文章编号:1006-9941(2016)03-0279-05

# AI/CuO 肖特基结换能元芯片的非线性电爆换能特性

李 杰,朱 朋,胡 博,沈瑞琪,叶迎华,吴立志 (南京理工大学化工学院,江苏南京 210094)

terials.org.cn 仅研究了 摘 要:依据肖特基势垒理论,设计并制备了 AI/CuO 肖特基结换能元芯片。用击穿电压仪研究了换能元芯片的电击穿性能,用电 容放电的激发方式研究了芯片的电爆特性。结果表明,对前者,芯片存在发火阈值,具有整流特性,击穿电压与肖特基结的个数无 关,击穿电压为8V;对后者,芯片也存在发火阈值,发火阈值与肖特基结数呈正相关,芯片还具有发火延迟特性。延迟时间的长短 与肖特基结数也呈正相关。同时芯片还具有多次激发而连续发火的特性。显示 Al/CuO 肖特基结换能元芯片是一种具有非线性 电爆换能特性的新型电爆换能元。

关键词:含能材料; Al/CuO 肖特基结; 换能元芯片; 电爆特性 中图分类号: TJ450 文献标志码: A

**DOI**: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.012

# 1 引 言

Al/CuO 含能复合薄膜是一种新型结构的含能材 料,由多层 AI 薄膜和多层 CuO 薄膜相互叠加而成,理 论能量密度为4 kJ · g<sup>-1</sup>、21 kJ · cm<sup>-3[1]</sup>。在外界能量 激发下,AI/CuO复合薄膜可发生氧化还原反应释放 出化学反应热,产生的热量可以使反应区以特定的速 度发生燃烧反应,具有反应瞬间完成、放热量大等特 点<sup>[2-7]</sup>。因此,Al/CuO 复合薄膜作为可控的局部高温 热源,可应用于火工品电爆换能元<sup>[8-11]</sup>、微电子器件 焊接、微机电系统(MEMS)封装以及复杂电子器件微 观结构的成型<sup>[3-5]</sup>等领域。

CuO 薄膜是一种宽禁带 P 型半导体材料,近年来 由于其在光伏电池领域的应用潜力而倍受关注[12-13]。 根据肖特基势垒(Schottky barrier)理论,金属 AI 薄膜 和 CuO 半导体薄膜接触时会因为肖特基势垒的存在, 形成肖特基结<sup>[14-18]</sup>。这一特性使得 Al/CuO 复合薄膜 在外电场作用下产生类似于肖特基二极管的整流效应。

将 Al/CuO 复合薄膜设计制备成电爆换能元,既 可以利用 AI 薄膜和 CuO 薄膜的化学反应能提高换能

收稿日期: 2015-04-07;修回日期: 2015-07-04 基金项目:国家自然科学基金青年基金资助(51201091)

作者简介: 李杰(1989-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事先进火工品技 术研究。e-mial: 990323601@qq.com

通信联系人:朱朋(1978-),男,副研究员,主要从事先进火工品、微/ 纳卫星推力器、微化学反应等研究。e-mial: zhupeng@ njust. edu. cn

元输出效率,同时由于复合薄膜的整流效应,还可以使 换能元具备一定的发火阈值,使其拥有非线性电爆换 能的特性。为了提高火工品的安全性能,同时提高火 工品的输出能量,本研究设计并制备了串联式Al/CuO 肖特基结换能元芯片,从理论上分析肖特基结对薄膜 电爆性能的影响,并通过实验研究其电爆换能特性,为 Al/CuO 复合薄膜在新型火工品非线性电爆换能元方 面的应用提供理论和技术支撑。

# 2 AI/CuO 肖特基势垒效应分析

金属-半导体(Metal-Semiconductor, M-S)的接触 界面形成肖特基势垒的原因在于金属和半导体具有不 同的功函数。功函数是指将金属或半导体中处于费米 能级的电子拉到体外静止状态(真空能级)所需要的 能量,功函数的大小反映了电子被束缚的强弱<sup>[14-18]</sup>。 金属 AI 的功函数 W<sub>AI</sub>=4.18 eV<sup>[14]</sup>, P 型半导体 CuO 薄膜的功函数 W<sub>CuO</sub> = 5.3 eV<sup>[18]</sup>, W<sub>CuO</sub> > W<sub>AI</sub>, 因此在 AI 薄膜和 CuO 薄膜的接触界面将存在肖特基势垒。 AI/CuO 复合薄膜肖特基结示意图如图1所示。

由图 1 可见,由于存在肖特基势垒,AI 薄膜和 CuO 薄膜的接触界面会形成阻挡层,当外加电压(U) 于 AI 薄膜时,由于阻挡层是一个高阻区域,电压主要 降落在阻挡层上。外加电压后 CuO 薄膜和 AI 薄膜不 再处于相互平衡的状态,两者没有统一的费米能级。 CuO 薄膜内部的费米能级和 AI 薄膜的费米能级之 差,等于由加外电压所引起的静电势能差。当施加正

含能材料

向电压时(U>0),从 CuO 薄膜到 Al 薄膜的电子数目 增多,形成从 Al 薄膜到 CuO 薄膜的反向电流。Al 薄 膜一边的势垒不随外加电压变化,所以 Al 薄膜到 CuO 薄膜的电子流是恒定的。当正向电压提高时, 电流趋向于饱和,从而使得面接触肖特基结具有整 流特性。



图1 Al/CuO 复合薄膜肖特基结示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Schottky junction of Al/CuO multilayer-film

因此,Al/CuO肖特基换能元芯片具有整流特性, 当电激发电压低于击穿电压时,只有微弱的漏电流通 过,产生的焦耳热会被基片吸收或被薄膜表面散失,复 合薄膜输出能量较小;当电激发能量高于击穿电压 时,肖特基结被击穿,此时能量会在薄膜上进行聚集, 当聚集的能量达到薄膜反应的阈值时,Al/CuO复合 薄膜发生电爆炸反应。电爆炸产生的能量除电激发能 量外,还含有 Al 和 CuO 产生的化学反应能。

# 3 实验

## 3.1 串联式 Al/CuO 肖特基结换能元芯片设计

设计了如图 2 示的串联式 Al/CuO 肖特基结换能 元芯片。换能元芯片的基底为表面长有 0.3  $\mu$ m Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 Si 片。换能元芯片的整体尺寸为 1.5 mm×1 mm, 包括焊盘和电爆桥区两部分,其中电爆桥区为图 2 中 红圈所示区域,尺寸为 0.5 mm×0.5 mm,电爆桥区的 两端为焊盘,用于连接外部激发电源。考虑到薄膜与 基片的附着性以及 Al 薄膜和 CuO 薄膜的化学反应计 量比,Al 薄膜的厚度设计为 1.5  $\mu$ m,CuO 薄膜的厚 度设计为 2  $\mu$ m。Al 薄膜既作为焊盘,又与覆盖在电 爆桥区的 CuO 薄膜形成串联式肖特基结。电爆桥区 的 Al 薄膜设计成若干条 Al 带,每条 Al 带都会和 CuO 薄膜形成背靠背的两个面接触肖特基结,可以认为复 合薄膜两端始终加载的是反向偏压,只有当外界电压 超过 Al/CuO 复合薄膜的反向击穿电压时,换能元芯 片才能有大电流通过,通过调节 Al 带的条数,可获得 所需数量的面接触肖特基结。根据 Al 带条数,设计了 三种换能元芯片,其编号为1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>,分别对应的 Al 带条数为4、15 和 24。



图 2 AI/CuO 肖特基结换能元芯片图 Fig. 2 AI/CuO Schottky junction transduction chip

### 3.2 换能元芯片的电击穿和电爆换能实验

换能元芯片的电击穿实验采用南京理工大学研制的击穿电压仪。由于 Al 和 CuO 的功函数相差不大, 电势差为 1.12 V,在无法准确计算理论击穿电压的条 件下,选用 20 V 的初始电压,然后根据实验结果确定 递增或递减,等差值 2.5 V,每种换能元芯片进行 20 发实验,对 20 发实验数据取平均值,最终获得换能 元芯片的击穿电压。

采用电容放电的激发方式进行换能元芯片的电爆 换能实验。实验用南京理工大学自主研发的电容储能 电爆仪,选用100 μF、250 V电解电容,并用高速摄影 记录电爆炸产生的等离子体图像。每种样品试验 20 发,得到稳定发火阈值,发火阈值定义为换能元芯 片100%概率发生电爆炸反应的激发电压。

# 4 结果与讨论

### 4.1 换能元芯片电击穿实验

换能元芯片的电击穿实验结果如表1所示。

<b>衣</b>   供能儿心力的电击牙头短缩差
--------------------------

**Table 1**Experimental resultsof the electrical breakdown fortransduction chip

No.	$\overline{R}_1$ / MΩ	Ū/ V	$\overline{R}_2$ / k $\Omega$
1 #	3.8	7.9	53
2#	3.6	8.3	47
3 *	3.3	8.2	38

Note:  $R_1$  is the resistance before trial, U is the breakdown voltage,  $R_2$  is the resistance after breakdown.

由表1可知,三种换能元芯片电击穿实验前的电 阻值基本相同均为兆欧级,这是由于肖特基结具有整 流效果,当外界的电压未能达到肖特基的击穿电压,肖 特基结阻碍电流流通,此时芯片中电流只能从CuO层 流过,所以实验前电阻应该是整个桥区上CuO薄膜的 电阻,而从设计结构上看CuO薄膜长、宽以及厚度均 相同,因此芯片整体电阻基本相同,而电击穿后电阻值 变为千欧级,原因在于AI薄膜和CuO薄膜的接触界 面形成了肖特基结,肖特基结的存在使得接触界面形 成了一个高阻区域的阻挡层,当肖特基结被电击穿后, 高阻区域被破坏使电阻下降。这同时也说明Al/CuO 肖特基结电击穿是不可逆的,换能元芯片电击穿后的千 欧级电阻是AI薄膜和CuO半导体薄膜的串联电阻。

电击穿后,随着换能元芯片中 AI 带条数的增加, 换能元芯片的电阻值逐渐降低,说明 AI 薄膜参与了导 电,因为相对于 CuO 半导体薄膜,AI 薄膜的电阻更 小,所以击穿后 AI 带条数多的换能元芯片电阻值小。 换能元芯片的击穿电压约 8 V,但随着 AI 带条数的增 加,即肖特基串联个数的增加,击穿电压并没有明显的 改变,原因在于虽然每一个肖特基结均具有整流作用, 但串联肖特基结的电击穿是递进式的,只有在击穿前 一个肖特基结之后,下一个肖特基结才会被击穿,而不 是串联的肖特基结同时被击穿,所以串联肖特基结的 击穿电压为一个肖特基结的击穿电压,这一现象已经 用固定击穿电压的肖特基二极管串联后击穿实验得到 验证。

#### 4.2 换能元芯片电爆换能实验

### 4.2.1 发火阈值与延迟放电

对芯片进行换能元芯片的电爆换能实验,1<sup>\*</sup>、2<sup>\*</sup>、 3<sup>\*</sup>三种换能元芯片都存在发火阈值,分别为 112, 120 V和 135 V,发火阈值随着 AI 带条数的增加而升 高。原因有两点:一是换能元芯片若要电爆形成高温 等离子体,首先要击穿肖特基结,故随着 AI 带条数的增 加击穿的肖特基个数增加;二是 CuO 半导体薄膜导电 性较差,需要聚集较多能量才能激发换能元芯片电爆。

用超过三种换能元芯片发火阈值的 140 V 电压 激发,产生的延迟放电曲线如图 3 所示。

由图3可知,三种换能元芯片均有延迟放电现象, 延迟时间随着 AI 带条数的增加成阶梯型增长。分析 其原因:随着 AI 带条数的增加所需要击穿的肖特基 结个数也增加,由于串联的肖特基结是逐个击穿,所以 放电延迟时间延长,同时在同样的外界能量激发下,延 长放电时间也必然会提高换能元芯片的能量利用率。



**Fig. 3** Delayed discharge curves of transduction chips under the initiation volage of 140 V

### 4.2.2 连续发火特性

研究中发现,换能元芯片还具有连续发火的特性。 连续发火是指换能元芯片在第一次电爆之后,电爆桥 区依然导通,再次激发时,仍然可以发生电爆炸反应, 且可连续多次受外界激发发火,直到桥区上的薄膜完 全反应,才不会再次发火。这种现象在常规的换能元 中是不存在的,常规的换能元在发火之后,由于桥区结 构受到破坏,导致换能元断路,当再次受到外界电压激 发时,换能元的桥区没有电流的通过,不能再次发火。 三种换能元芯片连续发火的现象相同,以2<sup>\*</sup>样品为 例,两次连续发火的电流电压曲线如图 4 所示。





**Fig. 4** Current-voltage curves of two times consecutive firing for sample 2<sup>#</sup>

由图4可知,换能元在第一次激发之后桥区依然 导通。原因在于换能元芯片受串联肖特基结的影响, 当第一次激发时,不能使薄膜完全反应,电爆炸反应后 的生成物只有部分发生溅射,还有大部分依然附着于 桥区上,因此换能元芯片在电爆炸之后依然存在电阻, 并且可以再次发火。图 4a 为第一次激发时的电流电 压曲线,电流曲线含有两个波峰,电压曲线有约100 µs 的延迟时间,即击穿肖特基结的时间约100 μs。图 4b 为第二次激发时的电流电压曲线,与第一次激发相比, 发火阈值降低,电流曲线只有一个波峰,电压也没有延 迟放电现象。分析其原因在于第一次激发时,首先要 击穿串联肖特基结,第二次激发时,由于肖特基结已经 被破坏,没有肖特基结的击穿过程,表现在电流曲线上 就只有一个波峰,没有延迟放电。在第二次发火之后 再受到激发时,其换能元芯片的发火曲线与图 4b 相 似,也不存在延迟放电的现象,不同的是连续发火所需 的激发能量与发火次数呈负相关,随着连续发火的进 行,芯片所需要的激发电压逐渐降低,发火持续时间逐 渐减少,直到最后不能发火为止。

### 4.2.3 换能元芯片连续发火的高速摄影分析

图 5 为高速摄影记录的换能元芯片的连续发火现 象。由图 5a 可知,换能元芯片 120 V 激发时,20 μs 开始产生等离子体,60 μs时等离子体强度最强,随后



a. the first firing discharged in 120 V



**b.** repeated firing discharged in 100 V

图 5 2<sup>#</sup>样品连续两次激发的高速摄影图像

**Fig. 5** High speed camera images of two consecutive firing for sample 2<sup>#</sup>

逐渐减弱,反应产物的溅射高度约 3 mm。在 240 µs 时溅射物开始脱离电爆桥区,电爆炸反应时间可以持 续约 480 µs。由 5b 可知,换能元芯片 100 V 再次激 发时,20 µs之前已产生等离子体,40 µs 时等离子体 强度 最强,反应产物的溅射高度约 2.5 mm。在 200 µs时溅射物开始脱离桥区,电爆炸反应持续时间 约 360 µs。相比较而言,换能元芯片第一次发火的持 续时间、等离子体羽辉范围以及反应溅射物的高度都 要优于再次发火。换能元芯片电爆过程中发生的反应 产物溅射现象对于提高点火与起爆可靠性是十分有利 的,尤其是在电爆桥区与含能材料脱离时,可以实现间 隙点火。

# 5 结 论

从理论上分析了 Al 薄膜和 CuO 薄膜的接触界面 形成面接触肖特基结的可能性,以此为基础,设计并制 备了 Al/CuO 肖特基结换能元芯片。通过电容放电的 激发方式研究了芯片的电爆换能特,研究发现:

(1)在电击穿过程中,AI薄膜和 CuO 薄膜形成的 串联面接触肖特基结并不是所有结同时被击穿,而是 逐个击穿,击穿电压约8 V,串联肖特基结的击穿电压 与串联个书无关,只与单个肖特基结的击穿电压有关。

(2)芯片存在发火阈值,只有超过发火阈值才能 发生电爆炸反应,且发火阈值与肖特基结串联个数呈 正相关,即发火阈值随着肖特基结个数的增加而升高, 制备的芯片中最低发火阈值112 V。

(3)换能元芯片延迟放电现象明显,延迟放电与 肖特基串联数有关,串联数愈多,延迟放电时间越长, 两者也呈正相关。芯片最低发火延迟时间约40 μs。

(4)芯片具有连续发火的特性,连续发火所需的 激发能量与连续发火的次数呈负相关,随着连续发火 的进行,芯片所需的激发能量降低,薄膜反应持续时间 缩短。

本研究验证了设计结构的可行性,同时在实验的 过程中发现制备的芯片存在发火阈值、连续起爆等新 现象,在今后的工作中将从薄膜分子结构、电学击穿以 及能量传递等角度对 Al/CuO 肖特基结换能元芯片进 行更深入的探究,进一步解释新现象发生的原因,为 Al/CuO 肖特基结换能元芯片的应用提供理论依据。

#### 参考文献:

<sup>[1]</sup> Fischer S H, Grubelich M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals [R]. Sandia Na-

tional Labs., Albuquerque, NM(US), 1998.

- [2] Blobaum K J, Van Heerden D, Wagne K J. Sputter-deposition and characterization of paramelaconite[J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(7): 1535-1542.
- [3] Blobaum K J, Reiss M E, Plitzko J M, et al. Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(5): 2915-2922.
- [4] Blobaum K J, Wagner A J, Plitzko J M, et al. Investigating the reaction path and growth kinetics in CuO, /Al multilayer foils [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(5): 2923–2929.
- [5] Manesh Navid Amini, Basu Saptarshi, Kumar Ranganathan. Experimental flame speed in multi-layered nano-energetic materials [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(3): 476-480.
- [6] Manesh Navid Amini, Basu Saptarshi, Kumar Ranganathan. Modeling of a reacting nanofilm on a composite substrate [J]. *Energy*,2011, 36(3):1688–1697.
- [7] Jinhee Kwon, Jean Marie Ducere, Pierre Alphonse. Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction[J]. ACS Applied Materials &Interfaces, 2013, 5  $(3) \cdot 605 - 613.$
- [8] Zhu Peng, Shen Ruiqi, Ye Yinghua, et al. Dielectric structure pyrotechnic initiator realized by integrating Ti/CuO-based reactive multilayer films[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109 (8): 084523.
- [9] Zhu Peng, Shen Ruiqi, Ye Yinghua, et al. Energetic igniters realized by integrating Al/CuO reactive multilayer films with Cr films [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(7): 074513.
- [10] Zhu Peng, Shen Ruiqi, Ye Yinghua, et al. Characterization of

Al/CuO nanoenergetic multilayer films integrated with semiconductor bridge for initiator applications [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(18): 184505.

- [11] Zhang Kaili, Rossi C, Marine Petrantoni A. Nano initiator realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater[J]. Journal of MEMS, 2008, 17(4): 832 -836
- [12] 施展,杨铭,李桂锋,等. 室温制备 P 型透明导电 CuO: Ni 薄膜 的研究[J]. 真空, 2009, 46(1): 13-16. SHI Zhan, YANG Ming, LI Gui-feng, et al. Study on p-type Nickel-doped CuO transparent conductive films prepared at room temperature[J]. Vacuum, 2009, 46(1): 13-16
- [13] 刘震, 吴锋, 王芳. 反应磁控溅射沉积氧化铜薄膜及其电化学性 能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(7): 1149-1151. LIU Zhen, WU Feng, WANG Fang. Electrochemical performance of CuO thin film deposited by RF reactive magnetron sputtering[J]. Functional Materials, 2007, 38(7): 1149-1151
- [14] 罗德里克 EH. 金属半导体接触[M]. 北京:科学出版社, 1977: 56.
- [15] Robert FPierret. 半导体器件基础[M]. 北京: 电子工业出版社, 2010:72-78
- [16] 季振国. 半导体物理[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2005: 112-116.
- [17] 叶良修. 半导体物理学(上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007:208.
- [18] Koffyberg F P, Enko F A B. A photoelectrochemical determination of the position of theconduction andvalence band edges of p-type CuO[J]. Journal of Applied Physics, 1982,53(2):1173-1177.

# Nonlinear Energy Conversion Performance of Electrical Explosion of Schottky Barrier Structured AI/CuO **Transduction Chip**

### LI Jie, ZHU Peng, HU Bo, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, WU Li-zhi

(School of Chemical Engineering, NanjingUniversity of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: AI/CuO Schottky junction transduction chip was designed and prepared based on Schottky barrier theory. The electrical initiation performance of the transduction chip was studied by a breakdown voltage instrument. The electrical explosion characteristics of the chips were studied by a capacitance discharge mode of capacitor discharging circuit. Results show that fot the former, the chips exist an ignition threshold and have the haracteristics of rectification. The breakdown voltage has nothing to do with the number of Schottky junction. The breakdown voltage is 8 V. For the latter, the chips also exist the ignition threshold. The ignition threshold increases with increasing the number of Schottky junction. The chips also have the characteristics of delayed discharge. The delayed discharge time prolongs with increasing the number of schottky junction. At the same time, the chips also have the characteristic of continuous firing when stimulating repeatedly, which revealing that the Al/CuO Schottky junction transduction chip is a novel electrical-explosive device with a nonlinear energy conversion characteristic.

Key words: energetic materials; Al/CuO Schottky junction; transduction chip; electrical-explosive performance ·1/450 ·1/450 ·1/450 Document code: A DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.012

CLC number: TJ450