

文章编号: 1003-1480 (2014) 01-0012-04

# Al/CuO 纳米线阵列材料的制备及表征

孙 星, 张 方, 王燕兰, 张 蕾, 张植栋

(陕西应用物理化学研究所 应用物理化学国家级重点实验室, 陕西 西安, 710061)

**摘 要:** 对基于热氧化法的 CuO 纳米线阵列的生长进行了研究, 考察了热氧化温度、时间、镀膜工艺和热退火等因素对纳米线生长的影响, 得到了适合 CuO 纳米线生长的最佳条件, 并推测了可能的生长规律和生长机理。此外, 将 PVD 技术和硅基平面工艺相结合制备了 Al/CuO 纳米线含能阵列, 并进行了表征和点火测试。

**关键词:** 亚稳态分子间复合物; Al/CuO; 含能材料; 纳米阵列

**中图分类号:** TQ560.5      **文献标识码:** A

## Preparation and Characterization of MIC of Al/CuO Nanowires

SUN Xing, ZHANG Fang, WANG Yan-lan, ZHANG Lei, ZHANG Zhi-dong

(National Key Laboratory of Applied Physics and Chemistry, Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061)

**Abstract:** In this paper, CuO nanowire arrays by thermal oxidation were studied, as well as the influences of temperature, duration, coating processes and thermal annealing on the growth of nanowires. The optimum conditions, growth regularity and mechanism were summarized. Through combining PVD technology and silicon based technology, nano-energetic material of Al/CuO nano-wire arrays were prepared and characterized.

**Key words:** Metastable intermolecular composite(MIC); Al/CuO; Energetic materials; Nano arrays

亚稳态分子间复合物 (Metastable Intermolecular Composites, MIC) 是美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 C. E. Aumann 和 J. A. Martin 等人在 1994 年钝感弹药技术会议上提出的合成新概念<sup>[1]</sup>。MIC 配方是氧化剂和燃料组分纳米级颗粒的混合物, 通过将反应物的尺寸降低到纳米级, 大大缩短了氧化剂和还原剂之间的传质输运界面距离, 从而可以有效地增强氧化剂与燃料间的界面作用, 以提高材料的能量释放率<sup>[2-3]</sup>。由于该配方可满足小尺寸装药条件下对于含能材料的要求, 因而可将其应用于微小型含能器件<sup>[4]</sup>。制备 MIC 的方法很多, 超声分散<sup>[5]</sup>的优点是工艺简单, 但同时存在易团聚和均匀性问题; Sol-gel 技术<sup>[6]</sup>的优点是成

本低, 获得材料均匀, 但易引入有机杂质, 降低材料的性能。

2007 年, Zhang K. L<sup>[7]</sup>等人采用热氧化技术结合物理气相沉积技术, 制备出具有核壳结构的 Al/CuO 纳米线阵列薄膜材料, 与混合颗粒状 MIC 相比其具有更大的接触面积、更高的纯度。同时, 该材料的制备工艺与微机电工艺相兼容, 有利于材料的集成<sup>[8]</sup>。本文对基于热氧化法的 CuO 纳米线阵列的生长进行了研究, 考察了热氧化温度、时间、镀膜工艺和热退火等因素对纳米线生长的影响, 得到适合 CuO 纳米线生长的最佳条件, 推测了生长规律和生长机理。最后将 PVD 技术和硅基平面工艺相结合, 制备了

收稿日期: 2013-12-19

作者简介: 孙星 (1988-), 男, 在读硕士研究生, 从事火工烟火专业方向研究。

Al/CuO 纳米线含能阵列并进行了表征和点火测试。

## 1 实验

扫描电子显微镜:捷克 TESCAN 公司 VEGA TS 5136XM 型;能量色散谱仪:英国牛津公司 INCA-300 型;差示扫描量热仪:德国耐驰公司 DSC204F1 测试仪;X 射线衍射仪:德国布鲁克公司 D8 advance 型。

厚度  $10\ \mu\text{m}$ , 纯度为 99.99% 的紫铜带。将紫铜带裁成  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  的铜片, 先后用稀盐酸、丙酮浸泡 10s 以去除表面的金属氧化物和有机物, 用去离子水清洗并烘干置于瓷舟内, 放入型号 SGM6813BK 的管式电阻炉内进行热氧化。设定不同热氧化时间和温度。热氧化结束后关闭电源, 自然冷却至室温。在热氧化后的铜片上利用型号 SISTEC KS40V 的非平衡磁控溅射仪溅射一层厚度为  $1\ \mu\text{m}$  的金属 Al, 之后刮取少量铜片上的粉末进行热分析。

用 98% 的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 33% 双氧水超声 2h 以除去 Si 基底表面金属粒子, 用去离子水清洗残留的酸, 接着在丙酮中超声 30min, 乙醇中超声 30min 去除有机物, 然后再用去离子水超声 10min, 最后用吹风机吹干。在硅片上分别利用型号 SISTEC KS40V 的非平衡磁控溅射仪和型号 ZHD-300 电阻蒸发镀膜机沉积  $1\ \mu\text{m}$  的铜膜。将部分铜膜在 150 的条件下用 Ar 保护热退火 2h。在型号 SGM6813BK 的真空气氛管式电阻炉内将镀好的铜膜在 400 的条件下热氧化 4h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CuO 纳米线生长

#### 2.1.1 温度对 CuO 纳米线生长的影响

为了得到 CuO 纳米线生长的最佳温度, 实验以纯度为 99.99% 的紫铜带为样品, 热氧化时间均为 4h, 热氧化温度选择  $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$ 。图 1 为不同热氧化温度下铜片表面的 SEM 照片。

从图 1 可以看出, 当温度为  $300^\circ\text{C}$  时, 表面呈颗粒状, 并没有纳米线生成。当温度达到  $400^\circ\text{C}$  时, 表面生长出了浓密的纳米线。之后随着温度越来越高,

纳米线直径越来越大, 但密度下降, 且纳米线根部出现了烧结现象, 最后纳米线逐渐消失, 因此得到 CuO 纳米线生长的最佳温度为  $400^\circ\text{C}$ 。

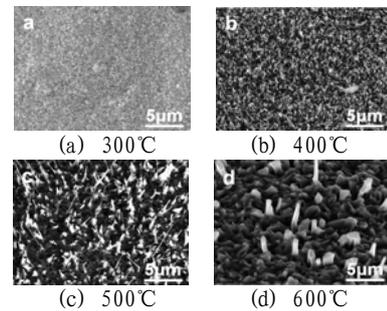


图 1 不同温度下热氧化 4h 紫铜片

Fig.1 SEM images of copper films oxidized for 4h under different temperature

#### 2.1.2 热氧化时间对 CuO 纳米线生长的影响

为了得到适合纳米线生长的热氧化最佳时间, 以纯度为 99.99% 的紫铜带为样品, 考察了热氧化温度为  $400^\circ\text{C}$  时, 不同氧化时间下铜带表面 CuO 纳米线的生长情况, 结果如图 2 所示。

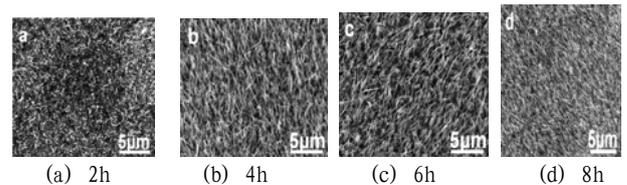


图 2 温度为  $400^\circ\text{C}$  热氧化不同时间的紫铜带照片

Fig.2 SEM images of copper films oxidized at  $400^\circ\text{C}$  for various time

通过 SEM 照片可以看到, 在热氧化 2h 的时候就已经出现了大批的纳米线, 长度在  $1\ \mu\text{m}$  左右, 随着热氧化时间的增加纳米线的长度也在增加。当加热时间为 4h 或更长, 纳米线长度基本稳定, 保持在  $5\ \mu\text{m}$  左右。整个过程中纳米线的直径并没有显著的变化, 基本在 50~100nm 之间, 因此得到 CuO 纳米线最佳热氧化时间为 4h。

对制备的 CuO 纳米线进行 XRD 测试, 得到图谱如图 3 所示, 图谱经检索确定主要成分为单斜晶系的 CuO、立方晶系的  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 以及立方晶系的 Cu, 其中立方晶系的 Cu 来自基底成分。上述 3 种粒子的体积大小关系为  $V_{\text{Cu}} < V_{\text{Cu}_2\text{O}} < V_{\text{CuO}}$ , 所以在热氧化过程中会出现晶格失配, 导致出现应力<sup>[9]</sup>。为了释放掉这一部分应力, 铜片表面会形成突起, 而突起部位具有更小的曲率半径, 更容易集中应力, 最终以纳米线的形式释放掉应力。随着时间的增加, 纳米线逐渐变长。当

达到一定的时间后 (4h), 由于有纳米线的覆盖, 下面的 Cu 原子接触不到  $O_2$ , 纳米线也就停止生长<sup>[10]</sup>。从图 4 中可以看到中心部位有条裂痕, 这是在热氧化中产生的应力造成的。在裂痕部位周围没有长出纳米线, 而离裂痕较远的地方均有纳米线出现, 说明在其他部位应力只能均匀地在表面以纳米线的形式释放; 而由于裂痕的出现导致应力被释放掉, 因此裂痕部位不会有纳米线的出现, 这也证明了纳米线的生长是和热氧化过程中产生的应力密切相关的。

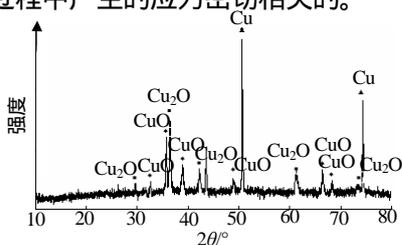


图 3 CuO 纳米线的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD pattern of CuO nanowires

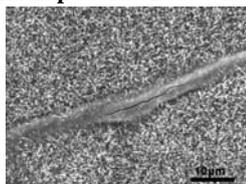


图 4 400°C 紫铜片热氧化 4h 的 SEM 照片  
Fig.4 SEM images of copper films oxidized at 400°C for 4h

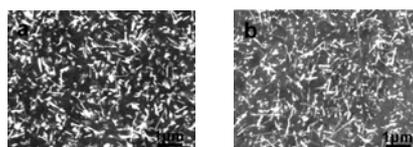
### 2.1.3 PVD 工艺对 CuO 纳米线生长的影响

为了提高 MIC 材料的集成性, 采用 PVD 工艺镀膜代替上述压碾紫铜片。考察不同镀膜工艺对 CuO 纳米线生长的影响, 分别选用磁控溅射和热蒸镀两种工艺进行镀膜, 厚度均为  $1\mu\text{m}$ 。经过 400 °C、4h 热氧化后得到 CuO 纳米线, 如图 5 所示, 两种镀膜经热氧化后表面均生长出 CuO 纳米线, 长度在  $1\mu\text{m}$  左右, 直径在 50~100nm 之间, 且长度、直径和纳米线的密度均无明显差异。因此 PVD 工艺对 CuO 纳米线生长并无显著影响。

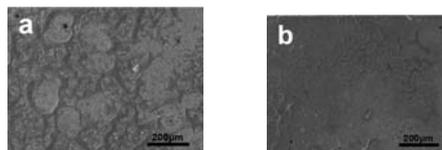
### 2.1.4 热退火对 CuO 纳米线生长的影响

经过几次实验发现, 在硅片上沉积的铜膜热氧化后出现大片的“起皮”现象, 即 Cu 氧化后的 CuO 膜与硅基底相分离, 产生褶皱或者鼓包等现象。然而这些现象在紫铜片热氧化后是很少见的, 因此推测可能是沉积的 Cu 膜与硅基底的结合力过弱导致的。为了提高薄膜材料与基底的结合力, 设计如下实验: 第 1 组为在硅片上热蒸镀  $1\mu\text{m}$  的 Cu 膜; 第 2 组在第 1

组的基础上进行热退火处理以提高材料的结合力, 条件为 150 °C, 时长为 2h。为了避免样品的氧化, 整个热退火过程均有 Ar 气作为保护气。从图 6 中可以明显看出, 未经过热退火的铜膜热氧化后表面凹凸不平, “起皮”现象严重, 并且在这些部位并没有高质量的纳米线产生; 而经过热退火处理的铜膜热氧化后表面较为平整。说明材料间的结合力会影响纳米线的生长, 通过热退火处理可以提高纳米线的质量。



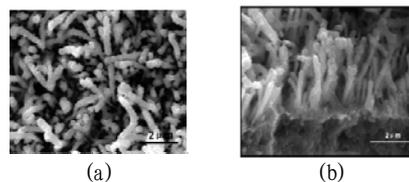
(a) 磁控溅射 (b) 热蒸镀  
图 5 不同 PVD 方法制备的 Cu 膜热氧化后照片  
Fig.5 SEM images of copper films after thermal oxidation by different PVD method



(a) 未经过热退火 (b) 热退火处理  
图 6 热退火处理对 CuO 纳米线生长的影响  
Fig.6 Influence of thermal annealing on the growth of CuO nanowire

## 2.2 Al/CuO 纳米线复合含能材料的制备及表征

采用非平衡磁控溅射, 在 CuO 纳米线阵列上溅射 Al, 即形成具有核-壳结构的 Al/CuO 纳米线阵列, 如图 7 所示。



(a) (b)  
图 7 核壳结构的 Al/CuO 纳米线阵列 SEM 照片  
Fig.7 SEM images of core-shell structured Al/CuO nanowire arrays

Al/CuO 纳米线的平均直径约为  $0.5\mu\text{m}$ , 长度与 CuO 纳米线基本一致, 在  $2\mu\text{m}$  左右。图 8 为 Al/CuO 纳米线阵列的 XRD 图谱, 经检索其中没有  $Al_2O_3$  的信号, 说明溅射过程中 Al 和 CuO 之间没有反应。

图 9 为 Al/CuO 纳米线阵列的热分析曲线。Al/CuO 纳米线阵列的第 1 个放热峰的峰值为 577 °C, 远比 Al 的熔化温度 660 °C 低, 说明反应在 Al 熔化前已经开始, 因此可以肯定 Al 和 CuO 纳米线的反应是固-固反应, 这可以大大减小材料的发火能量。另外, 该放热温度也远低于微米级 Al/CuO 的化学反应起始

温度(1040)<sup>[10]</sup>,充分说明降低 Al/CuO 的尺度到纳米级可以显著提高该含能材料的化学反应活性。

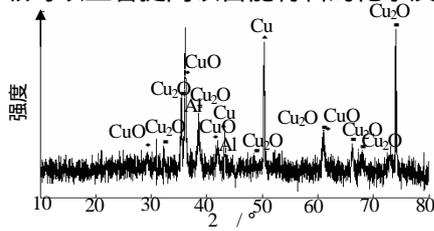


图8 Al/CuO 纳米线阵列的 XRD 图谱  
Fig.8 XRD pattern of Al/CuO nanowire arrays

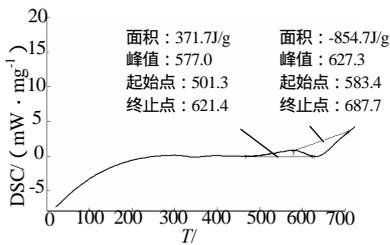


图9 Al/CuO 纳米线阵列的热分析曲线  
Fig.9 DSC pattern of Al/CuO nanowire arrays

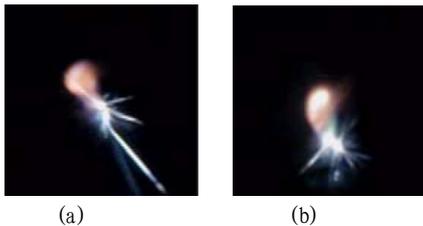


图10 Al/CuO 纳米线阵列的燃烧照片

Fig.10 Photo of combustion of Al/CuO nanowire arrays

图10所示为 Al/CuO 纳米线阵列燃烧瞬间的照片。普通的打火机即可将 Al/CuO 纳米线阵列材料点燃,燃烧时产生向外飞溅的火星,说明燃烧中有热粒子生成。

### 3 结论

本文对基于热氧化法的 CuO 纳米线的生长进行了研究,得到以下结论:CuO 纳米线最佳热氧化温度为 400,最佳热氧化时间为 4h;通过 PVD 工艺制备的 Cu 膜热氧化后表面也可以生长出纳米线,不同工艺(磁控溅射和热蒸镀)制备的铜膜生长的纳米线差别不大。进行热退火处理可以提高铜膜与基底的结合力,进而提高 CuO 纳米线的质量。在制备的 CuO 纳米线上溅射 Al 形成具有核-壳结构的 Al/CuO 纳米复合含能材料,测得纳米线的平均直径为 0.5 μm,长度与溅射 Al 前基本一致。通过热分析发现反应为固-

固反应,且反应温度小于同材料微米级的反应温度,说明将尺寸降低到纳米级可以提高反应活性。普通的打火机即可将 Al/CuO 纳米线阵列材料点燃,燃烧时产生向外飞溅的火星,说明燃烧中有热粒子生成,有希望提高点火可靠性。

### 参考文献:

- [1] C. E. Aumann, G. L. Skofronick, J. A. Martin. Oxidation behavior of aluminum nanopowders[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1995, 13(3): 1178-1183.
- [2] 王昕.纳米含能材料研究进展[J].火炸药学报,2006,29(2): 29-32.
- [3] M. Petrantoni, C. Rossi, V. Conedera, D. Bourrier, P. Alphonse, C. Tenailleau. Synthesis process of nanowired Al/CuO thermite[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71 (2): 80-83.
- [4] C. Rossi, K. L. Zhang, D. Esteve, P. Alphonse, P. Tailhades, C. Vahlas. Nanoenergetic materials for MEMS: A review[J]. Microelectromechanical Systems, 2007, 16(4): 919-931.
- [5] 邹美帅,杜旭杰,李晓东,杨荣杰.反应抑制球磨法制备超级铝热剂的研究进展[J].兵工学报, 2013, 34(6):783-791.
- [6] T. M. Tillotson, A. E. Gash, R. L. Simpson, L. W. Hrubesh, J. H. Satcher, Jr., J. F. Poco. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1): 338-345.
- [7] K. L. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, P. Alphonse, J. Y. C.Ching. Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate[J]. Applied Physics A, 2009, 94(4): 957-962.
- [8] 王磊. Al/CuO 纳米线复合含能材料的制备表征及性能研究[D].南京:南京理工大学, 2012.
- [9] K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko, T. P. Weihs. Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry [J]. Applied Physics, 2003, 94(5): 2915-2912.
- [10] F. Zhang, Y. I. Wang, K. X. Wang, A. W. Yang. Preparation and characterization of Al-CuO nano-arrays[J]. Theory and Practice of Energetic Materials, 2011(4):112-115.