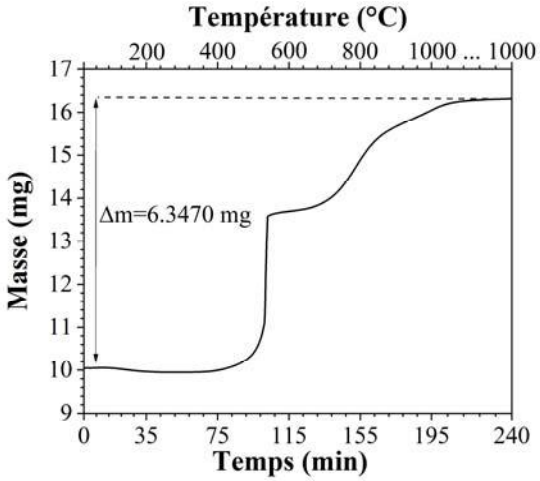



*Figure IV.15 : Mesure de la variation de la masse des nanoparticules d'aluminium lors d'une mesure ATG.*

Dans le cas présenté sur la Figure IV.15, la masse initiale de nanoparticules $m_{NP_{Al}}$est de 10,030 mg et la variation de masse $\Delta m$ vaut 6,347 mg. Ainsi, **la pureté de la poudre d'aluminium, est égale à 71 %**. Supposant que la couche d'alumine est uniforme, celle-ci a une épaisseur, $e_{Al_2O_3}$ de **4,18 nm**, calculée à partir de l'Équation IV.5.

$$e_{Al_2O_3} = r_{NP_{Al}}\left(1 - \sqrt[3]{\frac{\varphi \times \rho_{Al_2O_3}}{\rho_{Al} + \varphi \times \rho_{Al_2O_3} - \varphi \times \rho_{Al}}}\right) \qquad \textit{Équation IV.5}$$

Avec $\rho_{Al_2O_3}$ et $\rho_{Al}$ les densités d'alumine et d'aluminium prises égales à 3,95 g.cm$^{-3}$ et 2,7 g.cm$^{-3}$ respectivement. Et $r_{NP_{Al}}$ le rayon des nanoparticules égal à 53,5 nm.

### *IV.5.1.3. Préparation des différents mélanges*

Les nanopoudres Al et CuO sont ensuite mélangées dans les proportions stœchiométriques choisies (1 ou >1) en tenant compte du pourcentage d'aluminium actif (71 %). Les proportions stœchiométriques sont calculées à partir de l'équation de réaction entre Al et CuO :

$$2.Al + 3.CuO \rightarrow Al_2O_3 + 3.Cu \qquad \textit{Équation IV.6}$$

Les proportions stœchiométriques massiques théoriques $\Delta_{ST}^{th}$ entre Al et CuO valent donc :

$$\Delta_{ST}^{th} = \frac{M_{Al}}{M_{CuO}} \times \frac{2}{3} = 0{,}23 \qquad \textit{Équation IV.7}$$

Avec $M_{CuO}$ et $M_{Al}$ les masses molaires de CuO et d'Al prises égales à 79,545 g.mol$^{-1}$ et 26,982 g.mol$^{-1}$.

La stœchiométrie ∅ est définie comme le ratio entre la proportion stœchiométrique massique réelle expérimentale $\Delta_{ST_{réel}}^{exp}$ (en fonction des masses pesées et de la couche d'alumine) et le rapport stœchiométrique théorique $\Delta_{ST}^{th}$.

$$\emptyset = \frac{\Delta_{ST_{réel}}^{exp}}{\Delta_{ST}^{th}} = \frac{\varphi \times \frac{m_{Al}}{m_{CuO}}}{0{,}23} \qquad \textit{Équation IV.8}$$

Des mélanges seront aussi réalisés dans des proportions riches en aluminium et donc avec une stœchiométrie supérieure à 1, en l'occurrence 1,2 et 1,4, car des expérimentations publiées dans la littérature ont noté une plus forte réactivité des nanothermites riches en aluminium [67], [108], lorsque la combustion s'opère sous air.

Ainsi, pour chaque stœchiométrie, les masses de poudres, pour chaque mélange, sont calculées et reportées dans le Tableau IV.3 :

$$\frac{m_{Al}}{m_{CuO}} = \frac{\emptyset}{\varphi} \times \Delta_{ST}^{th} \qquad \textit{Équation IV.9}$$

*Tableau IV.3 : Masses d'Al et CuO en fonction de la stœchiométrie du mélange final.*

| ∅ | $m_{Al}$(mg) | $m_{CuO}$ (mg) |
|---|---|---|
| **1.0** | 200 | 628 |
| **1.2** | 200 | 523 |
| **1.4** | 200 | 449 |

Chaque nanopoudre (Al ou CuO) est pesée séparément puis les deux sont mixées dans 25 mL d'hexane par une canne à ultrasons (VibraCell VCX 500) à 200 W, soit 40 % de la puissance maximale de la canne et pour une durée de 4 min 30 s (*cf.* Figure IV.16). Des pauses de 1 s sont réalisées toutes les 2 s d'ultrasons afin d'éviter le chauffage de la solution et améliorer le mélange des particules. Une image de microscopie électronique à balayage après la réalisation du mélange est présentée en Figure IV.17 (b).

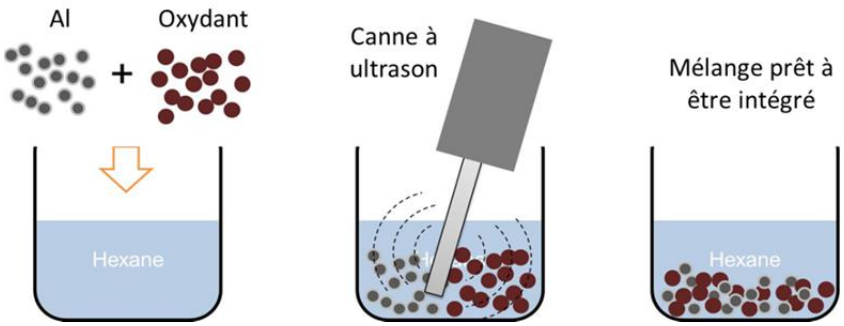



*Figure IV.16 : Description schématique du mélange de nanoparticules* [26].

Les poudres sont ensuite intégrées par seringue et compactées dans la rondelle comme présenté en Figure IV.17 (a). Le chargement est réalisé sous solvant, à l'aide d'une pro-pipette réglée à 50 µL et sous hôte aspirante. Après le chargement, le système est placé dans une étuve à 75 °C sous vide (0,2 bar) pendant 1 h pour éliminer le solvant.

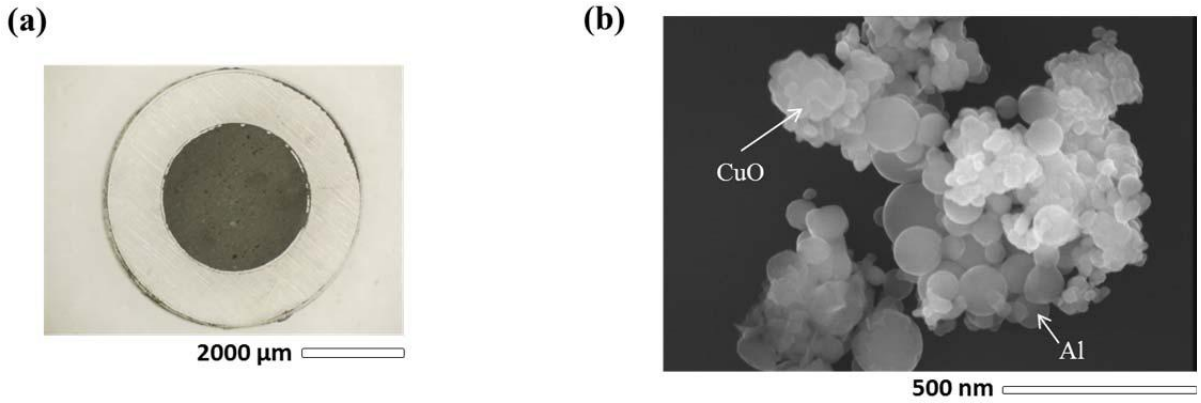



*Figure IV.17 : (a) Photo d'une rondelle de nanothermites Al/CuO et (b) image MEB d'un mélange de nanoparticules Al/CuO après la sonication (stœchiométrie 1,2).*

### *IV.1.1.1. Densité de chargement : notion de % Charg*

Outre la stœchiométrie et la taille des particules Al et CuO, la densité de chargement de la poudre est très influente sur la pression maximale générée [57]. Ainsi, la notion de pourcentage de chargement $\%\,Charg$ est introduite ici : il correspond au ratio entre la densité de la poudre, $Densité_{exp}$, et sa densité théorique maximale, $Densité_{th}$. La formule correspondante est donnée en Équation IV.10.

$$\%\,Charg = \frac{Densité_{exp}}{Densité_{th}} = \frac{\frac{m_{exp}}{V_{exp}}}{\frac{m_{th}}{V_{th}}} \qquad \textit{Équation IV.10}$$

La $Densité_{exp}$ dépend essentiellement des masses de nanoparticules $m_{exp}$ insérées dans le système de volume $V_{exp}$. La $Densité_{th}$ est elle une valeur fixe pour une composition et une stœchiométrie données et est souvent appelée $TMD_{th}$ dans la littérature. Cette dernière dépend de la masse de nanoparticules théoriques $m_{th}$ en fonction du volume théorique $V_{th}$ dans lequel elles sont placées. L'Équation IV.11 présente la formule de la $Densité_{th}$ avec $m_{Al}$ et $m_{CuO}$ les masses de nanoparticules d'aluminium et de CuO, $\rho_{Al}$, $\rho_{Al_2O_3}$ et $\rho_{CuO}$ les densités d'Al, $Al_2O_3$ et CuO prises égales à 2,70 g.cm$^{-3}$, 3,97 g.cm$^{-3}$ et 6,32 g.cm$^{-3}$. $\varphi$ correspond à la pureté des nanoparticules d'aluminium.

$$Densité_{th} = \frac{m_{th}}{V_{th}} = \frac{m_{Al} + m_{CuO}}{\varphi \times \frac{m_{Al}}{\rho_{Al}} + (1-\varphi) \times \frac{m_{Al}}{\rho_{Al_2O_3}} + \frac{m_{CuO}}{\rho_{CuO}}} \qquad \textit{Équation IV.11}$$

En remplaçant : $\frac{m_{Al}}{m_{CuO}}$ par $\frac{m_{Al}}{m_{CuO}} = \frac{\Delta_{ST}^{th} \times \emptyset}{\varphi}$ tiré de l'Équation IV.9 nous obtenons l'Équation IV.12.

$$Densité_{th} = \frac{\frac{\Delta_{ST}^{th} \times \emptyset}{\varphi} + 1}{\frac{\Delta_{ST}^{th} \times \emptyset}{\rho_{Al}} + \frac{(1-\varphi)}{\varphi} \times \frac{\Delta_{ST}^{th} \times \emptyset}{\rho_{Al_2O_3}} + \frac{1}{\rho_{CuO}}} \qquad \textit{Équation IV.12}$$

Le Tableau IV.4 donne les valeurs de la $Densité_{th}$ pour chaque stœchiométrie de nanothermites Al/CuO considérée dans l'étude.

*Tableau IV.4 : $Densité_{th}$ pour le couple Al/CuO en fonction de la stœchiométrie.*

| $\emptyset$ | **Densité$_{th}$ (g.cm$^{-3}$)** |
|---|---|
| **1,0** | 4,97 |
| **1,2** | 4,82 |
| **1,4** | 4,69 |

## IV.1.2. Caractérisation des nanothermites élaborées

Pour chaque stœchiométrie, 1,0, 1,2 et 1,4, des mesures de vitesse de combustion à l'ambiante et en bombe manométrique ont été réalisées afin de comparer la réactivité des poudres et confirmer les résultats publiés dans [67], [108].

### *IV.1.2.1. Vitesse de combustion*

Les nanopoudres Al/CuO, non compactées, sont déposées dans une glissière en PEEK (PolyEtherEtherKetone) de 40 mm de long, 2 mm de profondeur et 2 mm de large. Une caméra rapide Photron avec une fréquence d'acquisition de 50 000 fps est placée perpendiculairement au front de propagation afin de déterminer la vitesse de flamme. L'initiation de la combustion est réalisée en une extrémité et 2 essais sont effectués par échantillon (*cf.* Figure IV.18).

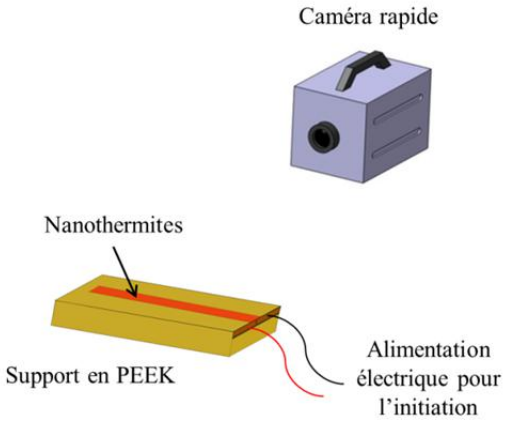



*Figure IV.18 : Schéma du banc de mesure de la vitesse de combustion.*

En supposant un front de combustion stationnaire, la vitesse de propagation $V_p$ du front de flamme est ensuite déterminée avec la formule suivante :

$$V_p = \frac{d}{N} \times fps \qquad \textit{Équation IV.13}$$

Avec $d$ la longueur de la glissière en PEEK, $N$ le nombre d'images et $fps$ la fréquence d'acquisition des images.

La Figure IV.19 présente les images enregistrées par la caméra rapide (1 image sur 3, soit 60 µs entre chaque image) pour chacune des trois stœchiométries testées : 1,0, 1,2 et 1,4. Nous notons que les réactions sont très lumineuses (le diaphragme de la caméra étant presque entièrement fermé pour obtenir des images exploitables).

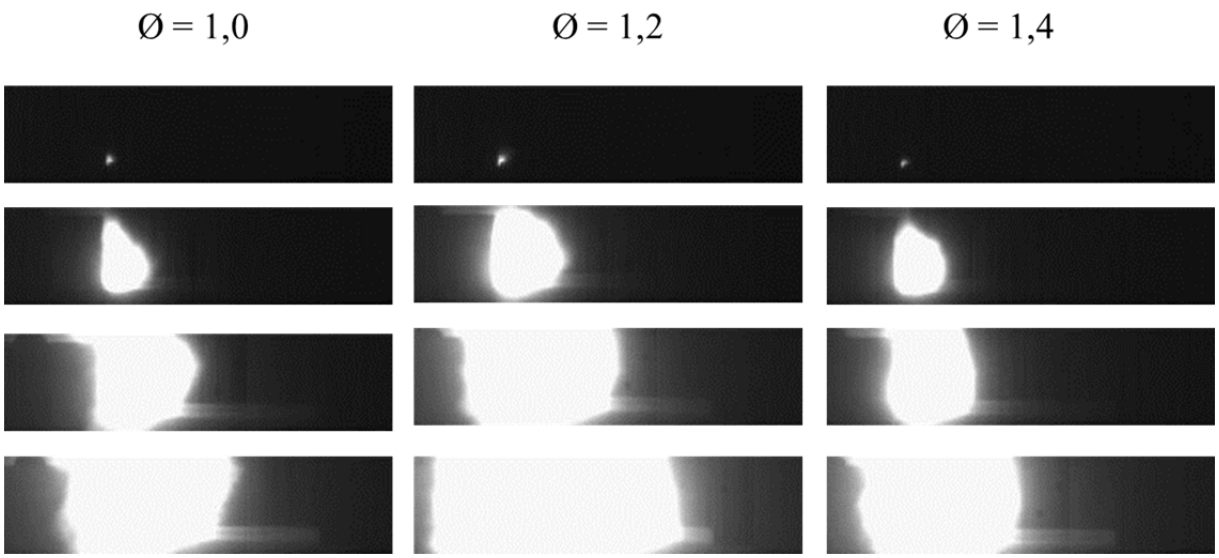



*Figure IV.19 : Images de la propagation du front de flamme pour des nanothermites Al/CuO avec 3 stœchiométries différentes.*

Les vitesses de combustion déterminées à partir du traitement des images sont reportées dans le Tableau IV.5. La vitesse maximale de 250 ± 20 $m.s^{-1}$ est obtenue pour la stœchiométrie 1,2. Ce résultat est en cohérence avec des expériences similaires réalisées sur des nanothermites Al/$MoO_3$ [67] montrant des vitesses de combustion maximales pour des stœchiométries avec un excès d'Al : $1 < \emptyset < 1{,}5$.

*Tableau IV.5 : Vitesses de combustion des nanothermites Al/CuO pour différentes stœchiométries.*

| **Stœchiométrie** $\emptyset$ | **Vitesse de combustion ($m.s^{-1}$)** |
|---|---|
| **1,0** | 143 ± 10 |
| **1,2** | 250 ± 20 |
| **1,4** | 154 ± 15 |

### *IV.1.2.2. Pression*

Des mesures de pression en bombe manométrique (*cf.* Figure IV.20) ont ensuite été réalisées pour les 3 stœchiométries 1,0, 1,2, 1,4. La rondelle en nylon contenant les nanothermites Al/CuO est placée au centre de la bombe manométrique. Le volume libre est 53 ± 6 $mm^3$ et la masse de nanothermites est d'environ 8 mg ce qui représente une densité de chargement très faible *(~3,5 %* $Charg$). Le capteur de pression est un Kistler (Type 6215).

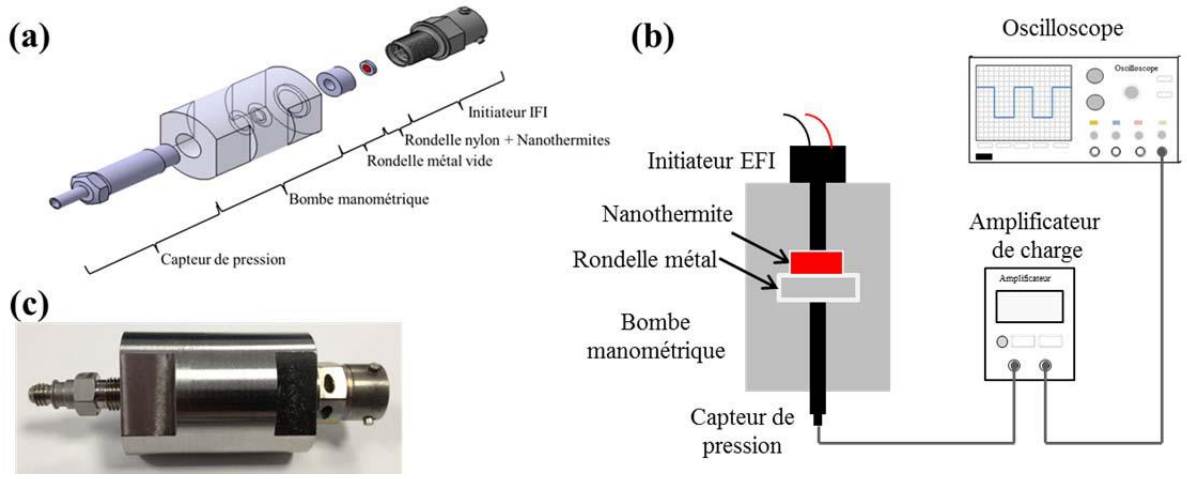



*Figure IV.20 : Schémas (a) de la bombe manométrique et (b) du montage de mesure de pression. (c) Photo de la bombe manométrique assemblée.*

La Figure IV.21 présente la pression en fonction du temps pour chacune des stœchiométries testées.

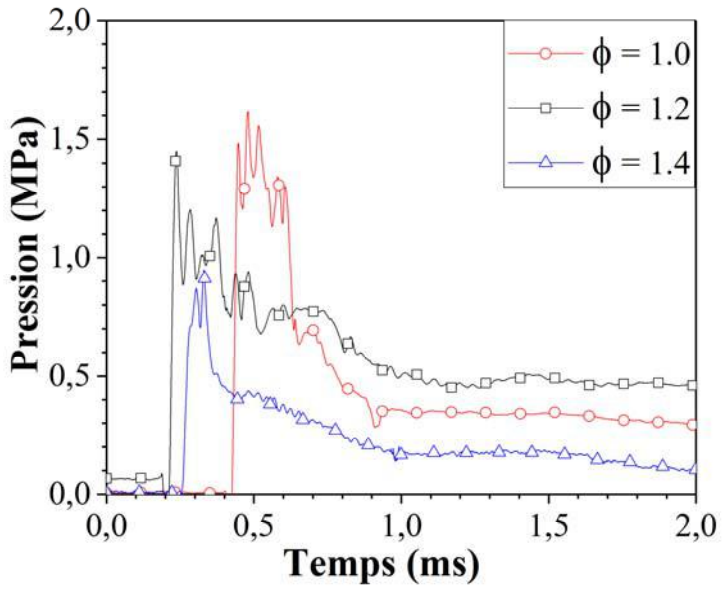



*Figure IV.21 : Evolution de la pression en bombe manométrique en fonction du temps pour les différentes stœchiométries d'Al/CuO considérées.*

Les valeurs de la pression maximale générée et le temps d'initiation, qui correspond au temps nécessaire pour atteindre 10 % de la pression maximale ainsi que la rampe de pression (vitesse de montée en pression mesurée entre 10 % et 90 % de la pression maximale), sont présentées dans le Tableau IV.6. La composition de stœchiométrie $\emptyset = 1{,}0$ génère la pression la plus importante (1,6 ± 0,1 MPa), soit 23 % de plus que pour $\emptyset = 1{,}2$. Cependant, le temps d'initiation et la rampe de montée en pression sont les plus rapides pour la composition de

stœchiométrie $\emptyset = 1{,}2$ avec un temps d'initiation de 215 ± 5 µs (divisée par 2 par rapport à $\emptyset = 1{,}0$) et une montée en pression de 33 ± 4 MPa.ms$^{-1}$ (7 % de plus que pour $\emptyset = 1{,}0$). La stœchiométrie $\emptyset = 1{,}4$ possède une pression maximale plus faible que pour $\emptyset = 1{,}2$ (43 % de moins que $\emptyset = 1{,}0$) et une rampe de pression 3 fois inférieure à celle obtenue pour $\emptyset = 1{,}2$.

*Tableau IV.6 : Synthèse des caractérisations en pression des mélanges de nanopoudres Al/CuO : temps d'initiation, pression maximale et rampe de pression.*

| **Stœchiométrie ∅** | **Temps d'initiation (µs)** | **Pression maximale (MPa)** | **Rampe de pression (MPa.ms$^{-1}$)** |
|---|---|---|---|
| **1,0** | 433 ± 12 | 1,6 ± 0,1 | 31 ± 4 |
| **1,2** | 215 ± 5 | 1,3 ± 0,2 | 33 ± 4 |
| **1,4** | 261 ± 9 | 0,9 ± 0,1 | 12 ± 2 |

### IV.1.3. Résumé

Les nanothermites élaborées à partir de nanopoudres Al et CuO génèrent une impulsion de pression comprise entre 0,9 et 1,6 MPa à très faible densité de chargement (quelques % $Charg$) en fonction de la stœchiométrie. La vitesse de réaction maximale est obtenue pour $\emptyset = 1{,}2$. Ainsi, l'actionneur pyrotechnique du sectionneur sera réalisé avec une nanothermite Al/CuO $\emptyset = 1{,}2$. La densité de chargement (% $Charg$) sera ajustée pour obtenir les temps de sectionnement inférieurs à 1 ms.

## IV.2. Assemblage et caractérisation des dispositifs sectionneurs

Différents sectionneurs ont été assemblés suivant la procédure détaillée sur la Figure IV.22.

En résumé, les deux PCB sont étuvés avant le collage du pyroMEMS à l'aide d'une colle époxy non conductrice. Ensuite, les contacts électriques entre le pyroMEMS et le PCB inférieur sont réalisés par ball bonding : un fil en or est fondu à l'aide d'une décharge électrique créant ainsi une boule qui est ensuite appliquée sur le contact de la puce. En appliquant une force associée à des ultrasons une liaison entre le fil et le contact est réalisée. La seconde partie du contact, sur le PCB, est réalisée en écrasant le fil sur ce dernier et en appliquant une force et des ultrasons. Par précaution, pour renforcer la tenue mécanique des fils de connexions du pyroMEMS au PCB, les fils sont encapsulés dans une résine solide. La rondelle contenant la poudre Al/CuO est positionnée sur la puce avant de refermer la cavité en brasant la pastille de cuivre avec une pâte à braser. Enfin, l'étanchéité de la cavité sous la piste en cuivre est réalisée avec une colle non conductrice.




*Figure IV.22 : Images illustrant les principales étapes d'assemblage du sectionneur.*

Le sectionneur monté, son fonctionnement doit être évalué.

## IV.2.1. Caractérisation de l'ouverture du court-circuit

La Figure IV.23 présente le schéma du banc de test du basculement ON → OFF. Un courant continu de 1 A est envoyé dans la pastille en cuivre. Un créneau de courant de 2 A est envoyé dans le pyroMEMS (actionneur pyrotechnique) pour initier la réaction de la nanothermite.

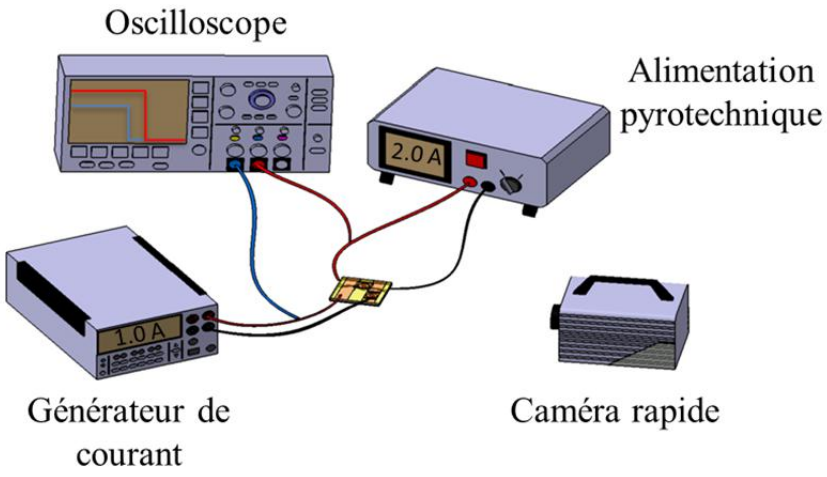



*Figure IV.23 : Schéma du banc de caractérisation de l'ouverture du court-circuit.*

La caméra rapide Photron FAST CAM (30 000 images/secondes) est utilisée pour suivre le mouvement de la piste sous l'effet de la pression et un oscilloscope enregistre les signaux électriques aux bornes des pistes en cuivre. La Figure IV.25 donne un exemple de courbes ainsi relevées sur l'oscilloscope et témoignant de l'ouverture du court-circuit lorsque le courant aux bornes des pistes en cuivre passe de 1 A à 0 en un peu moins de 0,6 ms.

La Figure III.11 du chapitre III section III.3.2 présente l'évolution du temps d'initiation du pyroMEMS V2 avant assemblage dans le sectionneur, c'est-à-dire puce nue.

Rappelons que le temps d'initiation diminue rapidement lorsque le courant d'initiation augmente et que la condition de non feu est de 0,61 A, respectant la contrainte du cahier des charges. **Le temps d'initiation est 0,40 ± 0,06 ms pour un courant d'initiation de 2 A.**

Ensuite, 3 tests d'initiation ont été réalisés après assemblage de la puce pyroMEMS sur le PCB inférieur. Le temps d'initiation, $t_{initiation}$, sous 2 A est mesuré à 0,36 ± 0,07 ms, donc similaire à celui avant assemblage. L'assemblage, notamment le câblage par fil, n'a donc pas d'influence majeure sur l'initiation de la puce pyroMEMS en elle-même.

Ensuite, les pyroMEMS ont été assemblés avec les rondelles de nanothermites. 9 prototypes ont été testés suivant trois configurations différentes :

- Configuration 1 : % $Charg$ de 5,6 %,
- Configuration 2 : % $Charg$ de 10,6 %,
- Configuration 3 : % $Charg$ de 19,1 %.

La Figure IV.24 présente le principe de fonctionnement du sectionneur et la Figure IV.25 les signaux enregistrés pendant les tests de sectionnement.

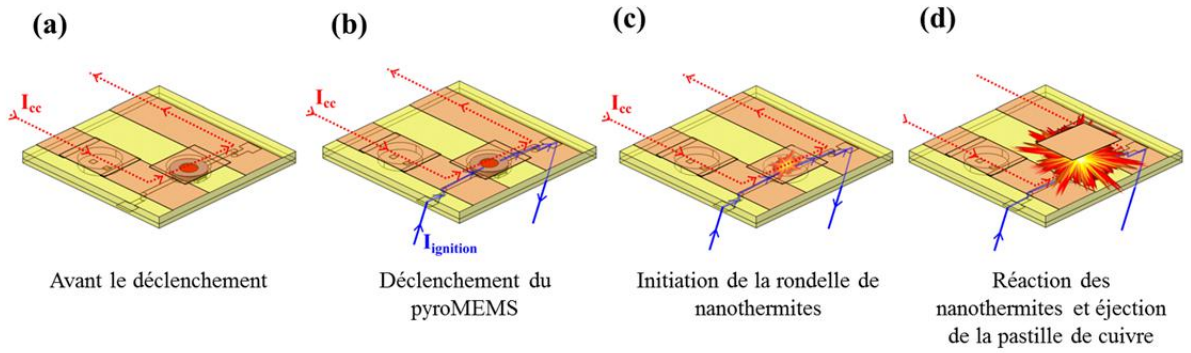



*Figure IV.24 : Schémas illustrant le principe de fonctionnement du sectionneur. Les flèches et lignes pointillées rouges représentent le courant traversant les pistes en cuivre avant le sectionnement. Les flèches et lignes continues bleues représentent le courant d'initiation de l'actuateur pyrotechnique déclenchant la réaction de combustion du pyroMEMS puis de la rondelle de nanothermites.*

Sur les courbes de courant de la Figure IV.25, correspondant à la configuration 2, le temps de sectionnement, $t_{ON\text{-}OFF}$, mesuré entre le début de la consigne d'initiation en courant et le moment où le courant aux bornes des pistes en cuivre chute à zéro est de 0,68 ms.

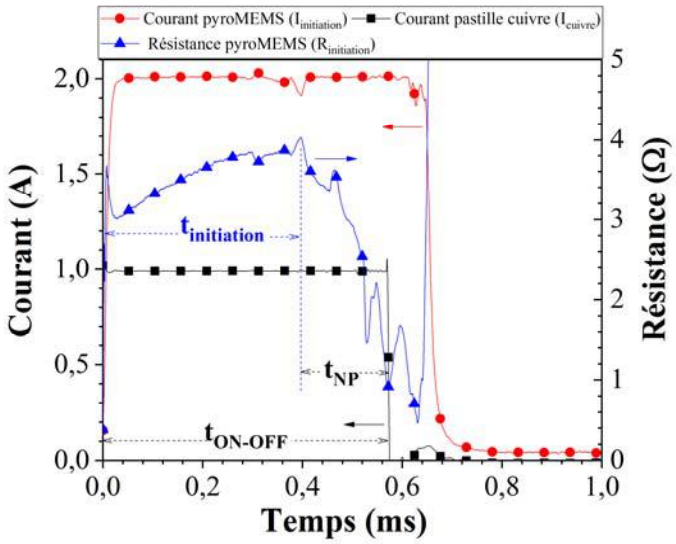



*Figure IV.25 : Evolution du courant dans le pyroMEMS et aux bornes de la piste en cuivre, pendant le test de fonctionnement du sectionneur.*

Notons que, lorsque le courant dans la pastille en cuivre chute à zéro, le courant dans l'actionneur pyrotechnique est toujours présent pendant un temps, $t_{NP}$. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'après l'initiation de la puce pyroMEMS un courant peut passer au travers de la nanothermite disposée juste au-dessus, en combustion, puisque l'aluminium et l'oxyde de cuivre sont conducteurs.

La Figure IV.26 présente des photos d'un des prototypes de la configuration 2 avant et après le sectionnement. La pastille de cuivre a bien été éjectée en totalité du prototype après le test.

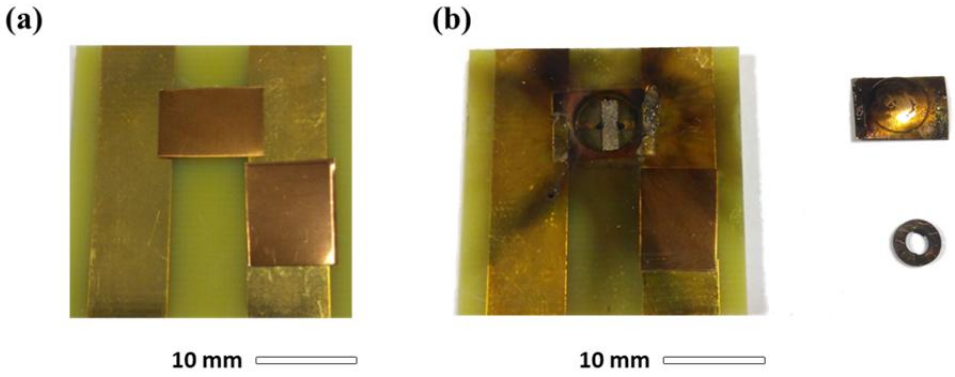



*Figure IV.26 : Photos du dispositif avant (a) et après (b) le test de sectionnement.*

Sur l'ensemble des 9 essais réalisés sur les démonstrateurs assemblés, la pastille de cuivre a été arrachée à chaque fois (soit 100 % de succès). Ces résultats valident donc le concept et le dimensionnement de chacune des parties du système. Le détail des résultats est donné dans le Tableau IV.7 et la Figure IV.27 présente l'évolution du temps de sectionnement en fonction de la densité de chargement. Le temps de sectionnement diminue lorsque le

% Charg augmente pour s'approcher de la valeur du temps d'initiation de la puce pyroMEMS. Multiplier par 3 le % Charg (de 5,6 % à 19,1 %) divise le temps de sectionnement par 2. Augmenter le % Charg au-delà de 19 % Charg n'est pas utile car le temps de sectionnement ne peut pas être inférieur au temps d'initiation du pyroMEMS soit 0,40 ms comme mis en évidence sur la Figure IV.27.

*Tableau IV.7 : Valeurs des % Charg et des temps de sectionnement en fonction de la configuration utilisée. Il s'agit de valeurs moyennes sur 3 tests pour chaque densité de chargement.*

| **Séries** | **Densité de chargement, % Charg (masse Al/CuO)** | **Temps de sectionnement, $t_{ON-OFF}$ (ms)** |
|---|---|---|
| 1 | 5,6 % ± 0,5 % (5,59 mg ± 0,69 mg) | 1,02 ± 0,49 |
| 2 | 10,6 % ± 0,5 % (10,58 mg ± 0,69 mg) | 0,63 ± 0,23 |
| 3 | 19,1 % ± 0,9 % (13,24 mg ± 0,94 mg) | 0,57 ± 0,11 |

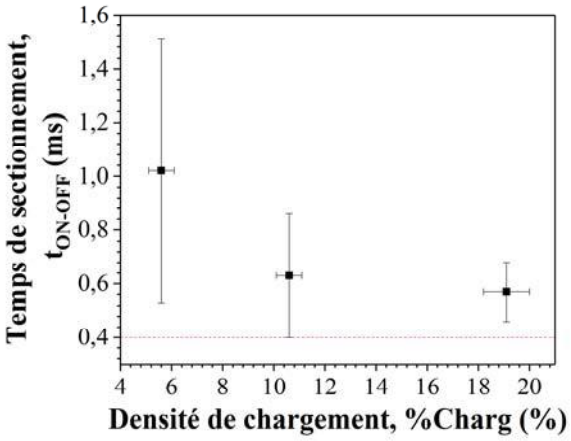



*Figure IV.27 : Temps de sectionnement en fonction de la densité de chargement. La ligne en pointillé rouge correspond au temps d'initiation du pyroMEMS.*

Enfin, la Figure IV.28 montre une image sur 3 des premières images captées par la caméra rapide, soit 100 µs entre chaque image pour les trois configurations testées. Notons que les réactions sont très lumineuses notamment pour la configuration 3. Le diaphragme de la caméra étant presque entièrement fermé pour obtenir des images exploitables.

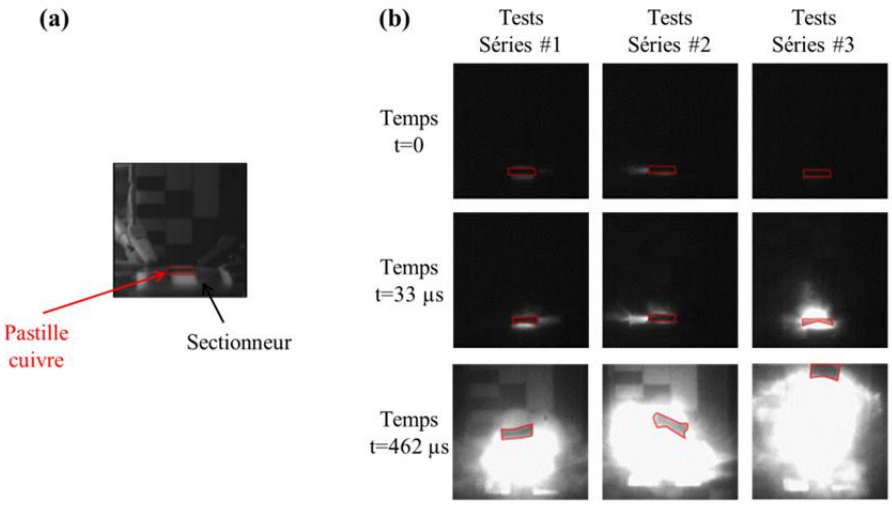



*Figure IV.28 : Images de la fonction de sectionnement pour les trois configurations testées.*

### IV.2.2. Fiabilité de l'ouverture du court-circuit

Afin de déterminer la fiabilité et la reproductibilité des assemblages, une dizaine de prototypes a été réalisée dans la configuration 3. Lors des tests, 100 % des prototypes ont fonctionné, c'est-à-dire que le sectionnement a bien eu lieu. Le temps de sectionnement sur ces 10 essais vaut 0,57 ± 0,11 ms.

### IV.2.3. Caractérisation de l'ouverture du court-circuit

Jusqu'ici, la pastille en cuivre arrachée est éjectée et non récupérée, ce qui n'est pas envisageable pour un produit industriel. Ainsi, une solution de récupération de piste utilisant la détente d'un ressort a été développée afin de proposer un démonstrateur représentatif d'un produit industriel.

Le principe de fonctionnement du dispositif de récupération conçu est présenté en Figure IV.29 et les schémas 3D de chacune des pièces le constituant sont montrés en Figure IV.30. La solution choisie a été d'ajouter une pièce dite « de blocage » de la pastille de cuivre fabriquée par impression 3D. Une pièce dite « de maintien », réalisée elle aussi en impression 3D, est collée à la pastille de cuivre. Elle contient un ressort maintenu en compression. Lors de l'éjection de la pastille en cuivre avec sa pièce de maintien dessus, le ressort se détend dans les emplacements prévus dans la pièce de blocage et maintient ainsi la pastille en cuivre dans cette position comme présenté sur la Figure IV.29.

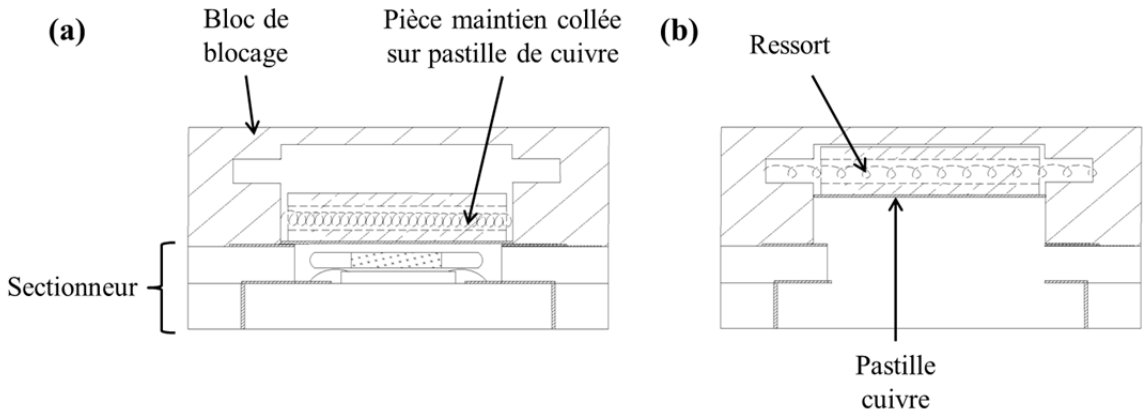



*Figure IV.29 : Principe de fonctionnement du dispositif de récupération de la pastille de cuivre (a) avant et (b) après actionnement du sectionneur.*

Comme présenté sur la Figure IV.30, la pièce de blocage est composée de deux parties : A et B dans lesquelles le sectionneur vient s'insérer. Les deux pièces sont maintenues en place à l'aide de boulons.

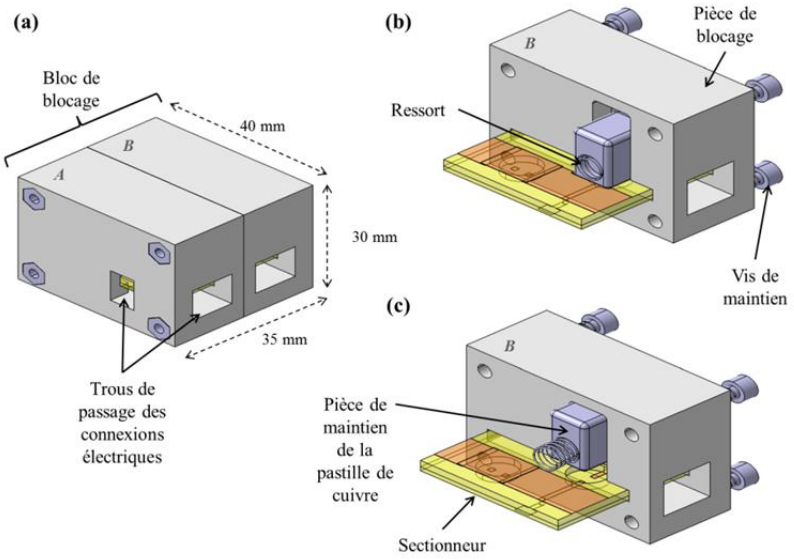



*Figure IV.30 : Schémas en 3D du dispositif de récupération de la piste de cuivre. (b) avant et (c) après actionnement du sectionneur.*

La fiabilité du dispositif de récupération dépend du dimensionnement du ressort et notamment du temps de détente du ressort $t_{ressort}$ donné par l'Équation IV.14.

$$t_{ressort} = \frac{\pi}{2} \times \sqrt{\frac{m_{ressort}}{K}} \qquad \text{Équation IV.14}$$

Avec $m_{ressort}$ la masse du ressort, ici 100 mg, et $K$ la constante de raideur du ressort, ici égale à 0,38 N.mm$^{-1}$.

Avec ces valeurs, le ressort se détend en 800 µs, ce qui est suffisant puisque la pièce de maintien ainsi que la pastille de cuivre sont éjectées à une vitesse de 6 $mm.s^{-1}$ (Voir Annexe III), si l'on considère la configuration 3, donnant les temps de sectionnement le plus courts. Le diamètre du trou dans lequel le ressort se détend est de 5 mm, soit 1000 fois plus grand que la longueur minimale nécessaire à la détente du ressort. Ceci montre aussi que la solution envisagée est théoriquement fonctionnelle. Pour plus de détails sur le dimensionnement du ressort se référer à l'Annexe III.

Finalement, le dispositif de récupération a été testé sur 5 sectionneurs en configuration 3 comme présenté sur la Figure IV.31. Nous avons obtenu 80 % de succès : sur 4 des 5 tests, la pastille de cuivre a été maintenue en position haute dans la pièce de blocage validant ainsi le concept de récupération. La seule défaillance observée est associée à une mauvaise découpe de la pastille de cuivre dont la taille était légèrement plus grande que la pièce de maintien, de 300 µm. Or, la cavité prévue pour faire coulisser la pièce de maintien et la pastille de cuivre dans le bloc de blocage possède une dimension égale à celle de la pièce de maintien, avec une tolérance de 100 µm, comme présenté sur la Figure IV.31. On comprend donc facilement que la pastille de cuivre, plus large que la pièce de maintien, ne puisse pas coulisser dans la cavité et compromette le bon fonctionnement du dispositif.

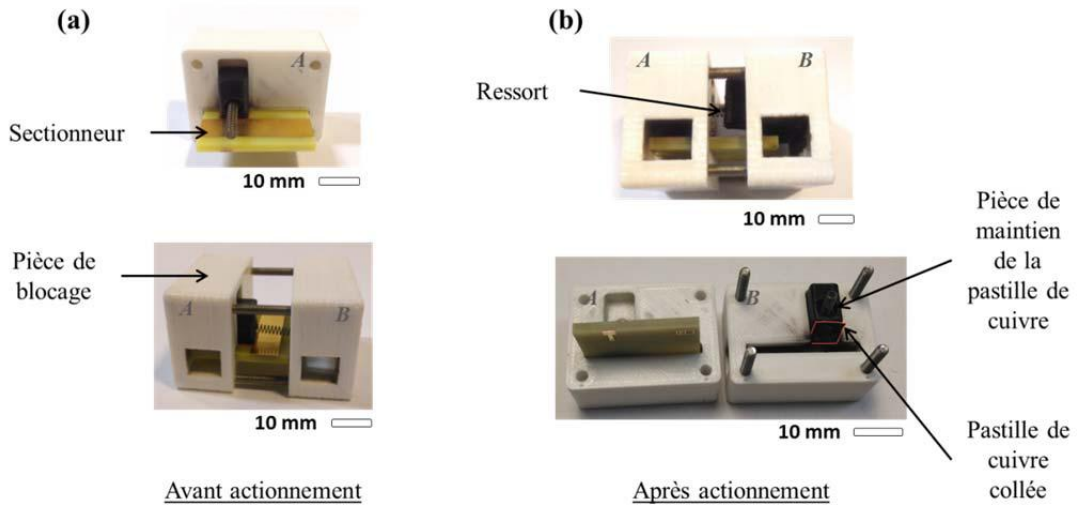



*Figure IV.31 : Photos de l'assemblage du dispositif de récupération de la pastille de cuivre, (a) avant et (b) après actionnement du sectionneur.*

## IV.3. Conclusion

Cette étude a permis de valider un nouveau type de sectionneur à partir de nanothermites permettant de rompre une connexion en moins de 1 ms (0,56 ms) sous l'effet d'une commande électrique (2 A, 400 µs). Sans le dispositif de récupération de pastille le sectionneur a un encombrement $< 3\ cm^3$ et n'intègre aucune substance/poudre classée pyrotechnique ou impactée par la réglementation REACH.

De plus, tel que conçu, le sectionneur est versatile et peut adresser de nombreuses applications de sécurité. D'abord, le choix de braser une pastille de cuivre sur un PCB permet de modifier la taille et surtout l'épaisseur de cette dernière en fonction de l'encombrement et des courants à transiter en fonction des applications. Ensuite, les conditions d'actionnement en termes de pressurisation et temps d'actionnement sont facilement réglable en jouant sur le pourcentage de chargement de nanothermites dans la cavité sous la piste et la stœchiométrie du mélange.

# Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites

Andréa Nicollet, Ludovic Salvagnac, Vincent Baijot, Alain Estève, Carole Rossi *
*University of Toulouse, LAAS-CNRS, 7 Avenue du Colonel Roche, F-31400 Toulouse, France*

Pyroswitches and circuit breakers play an important safety role in electrical systems. A miniature one-shot circuit breaker based on the violent reaction of a nanothermite is presented for safety application as protection against overcurrent, external perturbation and short circuit of a broad range of equipment and systems. This device consists of two circuits assembled together to define a cavity. An ignition chip is placed into this cavity and ignites, within less than 100 µs, a few milligrams of nanothermites powder. The resulting violent reaction interrupts a thick copper connection within 1 ms. After the presentation of the device design, fabrication and assembly, we demonstrate the good operation and reproducibility of the device (100% of success rate) with a response time much lower than that of classical mechanical circuit breakers, which are slow. The response time can be tuned from 1.02 ms to 0.57 ms just by adjusting the mass of nanothermites from 5.59 to 13.24 mg, i.e., adjusting the volumetric solid loadings from 5.6 to 19%. The nanothermites-based circuit breaker presented in this paper offers unprecedented advantages: it is built using only safe substances and is based on a low-cost mass fabrication process that is compatible with electronics. The proposed concept is generic and can be applied to a large number of applications (electrical storage, aerospace manufacturing, human safety, demolition parachute opening, road vehicles, battery powered machines. . .).

## 1. Introduction

Energetic materials are the only attractive sources of "dormant" energy, exhibiting long shelf life (decades) that can very quickly deliver gas, heat, and chemical species. For context, the decomposition of thermites can produce ~4 MJ/kg, which approaches the combustion of hydrocarbon materials (~50 MJ/kg), whereas a modern chemical lithium-ion battery stores only 0.5 MJ/kg [1]. Therefore, energetic materials remain very attractive, even with a conversion efficiency of 10%, because they can provide fast reactions and high energy densities concomitantly with long shelf life, thus enabling autonomous actions under infrequent and extreme conditions better than any other systems. The technology for making traditional energetic materials still relies on either the physical mixing of solid oxidizers and fuels or the incorporation of oxidizing and fuel moieties into one single molecule, referred to as monomolecular energetic materials. Although much progress has been made in traditional energetic formulations and their integration into miniaturized devices, they still emanate from old and unsafe technologies based on the processing of granular solids. Manufacturing these granular substances into complex precise shapes is often difficult because of limitations in processing highly solid filled materials and the danger in processing energetic materials. In addition, there are as many different energetic materials as there are desired effects (rapid or slow energy release, high or low amount of gas generated), limiting their integration into generalized processes and hindering their incorporation into modern technologies and products. For two decades, nanotechnologies appear as the key to the development of future energetic materials. Nanothermites, obtained by mixing Al with oxide nanopowders (CuO, $Fe_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$, $MoO_3$, $I_2O_5$, $WO_3$, ...) [2–7] have attracted much interest because they can release twice as much energy than the best molecular explosives in a much more controlled and safe manner. Nanothermites can also have better combustion efficiencies and better ignitability compared to typical explosives [8]. In addition, the high interfacial contact between the nanoparticles (NPs) and small diffusion length scales, among other possible mechanisms, enhance the chemical kinetics between Al and oxidizer, resulting in rapid pressurization and high energy release [5,9]. In this paper, we exploit the high-pressurization capability of Al/CuO nanothermites to design and fabricate a miniature nanothermites-based circuit breaker (CB) ideally suited to protect against overcurrent,

Abbreviations: CB, circuit breaker; PCB, printed circuit board; TGA, thermo-Gravimetric analysis; NPs, nanoparticles; Al-NPs, Al nanoparticles; CuO-NPs, CuO nanoparticles.

external perturbation and short circuit of a broad range of equipment and systems. A circuit breaker is a switching device capable of making, carrying and breaking currents under normal circuit conditions. Further, a CB should be capable of interrupting the current at a succeeding current zero. All of these features make the CB an important component. Mechanical circuit breakers [10] take are relatively long time (over 1 ms) to open the circuit and have excessive volumes. A miniature (2.3 $cm^3$) nanothermites-based circuit breaker contains a switching unit, including a pyroMEMS, i.e. a pyrotechnical micro-chip capable of generating heat and pressure burst [9]. The use of pyroMEMS as a switching unit greatly miniaturizes the CB and ensures rapid interruption within less than 1ms.After the presentation of the CB concept and design, the fabrication of each part of the device is presented in detail. The electrical testing achieved on several fabricated devices demonstrates 100%success of current interruption. Results also show that the current interruption time can be easily tuned from 1.02 ms to 0.57 ms just by adapting the nanothermites solids loading, i.e. the mass of nanothermites deposited on the pyroMEMS. The nanothermites-based CB presented in this paper offers unprecedented advantages, such as the following: (1) harmless manipulation of the substances for humans; (2) integrated fabrication framework enabling low cost as well as mass fabrication, reliability and nanoscale precision; (3)increased environmental protection, only safe and environmental friendly substances and components are chosen to produce the energetic layers; and (4) versatile design that can be applied to a large number of applications (electrical storage, aerospace manufacturing, human safety, demolition parachute opening, road vehicles, battery powered machines, . . .).

## 2. Materials and experimental methods

All PCBs (Printed Board Circuits) used in this paper are fabricated by CIRLY Company (France) using standard PCB technology. Al/CuO nanothermites prepared by mixing Al and CuO nanopowders are chosen because it possesses the following characteristics: a high energy release per unit of volume (3.9 kJ/g) and a high-pressure peak with the highest pressurization rate while being safe and relatively insensitive to ESD (electrostatic discharge) [11] in comparison with other gas generator nanothermites, such as $Al/Bi_2O_3$. Moreover, Al/CuO nanothermites feature higher combustion speed than the standard nanothermites couple ($Al/MoO_3$, $Al/Bi_2O_3$ and $Al/WO_3$) [12].

The CuO nanoparticles of random shapes are supplied by SigmaAldrich with a characteristic dimension of 50 nm. The Al nanoparticles (Al-NPs) are supplied by US Research Nanomaterials, with a nominal diameter of 100 nm; they display spherical shapes with an alumina shell thickness of 4 nm, corresponding to a purity of 71%, calculated from TGA (Thermo Gravimetric Analysis) curves(see supplementary information file SI-1). Based on mass gain measurements (Δm), the mass of aluminum $m_{Al}$ can be determined ($m_{Al} = \frac{2.M_{Al}}{3.M_O}.\Delta m$) with $M_{Al}$ and $M_O$ the molar mass of aluminum (27 g.mol$^{-1}$) and oxygen (16 g.mol$^{-1}$) respectively. Then the thickness of the oxide layer ($t_{oxide}$) is calculated according to Eq. 1.

$$t_{oxide} = R_0\left(1 - \sqrt[3]{\frac{m_{Al_2O_3}}{m_{Al_2O_3} + \frac{\rho_{Al_2O_3}}{\rho_{Al}} m_{Al}}}\right) \quad (1)$$

where $R_0$ is the total particle radius; $m_{Al}$ and $m_{Al_2O_3}$ are the masses of aluminum and alumina, respectively; and $\rho_{Al_2O_3}$ (3.97 g.cm$^{-3}$) and $\rho_{Al}$ (2.7 g.cm$^{-3}$) are the densities of amorphous aluminum oxide and aluminum at room temperature, respectively. Al-NPs and CuO-NPs are then mixed in different ratios, including the fractional alumina content [5]. Nanopowders are weighed and mixed in hexane with ultrasound agitation to achieve good mixing. Fig.1(b) displays a scanning electron microscopy image from Al/CuO mixing after ultrasonic mixing. These mixtures are then deposited by drop casting and, after evaporation step, pressed into Nylon washers (2.7 or 3.2 mm in diameter and 1 mm in thickness, giving a volume of $5.7 \pm 0.9$ mm$^3$ or $8.04 \pm 0.4$ mm$^3$) using standard manual press leading to an applied force of ~ 2 daN. The pressure released by the nanothermites pellet is measured in a stainless steel cylindrical reactor, as described in a previous paper [5]. The free volume of the chamber is $53 \pm 6$ mm$^3$ and the Al/CuO mass inside is $8.3 \pm 0.3$ mg which corresponds to 3 % volumetric solids loading.

The influence of the stoichiometric ratio of Al/CuO mixing, on the pressure released measurement, is investigated in this paper. Moreover, volumetric solids loading of Al/CuO is also varied to study its effect on the operating time of the CB.

## 3. Operation principle and CB design

The proposed CB is schematically illustrated in Fig.2. The CB consists of two PCBs assembled to define a cavity of 39 mm$^3$ in volume (7 mm in diameter). The bottom PCB supports the pyroMEMS, i.e. the nanothermites ignitor on which an additional nanothermites pellet is glued. These two elements, constitutes the pyrotechnic actuator and are detailed in Fig.3. The top PCB has a separate copper track as part of the circuitry that must be disconnected as presented in Fig.2(b).

For the demonstration, we make use of a 100-µm thick Cu track. The principle of operation is very simple and can be applied to a large number of applications just by adapting the nanothermites ignitor (see Fig.2): under external command, in the form of a current (Iignition) applied to the nanothermites ignitor, the fast and violent reaction of the Al/CuO nanothermites pellet safely integrated into a hermetic cavity made by the assembly of two circuits, cut and propel a thick Cu track, thereby interrupting the current flowing through it (Icc).

The originality of our design relies on the simple soldering of the Cu track to be disconnected on the PCB's copper tracks. Therefore, the applied force necessary to eject it is independent of its thickness. For the demonstration, the overall size is set at 30 × 30 × 2.6 mm, and the copper track surface area is fixed at 8 × 10 mm. The copper track is brazed on the PCB's Cu layer (brazing surface is of 8 mm$^2$) using $Sn_{42}Bi_{57.6}Ag_{0.4}$ paste. The force required to disconnect the copper track has been experimentally measured at 41 ± 7 N. Considering the copper track surface area of 80 mm$^2$, a pressure greater than 1.1 MPa must be produced in the cavity.

As illustrated in Fig.3, the pyrotechnic actuator contains one nanothermites ignitor as presented in [13], which includes a Pyrex chip with a thin film resistance on which fifteen Al/CuO bilayers are sputtered, with each layer being 200 nm in thickness. A pellet of Al/CuO nanothermites is prepared as described in the methods section. When the current is supplied to the ignition chip, the chemical reaction occurs within less than 1 ms ($I_{ignition}$), and sparks are spread to the nanothermites pellet, which reacts violently, producing the pressure burst plotted in Fig.5. The ignition time, i.e. the delay between the application of $I_{ignition}$ and the appearance of sparks, as a function of the current applied to the nanothermites ignitor is presented in Fig.4. The minimum ignition time, $0.36 \pm 0.07$ ms, is obtained for a current of 2 A. The fire/no fire threshold is 0.5 A, which means that there is no ignition before this value.

The nanothermites ignitor contains only 282 µg of Al/CuO, leading to a pressure generation of 0.14 MPa [5] which is not enough to break the copper track (1.1 MPa of pressure needed). To generate the necessary pressure, nanothermites pellet made of nanoparticles mixing is used.

When preparing the nanothermites pellet, two parameters are important to control the pressure burst:

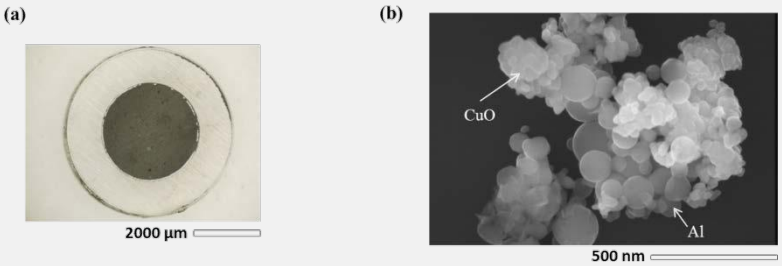



**Fig. 1.** (a) Picture of one Al/CuO nanothermites pellet (Al/CuO nanopowders compacted into a Nylon washer) and, (b) SEM picture (x 150,000) of Al/CuO mixture before compaction and prepared at an equivalence ratio of 1.2.

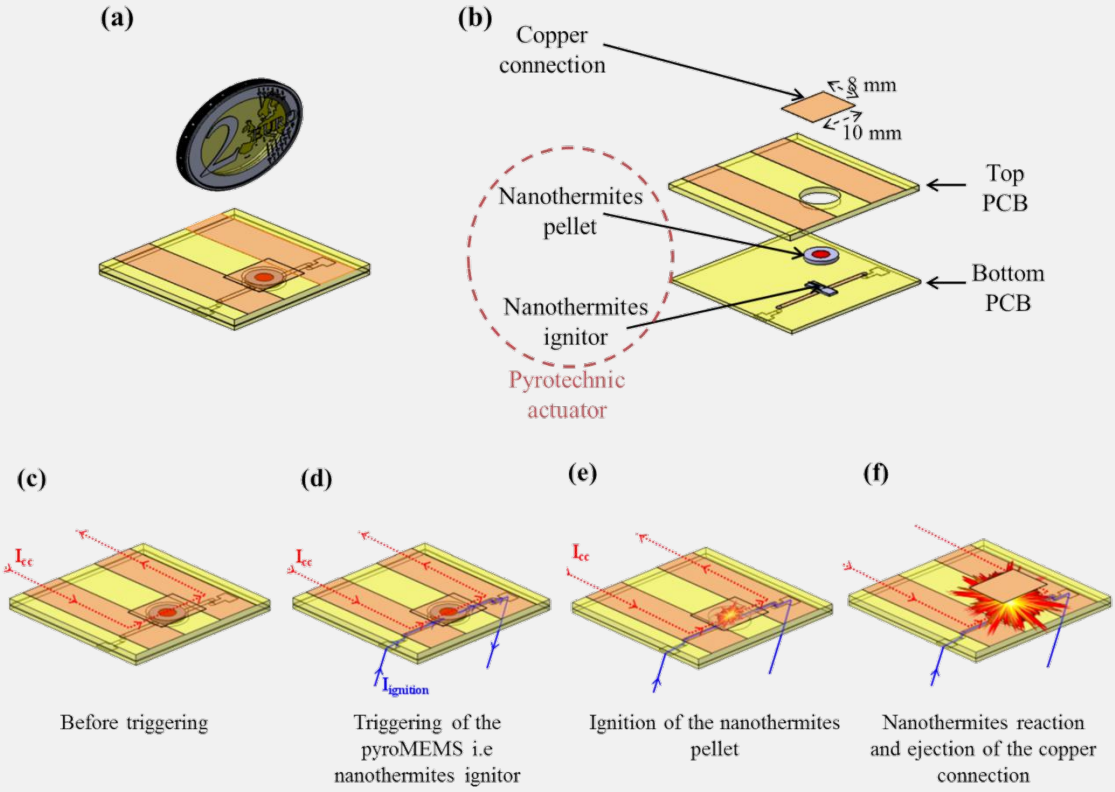



**Fig. 2.** (a) 3D schematic of the CB device and (b) exploded views. (c)–(f) Principle of operation of the CB. The red arrows represent the current flowing through the copper tracks before the switching occurs, and the blue arrows represent the currents that trigger the nanothermites ignitor and subsequent Al/CuO nanothermites reaction. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

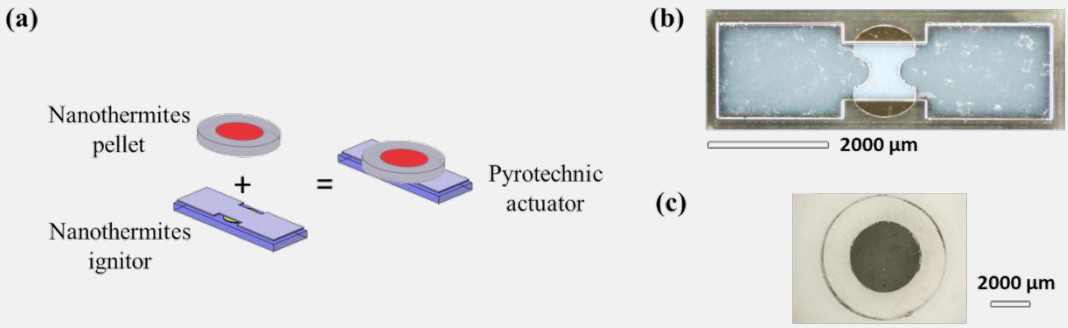



**Fig. 3.** (a) Schematic representation of the pyrotechnic actuator made of nanothermites ignitor on which a nanothermites pellet is glued using a thin layer of epoxy glue, (b) top view of one nanothermites ignition chip and (c) top view the nanothermites pellet.

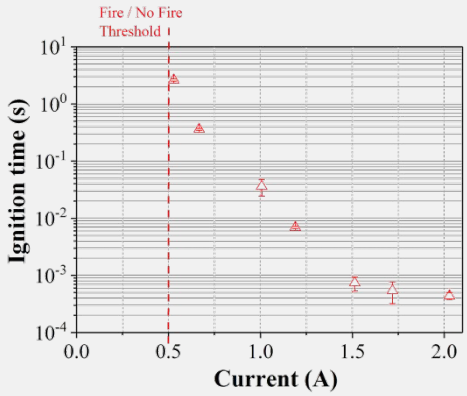



**Fig. 4.** Experimental ignition time versus ignition current applied to the ignitor's resistor.

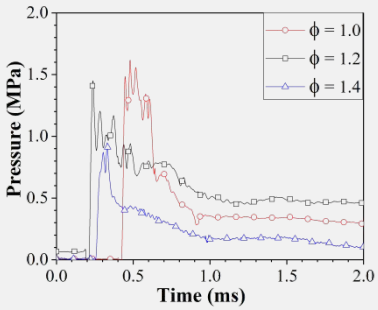



**Fig. 5.** Experimental temporal pressure evolution curves for 8.3 ± 0.3 mg of nanothermites in 53 $mm^3$ prepared at three equivalence ratios.

(i) the solid loadings (in %) and, (ii) the equivalence ratios, i.e. the proportion of Al and CuO inside the nanothermites mixture. Sanders et al. [12] find that Al/CuO has the maximum peak pressure and the maximum burn rate near stoichiometric composition in a slightly fuel-rich configuration (ϕ = 1.1). The same team shows that Al/$Bi_2O_3$ and Al/$MoO_3$ have optimum performances at an equivalence ratio between 1.2 and 1.4. They also demonstrate that increasing the density of the mixing (for Al/$MoO_3$ ) inside the burn tube increases the pressure but decreases the combustion speed. Glavier et al. [5] experimentally investigate the pressure generated by Al/CuO nanothermites in a 9 $mm^3$ closed vessel and find that increasing the volumetric solid loadings from 10 to 50% increases the pressure burst by a factor of 8. In the following sections, we consider very low solid loadings (~below 5%) to determine the optimum couple equivalence ratio, i.e. to produce the maximum pressure and pressurization rate. Three equivalence ratios near the stoichiometry are analyzed both experimentally and theoretically. Fig. 5 shows the experimental temporal pressure evolution curves from ignition to 2 ms for 8.3 ± 0.3 mg of nanothermites prepared at three equivalence ratios (ϕ = 1, 1.2, and 1.4). The pressurization rate is calculated as the slope of the initial pressure rise, P/ t, and the delay time ($t_{delay}$ ) as the time delay between ignition and pressure rise. The maximum pressure of 1.6 MPa is obtained for the stoichiometric mixing. For higher equivalence ratios of 1.2 and 1.4, the maximum pressure ($P_{max}$ ) decreases to 1.3 and 0.9 MPa, respectively. However, the highest pressurization rate (33 MPa/ms) is obtained in the fuel-rich condition (ϕ = 1.2). A micro-kinetic model developed by LAAS-CNRS is used to predict the pressure burst generated by the reaction of Al/CuO nanothermites loaded in the hermetic cavity (53 $mm^3$ in volume) initially filled with ambient air. The model is not presented in detail in this article, as it is the topic of previous articles [14,15].

Table 1 summarizes the experimental and theoretical results obtained for Al/CuO nanothermites prepared at different equivalence ratios.

At very low volumetric solids loadings, Al/CuO nanothermites can generate a pressure burst with a maximum pressure ranging from 0.9 to 1.6 MPa, tunable by the Al/CuO equivalence ratio. The highest pressurization rate and lowest delay time is obtained for ϕ = 1.2. Therefore, all Al/CuO nanothermites samples prepared for the CB tests will be prepared with an Al/CuO ratio of 1.2.

## 4. Fabrication and assembly

This section presents the assembly protocol, as summarized in Fig. 6. First, the pyroMEMS's ignitor is glued in the cavity using a thin layer of epoxy resin H70-E Epo-Tek, and then its electrical contacts are realized by ball-bonding (with 4 Au wires with 25 µm in diameter) to the electrical pads of the bottom PCB. The Au wires are encapsulated into a solid epoxy resin H70E-2 from Epo-Tek to ensure a good mechanical resistance. The free volume around the pyroMEMS is then filled with a resin from Polytec. The Al/CuO nanothermites pellet is then prepared as described in the Experimental section to obtain an equivalence ratio of 1.2. The pellet is glued onto the pyrotechnical ignitor before closing the cavity with the copper connection, which is brazed onto the top PCB. Finally, the cavity is hermetically sealed with the solid epoxy resin H70E-2 from Epo-Tek.

## 5. Testing and results

We characterize the switching characteristic and the CB performance for the fabricated devices using the following method: A constant current ($I_{cc}$) from 1 to 80 A is supplied (Keithley 2430 generator) to the two contact pads on the top surface of the PCB. A pyrotechnic exploder (NIMTECH AKLV16) is used to supply the

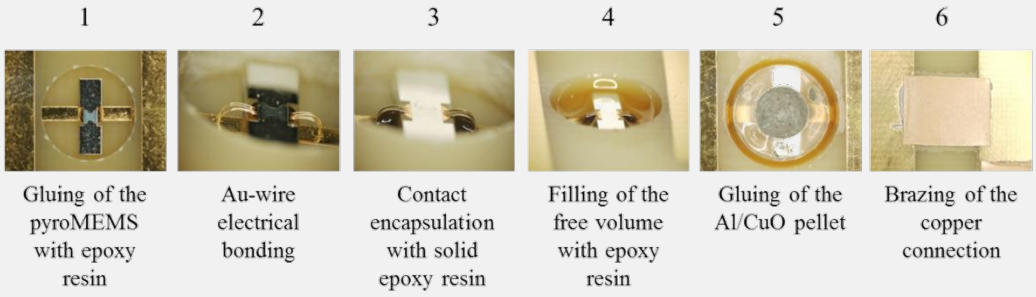



**Fig. 6.** Pictures illustrating the main CB assembly steps.

**Table 1**

Summary of experimental and theoretical maximal pressure, experimental pressurization rate and delay time obtained for 8.3 ± 0.3 mg of nanothermites in 53 $mm^3$ and prepared at three equivalence ratios.

| Stoichiometry ∅ | Theoretical $P_{max}$ (MPa) | Experimental $P_{max}$ (MPa) | ΔP/Δt (MPa/ms) | $t_{delay}$ (µs) |
|---|---|---|---|---|
| **1.0** | 1.23 | 1.6 ± 0.1 | 31 ± 4 | 433 ± 12 |
| **1.2** | 1.10 | 1.3 ± 0.2 | 33 ± 4 | 215 ± 5 |
| **1.4** | 0.96 | 0.9 ± 0.1 | 12 ± 2 | 261 ± 9 |

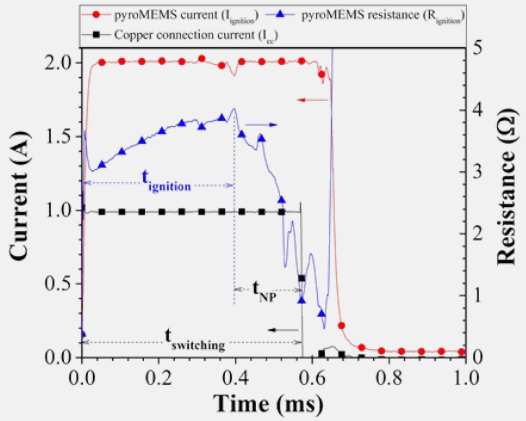



**Fig. 7.** Raw electrical curves (currents and resistance) recorded during one switching experiment (Test 2 with 10.6 mg of nanothermites).

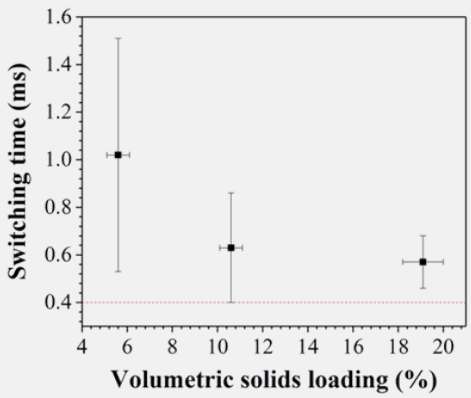



**Fig. 8.** Switching time as a function of the volumetric solids loading. The red dashed line corresponds to the ignition time of the nanothermites ignitor.

**Table 2**

Solids loading and switching times of the different configuration tested. For each solids loading, three devices are tested.

| Configuration | Solids loading (%) (mass of nanothermite) | Switching time (ms) |
|---|---|---|
| #1 | 5.6 ± 0.5 % (5.59 ± 0.69 mg) | 1.02 ± 0.49 |
| #2 | 10.6 ± 0.5 % (10.58 ± 0.69 mg) | 0.63 ± 0.23 |
| #3 | 19.1 ± 0.9 % (13.24 ± 0.94 mg) | 0.57 ± 0.11 |

nanothermites ignitor with a current pulse ($I_{ignition}$ ) of 2 A–1 ms. Both current ($I_{cc}$ and $I_{ignition}$ ) and voltage ($V_{ignition}$ ) across the nanothermites ignition chip are recorded using a Tektronix current probe TCP0030A and Tektronix oscilloscope DPO4034 respectively. A high-speed Photron FASTCAM SA3 camera records the CB operation at a frame-rate of 30,000 images per second.

Once the $I_{ignition}$ is supplied to the ignition chip, the copper connection, soldered onto the top PCB, is ejected, and $I_{cc}$ becomes null. $V_{ignition}$ /$I_{ignition}$ ($R_{ignition}$ ) represents the ignitor resistance measured between the two contact pads of the bottom PCB. Fig. 7 shows a typical behavior and raw electrical curves recorded during one test.

$I_{ignition}$ = 2 A; $R_{ignition}$ increases from 3.016 Ω to 4.032 Ω because of the heating of the Ti thin film. At 0.4ms, $I_{ignition}$ decreases at 1.927A and $R_{ignition}$ starts to drop rapidly because of the ignition of the nanothermites thin film reaction (see supplementary information file SI-2 for details). The switching time ($t_{switching}$ ) of the CB, Fig. 7, is defined as the time delay between the application of $I_{ignition}$ and the time where $I_{cc}$ becomes null; in this case, it is 0.57 ms. In summary, the nanothermites thin film, which is deposited on the ignition chip, ignites at $t_{ignition}$ , producing a violent and intense spark that ignites the combustion of the Al/CuO nanothermites pellet. The combustion of the nanothermites pellet lasts for a period of time of $t_{NP}$ before the switching occurs at $t_{switching}$ .

Producing and testing CB devices is time consuming since the tested device is not re-usable. Therefore, each experimental configuration (i.e. each different solids loading) was repeated three times, to ensure that trends are captured. All nine tests lead to successful switching. Table 2 summarizes the measured switching time for each test.

Increasing the nanothermites mass, and therefore the solids loading by ~3.5 permits the reduction of the switching time by a factor of 2.2. As expected, increasing the solids loadings reduces the free cavity volume, thus enabling a higher pressure and there-fore a greater actuation power. The switching time, plotted in Fig. 8, reaches an asymptotic value (0.4 ms) corresponding to the lowest value of $t_{ignition}$ . This value can be reduced by tuning the nanothermites ignitor has published in our previous work [13], where the minimum ignition time that we are able to achieve is 59 µs. Moreover, increasing the solids loadings increases the switching reproducibility.

Finally, Fig. 9 displays snapshots of the high-speed images for each tested CB configuration. The reactions are very bright, and we can easily see that the brightest reaction is obtained for the third test, in which the mass of nanothermites is the greatest. The time t = 0 corresponds to the image where a light is seen corresponding to the nanothermites combustion. Then, at t = 33 µs, the brightness of the reaction increases but the copper is still connected to the CB. Finally, at t = 462 µs, the copper connection is ejected from the CB. But, for the tests Series #3 the copper connection (red line) is seen at the top of the images unlike the Series #1 and #2 where the copper is in the middle of the images. This remark is coherent since the mass of Al/CuO nanothermite is greater for Series #3 than the others which leads to a more powerfull reaction and higher pressurization.

## 6. Conclusion

Miniature one-shot circuit breakers based on the combustion of a nanothermites are successfully manufactured and test. Each device is simply made from two assembled PCBs to define a hermetic cavity in which a pyroMEMS chip ignites within less than 100 µs a few milligrams of nanothermites to cut a thick copper connection. We demonstrate the good operation (100% of success rate) with a response time of 0.57 ms, which is much lower than the response time of classical mechanical circuit breakers (>1 ms).

We demonstrate that the response time, also called switching time, can be easily tuned from 1 ms to 0.57 ms by adjusting the mass

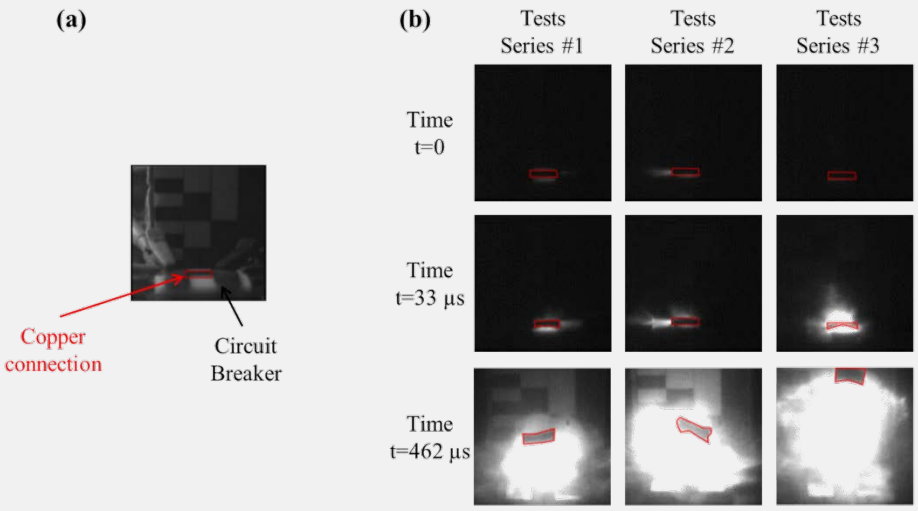



**Fig. 9.** (a) Screenshot of the image displays by the high speed camera before closing the diaphragm. (b) Snapshots of high speed images taken for the three tested CB. The time between each picture is written on the left of the images. The copper connection is marked by red line on the images for more visibility. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

of nanothermites in the cavity from 5.59 to 13.24 mg. The mini-mum switching time, which is fixed by the ignitor response, can be reduced by changing the design of the heating resistor. As published in [13], the minimum ignition time can be tuned by adjusting the heating surface area. The lowest we achieved is 59 µs. The pro-posed concept is generic and can be applied to a large number of applications (electrical storage, aerospace manufacturing, human safety, demolition parachute opening, road vehicles, battery pow-ered machines, . . .).

Note that one of the advantages of the proposed concept is that any size and Cu thickness can be designed and integrated, allowing the devices to be generic and adaptable to different applications requirements. The pressure required to pull out the connection depends only on the surface brazed surface.

## Acknowledgments

This work was supported by ANR ANR (Agence Nationale Recherche in France) grant IMPYACT (132497-LabCom2015). The authors would like to thank the French RENATECH network and FEDER funds (Fonds Européens de Développement Régional) which has partially funded the sputter deposition equipment.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found in the next page.

## References

[1] S.H. Fischer, M. Grubelich, Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals, 24th Int. Pyrotech. Semin. 220 (1998) 56, http://dx.doi.org/10.2172/658208.

[2] Y. Tao, J. Zhang, Y. Yang, H. Wu, L. Hu, X. Dong, J. Lu, S. Guo, Metastable intermolecular composites of Al and CuO nanoparticles assembled with graphene quantum dots, RSC Adv. 7 (2017) 1718–1723, http://dx.doi.org/10. 1039/C6RA25972C.

[3] X. Ke, X. Zhou, G. Hao, L. Xiao, J. Liu, W. Jiang, Rapid fabrication of superhydrophobic Al/Fe2O3 nanothermite film with excellent energy-release characteristics and long-term storage stability, Appl. Surf. Sci. 407 (2017) 137–144, http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.138.

[4] I. Monk, M. Schoenitz, R.J. Jacob, E.L. Dreizin, M.R. Zachariah, Combustion characteristics of stoichiometric Al-CuO Nanocomposite thermites prepared by different methods, Combust. Sci. Technol. 189 (2017) 555–574, http://dx.doi.org/10.1080/00102202.2016.1225731.

[5] L. Glavier, G. Taton, J.-M. Ducéré, V. Baijot, S. Pinon, T. Calais, A. Estève, M. Djafari Rouhani, C. Rossi, Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers: comparison of Al/Bi2O3, Al/CuO, Al/MoO3 nanothermites and Al/PTFE, Combust. Flame 162 (2015) 1813–1820, http://dx.doi.org/10. 1016/j.combustflame.2014.12.002.

[6] S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Control of structural refinement and composition in Al-MoO3 nanocomposites prepared by arrested reactive milling, Propell. Explos. Pyrotech. 31 (2006) 382–389, http://dx.doi.org/10. 1002/prep.200600052.

[7] E.L. Dreizin, Metal-based reactive nanomaterials, Prog. Energy Combust. Sci. 35 (2009) 141–167, http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2008.09.001.

[8] S.F. Son, B.W. Asay, T.J. Foley, Ra. Yetter, M.H. Wu, Ga. Risha, Combustion of nanoscale Al/MoO3 thermite in Microchannels, J. Propuls. Power 23 (2007) 715–721, http://dx.doi.org/10.2514/1.26090.

[9] B.S. Bockmon, M.L. Pantoya, S.F. Son, B.W. Asay, J.T. Mang, Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites, J. Appl. Phys. 98 (2005), http://dx.doi.org/10.1063/1.2058175.

[10] F. Gaudinat, A. Magne, P. Jacquot, Pyrotechnic circuit breaker, 2016, Patent-US0351363.

[11] C. Weir, M.L. Pantoya, G. Ramachandran, T. Dallas, D. Prentice, M. Daniels, Electrostatic discharge sensitivity and electrical conductivity of composite energetic materials, J. Electrostat. 71 (2013) 77–83, http://dx.doi.org/10.1016/ j.elstat.2012.10.002.

[12] V.E. Sanders, B.W. Asay, T.J. Foley, B.C. Tappan, A.N. Pacheco, S.F. Son, Reaction propagation of four nanoscale energetic composites (Al/MoO3, Al/WO3, Al/CuO, and B12O3), J. Propuls. Power 23 (2007) 707–714, http://dx.doi.org/ 10.2514/1.26089.

[13] A. Nicollet, G. Lahiner, A. Belisario, S. Souleille, M. Djafari-Rouhani, A. Estève, C. Rossi, Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition, J. Appl. Phys. 121 (2017), http://dx.doi.org/10.1063/1.4974288.

[14] V. Baijot, L. Glavier, J.M. Ducéré, M. Djafarirouhani, C. Rossi, A. Estève, Modeling the pressure generation in aluminum-based thermites, Propell. Explos. Pyrotech. 40 (2015) 402–412, http://dx.doi.org/10.1002/prep. 201400297.

[15] V. Baijot, D.R. Mehdi, C. Rossi, A. Estève, A multi-phase micro-kinetic model for simulating aluminum based thermite reactions, Combust. Flame 180 (2017) 10–19, http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.031.

# SUPPLEMENTARY FILES

## SI-1 : Electrical curves of the nanothermites ignitor

Figure SI-1 presents the TGA (thermo gravimetric analysis) curves of the Al-NPs under air in the temperature range of 30 - 1000 °C at a heating rate of 10 °C / min using a Mettler Toledo instrument. The mass gain Δm which is correlated to the Al content is measured as the difference between asymptotes at temperature 30 and 1000 °C.

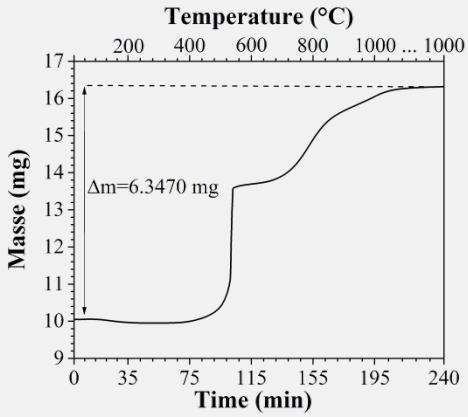



*Figure SI-1: TGA curve of Al-NPs in air.*

## SI-2 : Electrical curves of the nanothermites ignitor

Figure SI-2 shows the electrical curves of one nanothermites ignitor alone inside the cavity of the CB. The nanothermites pellet and the copper connection are not assembled on top. Instead, a photodiode is placed facing the ignitor to detect the sparks emitted during ignition. The ignition time $t_{ignition}$ of the ignitor chip is defined as the time between the application of the ignition current and the appearance of a signal from the photodiode. From the plot of Figure SI-2, we clearly see that the resistance value drop coincides with the appearance of the photodiode signal, i.e., nanothermites thin film ignition.

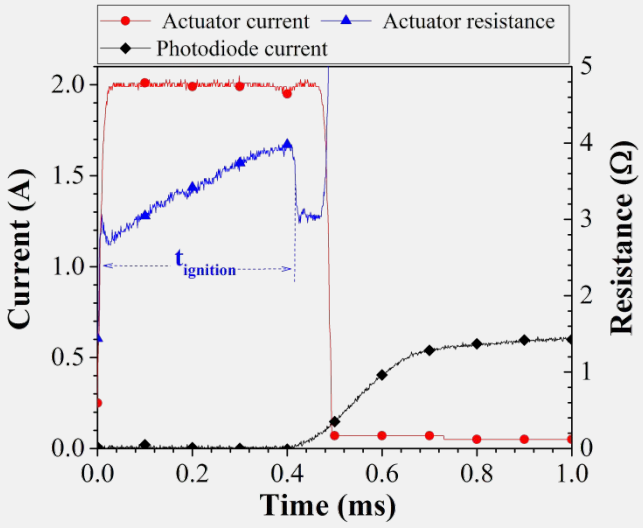



*Figure SI-2. Raw electrical curves obtained for one single nanothermites ignitor (no nanothermites pellet on it).*

# CONCLUSION GENERALE

Mes travaux de thèse se sont inscrits dans un contexte technologique initié par l'équipe NEO du LAAS dans les années 2000, visant l'intégration de nanomatériaux énergétiques dans des dispositifs MEMS pour réaliser des actionnements puissants et localisés. Dans cette perspective, **le matériau énergétique de type nanothermite est le point central de la technologie**. Différentes solutions de matériaux énergétiques déposables sur des MEMS ont été mises au point et étudiées par l'équipe pour produire l'effet désiré (génération de gaz ou de pression, émission lumineuse, production d'un choc) : notamment des assemblages particulaires aluminium/oxyde ou des matériaux plus conventionnels comme le RDX. Quel que soit le matériau pyrotechnique utilisé pour réaliser la fonction, le premier maillon de la chaine dans l'approche technologique du LAAS est un pyroMEMS qui consiste en un film mince résistif (Ti) sur lequel est déposé une nanothermite multicouches Al/CuO. En maitriser son initiation (énergie et temps d'initiation) et sa réaction (flamme et gaz générés) en fonction des paramètres de dépôt et de l'environnement (taille du filament, conditions électriques) est un préliminaire nécessaire au bon fonctionnement de tout le système pyrotechnique. Ce fut donc le premier objectif de ma thèse. Développer une filière technologique robuste et générique (haute et basse énergie) est une nécessité pour valoriser la technologie pyroMEMS dans l'industrie pyrotechnique française, et permettre les innovations attendues : cela fut le deuxième objectif de ma thèse.

Dans ce cadre, mes travaux de thèse ont apporté de la compréhension dans l'initiation des multicouches Al/CuO en fonction de la structure et ont permis le développement d'un procédé de fabrication robuste, fiable et générique pour réaliser des pyroMEMS basse et haute énergie d'initiation, diffusables dans les applications. Mes travaux ont aussi permis de diffuser la technologie pyroMEMS auprès de nombreux industriels qui ont suivi mes travaux mais qui, par contrainte de confidentialité, n'ont pu être cités dans le manuscrit. Notamment, nous avons démontré l'intérêt des pyroMEMS pour remplacer des technologies pyrotechniques vieillissantes dans le domaine de la sécurité, en réalisant deux fonctions : un inflammateur capable d'initier un secondaire (ThPP, $BKNO_3$ ou GbSe) et un sectionneur capable de détruire une piste ou circuit électrique sous commande électrique.

Le manuscrit a été construit en 4 chapitres :

Dans le **Chapitre I**, nous avons présenté les nanothermites puis détaillé l'état de l'art concernant l'initiation de ces matériaux en nous focalisant rapidement sur l'initiation électrique, méthode la plus simple et la plus intégrée de réaliser des initiateurs. Cet état de l'art a montré que peu d'études se sont attachées à comprendre les mécanismes d'initiation des nanothermites Al/CuO par point chaud, ce qui a motivé mes travaux visant le développement de règles de conception pour les pyroMEMS. Ce chapitre s'est terminé, après l'exposé de la problématique de ma thèse, par la présentation des deux systèmes : inflammateur et sectionneur, qui ont constitué les démonstrateurs technologiques de ma thèse.

Le **Chapitre II** a présenté les résultats expérimentaux, supportés par un modèle simple, sur l'étude de l'influence des paramètres environnants (taille du point chaud et vitesse de chauffe) sur l'énergie d'initiation des nanothermites multicouches Al/CuO. Ce chapitre s'est terminé sur la définition de règles de conception des pyroMEMS. On retiendra de ces travaux qu'il est important de bien définir les attentes/contraintes du dispositif pyrotechnique dans lequel sera intégré le pyroMEMS afin de concevoir l'initiateur en termes de taille du point chaud, matériau du substrat, surface et épaisseur de la nanothermite. Par exemple, si le temps d'initiation est critique, la taille du point chaud et les épaisseurs de bicouches Al/CuO, paramètres les plus influents seront réduits au maximum. Aussi ces travaux ont mis en évidence et de manière claire, la très forte influence des pertes thermiques dans les substrats et la nécessité de trouver des matériaux isolants et structurables en technologie MEMS ce qui n'est pas courant. Finalement, nous retiendrons que les mécanismes régissant l'initiation de la réaction Al/CuO par stimulation localisée et violente ($> 10^5$ $K.s^{-1}$) ne sont pas tous élucidés ce qui explique notamment les écarts obtenus sur la prédiction des temps d'initiation par le modèle mis en place et les valeurs expérimentales.

Le **Chapitre III** a d'abord présenté l'optimisation et la fabrication de pyroMEMS pour une application d'inflammateur, le but étant d'initier un secondaire pour produire du gaz. Par un travail conjoint sur l'initiateur et la nanothermite, nous avons optimisé le rendement énergétique de la puce qui s'élève à 30 a.u (intégrale du signal de la photodiode normalisée par la masse de nanothermites). Une puce pyroMEMS a été intégrée avec un secondaire de type ThPP mettant en évidence les problèmes d'interconnections inhérents à l'interfaçage de deux technologies : ici, technologie conventionnelle et MEMS. Finalement, nous avons réussi à valider la fonction « allumeur » et avons proposé une version de puces « pré-industrielle » qui sera transférée à une entreprise partenaire allemande, CICOR, après validation de quelques points de procédés toujours en cours en septembre 2018.

Le **Chapitre IV** a décrit la conception et l'assemblage d'un sectionneur destiné à rompre une piste électrique qui lie une fonction critique à son alimentation lorsqu'une menace est détectée. Pour ce faire, la puce pyroMEMS décrite dans le chapitre III a été utilisée et interfacée avec une rondelle de nanothermites Al/CuO en poudre. La combinaison de ces deux méthodes de préparation de nanothermites, permet d'une part d'utiliser les propriétés énergétiques et fonctionnelles de la puce et d'autre part les propriétés de génération de gaz des nanopoudres. Ces travaux ont permis de développer un dispositif innovant (aucune équivalence parmi les cisailles pyrotechniques jusqu'ici développées) puisque miniature et intégrable dans tout circuit imprimé ($< 3$ $cm^3$), fiable, et, très rapide (sectionnement de la piste en 0,59 ms).

***

**En résumé, ce travail de thèse a permis d'accroitre les connaissances sur l'initiation des nanolaminés Al/CuO et a abouti à la définition des règles de fabrication**

**d'initiateurs intégrant ces couches. De plus, il a été démontré la possibilité d'intégration des pyroMEMS dans deux applications pour la sécurité : un inflammateur pour générateur de gaz ou étoupille et un sectionneur de sécurité.**

A l'avenir, dans une même démarche d'industrialisation, il est nécessaire de trouver un autre matériau pour remplacer le Kapton et ainsi pouvoir développer un pyroMEMS pour des initiations basse énergie. Enfin, si les machines de dépôts le permettent, il serait intéressant d'essayer d'augmenter le nombre de bicouches Al/CuO déposées sur les pyroMEMS afin d'augmenter l'énergie dégagée par la puce.

Sur les plans scientifique et technique, le développement d'un logiciel de support aux techniciens serait idéal. Le principe serait d'avoir un logiciel dans lequel les techniciens rentrent en entrée les caractéristiques énergétiques et d'initiation de la puce pyroMEMS et que le logiciel leur donne les caractéristiques de la puce à fabriquer.

D'un point de vue applicatif, il faudrait continuer à développer l'intégration des pyroMEMS de sécurité : par exemple, la réalisation d'un dispositif anti-fraude pyrotechnique pour la protection des données, qui reste à l'heure actuelle un enjeu majeur aussi bien national que sociétal. Dans la même optique, il pourrait être intéressant de travailler sur l'intégration de capteurs sur les pyroMEMS directement, afin de rendre la puce intelligente.

Sur le plus long terme, et si la technologie d'intégration des nanothermites Al/CuO vise à être industrialisée, il est nécessaire de réaliser des études de vieillissement afin, d'une part, de comprendre les mécanismes de réactions et, d'autre part, déterminer la tenue dans le temps des initiateurs : les travaux en cours de G. Lahiner [29], [96] devraient éclairer ces aspects.

# ANNEXE I

# MESURE DE CONTRAINTE ET DE RESISTIVITE D'UNE COUCHE MINCE

# AI.1. Mesure de contrainte d'une couche mince

La contrainte de la couche mince résistive est déterminée à partir des mesures de la courbure des substrats avant et après dépôt du film résistif. La contrainte en fonction de l'épaisseur de la couche est calculée par la formule de Stoney [2] qui associe une contrainte à la courbure du substrat suivant l'Équation AI.1.

$$\sigma_C = \frac{E_S}{1-\nu_S} \times \frac{e_S^2}{6 \times e_C} \times \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \qquad \textit{Équation AI.1}$$

Avec :

$\sigma_C$ : Contrainte dans la couche déposée

$E_S$ : Module d'Young du substrat

$\nu_S$ : Coefficient de Poisson du substrat

$e_S$ : Epaisseur du substrat

$e_C$ : Epaisseur de la couche déposée

$R_0$ : Rayon de courbure initial du substrat

$R$ : Rayon de courbure après le dépôt

D'après cette formule, la couche est contrainte d'une valeur $\sigma_C$ positive ou négative.

Lorsque la contrainte est négative, la couche est dite en compression et inversement, elle est dite en tension dès lors que la contrainte est positive, comme présenté sur le schéma en Figure AI.1.

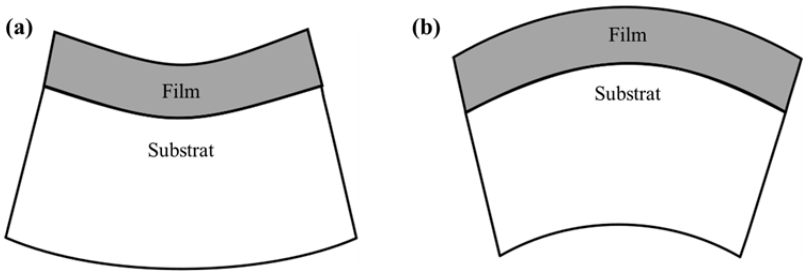



*Figure AI.1 : Comportement en (a) tension et (b) compression d'une couche mince (film) déposée sur un substrat.*

[2] G. G. Stoney, "Metallic films deposited by electrolysis," *Proc. R. Soc. A*, vol. 82, no. 553, pp. 172–175, 1909.

## AI.2. Mesure de résistivité d'une couche mince

La résistivité est, elle, mesurée à l'aide de la méthode 4 pointes. Considérant un barreau résistif avec les paramètres mentionnés sur la Figure AI.2, la résistance électrique s'écrit :

$$R = \frac{\rho \times L}{S} = \frac{\rho \times L}{e \times w} \qquad \textit{Équation AI.2}$$

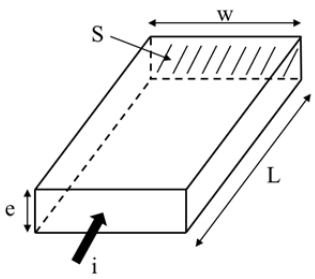



*Figure AI.2 : Schéma de la conduction dans une couche résistive.*

Avec : R : résistance (Ω)

L : longueur de la résistance (m)

e : épaisseur de la couche considérée (m)

w : largeur de la couche considérée (m)

S : section traversée par le courant i ($m^2$)

ρ : résistivité (Ω.m)

Notons que le rapport $\frac{\rho}{e}$ caractérise la résistance par carré de la couche notée R□.

La mesure de la résistivité ρ d'une couche mince d'épaisseur e par mesure 4 pointes est couramment utilisée en microélectronique. La mesure 4 pointes est réalisée avec un résistivimètre (au LAAS, CMT-SR200, Changmin Tech) qui mesure la tension de la couche après injection d'un courant de 1 mA entre les deux pointes extrêmes, comme présenté en Figure AI.3.

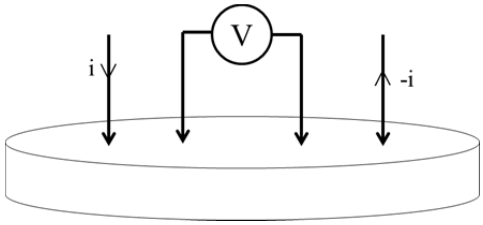



*Figure AI.3 : Schéma de la mesure de résistivité d'une couche mince avec la méthode des 4 pointes. i correspond au courant injecté dans la couche mince.*

Sachant que :

$$\frac{u}{i} = K \times \frac{\rho}{e} = K \times R\square \qquad \textit{Équation AI.3}$$

Avec K un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie des pointes de mesures, $u$ la tension et $i$ le courant.

# ANNEXE II

# ETUDE DE L'INFLUENCE DU CHANGEMENT DE PROCEDE DE DEPOT AL/CUO SUR L'INITIATION DES PYROMEMS

Cette annexe présente une étude de l'influence du changement de procédé de dépôt sur les caractéristiques d'initiation des pyroMEMS V2 développés dans le chapitre III. Ceci dans le but d'expliquer la différence de temps d'initiation observée entre les pyroMEMS V2 et « pré-industriel ». Rappelons que les pyroMEMS V2 ont été réalisés suivant le procédé de dépôt UNIVEX et les pyroMEMS « pré-industriel » suivant le procédé TFE, les deux procédés étant expliqués dans le chapitre I.

Afin de comparer l'influence de ce changement, des pyroMEMS V2 sur substrat en pyrex ont été réalisés suivant le procédé TFE et comparés aux pyroMEMS précédemment réalisés suivant le procédé UNIVEX. Ces pyroMEMS sont composés d'une nanothermite de 15 bicouches de CuO/Al 200/200 nm. La Figure AII.1 présente la comparaison des courbes d'initiation et des signaux de la photodiode entre les pyroMEMS produits suivant les deux procédés de dépôt.

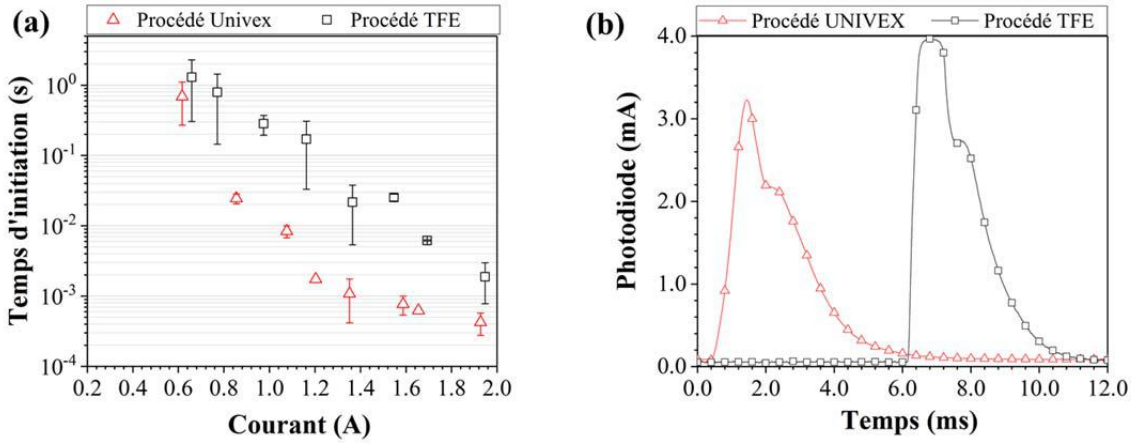



*Figure AII.1 : (a) Courbes d'initiation et (b) du signal de la photodiode (courant 1,75 A) pour les pyroMEMS V2 produits suivant le procédé UNIVEX et TFE.*

Le temps d'initiation est plus long pour le procédé de dépôt TFE que pour l'UNIVEX. Par exemple, à 1,75 A, ce dernier est multiplié par 10 entre les deux procédés. En ce qui concerne le seuil de non feu, celui-ci augmente de 5 % entre le procédé UNIVEX et TFE.

Ces différences peuvent s'expliquer par la différence de densité entre les deux CuO. En effet, une densité plus grande sur le TFE peut rendre plus difficile la libération d'oxygène du CuO vers l'Al, caractéristique de la réaction de thermite. Il faut donc apporter plus d'énergie au système et donc un temps d'initiation plus long. De plus, la différence de densité entre les deux CuO peut aussi impacter les caractéristiques physiques de la couche telles que la conductivité et la diffusivité thermique qui jouent un rôle important dans l'initiation puisqu'elles régissent le transfert de chaleur du filament chauffant à la nanothermite. Finalement, tout ceci nous amène à supposer qu'une différence de température d'initiation est surement présente entre les deux procédés, mais ce paramètre ne sera pas caractérisé dans le cadre de cette thèse.

En ce qui concerne les signaux de la photodiode obtenus pour un courant d'initiation de 1,75 A (Figure AII.1 (b)), nous pouvons observer une différence sur le temps d'initiation et aussi sur l'intensité du signal produit. En effet, sur la Figure AII.1 (b) l'intensité maximale du signal produit est de 4,0 mA pour le procédé TFE contre 3,2 mA pour le procédé UNIVEX, soit une augmentation de 25 %. La largeur à mi-hauteur du signal n'est pas modifiée. Par contre la pente du montée du signal est, elle, 3 fois plus grande pour le procédé TFE (12 $mA.ms^{-1}$ pour procédé TFE contre 4 $mA.ms^{-1}$ pour le procédé UNIVEX). Enfin, l'intégrale du signal n'est pas significativement modifiée entre les deux procédés.

En conclusion, la réaction de thermite met plus de temps à s'initier sur le TFE. Par contre, dès lors qu'elle est déclenchée, elle est plus rapide et plus intense que l'UNIVEX.

En résumé, le Tableau AII.1 donne les caractéristiques des pyroMEMS V2 produits suivant les deux procédés, UNIVEX et TFE.

*Tableau AII.1 : Comparaison des principales caractéristiques des pyroMEMS V2 produits suivant le procédé UNIVEX ou TFE.*

| | **PyroMEMS V2 / pyrex Procédé UNIVEX** | **PyroMEMS V2 / pyrex Procédé TFE** |
|---|---|---|
| **R moyen / Ecart type** ***Sur 10 mesures*** | 2,81 / 0,31 Ω | 2,75 / 0,42 Ω |
| **Seuil non feu (A)** | 0,61 | 0,64 |
| **Temps d'initiation sous 1,75 A** | 0,62 ± 0,30 ms | 6,20 ± 0,50 ms |
| **Intensité maximale de la photodiode** | 3,20 ± 0,40 mA | 3,90 ± 0,10 mA |
| **Non feu jusqu'à 0,4 A pendant 10 s** | Oui | Oui |

# ANNEXE III

# DIMENSIONNEMENT DU RESSORT DE COMPRESSION UTILISE DANS LE DISPOSITIF DE RECUPERATION DE PASTILLE DU SECTIONNEUR

# AIV.1. Détente totale d'un ressort

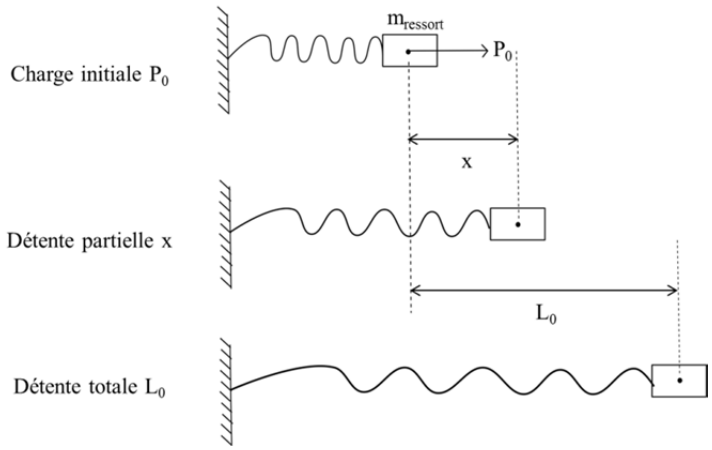



*Figure AIII.1 : Schéma de principe de la détente d'un ressort soumis à une charge initiale.*

Avec :

- K : la constante de raideur du ressort,
- $L_0$ : la longueur totale du ressort après détente,
- $P_0$ : la force de rappel du ressort,
- $m_{ressort}$ : la masse du ressort.

Le ressort de constante de raideur $K$ comprimé à une déflexion $L_0$ exerce une force $P_0$:

$$P_0 = K.L_0 \qquad \textit{Équation AIII.1}$$

Au temps t, le point d'application de la masse $m_{ressort}$ a parcouru une distance $x$ (Figure AIII.1). La déflexion du ressort est $L_0 - x$ et la poussée :

$$P_x = P_0 \frac{(L_0 - x)}{L_0} \qquad \textit{Équation AIII.2}$$

La masse a acquis une vitesse linéaire $v_x$. L'égalité entre le potentiel élastique et l'énergie cinétique acquise par la masse s'écrit :

$$P_0 \left( x - \frac{x^2}{2.L_0} \right) = \frac{1}{2} \times m_{ressort} \times v_x^2 \qquad \textit{Équation AIII.3}$$

On isole alors l'expression de la vitesse après une détente partielle $v_x$ :

$$v_x = \sqrt{\frac{2.P_0}{m_{ressort}} \times \left(x - \frac{x^2}{2.L_0}\right)} \qquad \textit{Équation AIII.4}$$

Or $v_x = \frac{dx}{dt}$. Donc la durée de la détente partielle $t_x$ vaut :

. $$t_x = \sqrt{\frac{m_{ressort}.L_0}{P_0}} \times \cos^{-1}\left(1 - \frac{x}{L_0}\right) \qquad \textit{Équation AIII.5}$$

Pour une détente totale, c'est à dire pour $x = L_0$, la durée de la détente totale $t_{L_0}$ vaut:

$$t_{L_0} = \frac{\pi}{2} \times \sqrt{\frac{m_{ressort}.}{K}} \qquad \textit{Équation AIII.6}$$

Avec $m_{ressort}$=100 mg et $K$=0,38 N.mm$^{-1}$ la **durée de la détente totale vaut 800 µs**.

## AIV.2. Vitesse de déplacement de la pièce de maintien avec la pastille de cuivre

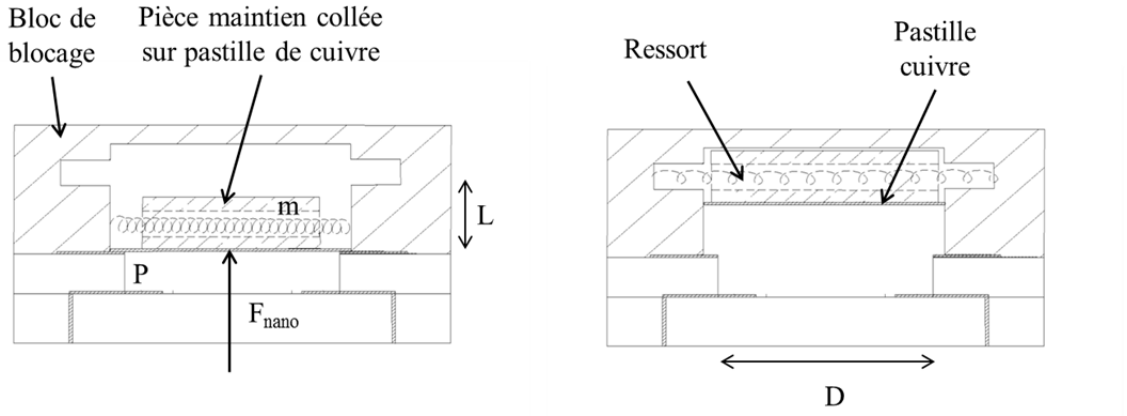



*Figure AIII.2 : Schéma de principe du dispositif de récupération de la pastille de cuivre.*

Avec :

- $F_{nano}$ : la force appliquée sur la pièce de maintien et la pastille de cuivre,
- $P$ : la pression de gaz générée dans la cavité de l'actionneur pyrotechnique (sous la pastille de cuivre),
- $S$ : la surface d'application de la pression $P$ sur la pastille de cuivre,
- $D$ : le diamètre de la cavité,
- $L$ : la longueur dans laquelle la pièce de maintien se déplace,
- $m$ : la masse de la pièce de maintien + pastille de cuivre.

Tout d'abord, nous faisons les hypothèses suivantes :

- aucune force de friction ne s'applique entre les différentes pièces,
- la force appliquée par le ressort sur les parois est négligée : les deux phénomènes sont indépendants, les pièces se déplacent puis le ressort se détend,
- la pièce de maintien et la pastille de cuivre sont pris comme une pièce solidaire et non deux pièces indépendantes et sera appelée pièce maintien/pastille par la suite,
- le poids de la pièce de maintien et de la pastille de cuivre est négligeable.

La force appliquée sur la pièce de maintien/pastille équivaut à la force de pression générée dans la cavité et qui s'applique sur la pastille de cuivre. L'égalité est donc la suivante :

$$F = P \times S = m \times x'' \qquad \textit{Équation AIII. 7}$$

Après intégration en fonction du temps :

$$x' = \frac{P \times S \times t}{m} \qquad \textit{Équation AIII.8}$$

$$x = \frac{P \times S \times t^2}{2 \times m} \qquad \textit{Équation AIII.9}$$

Le temps et la vitesse valent à $x = L$ (distance pour arriver à la détente du ressort) :

$$t = \sqrt{\frac{2 \times m \times L}{P \times S}}$$

$$v = \frac{P \times S}{m} \times \sqrt{\frac{2 \times m \times L}{P \times S}} \qquad \textit{Équation AIII.10}$$

Or, la surface d'application de la pression sur la pastille de cuivre vaut $S = \pi \frac{D^2}{4}$. La vitesse devient donc :

$$v = \sqrt{\pi \times D^2 \times \frac{P \times L}{2 \times m}} \qquad \textit{Équation AIII.11}$$

Avec :

- D=7 mm

- P= 71 bar (pour une densité de chargement de 19 % Charg)
- L=10 mm
- m=1,5 g

La configuration de test 3 (*cf.* Chapitre IV) a été choisie pour le dimensionnement car c'est la plus critique, puisque les nanothermites génèrent la plus grande pression pour l'éjection de la pastille et la mise en mouvement de la pièce de maintien/pastille.

**La vitesse de déplacement de la pièce de maintien/pastille vaut 6 mm.s$^{-1}$.**

Avec cette vitesse $v$ de 6 mm.s$^{-1}$ et un temps de détente du ressort de $t_{L_0}$ de 800 µs, la longueur minimale, ici le diamètre du trou $D_{ressort}$, prévu pour la détente du ressort est :

$$D_{ressort} = v \times t_{L_0} \qquad \textit{Équation AIII.12}$$

Avec les valeurs citées ci-dessus, **le diamètre minimum à prévoir pour la détente du ressort est de 5 µm.**

Pour des raisons pratiques et de sécurité, le diamètre réel du trou de détente du ressort a été pris égal à 5 mm, soit 1000 fois plus grand que le diamètre minimum.

# BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Petrantoni, C. Rossi, L. Salvagnac, V. Conédéra, a. Estève, C. Tenailleau, P. Alphonse, and Y. J. Chabal, "Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 8, p. 84323, 2010.

[2] M. Comet, C. Martin, M. Klaumünzer, F. Schnell, and D. Spitzer, "Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 24, 2015.

[3] A. Pivkina, P. Ulyanova, Y. Frolov, S. Zavyalov, and J. Schoonman, "Nanomaterials for Heterogeneous Combustion," *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 29, no. 1, pp. 39–48, Feb. 2004.

[4] L. L. Wang, Z. a. Munir, and Y. M. Maximov, "Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 14, pp. 3693–3708, 1993.

[5] W. Churaman, L. Currano, and C. Becker, "Initiation and reaction tuning of nanoporous energetic silicon," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 2, pp. 69–74, Feb. 2010.

[6] E. L. Dreizin, "Metal-based reactive nanomaterials," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 141–167, 2009.

[7] C. E. Aumann, G. L. Skofronick, and J. a. Martin, "Oxidation behavior of aluminum nanopowders," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 13, no. 3, p. 1178, 1995.

[8] J. Wang, A. Hu, J. Persic, J. Z. Wen, and Y. Norman Zhou, "Thermal stability and reaction properties of passivated Al/CuO nano-thermite," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 6, pp. 620–625, 2011.

[9] F. Zhang, Y. Wang, D. Fu, L. Li, and G. Yin, "In-situ Preparation of a Porous Copper Based Nano- Energetic Composite and Its Electrical Ignition Properties," pp. 1–7, 2010.

[10] K. Zhang, C. Rossi, M. Petrantoni, and N. Mauran, "A nano initiator realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 17, no. 4, pp. 832–836, 2008.

[11] G. Taton, D. Lagrange, V. Conedera, L. Renaud, and C. Rossi, "Micro-chip initiator realized by integrating Al/CuO multilayer nanothermite on polymeric membrane," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 10, p. 105009, 2013.

[12] P. Zhu, R. Shen, Y. Ye, X. Zhou, and Y. Hu, "Energetic igniters realized by integrating Al/CuO reactive multilayer films with Cr films," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 7, 2011.

[13] D. a Reese, W. Lafayette, D. M. Wright, and S. F. Son, "CuO ⁄ Al Thermites for Solid Rocket Motor Ignition," vol. 29, no. 5, pp. 1–9, 2013.

[14] S. J. Apperson, A. V. Bezmelnitsyn, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, W. A. Balas, P. E. Anderson, and S. M. Nicolich, "Characterization of Nanothermite Material for Solid-Fuel Microthruster Applications," *J. Propuls. Power*, vol. 25, no. 5, pp. 1086–1091, Sep. 2009.

[15] 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," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 1, pp. 248–256, Jan. 2004.

[16] L. Glavier, G. Taton, J. M. Ducéré, V. Baijot, S. Pinon, T. Calais, A. Estève, M. Djafari

Rouhani, and C. Rossi, “Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers: Comparison of Al/Bi2O3, Al/CuO, Al/MoO3 nanothermites and Al/PTFE,” *Combust. Flame*, vol. 162, no. 5, pp. 1813–1820, 2015.

[17] T. J. Fleck, R. Ramachandran, A. K. Murray, W. A. Novotny, G. T. C. Chiu, I. E. Gunduz, S. F. Son, and J. F. Rhoads, “Controlled Substrate Destruction Using Nanothermite,” *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 42, no. 6, pp. 579–584, 2017.

[18] M. Korampally, S. J. Apperson, C. S. Staley, J. a. Castorena, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, R. R. Mohan, A. Ghosh, L. Polo-Parada, and S. Gangopadhyay, “Transient pressure mediated intranuclear delivery of FITC-Dextran into chicken cardiomyocytes by MEMS-based nanothermite reaction actuator,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 171–172, pp. 1292–1296, 2012.

[19] K. S. Martirosyan, “Nanoenergetic Gas-Generators: principles and applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 26, p. 9400, 2011.

[20] A. Chaalane, “Microsystème de propulsion a propergol solide sur silicium : application au controle d ’ assiette de micro-drone,” Thèse de l’Université de Toulouse, 2009.

[21] P. Pennarun, C. Rossi, D. Estève, and D. Bourrier, “Design, fabrication and characterization of a MEMS safe pyrotechnical igniter integrating arming, disarming and sterilization functions,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 16, no. 1, pp. 92–100, Jan. 2006.

[22] H. Pezous, C. Rossi, M. Sanchez, F. Mathieu, X. Dollat, S. Charlot, L. Salvagnac, and V. Conédéra, “Integration of a MEMS based safe arm and fire device,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 159, no. 2, pp. 157–167, 2010.

[23] M. Petrantoni, “Nanomatériaux énergétiques sur puce: élaboration modélisation et caractérisation,” Thèse de l’Université de Toulouse, 2011.

[24] M. Bahrami, “Nanothermites multicouches Al/CuO : caractérisation et application,” Thèse de l’Université de Toulouse, 2014.

[25] G. Taton, “Conception et realisation d’un microsystème d’initiation pyrotechnique intelligent et sécurisé pour applications spatiales,” Thèse de l’Université de Toulouse, 2014.

[26] L. Glavier, “Conception et développement d’un micro détonateur électrique intégrant des nanothermites pour l’amorçage par impact d’explosifs secondaires,” Thèse de l’Université de Toulouse, 2017.

[27] A. Nicollet, L. Salvagnac, V. Baijot, A. Estève, and C. Rossi, “Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 273, pp. 249–255, 2018.

[28] A. Nicollet, G. Lahiner, A. Belisario, S. Souleille, M. Djafari-Rouhani, A. Estève, and C. Rossi, “Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 3, 2017.

[29] G. Lahiner, A. Nicollet, J. Zapata, L. Marín, N. Richard, M. D. Rouhani, C. Rossi, and A. Estève, “A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 15, p. 155105, Oct. 2017.

[30] A. Nicollet, S. Souleille, L. Glavier, L. Mazenq, L. Salvagnac, and C. Rossi, “Design, realization and characterization of several types of micro-initiators integrating Al/CuO

nanothermite: role of metallic micro-heater and substrate on fire/no fire characteristics." International Pyrotechnic Seminar (IPS), Colorado, Jul-2016.

[31] A. Nicollet, S. Charlot, V. Baijot, A. Estève, and C. Rossi, "Ultra-rapid and fully integrated active pyrotechnic safety switches integrating nanothermites." Material Research Society (MRS), Boston, Nov-2017.

[32] A. Nicollet, L. Marín, A. Belisario, and C. Rossi, "Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition and combustion." European Material Research Society (EMRS), Strasbourg, May-2017.

[33] H. Goldschmidt, "Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben.('Process for the production of metals or metalloids or alloys of the same')," Kaiserliches (German) Patent, 96317, 1895.

[34] S. H. Fischer and M. . Grubelich, "Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals," *24th Int. Pyrotech. Semin.*, vol. 220, no. 3, p. 56, 1998.

[35] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics, 87th Edition*. Taylor & Francis, 2006.

[36] H. Goldschmidt, "Method of uniting rails and the like," Patent, Cooperative Classification Y10S164/12, B23K23/00, 1914.

[37] M. R. Weismiller, J. Y. Malchi, J. G. Lee, R. A. Yetter, and T. J. Foley, "Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing thermites," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 2, pp. 1989–1996, Jan. 2011.

[38] K. K. Kuo and K. Hori, "Ignition characteristics of nanothermite systems," in *Advancements in Energetic Combustion and Chemical Propulsion*, 2008, pp. 73–86.

[39] C. Weir, M. L. Pantoya, and M. A. Daniels, "The role of aluminum particle size in electrostatic ignition sensitivity of composite energetic materials," *Combust. Flame*, vol. 160, no. 10, pp. 2279–2281, 2013.

[40] K. T. Sullivan, C. Zhu, E. B. Duoss, A. E. Gash, D. B. Kolesky, J. D. Kuntz, J. A. Lewis, and C. M. Spadaccini, "Controlling Material Reactivity Using Architecture," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 10, pp. 1934–1939, Mar. 2016.

[41] A. K. Murray, W. A. Novotny, T. J. Fleck, I. E. Gunduz, S. F. Son, G. T.-C. Chiu, and J. F. Rhoads, "Selectively-deposited energetic materials: A feasibility study of the piezoelectric inkjet printing of nanothermites," *Addit. Manuf.*, vol. 22, pp. 69–74, Aug. 2018.

[42] A. K. Murray, T. Isik, V. Ortalan, I. E. Gunduz, S. F. Son, G. T.-C. Chiu, and J. F. Rhoads, "Two-component additive manufacturing of nanothermite structures via reactive inkjet printing," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 18, p. 184901, Nov. 2017.

[43] H. Sui, S. Atashin, and J. Z. Wen, "Thermo-chemical and energetic properties of layered nano-thermite composites," *Thermochim. Acta*, vol. 642, pp. 17–24, Oct. 2016.

[44] J. Y. Ahn, J. H. Kim, J. M. Kim, D. W. Lee, J. K. Park, D. Lee, and S. H. Kim, "Combustion characteristics of high-energy Al/CuO composite powders: The role of oxidizer structure and pellet density," *Powder Technol.*, vol. 241, pp. 67–73, 2013.

[45] J. Y. Ahn, W. D. Kim, K. Cho, D. Lee, and S. H. Kim, "Effect of metal oxide nanostructures on the explosive property of metastable intermolecular composite particles," *Powder Technol.*, vol. 211, no. 1, pp. 65–71, 2011.

[46] X. Zhou, M. Torabi, J. Lu, R. Shen, and K. Zhang, “Nanostructured Energetic Composites : Synthesis , Ignition / Combustion Modeling , and Applications,” 2014.

[47] a. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimov, N. V. Sachkova, M. D. Grapes, T. P. Weihs, and a. S. Mukasyan, “Combustion in reactive multilayer Ni/Al nanofoils: Experiments and molecular dynamic simulation,” *Combust. Flame*, vol. 0, pp. 1–12, 2016.

[48] R. Shende, S. Subramanian, S. Hasan, S. Apperson, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor, S. Nicolich, and W. Balas, “Nanoenergetic composites of CuO nanorods, nanowires, and Al-nanoparticles,” *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 33, no. 2, pp. 122–130, 2008.

[49] R. Knepper, A. S. Tappan, R. R. Wixom, and M. A. Rodriguez, “Controlling the microstructure of vapor-deposited pentaerythritol tetranitrate films,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 13, pp. 1605–1613, Jul. 2011.

[50] K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko Lawrence, and T. P. Weihs, “Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 5, pp. 2915–2922, 2003.

[51] K. J. Blobaum, a. J. Wagner, J. M. Plitzko, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother, and T. P. Weihs, “Investigating the reaction path and growth kinetics in CuOx/Al multilayer foils,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 5, pp. 2923–2929, 2003.

[52] N. A. Manesh, S. Basu, and R. Kumar, “Experimental flame speed in multi-layered nano-energetic materials,” *Combust. Flame*, vol. 157, no. 3, pp. 476–480, Mar. 2010.

[53] P. Zhu, R. Shen, Y. Ye, S. Fu, and D. Li, “Characterization of Al/CuO nanoenergetic multilayer films integrated with semiconductor bridge for initiator applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 18, pp. 1–6, 2013.

[54] J. J. Granier and M. L. Pantoya, “Laser ignition of nanocomposite thermites,” *Combust. Flame*, vol. 138, pp. 373–383, 2004.

[55] *,† Daniel Prentice, † and Michelle L. Pantoya, and A. E. Gash‡, “Combustion Wave Speeds of Sol−Gel-Synthesized Tungsten Trioxide and Nano-Aluminum: The Effect of Impurities on Flame Propagation,” 2006.

[56] L. Glavier, G. Taton, J.-M. Ducéré, V. Baijot, S. Pinon, T. Calais, A. Estève, M. Djafari Rouhani, and C. Rossi, “Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers: Comparison of Al/Bi2O3, Al/CuO, Al/MoO3 nanothermites and Al/PTFE,” *Combust. Flame*, vol. 162, no. 5, pp. 1813–1820, 2015.

[57] V. E. Sanders, B. W. Asay, T. J. Foley, B. C. Tappan, A. N. Pacheco, and S. F. Son, “Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO3, Al/WO3, Al/CuO, and B12O3),” *J. Propuls. Power*, vol. 23, no. 4, pp. 707–714, 2007.

[58] C. Weir, M. L. Pantoya, G. Ramachandran, T. Dallas, D. Prentice, and M. Daniels, “Electrostatic discharge sensitivity and electrical conductivity of composite energetic materials,” *J. Electrostat.*, vol. 71, no. 1, pp. 77–83, 2013.

[59] D. G. Piercey and T. M. Klapötke, “Nanoscale Aluminum-Metal Oxide (Thermite) Reactions for Application in Energetic Materials,” *Nanoscale Aluminum-Metal Oxide React. Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 115–129, 2010.

[60] J. a. Puszynski, “Processing and characterization of aluminum-based nanothermites,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 96, no. 3, pp. 677–685, 2009.

[61] E. Lafontaine and M. Comet, *Nanothermites*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

[62] M. A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, and E. L. Dreizin, "Effect of polymorphic phase transformations in Al2O3 film on oxidation kinetics of aluminum powders," *Combust. Flame*, vol. 140, no. 4, pp. 310–318, Mar. 2005.

[63] M.-V. Coulet, B. Rufino, P.-H. Esposito, T. Neisius, O. Isnard, and R. Denoyel, "Oxidation Mechanism of Aluminum Nanopowders," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 44, pp. 25063–25070, Nov. 2015.

[64] J. Y. Malchi, R. A. Yetter, T. J. Foley, and S. F. Son, "The effect of added Al2O3 on the propagation behavior of an Al/CuO nanoscale thermite," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 180, no. 7, pp. 1278–1294, 2008.

[65] M. L. Pantoya and J. J. Granier, "Combustion behavior of highly energetic thermites: Nano versus micron composites," *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 30, no. 1, pp. 53–62, 2005.

[66] S. Chowdhury, K. Sullivan, N. Piekiel, L. Zhou, and M. R. Zachariah, "Diffusive vs Explosive Reaction at the Nanoscale," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 20, pp. 9191–9195, May 2010.

[67] J. J. Granier and M. L. Pantoya, "Laser ignition of nanocomposite thermites," *Combust. Flame*, vol. 138, no. 4, pp. 373–383, 2004.

[68] J. Kwon, J. M. Ducéré, P. Alphonse, M. Bahrami, M. Petrantoni, J. F. Veyan, C. Tenailleau, A. Estève, C. Rossi, and Y. J. Chabal, "Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 605–613, 2013.

[69] M. Bahrami, G. Taton, V. Conédéra, L. Salvagnac, C. Tenailleau, P. Alphonse, and C. Rossi, "Magnetron Sputtered Al-CuO Nanolaminates: Effect of Stoichiometry and Layers Thickness on Energy Release and Burning Rate," *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 39, no. 3, pp. 365–373, 2014.

[70] L. Marín, Y. Gao, M. Vallet, I. Abdallah, B. Warot-Fonrose, C. Tenailleau, A. T. Lucero, J. Kim, A. Esteve, Y. J. Chabal, and C. Rossi, "Performance Enhancement via Incorporation of ZnO Nanolayers in Energetic Al/CuO Multilayers," *Langmuir*, vol. 33, no. 41, pp. 11086–11093, Oct. 2017.

[71] L. Marín, C. E. Nanayakkara, J. F. Veyan, B. Warot-Fonrose, S. Joulie, A. Esteìve, C. Tenailleau, Y. J. Chabal, and C. Rossi, "Enhancing the Reactivity of Al/CuO Nanolaminates by Cu Incorporation at the Interfaces," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 22, pp. 11713–11718, 2015.

[72] a. Hemeryck, J.-M. Ducéré, C. Lanthony, a. Estève, C. Rossi, M. Djafari-Rouhani, and D. Estève, "Bottom-up modeling of Al/Ni multilayer combustion: Effect of intermixing and role of vacancy defects on the ignition process," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 20, p. 204301, 2013.

[73] G. C. Egan, E. J. Mily, J. P. Maria, and M. R. Zachariah, "Probing the Reaction Dynamics of Thermite Nanolaminates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 35, pp. 20401–20408, 2015.

[74] D. Stamatis, E. L. Dreizin, and K. Higa, "Thermal Initiation of Al-MoO3 Nanocomposite Materials Prepared by Different Methods," *J. Propuls. Power*, vol. 27, no. 5, pp. 1079–1087, Sep. 2011.

[75] 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,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 179, no. 3, pp. 457–476, 2007.

[76] R. J. Jacob, D. J. Kline, and M. R. Zachariah, “High speed 2-dimensional temperature measurements of nanothermite composites: Probing thermal vs. Gas generation effects,” *J. Appl. Phys.*, vol. 1231, no. 10, pp. 115902–245901, 2018.

[77] W. L. Shaw, D. D. Dlott, R. A. Williams, and E. L. Dreizin, “Ignition of Nanocomposite Thermites by Electric Spark and Shock Wave,” *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 39, no. 3, pp. 444–453, Jun. 2014.

[78] S. Apperson, R. V. Shende, S. Subramanian, D. Tappmeyer, S. Gangopadhyay, Z. Chen, K. Gangopadhyay, P. Redner, S. Nicholich, and D. Kapoor, “Generation of fast propagating combustion and shock waves with copper oxide/aluminum nanothermite composites,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, pp. 91–94, 2007.

[79] N. J., “Combustion confinée d’explosif condense pour l’accelération de projectile. Application en pyrotechnie spatiale.,” vol. Thèse, no. ENSMA, 2014.

[80] L. Glavier, A. Nicollet, F. Jouot, B. Martin, J. Barberon, L. Renaud, and C. Rossi, “Nanothermite/RDX-Based Miniature Device for Impact Ignition of High Explosives,” *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 42, no. 3, pp. 308–317, 2017.

[81] R. A. Williams, J. V. Patel, and E. L. Dreizin, “Ignition of Fully Dense Nanocomposite Thermite Powders by an Electric Spark,” *J. Propuls. Power*, vol. 30, no. 3, pp. 765–774, May 2014.

[82] D. Stamatis and E. L. Dreizin, “Thermal initiation of consolidated nanocomposite thermites,” *Combust. Flame*, vol. 158, no. 8, pp. 1631–1637, Aug. 2011.

[83] R. F. Flagg, E. J. Stecker, and L. E. Hollander, “The development of a solid state explosive initiator,” in *Sixth Symposium on Electroexplosive devices*, 1969.

[84] D. A. Benson, M. E. Larsen, A. M. Renlund, W. M. Trott, and R. W. Bickes, “Semiconductor bridge: A plasma generator for the ignition of explosives,” *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 5, pp. 1622–1632, Sep. 1987.

[85] P. Zhu, D. Li, S. Fu, B. Hu, R. Shen, and Y. Ye, “Improving reliability of SCB initiators based on Al/Ni multilayer nanofilms,” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 1, p. 10302, 2013.

[86] Y. Li, X. Jia, L. Wang, B. Zhou, and R. Shen, “Research on the Electro-explosive Behaviors and the Ignition Performances of Energetic Igniters,” *J. Energ. Mater.*, vol. 36, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2018.

[87] J. Wang, Y. Li, B. Zhou, and Z. Gao, “Firing process and spectrum diagnosis of semiconductor bridge for high output energy micro-initiator,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 270, pp. 108–117, Feb. 2018.

[88] J. Xu, Y. Tai, C. Ru, J. Dai, Y. Ye, R. Shen, and P. Zhu, “Tuning the Ignition Performance of a Microchip Initiator by Integrating Various Al/$MoO_3$ Reactive Multilayer Films on a Semiconductor Bridge,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 6, pp. 5580–5589, Feb. 2017.

[89] C. S. Staley, C. J. Morris, R. Thiruvengadathan, S. J. Apperson, K. Gangopadhyay, and S. Gangopadhyay, “Silicon-based bridge wire micro-chip initiators for bismuth oxide–aluminum nanothermite,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, no. 11, p.

115015, 2011.

[90] E. L. Dreizin, C. Badiola, S. Zhang, and Y. Aly, “Particle combustion dynamics of metal-based reactive materials,” *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.*, vol. 10, no. 4, pp. 297–319, 2011.

[91] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud, and P. Vettiger, “SU-8: a low-cost negative resist for MEMS,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 7, no. 3, pp. 121–124, Sep. 1997.

[92] S. D. Senturia, “Polyimides in Microelectronics,” in *Polymers for High Technology*, 1987, pp. 428–436.

[93] J. B. Delisio, F. Yi, D. A. Lavan, and M. R. Zachariah, “High Heating Rate Reaction Dynamics of Al/CuO Nanolaminates by Nanocalorimetry-Coupled Time-of-Flight Mass Spectrometry.”

[94] E. a. Bel’skaya and E. Y. Kulyamina, “Electrical resistivity of titanium in the temperature range from 290 to 1800 K,” *High Temp.*, vol. 45, no. 6, pp. 785–796, 2007.

[95] N. Baudeau, “Caractérisation des propriétés thermiques de nanolaminés réactifs de type Al/CuO,” Rapport de stage 4ième année, INSA Toulouse, 2018.

[96] I. Abdallah, J. Zapata, G. Lahiner, B. Warot-Fonrose, J. Cure, Y. Chabal, A. Esteve, and C. Rossi, “Structure and Chemical Characterization at the Atomic Level of Reactions in Al/CuO Multilayers,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 1762–1770, Apr. 2018.

[97] J. Zapata, A. Nicollet, A. Estève, and C. Rossi, “Combustion of sputter deposited Al/CuO nanolaminates,” *“In progress,”* 2018.

[98] C. Rossi, *Al-based energetic nanomaterials.*, Volume 2. 2015.

[99] “Pyrotechnic device for electronic circuit.pdf.” .

[100] R. Gross, “Cutting implement,” Patent US 2742697A, 1956.

[101] “Explosive cutter for parachute lines.pdf,” Patent US 2897799A.

[102] F. Gaudinat, A. Magne, and P. Jacquot, “Pyrotechnic circuit breaker,” Patent-US0351363, 2016.

[103] R. Grebert, “Dispositif pyrotechnique de coupure des circuits électriques,” Brevet-FR7406047, 1974.

[104] Z. Dou, F. Richardeau, E. Sarraute, V. Bley, J.-M. Blaquiere, C. Vella, and G. Gonthier, “PCB dual-switch fuse with energetic materials embedded: Application for new fail-safe and fault-tolerant converters,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 52, pp. 2457–2464, 2012.

[105] C. Rossi, “Conception et realisation d’un systeme de rehydratation pour patch transdermique a partir de micro actionneurs pyrotechniques,” Thèse de l’INSA, Toulouse, 1997.

[106] H. Pezous, “Conception et intégration en technologie MEMS d’une micro amorce sécurisée,” Thèse de l’Université de Toulouse, 2009.

[107] V. Baijot, “Modélisation et simulation multi-niveaux de la combustion d’une thermite composée de nanoparticules Al/CuO : des phénomènes microscopiques à la simulation du système en combustion,” Thèse de l’Université de Toulouse, 2018.

[108] 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 Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites,” vol. 64903, no. 2005, 2013.

# RESUME


## De l’étude de l’initiation de nanolaminés réactifs Al/CuO par point chaud à l’intégration de pyroMEMS pour la sécurité

Les matériaux énergétiques sont les seuls capables de générer une grande quantité d’énergie thermique ou mécanique en un temps très court (µs) suite à un stimulus électrique, mécanique ou thermique. Les matériaux conventionnels, tels que les propergols ou les explosifs, largement utilisés dans les systèmes pyrotechniques actuels sont impactés par les nouvelles normes de sécurités et les restrictions environnementales. Parmi les matériaux nouvellement explorés, les nanothermites (constituées d’un mélange d’aluminium Al et d’un oxyde métallique, ici l’oxyde de cuivre CuO, tous deux dans des dimensions nanométriques) sont particulièrement prometteurs. En réponse à un stimulus, une réaction d’oxydoréduction s’opère, libérant une énergie importante sous forme de chaleur.

Le LAAS a été parmi les premiers en France à percevoir la nécessité de trouver des solutions de matériaux énergétiques intégrables en technologie couches minces pour être compatibles avec l’intégration ultime et remplacer, quand cela est possible, les compositions primaires des initiateurs. Aujourd’hui un procédé par pulvérisation cathodique est disponible pour le dépôt de couches énergétiques constituées d’alternance de nanofeuillets d’aluminium (Al) et d’oxyde de cuivre (CuO). Cette thèse a pour objectif de consolider cette technologie de dépôt de couches minces énergétiques, mise au point lors de thèses précédentes, et de promouvoir les applications, notamment par la démonstration de deux dispositifs de sécurité en étroite coopération avec des industriels.

Nous avons, d’une part, étudié expérimentalement l’initiation de la réaction thermite Al/CuO par un fil chaud en titane directement en contact avec le matériau nanothermite multicouches. Nous avons montré que les conditions d’initiation de la nanothermite étaient largement influencées par les caractéristiques électriques appliquées aux bornes du fil chaud, mais aussi par la surface de chauffe et la composition de la nanothermite. Les résultats de cette étude publiés dans la revue ‘Journal of Applied Physics’ ont permis une meilleure compréhension de l’initiation des nanothermites Al/CuO multicouches par point chaud et surtout l’établissement de règles de conception des initiateurs à nanothermite multicouches.

D’autre part, les puces d’initiation à nanothermite appelées ici pyroMEMS, ont ensuite été optimisées, fabriquées et intégrées dans deux dispositifs pyrotechniques de sécurité : un inflammateur pour générateur de gaz et étoupille, et un sectionneur de circuit très rapide (< 100 µs). L’interfaçage entre les nanothermites et les deux applications a été étudié et des puces permettant d’assurer les critères de robustesse et de fiabilité souhaités ont été développées.

# ABSTRACT


## From the hot point ignition of Al/CuO reactive nanolaminates to the pyroMEMS integration into safety applications

Energetic materials are able to generate high amount of thermal or mechanical energy in a very short time (µs) under an electrical, mechanical of thermal stimulus. Conventional materials, such as propellants or explosives, are widely used in pyrotechnic systems, but, for most of them, they can be impacted by new safety and environmental restrictions. Among the new compounds investigated, nanothermites (mixture of Al and metal oxide, in this case, copper oxide CuO, in nanometric dimensions) are particularly promising. In response to a stimulus, an oxidation-reduction reaction occurs, releasing a significant amount of energy in the form of heat.

LAAS was among the first in France to perceive the need to find solutions for energetic materials integrable in thin film technology that are compatible with the ultimate integration and replace, where possible, the primary compositions of the initiators. Today a magnetron sputtering process is available for the growth of reactive nanolaminates consisting of alternating aluminum (Al) and copper oxide (CuO) nanolayers. The objective of this PhD is to consolidate the deposition technology which was developed in previous PhD, and promote applications, particularly by demonstrating two safety devices in close cooperation with industries.

In a first part of the work, I experimentally studied the initiation of Al/CuO thermite reactions by a titanium hot wire, directly in contact with the multilayer nanothermite material. We have demonstrated that the nanothermite initiation conditions were largely influenced by electrical characteristics applied to the hot wire terminals, but also by the heating surface area, and the nanothermites structure and composition. The results of this study published in ‘Journal of Applied Physics’ allowed a better understanding of the hot point ignition of multilayer Al/CuO nanothermites, and; in particular, the establishment of design rules for multilayer nanothermites initiators.

In a second stage of work, nanothermite initiators, here called pyroMEMS, were optimized, manufactured, and integrated into two pyrotechnic safety devices: a gas generator igniter, and a very fast circuit breaker. Interfacing between the nanothermites and the two applications has been studied and the initiators are able to ensure the desired robustness and reliability requirements.