

文章编号: 1006-9941(2010)03-0339-04

铝-氧化铜可反应性桥膜的制备及表征

胡艳, 叶迎华, 沈瑞琪, 董能发

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用磁控溅射技术在衬底基片上制备了 Al-CuO 复合桥膜。利用扫描电镜、X 射线衍射对复合桥膜的微观形貌和晶相结构进行了表征。采用恒压电源对复合桥膜进行了通电点火实验, 通过对比 Al 桥膜和 Al-CuO 复合桥膜的电流变化曲线、对桥膜点火后的晶相结构进行 XRD 分析、利用高速摄影仪观察复合桥膜的点火过程, 从而对复合桥膜的化学反应性能进行了表征。结果表明, 复合桥膜具有分层结构, Al 膜和 CuO 膜皆由均匀、近似球状的纳米晶粒构成, Al-CuO 复合桥膜在通电后发生了氧化还原反应。

关键词: 军事化学与烟火技术; Al-CuO; 复合桥膜; 化学反应性

中图分类号: TJ450.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.022

1 引言

桥丝式电火工品是使用最广泛的电火工品, 其使用的桥丝材料通常为镍铬、康铜或铂铱等。当电流通过桥丝时, 在桥丝上电能转换成热能, 能量的转换效率较低。徐超等^[1]利用湿法刻蚀工艺制备了 Cr 膜点火桥, 降低了点火桥的点火输入能量, 但是点火桥膜的能量转换效率依然较低。

理想的电火工品点火桥应该具有较低的发火能量, 同时具有较高的能量转换效率。笔者所在的研究小组提出利用金属-CuO 复合薄膜制作具有反应性的新型点火桥膜^[2-4]。当电流通过桥膜时产生焦耳热, 使桥膜升温, 当达到一定温度时, 复合桥膜材料发生氧化还原反应, 并产生大量的化学反应热。因此, 在输入相同电能条件下, 与单层金属桥膜相比, 金属-CuO 复合膜提高了能量转换效率, 从而能够达到降低点火桥的发火能量、提高其能量输出的目的。基于金属-CuO 可反应性点火桥膜的设计思想, 本研究小组利用磁控溅射技术制备了 Zr-CuO 复合薄膜, 并借助反应光声光谱技术证明了在激光能量刺激下复合膜的化学反应性^[2-3]。

为了进一步研究金属-CuO 复合桥膜在通电后的化学反应性, 本文利用磁控溅射技术制备了 Al-CuO 复合桥膜, 并对复合桥膜的微观结构、晶相组成及复合桥膜通电后的化学反应性能进行了表征。

2 实验部分

2.1 复合桥膜的制备

复合微桥的形状及尺寸如图 1 所示。桥区采用矩形结构设计, 长度为 10 mm, 宽度为 1 mm。与桥区相连的电极部分采用正方形结构设计, 边长为 3 mm。

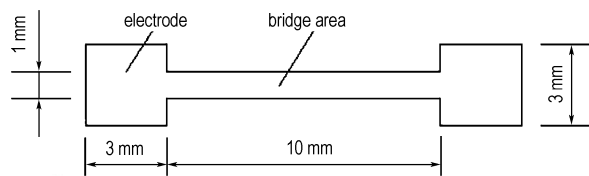


图 1 微桥示意图

Fig. 1 Schematic diagram of microbridging

利用磁控溅射技术在普通载玻片和陶瓷基片上制备了 Al-CuO 复合桥膜, 结构示意图见图 2。采用掩膜板的方法先在基片上沉积一层 CuO 桥膜, 然后在其表面再沉积一层 Al 桥膜。

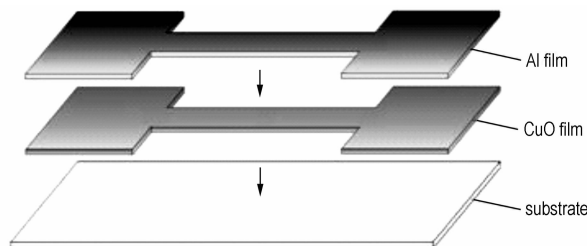


图 2 Al-CuO 复合桥膜的结构示意图

Fig. 2 Schematic structure diagram of Al-CuO composite bridge film

收稿日期: 2009-06-02; 修回日期: 2009-10-28

作者简介: 胡艳(1977-), 女, 讲师, 主要从事含能材料应用技术研究。
e-mail: huyan@mail.njust.edu.cn

采用的 Al 靶 (纯度为 99.99%) 和 CuO 陶瓷靶 (纯度为 99.99%) 的直径为 50 mm、厚度为 3 mm。衬底基片依次用稀硝酸、丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗。在本底真空压强小于 5×10^{-3} Pa 条件下通入纯度为 99.99% 的 Ar 气, 保持工作气体总流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (standard state)。在最佳的制备工艺条件 (见表 1) 下制备了 CuO 膜和 Al 膜。为了与 Al-CuO 复合桥膜进行对比实验, 在相同条件下制备了单层 Al 桥膜。

表 1 桥膜的制备工艺条件

Table 1 Preparation parameters of bridge films

parameters	CuO film	Al film
pressure/Pa	0.4	0.4
sputtering power/W	206	150
time/min	30	30

2.2 复合桥膜的表征

利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, LEO1530 VP 型, LEO) 观察薄膜样品的表面形貌, 利用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6380LV 型, JEOL) 观察复合膜的横断面形貌。用 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max-RA 型, Rigaku) 鉴定薄膜晶相结构。用恒压电源 (WYJ-150V 型, 上海全力电气有限公司) 对 Al 桥膜和 Al-CuO 复合桥膜进行通电点火实验, 并用示波器 (LT374 型, LeCroy) 采集、处理点火桥上的电流信号。利用高速摄影仪 (MotionXtra HG-100K 型, REDLAKE) 记录 Al-CuO 复合桥膜通电条件下的点火过程, 拍摄频率为 $20000 \text{ 帧} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 复合桥膜的形貌及结构表征

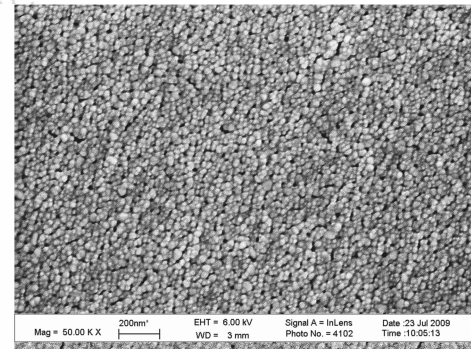
图 3 显示了用扫描电镜观察 Al 膜 (图 3a) 和 CuO 膜 (图 3b) 的表面形貌。由图可知, Al 膜和 CuO 膜皆由均匀、近似球状的纳米粒子构成, 薄膜表面比较平整、致密。CuO 膜的粒子尺寸约为 30 nm, Al 膜的粒子尺寸约为 40 nm。Al-CuO 复合膜的横断面形貌如图 4 所示。图 4 清楚地显示了在基片上沉积的复合膜具有明显的分层结构, 两层膜之间以及薄膜与基片之间的结合非常紧密, 表明其结合性很好。由于陶瓷基片具有多孔结构, 因此 CuO 膜与基片的分界面不够平整, 相比之下, Al 膜的厚度比较均匀。

图 5 分别为 Al 膜 (图 5a) 和 CuO 膜 (图 5b) 的 XRD 谱图。图 5a 中有四个明显的强峰 (38.480° 、

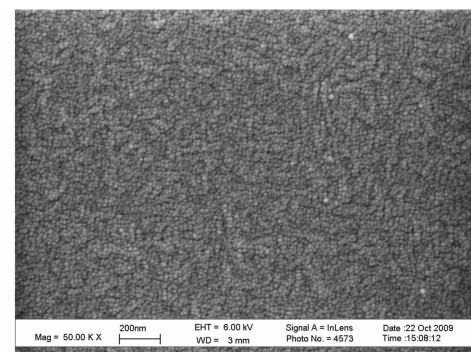
44.740° 、 65.100° 和 78.260°), 均为 Al 的特征衍射峰, 分别对应于 Al 的 (111)、(002)、(022)、(113) 晶面。由图 5b 中可观察到 CuO 的三个特征衍射峰 (31.960° 、 35.200° 和 38.300°), 分别对应于 CuO 的 (-110)、(-111)、(111) 晶面。由图 5 可知, 利用磁控溅射技术制备的 Al 膜和 CuO 膜的纯度较高, 不存在其它杂质。

3.2 复合桥膜的化学反应性能表征

Al 桥膜和 Al-CuO 复合桥膜采用了相同的 Al 膜制备工艺条件, 因此两者具有相同的电阻, 约为 15Ω 。



a. Al film



b. CuO film

图 3 薄膜表面的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of surface films

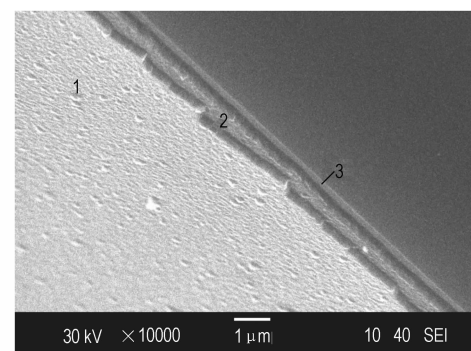


图 4 Al-CuO 复合膜横断面形貌

1—基片, 2—CuO 膜, 3—Al 膜

Fig. 4 SEM image of cross-section for Al-CuO composite film

1—substrate, 2—CuO film, 3—Al film

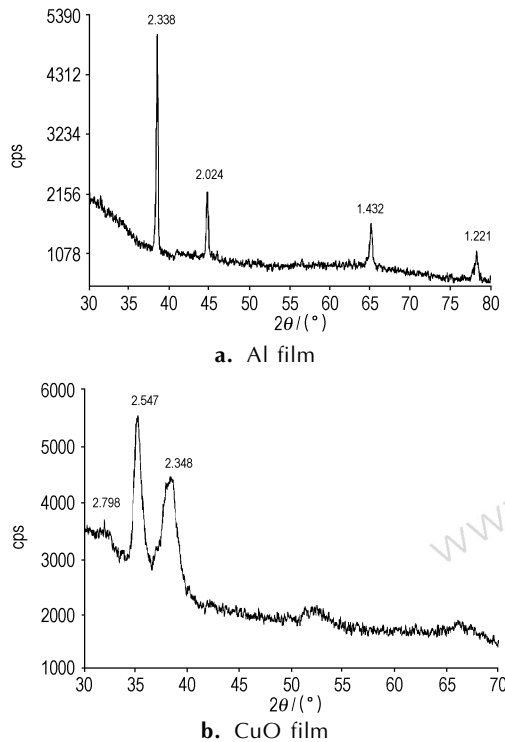


图5 薄膜的XRD谱图
Fig.5 XRD patterns of films

采用恒压电源在 60 V 条件下分别对 Al 桥膜和 Al-CuO 复合桥膜进行了通电点火实验,采集到的桥膜的电流信号如图 6 所示。由图 6 可以看出,对桥膜通电后,电流迅速增加,达到峰值后逐渐减小,直至降为零。Al-CuO 复合桥膜的电流峰值(约为 8.8 A)大于 Al 桥膜的电流峰值(约为 2.3 A),Al-CuO 复合桥膜电流脉冲的持续时间(约为 0.015 ms)大于 Al 桥膜电流脉冲的持续时间(约为 0.008 ms)。对 Al 桥膜通电后,电能转化为焦耳热,桥膜升温后开始熔化,引起桥电阻减小,电流增大并达到峰值的最高点;随着温度的升高,桥膜发生气化,引起桥电阻增大,电流减小;随着桥膜蒸气向周围扩散,桥电阻迅速增大,电流下降直至中断。对 Al-CuO 复合桥膜通电后,Al 桥膜产生的焦耳热引发复合桥膜发生化学反应,反应后的产物改变了桥膜的电阻。因此,在相同的通电条件下,与 Al 桥膜相比,Al-CuO 复合桥膜的电流峰值增大,电流脉冲的持续时间变长。

分别对 Al 桥膜和 Al-CuO 复合桥膜通电点火后的晶相结构进行了 XRD 分析,结果如图 7 所示。图 7a 中仅出现 Al 的特征衍射峰(38.480°、44.740°、65.100°和 78.260°),说明 Al 桥膜通电点火后其晶相结构没有发生变化。图 7b 中不仅有 Al 和 CuO 的特

征衍射峰,而且出现了 Cu 的特征衍射峰(47.48°、42.46°)和 Al₂O₃ 的特征衍射峰(66.46°、36.42°),由此证明,Al-CuO 复合桥膜在通电后发生了氧化还原反应,生成了新物质 Cu 和 Al₂O₃,其反应方程式见式(1)。由文献[5]可得式(1)在标准状态下的 $\Delta G^0 < 0, \Delta H^0 = -1204.885 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$,因此该反应为放热反应。



利用高速摄影仪拍摄了在恒定电压 60 V 条件下 Al-CuO 复合桥膜的点火过程,如图 8 所示。

通电后在 Al-CuO 复合桥膜上方形成一个边界模

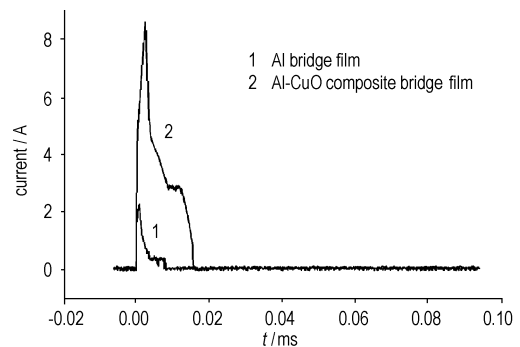


图6 60 V 电压下 Al 桥膜和 Al-CuO 复合桥膜的电流随时间的变化曲线
Fig.6 Curves of time vs current of Al bridge film and Al-CuO composite bridge film under 60 V

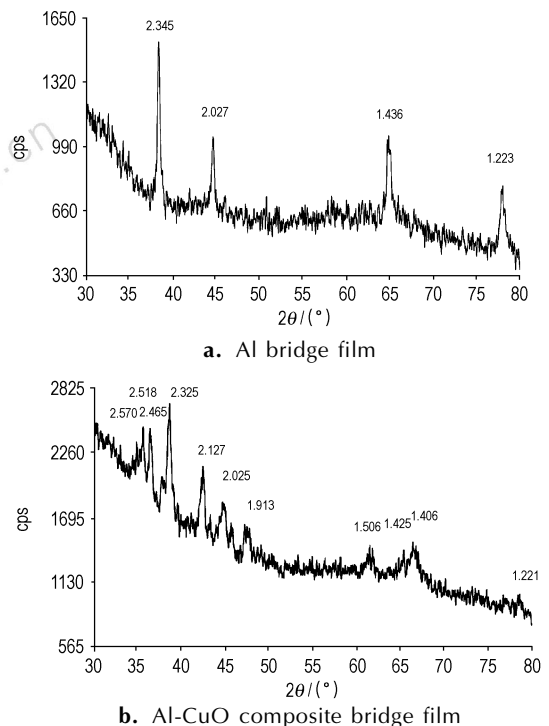


图7 通电点火后桥膜的 XRD 图
Fig.7 XRD patterns of bridge films after ignition

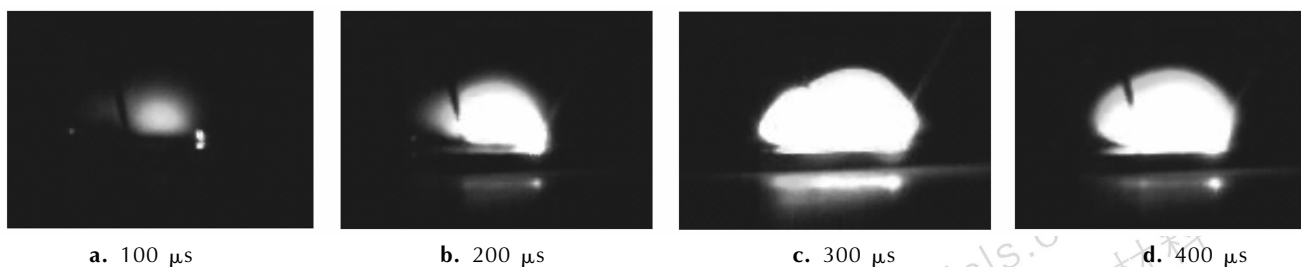


图8 通电电压为60 V时 Al-CuO 复合桥膜的点火情况

Fig.8 High-speed video camera's photographs of ignition of Al-CuO composite bridge film under 60 V

糊的光球,中间部分呈明亮的白炽色,光球的几何尺寸经历了由小变大又逐渐变小的过程,光球的亮度变化也有相似的规律。Al-CuO 复合桥膜通电升温后,引发 Al 膜和 CuO 膜发生氧化还原反应,放出的反应热进一步引发气相产物热电离。气相产物向周围扩散,伴随热量的传递,造成气相产物温度降低。

4 结 论

本文利用磁控溅射技术在衬底基片上制备了 Al-CuO 复合桥膜。SEM 分析表明 Al 膜和 CuO 膜皆由均匀、近似球状的纳米粒子构成,复合膜具有分层结构,两层薄膜之间以及薄膜与基片之间的结合性很好。XRD 分析表明复合膜中 Al 膜和 CuO 膜的纯度较高,而且 Al 和 CuO 均以晶相形式存在。采用恒压电源在 60V 条件下分别对 Al 桥膜和 Al-CuO 复合桥膜进行了通电点火实验。与 Al 桥膜相比,Al-CuO 复合桥膜的电流峰值增大,电流脉冲的持续时间变长。对桥膜点火后的晶相结构进行了 XRD 分析,结果表明 Al-CuO 复合桥膜在通电后发生了氧化还原反应,生成了新物质 Cu 和 Al_2O_3 。利用高速摄影仪进一步验证了复合桥膜在通电后 Al 膜和 CuO 膜发生化学反应的发光过程。

参考文献:

- [1] 徐超,李兆泽,万红,等. MEMS 固体推进器中 Cr 薄膜点火电阻的研究[J]. 传感技术学报,2006,19(5): 1411-1415.
XU Chao, LI Zhao-ze, WAN Hong, et al. Research on the Cr membrane igniting resistance in MEMS solid propellant micro-thruster[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 19(5): 1411-1415.
- [2] 胡艳,崔庆华,叶迎华,等. CuO-Zr 复合膜的制备及其反应光声光谱研究[J]. 火工品,2007(6): 25-28.
HU Yan, CUI Qing-hua, YE Ying-hua, et al. Study on the preparation of CuO-Zr compound film and its reactivity photoacoustic spectrum[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2007(6): 25-28.
- [3] 崔庆华. 氧化铜-锆复合膜的制备与性能表征研究[D]. 南京: 南京理工大学硕士学位论文,2007.
CUI Qing-hua. Study on preparation and characterization of CuO-Zr compound film [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [4] 董能发. 铝-氧化铜可反应性膜的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学硕士学位论文,2008.
DONG Neng-fa. Study on preparation and performance of Al-CuO reactive film [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [5] 叶大伦,胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社,2002.
YE Da-lun, HU Jian-hua. A Applied Manual for Thermodynamics Data of Mineral [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.

Preparation and Characterization of Al-CuO Reactive Bridge Film

HU Yan, YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, DONG Neng-fa

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Al-CuO composite bridge films were successfully deposited on the substrates by means of magnetron sputtering. The morphology and phase constitution of the prepared samples were investigated by SEM and XRD. The Al-CuO composite bridge film was ignited using a constant voltage power supply. The current variations of Al bridge film and Al-CuO composite bridge film were compared. The phase constitution of the composite bridge film after ignition was investigated by XRD. The ignition process of the composite bridge film was recorded by high speed photography. The results show that the composite bridge film has a layered structure, that the films consist of homogeneous and approximately spherical nanocrystals and that there is a redox reaction initiated by the heat generated from electrification in the Al-CuO composite bridge film.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; Al-CuO; composite bridge film; chemical reactivity

CLC number: TJ450.4

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.022