

文章编号: 1006-9941(2013)06-0749-05

Al/Ni 和 Al/Ti 纳米多层薄膜制备与表征

李东乐¹, 朱 朋¹, 付 帅¹, 沈瑞琪¹, 叶迎华¹, 华天丽²

(1. 南京理工大学, 江苏 南京 210094; 2. 海军驻昆明地区军事代表办事处, 云南 昆明 650051)

摘要: 用磁控溅射法制备了 Al/Ni、Al/Ti 纳米多层薄膜。用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、原子力显微镜 (AFM) 和 X-射线衍射仪 (XRD) 对其进行了结构表征和成分分析。用差示扫描量热法 (DSC) 测定了纳米多层薄膜的反应放热量。结果表明: 工作压力为 0.4 Pa, Al、Ni、Ti 溅射功率分别为 200、220、180 W 条件下制备的 Al/Ni、Al/Ti 多层薄膜表面均匀致密, 无尖锐峰, 层状结构分明, 组成成分分别为 Al、Ni 和 Al、Ti 单质状态; Al/Ni、Al/Ti 多层薄膜放热量分别为 1134.64、918.36 J·g⁻¹, 达到理论值的 82.2%、80.7%。

关键词: 军事化学与烟火技术; Al/Ni 纳米多层薄膜; Al/Ti 纳米多层薄膜; 磁控溅射; 结构表征; 热分析

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.012

1 引言

合金化多层薄膜是由不同金属相互交替叠加而形成的一种含能薄膜材料^[1]。由于多层薄膜中各组分的单层膜厚度仅为数纳米到数百纳米, 层与层结构紧密, 比表面积大, 可大大加快各层间的互渗, 进而提高反应速率和能量转化率。在一定外界激励下, 合金化多层薄膜能发生自蔓延合金化反应, 可作为可控的局部高温热源应用于焊接、3D 叠层封装、电子封装以及复杂电子器件微观结构的成型^[2-6]等领域。此外, 它作为一种新结构含能纳米材料, 还可用于制造微纳含能器件^[7]。

在常用的合金化薄膜材料中, Al/Ni 和 Al/Ti 体系因具有较高的放热量而得到了人们的关注。自 20 世纪 90 年代, 国外研究人员开始对 Al/Ni 和 Al/Ti 多层薄膜制备方法、自蔓延反应、理论模型以及应用等各方面进行了较为详细的研究^[8-11]。近年来, 南京理工大学沈瑞琪课题组利用模板法合成了 Al/Ni 纳米复合材料, 对其激光点火性能进行了研究^[12-13]。中国工程物理研究院的王亮等人^[14-15]对 Al/Ni、Al/Ti 多层薄膜自蔓延反应进行了数值模拟。为进一步掌握 Al/Ni 和 Al/Ti 多层薄膜的制备工艺, 获得其能量释放规律,

本研究拟采用磁控溅射方法制备 Al/Ni、Al/Ti 纳米多层薄膜, 利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、X-射线衍射仪对薄膜进行了结构表征和成分分析, 通过差示扫描量热法 (DSC) 对其放热量特性进行分析。

2 实验部分

2.1 实验设备及材料

采用磁控溅射方法, 使用自主研发设计的真空磁控溅射镀膜装置, 制备合金化纳米多层薄膜, 其制备过程如图 1 所示。金属靶均采用直流功率源, 靶与基底之间的距离为 10 cm, 真空室中工作气体为氩气, 纯度为 99.99%。靶材选用江西科特公司生产的 Al、Ni、Ti 靶, 规格为 $\Phi 76$ mm \times 4 mm 圆形薄片, 纯度为 99.99%; 基片采用单面抛光硅片, 经过洗涤剂、丙酮、乙醇和去离子水超声波清洗后烘干待用。

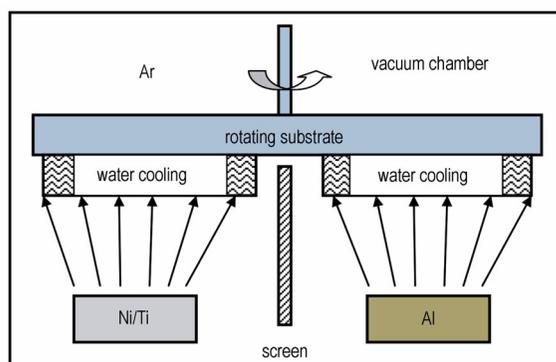


图 1 磁控溅射制备纳米多层薄膜示意图

Fig. 1 Preparation diagram of multilayer nanofilms by magnetron sputtering

收稿日期: 2013-03-26; 修回日期: 2013-04-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(51201091)

作者简介: 李东乐(1989-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事纳米含能复合薄膜研究。e-mail: lidongle_789@126.com

通讯联系人: 沈瑞琪(1963-), 男, 教授, 主要从事化工芯片技术、火工技术研究。e-mail: rqshen@mail.njust.edu.cn

2.2 制备工艺

本底真空度 8×10^{-4} Pa, 工作压强 0.4 Pa, 氩气流量 28SCCM, Al、Ni、Ti 靶溅射功率分别为 200, 220, 180 W。在此条件下制备的薄膜沉积速率: Al 为 $70 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, Ni 为 $110 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, Ti 为 $35 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。程序自动控制基片在双靶间来回循环, 同时起辉对称方向 Al 靶和 Ni 或 Ti 靶, 由 Al 层开始, Ni 或 Ti 层结束。Al/Ni 纳米多层薄膜中 Al 和 Ni 单层厚度分别为 45 和 30 nm, Al/Ti 纳米多层薄膜中 Al 和 Ti 单层厚度分别为 75, 30 nm, 薄膜的总厚度均为 $2.0 \mu\text{m}$ 。

2.3 表征及性能分析

使用荷兰 FEI 公司生产的 Sirion 2000 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观测纳米多层薄膜的层状结构。采用 Solver P47 扫描探针原子力显微镜 (AFM) 分析多层薄膜的表面形貌和表面粗糙度。使用德国布鲁克公司生产的 D8ADVANCE 型 X-射线衍射仪 (XRD) 分析所制备的纳米多层薄膜的晶型和成分。采用德国 NETZSCH STA 449 C 型同步热分析仪测定纳米多层薄膜的热效应。

3 结果与讨论

3.1 微观结构表征分析

扫描电子显微镜获得的 Al/Ni 和 Al/Ti 纳米多层薄膜层状结构, 如图 2 所示。从断面图中可以看出, 纳米含能薄膜的层间结构分明, 成膜均匀一致而且联系紧密, 可推断出在溅射过程中两者附着性较好。

利用原子力显微镜对所制备的多层薄膜进行表面形貌和粗糙度分析, 探针扫描方式为轻敲模式。图 3 为 AFM 扫描结果图, 表层分别为金属 Ni 和 Ti。由图可见, 薄膜表面致密, 无尖锐峰。数据分析结果显示, Al/Ni、Al/Ti 多层薄膜表面的平均粗糙度分别为 7.59, 5.74 nm, 均方根粗糙度分别为 9.55, 7.10 nm, 表明表面平整, 成膜质量较好。

利用 X-射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射波长为 0.15406 nm) 对纳米多层薄膜的晶相结构和组成成分进行分析。图 4 为所制备的纳米多层薄膜和对应金属单质的 XRD 谱图。分析图 4a 和 4b 可知, 当 2θ 值为 38.47° 、 44.73° 时分别对应 Al(1 1 1)、(2 0 0) 晶面的衍射峰, 2θ 值为 44.50° 、 51.85° 时出现了 Ni(1 1 1)、(2 0 0) 晶面的衍射峰, 2θ 值为 35.09° 、 38.42° 、 40.17° 时出现了 Ti(1 0 0)、(0 0 2)、(1 0 1) 晶面的衍射峰, 结果

表明所制备的 Al/Ni、Al/Ti 多层薄膜成分分别为对应的金属单质, 薄膜中无金属氧化物生成。

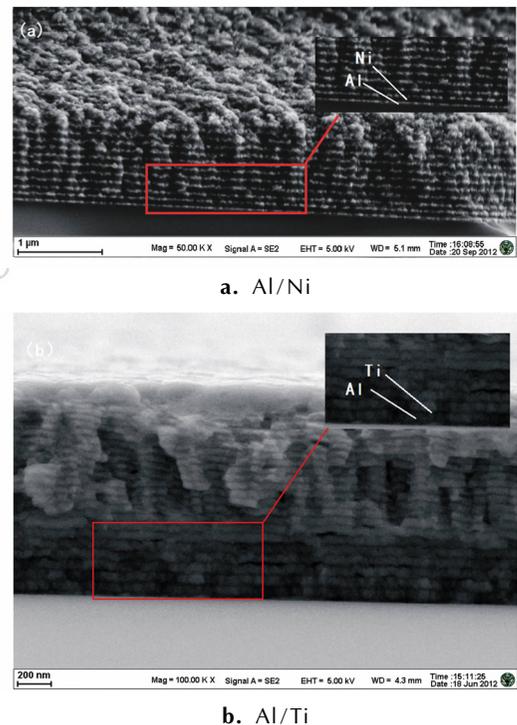


图 2 纳米多层薄膜 FESEM 断面形貌图

Fig. 2 FESEM cross-section of multilayer nanofilms

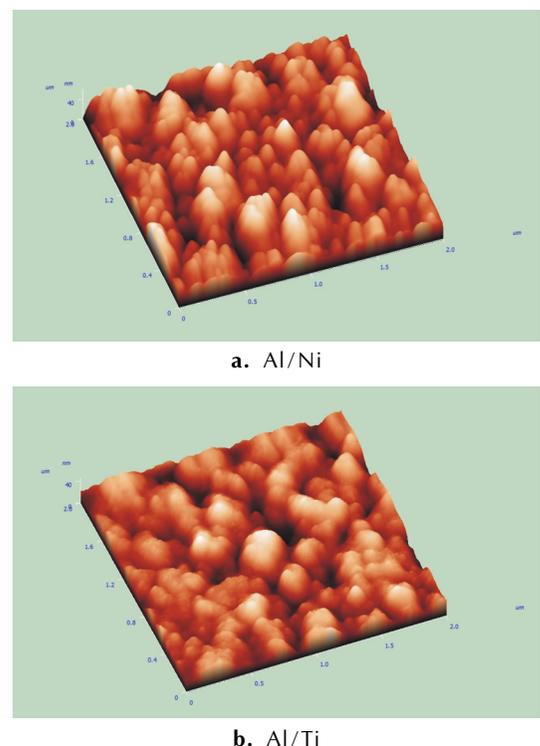


图 3 纳米多层薄膜的 3D 粗糙度分析图

Fig. 3 3D roughness images of multilayer nanofilms

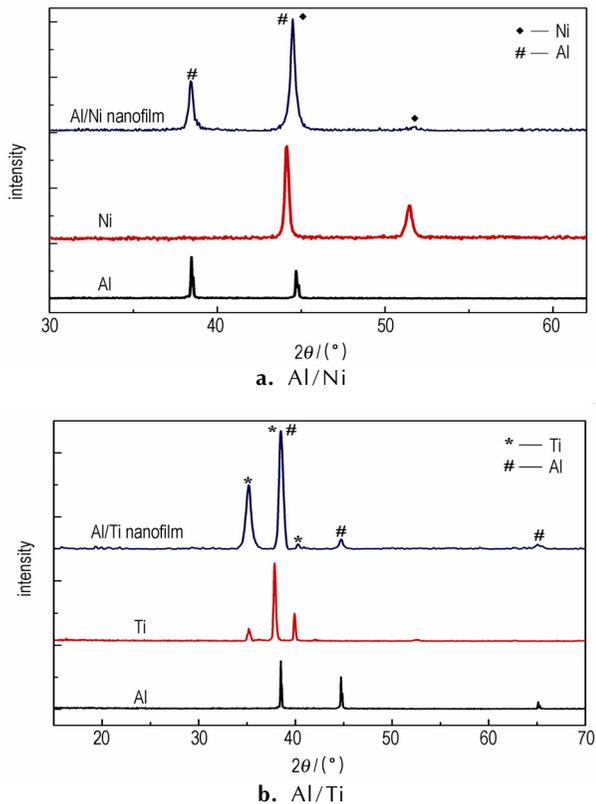


图4 纳米多层薄膜和对应金属单质 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the multilayer nanofilms and elemental metal

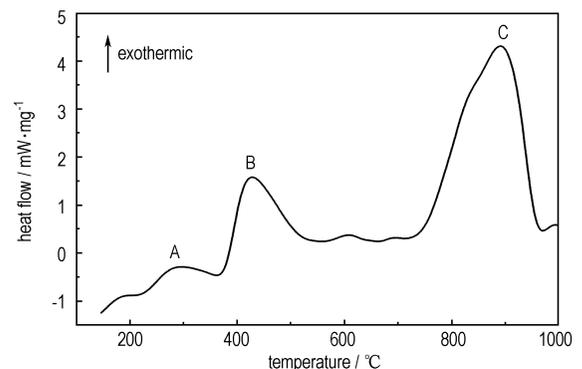
由衍射峰的半高宽,根据 Scherrer 公式^[16]可以估算出晶粒尺寸,计算后得出 Al/Ni 多层薄膜中 Al 的晶粒尺寸约为 23.57 nm, Ni 的晶粒尺寸约为 22.33 nm, Al/Ti 多层薄膜中 Al 的晶粒尺寸约为 14.39 nm, Ti 的晶粒尺寸约为 17.11 nm。

3.2 合金化放热反应分析

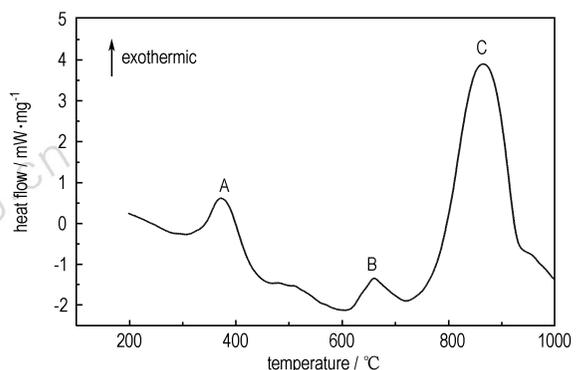
采用德国 NETZSCH STA 449 C 型同步热分析仪对纳米多层薄膜进行热分析,升温范围为 25 ~ 1000 °C,取样量为 2.0 mg 左右,升温速率为 40 °C · min⁻¹,使用陶瓷坩埚,氩气气氛,气体流量为 40 mL · min⁻¹,基线通过对产物重新升温获得。纳米多层薄膜 DSC 曲线如图 5 所示。

图 5a 为 Al/Ni 多层薄膜的 DSC 曲线,可以看出,第一个放热峰 A 起始温度约 230 °C,终止于 350 °C 左右,第二个放热峰 B 起始温度约 380 °C,终止于 510 °C 左右,第三个放热峰 C 起始温度约 750 °C,终止于 940 °C 左右。由于多层薄膜材料已达到纳米尺度,存在尺寸效应以及溅射过程中形成了预混层,因此多层薄膜在远低于 Al、Ni 熔点时就发生了反应,反应

活性得到了很大的提高。图 5a 出现了三个放热峰,说明反应经历了三个不同的阶段^[17]:首先 Al/Ni 多层薄膜在亚层界面位置形成了 Al₃Ni 反应核心,沿着平行于界面方向横向生长成一个连续的化合物层;下一个反应阶段由于纵向原子扩散的作用,Al₃Ni 在薄膜界面间纵向快速的生长,直到 Al 被消耗尽;最后,Al₃Ni 与剩余的 Ni 形成了最终的产物 AlNi。Al/Ni 多层薄膜反应后的 XRD 谱图表明,反应后产物为立方晶系的 AlNi,如图 6a 所示。当 Al 和 Ni 单层膜厚为 45, 30 nm 时,按照化学计量比 1 : 1 进行反应,即 Al + Ni = AlNi, $\Delta H^0 = -1381 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[18],从 DSC 图中读取放热峰的面积,可以估算出反应放热量为 1134.64 J · g⁻¹,达到理论计算值的 82.2%。



a. Al/Ni



b. Al/Ti

图5 40 °C · min⁻¹时,纳米多层薄膜 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of multilayer nanofilms at 40 °C · min⁻¹

图 5b 为 Al/Ti 多层薄膜的 DSC 曲线,主要有三个放热峰,温度范围分别约为 340 ~ 430 °C, 620 ~ 700 °C, 780 ~ 930 °C,与相似成分合金粉末的反应温度(600 ~ 700 °C)相比^[9],Al/Ti 多层薄膜的起始反应温度要低很多。当 Al 和 Ti 单层膜厚为 75, 30 nm 时,化学计量比为 3 : 1,即 3Al + Ti = Al₃Ti, $\Delta H^0 = -1138 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[18],从

DSC 曲线上计算放热峰的面积, 可得到 Al/Ti 纳米多层薄膜的放热量为 $918.36 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 达到理论计算值的 80.7%。从图 6b 反应后的 XRD 谱图可以看出, 通过加热后获得的产物为四方晶系 Al_3Ti , 这与文献 [19] 报道相符。Al/Ti 多层薄膜合金化反应过程可能是初始阶段形成了无序的 AlTi 相, 然后成长为平衡的合金化 AlTi 相, 最后生成了 Al_3Ti 。

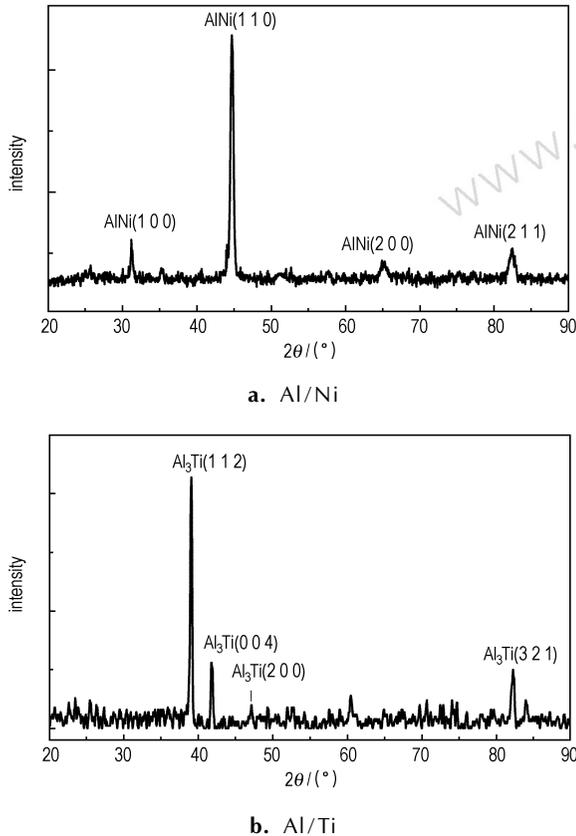


图 6 纳米多层薄膜反应后产物 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of the multilayer nanofilms after reaction

4 结 论

磁控溅射法制备 Al/Ni、Al/Ti 纳米多层薄膜, 制备方法相对简单, 生产效率高。在工作压强 0.4 Pa, Al、Ni、Ti 溅射功率分别为 200, 220, 180 W 条件下所制备的多层薄膜表面较平整, 层间结构清晰, 成膜均匀一致性好。XRD 结果表明, Al/Ni、Al/Ti 纳米多层薄膜成分分别为其对应的金属单质, 薄膜中无金属氧化物生成。对多层薄膜的 DSC 曲线进行研究, 结果表明 Al/Ni 多层薄膜的放热量为 $1134.64 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, Al/Ti 多层薄膜的放热量为 $918.36 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别达到了理论值的 82.2% 和 80.7%, 放热量较大。反应后产物分别

为立方晶系的 AlNi 和四方晶系的 Al_3Ti 。基于以上分析, Al/Ni、Al/Ti 纳米多层薄膜有可能作为火工品发火和能量传递单元, 在提高火工品的可靠性和小型化方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 李清乾, 吴丰顺, 邹健, 等. 自蔓延反应箔箔技术研究进展[J]. 电子工艺技术, 2008, 29(5): 249-253.
LI Qing-qian, WU Feng-shun, ZOU Jian, et al. Progress of self-propagating reactive foils [J]. *Electronics Process Technology*, 2008, 29(5): 249-253.
- [2] ZHU Peng, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, et al. Energetic igniters based on Al/Cuo/B/Ti reactive multilayer films [C] // Proceedings of the 2011 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Nanjing, China, September 20-September 23, 2011.
- [3] Swiston A J, Hufnagel T C, Weihs T P. Joining bulk metallic glass using multilayer foils [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48: 1575-1580.
- [4] Swiston A J, Besnoin E, Duckham A, et al. Thermal and microstructural effects of welding metallic glasses by self-propagating reactions in multilayer foils [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 3713-3719.
- [5] Wang J, Besnoin E, Duckham A, et al. Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(1): 248-256.
- [6] Qiu X, Wang J. Bonding silicon wafers with reactive multilayer foils [J]. *Sensors and Actuators A*, 2008, 141: 476-481.
- [7] Qiu X, Zhu J, Oiler J, et al. Localized Parylene-C bonding with reactive multilayer foils [J]. *J Phys D*, 2009, 42: 185411.
- [8] Ma E, Thompson C V, Clevenger L A, et al. Self-propagating explosive reactions in Al/Ni multilayer thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(12): 1262-1264.
- [9] Grigoryan A E, Elistratov N G, Kovalev D Yu, et al. Autowave propagation of exothermic reactions in Ti-Al thin multilayer films [J]. *Phys Chem*, 2001, 381(3): 368-372.
- [10] Blobaum K J, Heerden D Van, Gavens A J, et al. Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al_9Ni_2 phase and analysis of its formation [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 3871-3884.
- [11] Rogachev A S. Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2008, 77(1): 21-37.
- [12] 金晓云, 胡艳, 沈瑞琪, 等. 嵌入式 Al/Ni 纳米复合材料的制备与表征 [J]. 火工品, 2011, 5: 24-28.
JIN Xiao-yun, HU Yan, SHEN Rui-qi, et al. Fabrication and characterization of embedded Al/Ni nanocomposition [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2011, 5: 24-28.
- [13] 金晓云, 胡艳, 沈瑞琪, 等. Al/Ni 纳米复合含能材料的制备及其激光点火性能研究 [J]. 爆破器材, 2012, 41(3): 12-15.
JIN Xiao-yun, HU Yan, SHEN Rui-qi, et al. Preparation and laser ignition studies of Al/Ni energetic nanocomposite [J]. *Explosive Materials*, 2012, 41(3): 12-15.
- [14] 王亮, 何碧, 蒋小华, 等. Al/Ni 反应多层膜中反应波传播速度的理论研究 [J]. 含能材料, 2009, 17(2): 1-4.
WANG Liang, HE Bi, JIANG Xiao-hua, et al. Modeling the propagating velocity of reaction waves in Al/Ni multilayer films [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,

- 2009, 17(2): 1-4.
- [15] 王亮, 何碧, 蒋小华, 等. Al/Ti 反应多层膜中反应区传播速度的理论计算[J]. 火工品, 2009(2): 1-4.
WANG Liang, HE Bi, JIANG Xiao-hua, et al. Mathematical calculation of propagating velocity of reaction region in Al/Ti multilayer films[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2009(2): 1-4.
- [16] 王英华. X 光衍射技术基础[M]. 北京: 原子能出版社, 1993: 264.
WANG Ying-hua. X-ray diffraction technique foundation[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1993, 264.
- [17] Qiu X, Wang J. Experimental evidence of two-stage formation of Al₃Ni in reactive Ni/Al multilayer foils[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56: 1055-1058.
- [18] Fischer S H, Grubelich M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, combustible metals[C]// Proc. 24th Int. Pyrotechnics Seminar. Monterey, CA, 1998: 1-6.
- [19] Illekova Emilia, Gachon Jean-Claude, Rogachev Alex, et al. Kinetics of intermetallic phase formation in the Ti/Al multilayers[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 469: 77-85.

Fabrication and Characterization of Al/Ni and Al/Ti Multilayer Nanofilms

LI Dong-le¹, ZHU Peng¹, FU Shuai¹, SHEN Rui-qi¹, YE Ying-hua¹, HUA Tian-li²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Navy's Military Representative Office in Kunming, Kunming 650051, China)

Abstract: Al/Ni and Al/Ti multilayer nanofilms were prepared by magnetron sputtering method. Field emission scanning electron microscope (FESEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the deposited films and analyze the components. The heat released in the alloying reaction was measured by differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the samples obtained at 0.4 Pa with sputtering power of 200 W for Al, 220 W for Ni and 180 W for Ti, are uniform and its layered structures are clearly visible. The deposited Al/Ni multilayer nanofilms consist of aluminium and nickel. The Al/Ti multilayer nanofilms consist of aluminium and titanium. The heat released in Al/Ni and Al/Ti multilayer nanofilms is 1134.64, 918.36 J · g⁻¹, which reach to 82.2%, 80.7% of theoretical values, respectively.

Key words: military chemistry and pyrotechnic technology; Al/Ni multilayer nanofilms; Al/Ti multilayer nanofilms; magnetron sputtering; characterization; thermal analysis

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.012



欢迎订阅 2014 年《聚氨酯工业》

《聚氨酯工业》创刊于 1986 年,由中国聚氨酯工业协会和江苏省化工研究所有限公司主办,国内唯一公开发行的聚氨酯行业专业性科技刊物,现已成为中国科技核心期刊和中文核心期刊。被美国化学文摘(CA)和国内多家期刊数据库收录。国际标准连续出版物刊号:ISSN 1005-1902;国内统一连续出版物刊号:CN32-1275/TQ。

《聚氨酯工业》主要报道聚氨酯制品及其原料等方面的科技成果与发展动态,以刊登行业专题综述、研究报告、生产应用和技术交流、分析测试方法以及生产设备技术进展为主,同时还刊登国内外聚氨酯技术及行业动态。适合涉及高分子合成材料特别是聚氨酯材料研制、应用及管理的科技人员阅读,创刊以来,受到国内外聚氨酯行业专家学者、企事业单位、生产技术人员以及高等院校的高度重视和一致好评,是从事聚氨酯行业人士的必备刊物。

《聚氨酯工业》为双月刊,全年订价 80 元,邮发代号 28-344。订阅者也可通过以下单位订阅:

1) 《聚氨酯工业》发行部:电话:025-83755190,85664648;

2) 全国非邮发报刊联合征订:天津市大寺泉北里别墅 17 号,300385;电话:022-23962479,23973378。

如需开具正式发票,请另加 4 元邮寄费,用于挂号邮寄发票。为庆祝《聚氨酯工业》创刊二十周年,本刊隆重推出《聚氨酯工业》二十周年(1986~2006)期刊合集(DVD 光盘),欢迎致电本刊发行部垂询。

本刊发行部订阅办法:

1. 银行汇款 开户行:中国工商银行南京市草场门支行 账号:4301016309001017389 户名:江苏省化工研究所有限公司
2. 邮局汇款 地址:南京市新模范马路 5 号科技创新大厦 64 号信箱 邮编:210009 收款人:《聚氨酯工业》编辑部