

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.04.001

Al/MoO₃ 薄膜厚度对含能半导体桥发火特性的影响^{*}

官 震 朱 朋 叶迎华 沈瑞琪
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 使用微细加工技术在半导体桥上分别集成3 μm和6 μm厚度的Al/MoO₃纳米含能复合薄膜,制备成含能半导体桥,并使用电容放电的激发方式,研究薄膜厚度对含能半导体桥发火特性的影响。研究发现,随着薄膜厚度的增加,含能半导体桥的临界发火时间和临界发火能量无显著性变化,电容放电的作用总时间、作用总能量和能量利用效率降低,能量输出效率显著增加。

[关键词] 含能材料;Al/MoO₃ 纳米含能复合薄膜;含能半导体桥;发火特性

[分类号] TJ55;TJ450

Influence of Film Thickness of Al/MoO₃ on Ignition Performance of Energetic Semiconductor Bridge

GUAN Zhen, ZHU Peng, YE Yinghua, SHEN Ruiqi
School of Chemical Engineering, Nanjing university of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Two types of energetic semiconductor bridges (ESCBs) embedded with 3 μm and 6 μm Al/MoO₃ energetic multilayer nanofilms were prepared with microfabrication technique, respectively. An investigation for the influence of Al/MoO₃ film thickness on ignition performance of ESCBs was performed. Results show that the critical ignition time and critical ignition energy of ESCBs have insignificant change. Total ignition time, total ignition energy and energy utilization efficiency decrease along with the increase of film thickness. However, the energy output efficiency increases along with the increase of film thickness.

[KEYWORDS] energetic materials; Al/MoO₃ energetic multilayer nanofilms; energetic semiconductor bridge; firing performance

引言

纳米铝热剂又称为亚稳态分子间复合物(metastable intermolecular composites, MICs),通常是由纳米级(<100 nm)铝和纳米级(<100 nm)金属氧化物组成的精密复合物^[1-2]。纳米铝热剂在外界能量激发下可发生剧烈的氧化还原反应,反应机理基于分子间的扩散作用,是一种具有高能量释放效率和速率的功能材料。纳米含能复合薄膜是一种特殊结构形式的纳米铝热剂,由纳米铝薄膜和纳米金属氧化物薄膜相互叠加而成,因其独特的层状结构,还原剂和氧化剂之间的接触面积更大,可达到理论密度

的80%以上^[3-4]。

Al/MoO₃是一种经典的高能量铝热剂,理论能量密度为4.7 kJ/g、18 kJ/cm³^[5]。笔者所在的研究团队前期使用磁控溅射方法制备了Al/MoO₃纳米含能复合薄膜,Al/MoO₃的调制周期为30 nm/45 nm,研究了其反应热力学和动力学性能^[6]。在此基础上,将Al/MoO₃与半导体桥(semiconductor bridge, SCB)集成,设计制备了含能半导体桥SCB-Al/MoO₃,研究了其发火特性^[7-8]。笔者在前期工作的基础上,通过在SCB上分别集成3 μm和6 μm厚度的Al/MoO₃,制备成SCB-Al/MoO₃(3 μm)和SCB-Al/MoO₃(6 μm)两种含能半导体桥,再结合普通SCB,使用电容放电的激发方式,研究薄膜厚度对含

^{*} 收稿日期:2017-02-12
基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51201091)
作者简介:官震(1991-),男,硕士研究生,主要从事纳米含能薄膜材料的研究。E-mail:542749852@qq.com
通信作者:朱朋(1978-),男,博士,副教授,硕导,主要研究方向为火工品技术。E-mail:zhupeng@njust.edu.cn

能半导体桥换能元发火特性的影响。

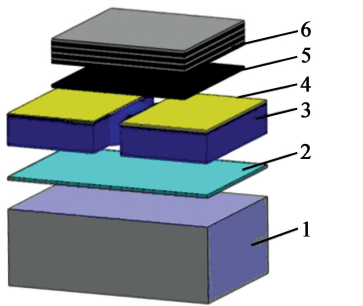
1 试验

1.1 SCB-Al/MoO₃ 的设计与制备

设计制备的 SCB-Al/MoO₃ 芯片如图 1 ~ 图 3 所示,主要由以下 6 部分组成:

- 1) 500 μm 厚的 Si 基底;
- 2) 1 μm 厚的 SiO₂ 绝缘层;
- 3) n 型重掺杂多晶硅制备成的 SCB 芯片;
- 4) Ti (30 nm)/Au (200 nm) 焊盘;
- 5) 150 nm 厚的 MoO₃ 膜层,用于使 Al/MoO₃ 与 SCB 芯片绝缘;
- 6) 3 μm 或 6 μm 厚、正方形的 Al/MoO₃,面积均为 1 mm × 1 mm。

SCB 芯片的整体尺寸为 2 mm × 1 mm,SCB 芯片



1 - Si; 2 - SiO₂; 3 - SCB;
4 - Ti/Au; 5 - MoO₃; 6 - Al/MoO₃。

图 1 SCB-Al/MoO₃ 芯片的结构
Fig. 1 Structure of SCB-Al/MoO₃ chip

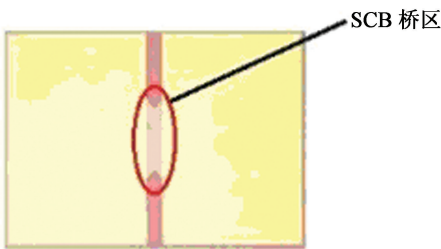


图 2 SCB 芯片
Fig. 2 Optical image of SCB chip

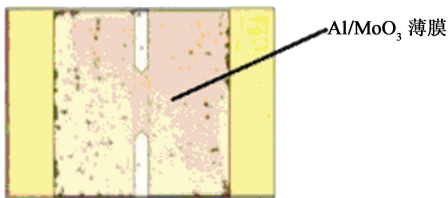


图 3 SCB-Al/MoO₃ 芯片
Fig. 3 Optical image of SCB-Al/MoO₃ chip

桥区尺寸为 380.0 μm × 80.0 μm × 2.5 μm ($W \times L \times H$),电阻为 $(1.3 \pm 0.1) \Omega$ 。桥区设计成 90° 的双 V 型,此结构能在桥区尖端产生高的电流密度,从而有利于桥区发火^[9-11]。

SCB-Al/MoO₃ 的制备工艺流程和实物见图 4。

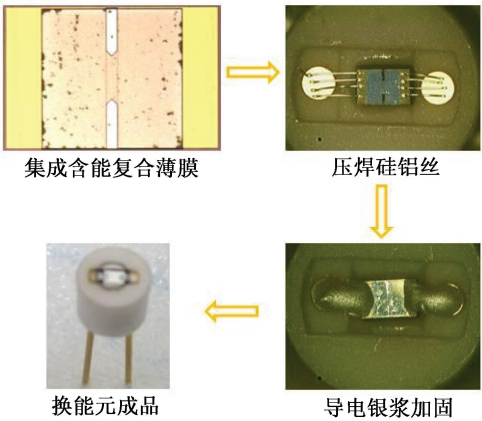
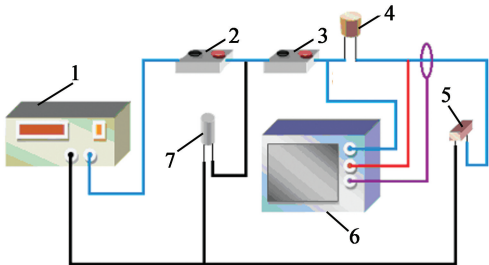


图 4 SCB-Al/MoO₃ 制备工艺流程和实物图
Fig. 4 Preparation schema and optical image of SCB-Al/MoO₃

使用导热胶将单个 SCB-Al/MoO₃ 芯片粘贴到陶瓷电极塞上部的凹槽内,经烘干后,在芯片的两个焊盘和脚线之间各压焊 4 根硅铝丝。在硅铝丝上再使用点胶机涂附上导电银浆,然后封装、固化,得到 SCB-Al/MoO₃。

1.2 SCB-Al/MoO₃ 发火特性测试条件

发火特性测试所用的点火电路如图 5 所示。使用 ALG-CN1 储能放电起爆仪(南京理工大学自主研发)和 47 μF 钽电容作为激发源。试验时,首先闭合开关 1[#],储能放电起爆仪为电容充电;之后断开开关 1[#]并闭合开关 2[#],SCB-Al/MoO₃ 受电容放电激发而发火。激发电压选取 15.0 V 至 45.0 V,间隔为 2.5 V。每种电压条件下测 3 发,结果取平均值,15.0 V 为 SCB 桥区发火(即发生电爆炸)产生等离子



1 - 储能放电起爆仪; 2 - 开关 1[#]; 3 - 开关 2[#];
4 - 样品; 5 - 电阻; 6 - 示波器; 7 - 电容。

图 5 电容放电点火电路示意图

Fig. 5 Schematic drawing of the discharge circuit

体的阈值电压^[7-12]。利用数字示波器(Le Croy 44 Xs)记录发火过程中电压和电流随时间的变化曲线,使用高速摄影仪(HG-100K)记录发火影像。

2 结果与讨论

2.1 SCB 发火特征参数定义

为了更好地分析含能半导体桥的发火特性,首先需要定义发火特征参数。以普通 SCB 为例,47 μF 钽电容为激发源,充电电压为 40.0 V 时,典型的发火曲线如图 6 所示。

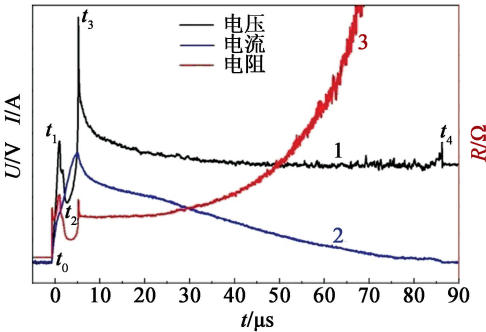


图 6 电流、电压和电阻随时间的变化
Fig. 6 Curves of current, voltage and resistance varied with time

SCB 的发火过程可分为桥升温(t_0 至 t_1)、熔化(t_1 至 t_2)、汽化电离(t_2 至 t_3)和等离子体加热(t_3 至 t_4)4 个阶段^[7-15]。发火特征参数主要有:电阻 R 、临界发火时间 t_c (即图 6 中 t_0 至 t_3 之间,下标“c”代表“critical”)、临界发火能量 E_c 、电容作用于 SCB 的作用总时间 t_t (即图 6 中 t_0 至 t_4 ,下标“t”代表“to-tall”),电容作用于 SCB 的总能量 E_t 。其中, t_c 代表 SCB 从通电开始至桥区发火电离形成等离子的时间; t_t 代表 SCB 从通电开始至发火结束桥区完全断开的时间; E_c 代表 t_c 时间内电容作用于 SCB 的能量; E_t 代表作用总时间内电容作用于 SCB 的总能量。

2.2 临界发火时间和临界发火能量分析

SCB、SCB-Al/MoO₃(3 μm) 和 SCB-Al/MoO₃(6 μm) 的临界发火时间、发火能量随充电电压的变化关系如图 7、图 8 所示。

由图 7、图 8 可知,三者的临界发火时间基本相同,且都随着激发电压的升高呈幂函数减小趋势,临界发火能量随着激励电压的增大并无明显变化,趋于一稳定值。因此,当 SCB 桥区的桥型、尺寸、掺杂浓度等参数确定后,即使桥区上覆盖有 Al/MoO₃,其

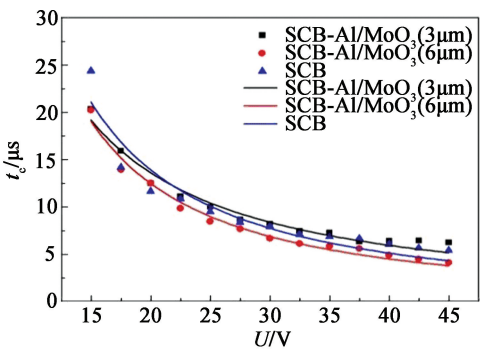


图 7 激发电压与临界发火时间的关系
Fig. 7 Relationship between critical voltage and critical firing time

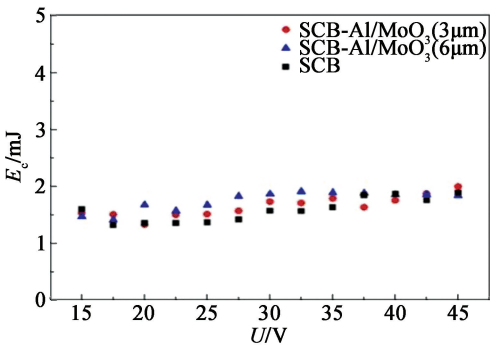


图 8 激发电压与临界发火能量的关系
Fig. 8 Relationship between critical voltage and critical firing energy

临界发火能量也趋于一定值。临界发火能量只取决于 SCB 桥区的固有性质。由文献[12]可知,电容放电的时间常数 $\tau = RC$,电容放电一般在 $3\tau \sim 5\tau$ 时间内结束。电容充电电压升高,电容储存的能量增大,单位时间内作用于 SCB 桥区的能量增大,而临界发火能量恒定;因此,发火时间随着激发电压的增高而减小。

2.3 电容放电作用总时间和作用总能量分析

SCB-Al/MoO₃(3 μm) 和 SCB-Al/MoO₃(6 μm) 的电容放电作用总时间(t_t)和作用总能量(E_t)较 SCB 发生了显著性变化,其随充电电压的变化规律如图 9、图 10 所示。

由图 9、图 10 可知,激发电压在 15.0 ~ 27.5 V 范围时,三者的电容放电作用总时间和作用总能量无明显规律。分析其原因,在此激发电压范围内,由于激发能量相对较小,SCB 桥区发火形成等离子体能量有限,持续时间短,不能可靠激发纳米薄膜发生反应,从而使得作用总时间和作用总能量无显著性差异。

激发电压在 27.5 ~ 45.0 V 范围时,SCB-Al/MoO₃(6 μm) 的作用总时间和作用总能量高于 SCB-

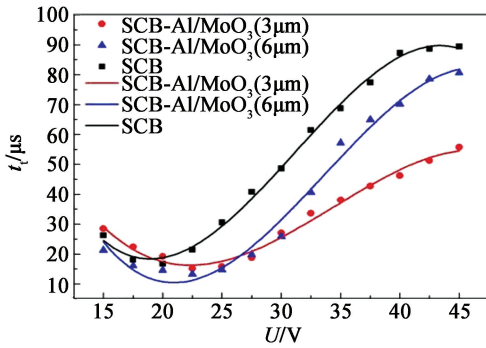


图 9 激发电压与作用总时间的关系

Fig. 9 Relationship between critical voltage and total firing time

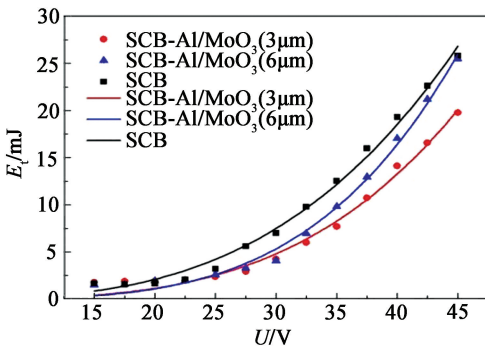


图 10 激发电压与作用总能量的关系

Fig. 10 Relationship between critical voltage and total firing energy

Al/MoO₃ (3 μm), 而低于普通 SCB。分析原因,是在相对较大的能量激发下,SCB 桥区激发生成高温膨胀的等离子体,当等离子体能量、持续时间达到临界值时,激发了覆盖于其上的纳米 Al/MoO₃ 薄膜,含能薄膜反应并放出大量热量,向下传导至桥区,加速了桥区的电离熔断速率,缩短了作用总时间。SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 中的含能薄膜厚度大于 SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 中含能薄膜厚度,厚度较大的含能薄膜在被等离子体激发时,其受激发火时间长于厚度较低的含能薄膜,故而 SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 的作用总时间和作用总能量高于 SCB-Al/MoO₃ (3 μm)。

2.4 能量利用效率和能量输出效率对比

将作用总能量 E_t 与激发电容的总储能 Q_c 之比定义为样品的能量利用效率 η_{in} ,表示为:

$$\eta_{in} = \frac{E_t}{Q_c} = \frac{\int_{t_0}^{t_4} U(t)I(t)dt}{\frac{1}{2}CU_0^2} \quad (1)$$

将发火输出能量 E_{out} 与激发电容的总储能 Q_c 之比定义为样品的能量输出效率 η_{out} ,表示为:

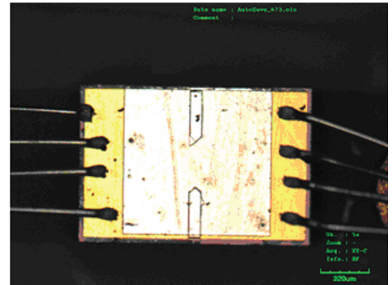
$$\eta_{out} = \frac{E_{out}}{\frac{1}{2}CU_0^2} \quad (2)$$

式中: C 为电容; U_0 为充电电压; $U(t)$ 、 $I(t)$ 为样品电爆过程中电流、电压随时间变化的函数; t_0 为通电开始时刻; t_4 为通电截止时刻。

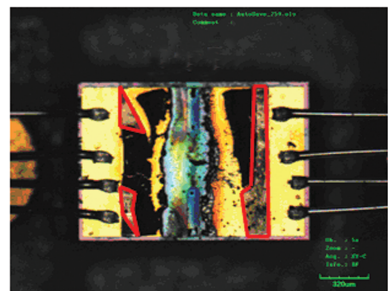
对于普通 SCB,输出能量 E_{out} 近似等于电容作用于桥区总能量 E_t (假设无能量损失,电能 100% 转化为 SCB 输出能量);而对于 SCB-Al/MoO₃,还需加上复合薄膜反应释放的能量。由于直接测量复合薄膜释放能量较困难,故结合薄膜差示扫描量热法 (DSC 分析法) 的放热值^[12] 及薄膜发火后的损失面积进行计算,表示为:

$$E_{out} (SCB-Al/MoO_3) = E_t + S \cdot d \cdot \rho \cdot Q \quad (3)$$

式中: S 为纳米 Al/MoO₃ 薄膜损失面积,即通过测量发火后样品表面薄膜燃烧反应损失面积获得,如图 11 所示; d 为薄膜厚度, ρ 为薄膜密度 (80% 材料体密度); Q 为 DSC 测得的薄膜放热量。



(a) 电爆前



(b) 电爆后

图 11 SCB-Al/MoO₃ (6μm) 发火前后薄膜形貌

Fig. 11 Optical images of non-fire and fired SCB-Al/MoO₃ (6μm)

三者的能量利用效率和能量输出效率随激发电压的变化关系,如图 12、图 13 所示。

由图 12 可知,SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 和 SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 的能量利用效率均低于 SCB,其原因在于 SCB 的电容放电作用总能量高。而 SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 的能量利用效率高于 SCB-Al/MoO₃ (3 μm),是因为厚度较大的 Al/MoO₃ 受等离子体激发时间长,

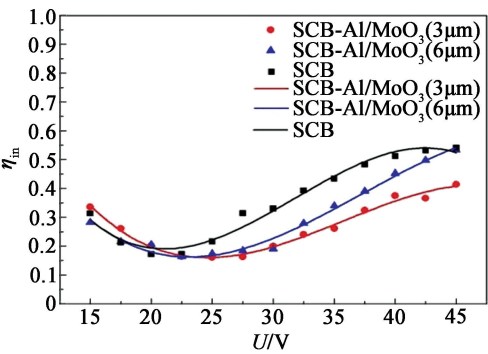


图 12 能量利用效率与电压的关系

Fig. 12 Relationship between energy utilization efficiency and voltage

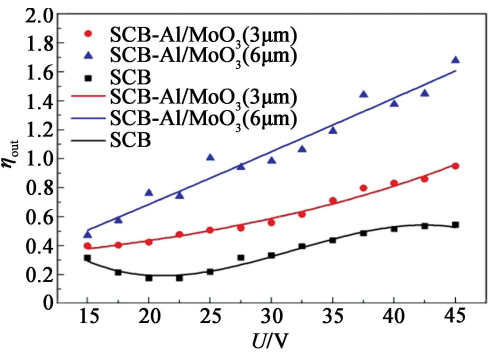


图 13 能量输出效率与电压的关系

Fig. 13 Relationship between energy utilization efficiency and voltage

从而提高了能量利用效率。

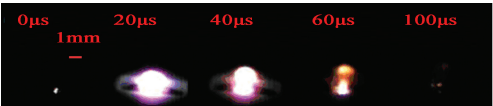
由图 13 可知,SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 含有 6 μm 厚的 Al/MoO₃,其薄膜的反应热量比 SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 的高 1 倍,致使 SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 的能量输出效率均高于 SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 和 SCB。激励电压为 45.0 V 时,其最高能量输出效率达 170%,而 SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 为 95%,普通 SCB 只有 50%。

2.5 发火过程的高速摄影图像

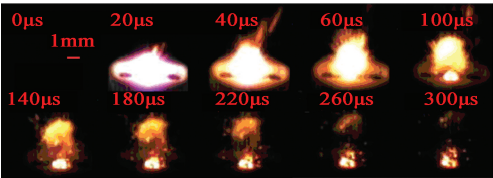
使用高速摄影来研究三者的等离子体发火过程,高速摄影采样率为 50 000 帧/秒。采用 40.0 V 电压激发时发火过程的高速摄影图像,如图 14 所示。

由图 14 可知,在 40.0 V 电压激发时,SCB 激发后,桥区受电流作用开始升温 and 熔化,20 μs 时形成的等离子体尺寸和强度达到最大值,随后开始减弱;至 80 μs 时,发火过程基本结束。对于 SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 和 SCB-Al/MoO₃ (6 μm),在 20 μs 时形成的等离子体尺寸和强度与 SCB 相当,此时 Al/MoO₃ 还未发生反应;20 μs 以后 SCB 桥区多晶硅电

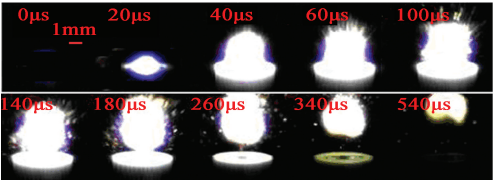
离产生的等离子体冲破并点燃 Al/MoO₃ 薄膜,Al 和 MoO₃ 发生剧烈的铝热反应,并随等离子体溅射出大量高温火花,SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 和 SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 的电爆换能过程分别持续了 300 μs 和 540 μs。对比两种厚度 Al/MoO₃ 薄膜的发火过程,Al/MoO₃ (6 μm) 相较于 Al/MoO₃ (3 μm) 反应过程更为激烈,溅射出的反应产物更多。



(a) SCB



(b) SCB-Al/MoO₃ (3 μm)



(c) SCB-Al/MoO₃ (6 μm)

Fig. 14 40.0 V 激发电压时发火过程高速摄影图像

Fig. 14 High speed images of firing process discharged by the voltage of 40.0 V

3 结论

针对 Al/MoO₃ 薄膜厚度对含能半导体桥发火特性的影响,使用电容放电的激发方式,对比研究了 SCB、SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 和 SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 3 种换能元的发火特性。

研究表明:

1) 3 种换能元的发火时间和发火能量无显著性差别,与 Al/MoO₃ 薄膜厚度无关,只与 SCB 电爆桥区的固有性质相关;

2) SCB-Al/MoO₃ (3 μm) 和 SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 的电容作用总时间、总能量和能量利用效率小于 SCB;

3) SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 的能量输出效率高 于 SCB-Al/MoO₃ (3 μm), Al/MoO₃ 增厚有利于提高换能元的能量输出效率。

后续重点工作是将 SCB-Al/MoO₃ (6 μm) 与含

能材料组装成火工品,研究其点火与起爆性能。

参 考 文 献

- [1] ZHOU X, TORABI M, LU J, et al. Nanostructured energetic composites: synthesis, ignition/combustion modeling, and applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(5):3058-3074.
- [2] DREIZIN E L. Metal-based reactive nanomaterials [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35(2):141-167.
- [3] ROGACHEV A S. Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms[J]. Russian Chemical Reviews, 2008, 77(1): 21-37.
- [4] WEIHS T P. Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils[M]//Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications. Swastoni: Woodhead, 2014: 160-243.
- [5] FISCHER S H, GRUBELICH M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals: SAND98-1176C [R]//Office of Scientific & Technical Information Technical Reports. Sandia National Labs, Albuquerque, NM (US), 1998.
- [6] 付帅,朱朋,叶迎华,等. Al/MoO₃ 和 Al/Fe₂O₃ 纳米含能薄膜制备与性能表征[J]. 功能材料, 2013, 44(15):2213-2216.
FU S, ZHU P, YE Y H, et al. Synthesis and characterization of Al/MoO₃ and Al/Fe₂O₃ nano-energetic films [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(15): 2213-2216
- [7] 付帅,朱朋,叶迎华,等. 基于 Al/MoO_x 纳米复合薄膜的含能半导体桥研究[J]. 爆破器材, 2013, 42(6):1-6.
FU S, ZHU P, YE Y H, et al. Characterization of energetic semiconductor bridge realized by integrating Al/MoO_x nano multilayer films [J]. Explosive Materials, 2013, 42(6):1-6.
- [8] ZHU P, JIAO J S, SHEN R Q, et al. Energetic semiconductor bridge device incorporating Al/MoO_x multilayer nanofilms and negative temperature coefficient thermistor chip[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(19): 194502.
- [9] 杨贵丽. 微型半导体桥换能及发火规律研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.
YANG G L. Study on energy conversion and firing regularity of micro-semiconductor bridge [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology,2010.
- [10] 周彬,秦志春,毛国强. 半导体桥长宽比对其发火性能的影响[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2009, 33(2):235-237.
ZHOU B, QIN Z C, MAO G Q. Influence of ratio of length to width of semiconductor bridge on its firing performance[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural Science), 2009, 33(2):235-237.
- [11] 马志朋,施群荣,迟强,等. TiO₂-Al 含能复合薄膜激光烧蚀特性研究[J]. 爆破器材,2017,46(3):6-11.
MA Z P, SHI Q R, CHI Q, et al. Laser ablation characteristics of TiO₂-Al energetic multilayer films [J]. Explosive Materials,2017,46(3):6-11.
- [12] 朱朋. 基于含能复合薄膜的非线性电爆换能元[D]. 南京:南京理工大学,2014.
ZHU P. Non-linear electro-explosive devices based on energetic multilayer films[D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology,2014.
- [13] 付帅. 纳米 Al/MoO_x 薄膜的制备表征及其在含能 SCB 上的应用[D]. 南京:南京理工大学,2013.
FU S. Preparation and characterization of nano-Al/MoO_x films and its application in energetic SCB [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [14] 叶迎华. 火工品技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2014.
- [15] 蔡瑞娇. 火工品设计原理[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1999.