

文章编号: 1006-9941(2010)05-0523-04

纳米多孔硅含能材料性能研究

薛艳, 卢斌, 任小明, 解瑞珍, 刘兰, 张晶鑫, 梁国英

(中国兵器工业第213研究所, 火工品安全性可靠性国防科技重点实验室, 陕西西安710061)

摘要: 结合微机电系统(micro-electromechanical systems)加工技术采用电化学腐蚀法制备多孔硅, 通过扫描电镜、比表面积测试仪、差热和红外对多孔硅结构参数以及多孔硅含能材料性能进行了分析, 同时对其发火性能进行了测试, 结果显示多孔硅具有均匀的纳米尺度孔径, 孔径为20 nm左右, 较大的比表面积以及良好的海绵体结构特性; 纳米多孔硅含能材料在热能刺激下515 ℃时可发生热分解反应; 在热烘烤2 min或者1.6 A直流条件下多孔硅含能材料可靠发火。表明了纳米多孔硅含能材料在没有金属壳体条件限制时, 可以在热能和电能刺激下发生点火作用。

关键词: 物理化学; 纳米多孔硅; 含能材料; 表征; 点火

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.010

1 引言

硅片材料是高技术产业中的普通材料, 在电子设备, 传感器以及微系统领域具有广泛的应用, 但是作为活性材料以及含能材料却比较稀少^[1]。

1992年美国的Bard^[2]教授无意中将浓硝酸滴落到多孔硅表面时发生了剧烈的爆炸反应, 硅被认为是一种活性材料。基于硅氧放热反应产生能量的潜力大大高于普通的碳基炸药, 美国、德国等都对多孔硅爆炸现象展开了研究分析^[3-5], 国内的工程物理研究院化工材料研究所^[6]、重庆大学化工学院^[7]、213所^[1]等单位都对多孔硅含能材料的性能展开了研究。本研究结合了微机电系统(micro-electromechanical systems, MEMS)工艺采用电化学腐蚀法制备多孔硅, 把硅变成活性材料以及含能材料的基体。通过原位装药方法形成纳米多孔硅含能材料, 在能量刺激条件下, 室温状态时, 可发生点火作用, 并对纳米多孔硅含能材料的点火性能进行了测试。

2 多孔硅制备以及结构分析

2.1 多孔硅制备工艺

一般P型硅片上多孔硅易生长, 而N型硅上往往

需要光照激发空穴, 不易生长多孔硅, 本课题选择P型单晶硅片。为了在4in(10.16 cm)硅片(硅片类型P型, 硅片厚度 (450 ± 15) μm, 晶向100, 电阻率 $0.02 \sim 0.03 \Omega \cdot \text{cm}$)上获得单片爆炸元件, 采用MEMS工艺进行加工, 具体过程如下: (1) 采用低压化学沉积(LPCVD)技术在硅片上沉积200 nm的 Si_3N_4 掩膜层; (2) 在掩膜层上通过匀胶机涂3 μm厚的正胶; (3) 采用光刻机结合掩膜版图对所涂光刻胶进行曝光; (4) 用KOH溶液在显影槽中对光刻后的硅片进行显影, 通过热板对显影后的硅片进行3 min的高温坚膜以增强抗腐蚀性; (5) 采用反应离子刻蚀机(RIE)通过掩膜版图对硅片进行刻蚀形成多孔硅腐蚀窗口, 如图1所示, 其中腐蚀图中圆的直径是2 mm, 正方形的边长是2 mm, 各个图形之间的水平和垂直中心距为4 mm, 以保证下一步切割工序的进行。

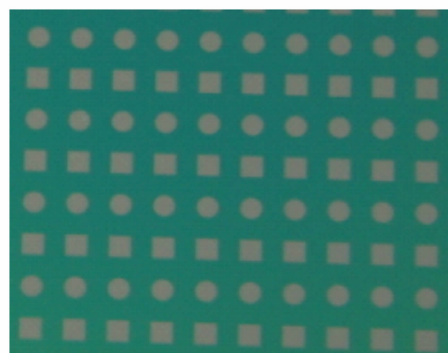


图1 阵列多孔硅腐蚀窗口

Fig.1 Array of porous silicon

收稿日期: 2009-11-23; 修回日期: 2010-03-04

基金项目: 火工品安全性可靠性国防科技重点实验室基金项目资助(9140C3704011005)

作者简介: 薛艳(1981-), 主要从事MEMS火工品技术以及纳米含能材料技术研究。e-mail: xueyan213@163.com

经 MEMS 工艺加工后的体硅晶片在 HF 酸和无水乙醇中采用电化学方法腐蚀, 实验条件: 腐蚀电流密度: $80 \sim 150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 腐蚀时间 $30 \sim 120 \text{ min}$, 腐蚀液体积比 $V(\text{HF}) : V(\text{无水乙醇}) = 1 : 1 \sim 1 : 3$, 控制不同的电流密度和腐蚀时间可以制备出不同性能的多孔硅, 相同腐蚀时间, 电流密度增大, 制备出的多孔硅厚度和孔隙率增大; 相同电流密度, 多孔硅随着腐蚀时间的增加其厚度和孔隙率增加; 但是, 随着电流密度和腐蚀时间的不断增加, 制备出的多孔硅会出现破裂现象。腐蚀装置如图 2 所示。

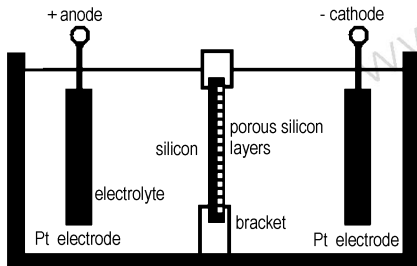
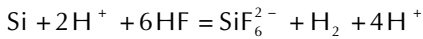


图 2 电化学腐蚀装置示意图

Fig. 2 Scheme of electrochemical etching

电化学腐蚀法制备多孔硅, 是由于 HF 中 F 离子在硅半导体中空穴的协助下攻击 Si—H 键及 Si—Si 键使表面硅原子被分解形成游离的 SiF_4 及 H_2 , SiF_4 不断落入腐蚀液中而使硅形成孔洞。总的反应式为:



式中, H^+ 代表空穴。

反应过程中, 有嘶嘶的响声, 腐蚀液产生大量的气泡, 阴极溢出的气泡量远远大于阳极的气泡量, 反应器上方不断有 H_2 气泡冒出, 与阴极相对的硅片表面上由于生成多孔硅颜色有不同程度的变化, 反应完全后, 变成黑褐色, 而与阳极相对的硅片没有颜色的变化。本实验制备条件为电流密度 $120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 腐蚀时间 100 min , 腐蚀液体积比 $1 : 2$ 。

2.2 多孔硅结构表征分析

硅片经过电化学腐蚀后, 在阴极的一面形成多孔硅层。采用扫描电镜对多孔硅进行形貌分析, 放大 1×10^5 倍, 到纳米尺度, 发现多孔硅层上的孔洞分布均匀, 孔径大约为 20 nm 。其扫描电镜照片如图 3 所示。

多孔硅的剖面结构直接影响多孔硅的比表面积, 切割多孔硅, 对多孔硅剖面结构进行分析, 采用冷场扫描电镜, 放大到 1×10^5 倍, 如图 4 所示。图 4 显示出, 多孔硅剖面结构不是与多孔硅层表面孔相一致的垂直孔的延伸, 且剖面结构无规律, 是具有海绵体结构的树枝状。

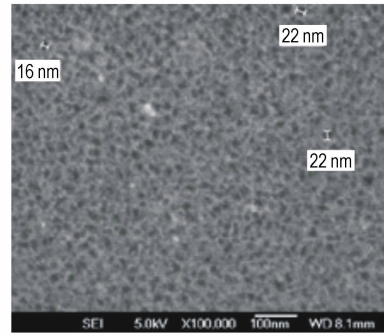


图 3 多孔硅表面的冷场扫描电镜

Fig. 3 SEM of surface on porous silicon

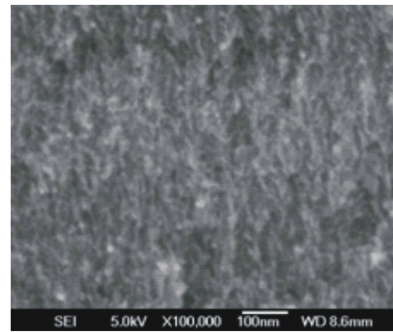


图 4 多孔硅剖面的冷场扫描电镜

Fig. 4 SEM of section on porous silicon

比表面积主要采用氮气吸附法测定, 实验采用美国 Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪, 测试前将样品进行真空处理, 使真空度达到 10^{-6} torr ($1 \text{ torr} = 133.32 \text{ Pa}$) 左右, 然后在液氮温度下进行测试, 根据国标 GB/T 19587 - 2004 国标气体吸附 BET 法计算可知多孔硅 (多孔硅层下面有 $150 \mu\text{m}$ 的硅衬底) 的 BET 比表面积为 $137.65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对多孔硅进行红外分析, 如图 5 所示, 发现在新制备的多孔硅 (PSi1) 有 SiH 和 SiH_2 振动的吸收峰, 而放置 6 个月后, 进行测试, 多孔硅 (PSi2) 会被空气氧化, 出现极强的 Si—O—Si 振动的吸收峰。

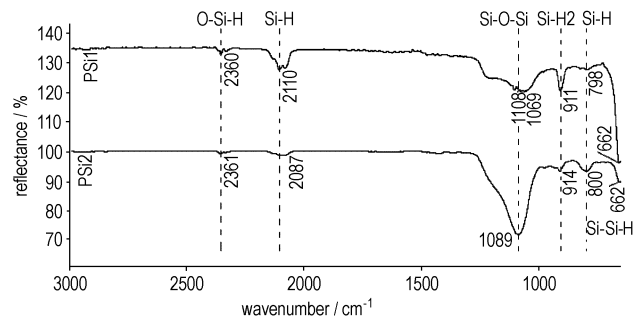


图 5 多孔硅红外谱图

Fig. 5 FTIR spectra of porous silicon

多孔硅红外图谱表明新制多孔硅表面主要是端氢饱和的,随着存放时间的增加,空气氧化变得越来越重,活性氢越来越少,反应需要的触发能量也越来越高。

3 多孔硅含能材料性能研究

3.1 多孔硅装药工艺

在多孔硅含能系统中,需要高的含氧化合物提供充足的氧,硅氧放热反应可产生大量的能量,以保证爆炸作用的产生^[4]。

多孔硅是一种多孔物质,具有海绵状疏松的结构和大量肉眼看不见的微孔,见图 3,4,就如毛细血管般的孔隙结构,其发达的孔隙结构使它具有很大的表面积,吸附作用强。

称取定量的高氯酸钠,将其溶解在有机试剂中,形成一定的饱和溶液。多孔硅原位装药原理如图 6 所示,装药过程中,在多孔硅表面形成一层平衡的表面浓度,多孔硅把高氯酸钠溶液吸附到的微孔内,通过底层热板不断进行加热,热板温度在 100 ~ 200 °C 之间,上层热风机不断加压,加热,微孔内的气体以及有机试剂就挥发出去,使得孔隙不同深度的溶剂和氧化剂溶剂的浓度呈现梯度分布,使得溶剂从孔隙深处向表面扩散,而高氯酸钠从孔隙表面向深处扩散,孔隙内的高氯酸钠由于过饱和在多孔硅内结晶,形成多孔硅含能材料。

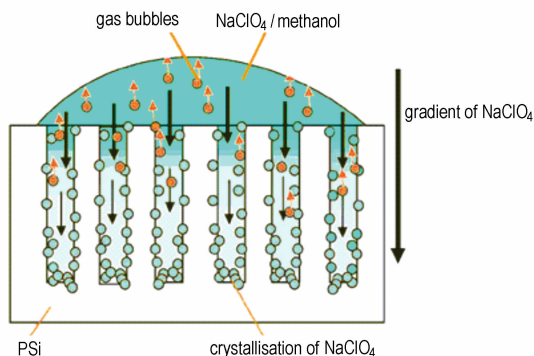


图 6 原位装药原理图

Fig. 6 Schematic diagram of in situ

3.2 多孔硅含能材料热性能分析

原位装药方法形成多孔硅含能材料,通过德国耐驰公司 DSC204F1 测试仪对多孔硅/高氯酸钠含能系统进行了热性能分析,结果如图 7 所示。DSC 测试条件:气氛为氮气,氮气流量为 40 mL · min⁻¹,升温速率,15 °C · min⁻¹,温度范围,常温 ~ 600 °C。

从图 7 可以看出,高氯酸钠 DSC 曲线中 148,310,

468 °C 为吸热峰,571 °C 为热分解峰,多孔硅含能材料 DSC 曲线中 469 °C 是起始反应点,也是多孔硅含能材料发生反应的起始温度点,多孔硅含能材料在 515 °C 发生热分解反应,在反应过程中总放热量达到 342.9 J · g⁻¹,而 578 °C 处出现一个小峰为过量高氯酸钠的热分解峰。

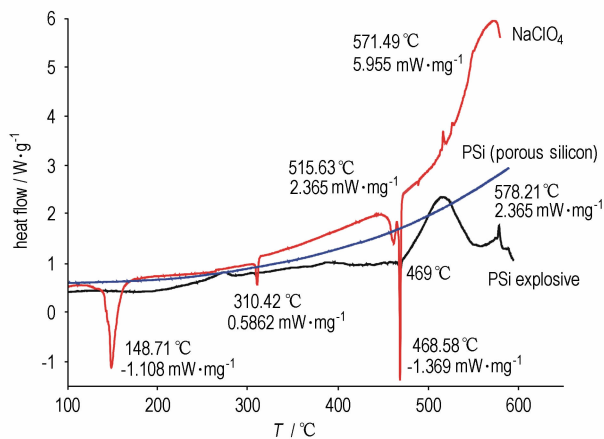


图 7 多孔硅含能材料 DSC 分析图

Fig. 7 DSC of Porous silicon explosive system

3.3 多孔硅含能材料发火性能

多孔硅含能材料可以通过热能以及机械撞击点火。采用功率为 1.5 kW 的封闭电炉作为实验中的热板,在没有约束条件下,将多孔硅含能材料在热板上烘烤 2 min 后,热板温度在 200 ~ 300 °C 之间,发生爆炸现象,产生强烈火焰以及强大声响,如图 8 所示。



图 8 多孔硅含能材料热板点火火焰图

Fig. 8 Image of ignited porous silicon explosive

多孔硅含能材料电发火靠电流通过有一定电阻性能的换能元,电能按焦耳定律产生热量,引爆多孔硅含能材料。硅片本身是一种半导体材料,在通电流或者电压的作用下可以导通。利用硅片的半导体性能,对多孔硅含能材料直接通电,电阻的大小与多孔硅层的厚度以及装药性能有很大的关系。

对其采用电流脉冲直接电发火, 输入电流 1.6 A, 采用高速摄影进行测试, 发火过程如图 9 所示。

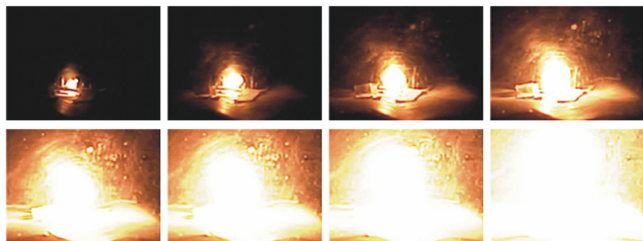


图 9 多孔硅含能材料电发火示意图

Fig. 9 Image of electricity ignited porous silicon explosive system

根据参数计算多孔硅含能材料发生点火作用时间为 250 μs , 整个过程作用时间为毫秒级, 大约在 2 ms 左右。同一多孔硅片, 调整氧化剂填充次数, 进行电点火, 根据测试发现, 填充 3 次氧化剂, 点火作用时间为毫秒级, 而填充 6 次氧化剂, 点火作用时间为微秒级。电性能测试结果表明, 同样的多孔硅片, 可以通过调整氧化剂的填充量获得需要的含能材料性能。

3 结 论

(1) 结合 MEMS 加工工艺, 采用电化学腐蚀制备出 2 mm \times 2 mm 的多孔硅阵列, 多孔硅具有海绵体的结构特性, 孔径为 20 nm 左右, 比表面积达到 137 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 为氧化剂的填充建立了一种构架, 是一种能量携带体或者含能材料的基础材料。

(2) 多孔硅孔隙结构发达、吸附能力强, 依靠自身独特的结构以及分子之间相互吸附的作用力在多孔硅固-液

系统界面通过流体化原位装药方法使氧化剂形成富集。

(3) 多孔硅含能材料在一定热能和电能刺激条件下发生点火作用, 可以通过调节氧化剂的填充量实现小体积、平面结构, 作用能力可调, 破坏性可调的多孔硅含能材料。

参考文献:

- [1] 薛艳, 卢斌, 解瑞珍, 等. 纳米多孔硅含能芯片性能研究[J]. 火工品, 2008(6): 9-11.
- [2] XUE Yan, LU Bin, XIE Rui-zhen, et al. Study on the property of nano-porous silicon/oxidant systems [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008(6): 9-11.
- [3] McCord P, Yau S L, Bard A J. Chemiluminescence of anodized and etched silicon: evidence for a luminescent siloxene-like layer on porous silicon[J]. *Science*, 1992, 257(3): 68-69.
- [4] Joachim Diener, Egon Gross, Dimitri Kovalev, et al. Nanostructured reactive substance and process for producing the same: US 0148569[P]. 2003.
- [5] Kovalev D, Timoshenko V Yu, Kunzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(6): 683 011-683 014.
- [6] Clement D, Diener J, Gross E, et al. Highly explosive nanosilicon-based composite materials [J]. *Phys Atm Sol*, 2005, 202(8): 1357-1364.
- [7] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米多孔硅复合材料爆炸反应的实验与理论研究[J]. 含能材料, 2004(增刊): 476-481.
- [8] YUN Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Study on experiment and theoretics of explosion of porous silicon composite material [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 476-481.
- [9] 黎学明, 胡欣, 陈建文. 多孔硅/高氯酸钠复合材料的合成与爆炸特性研究[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 727-730.
- [10] LI Xue-ming, HU Xin, CHEN Jian-wen. Study on synthesis and explosion properties of porous silicon/ NaClO_4 composite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 727-730.

Properties of Energetic Materials Based on Nano-porous Silicon

XUE Yan, LU Bin, REN Xiao-ming, XIE Rui-zhen, LIU Lan, ZHANG Jing-xin, LIANG Guo-ying

(National Key Laboratory of The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: Porous silicon was prepared by electrochemical etching on silicon wafer with micro-electromechanical systems (MEMS). The structure of porous silicon and porous silicon explosive was characterized by scanning electron microscopy (SEM), Micromeritics ASAP 2020, differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the ignition properties of porous silicon explosives were studied as well. Results show that porous silicon has a sponge-like structure with nano-pore sizes, about 20 nm and larger specific surface area, and porous silicon explosive reacts at 515 $^{\circ}\text{C}$, and can be ignited with heat stimulation energy by baking 2 min and 1.6 A current, which shows that under no restrict condition, porous silicon explosive can be ignited by heat and electricity energy.

Key words: physical chemistry; nano-porous silicon; energetic materials; characterization; ignition

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.010