

磁控溅射玄武岩纤维基纳米 Cu 薄膜 微观结构分析的研究

徐文正^{1,2} 魏取福^{1*} 杨莉² 魏安方² 凤权²

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122;
2. 安徽工程大学纺织面料安徽省高校重点实验室, 芜湖 241000)

摘要 采用直流磁控溅射法在玄武岩纤维表面沉积纳米 Cu 薄膜, 工作气体为氩气, 利用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察 Cu 薄膜在纤维表面的微观结构, 并较为系统地分析了磁控溅射工艺参数对 Cu 薄膜表面颗粒尺寸、表面粗糙度等的影响, 采用 X 射线能谱仪 (EDX) 分析了溅射前后表面各元素的含量。结果表明: 随着溅射功率的增大, 溅射时间的延长其表面颗粒的团聚增强; 溅射压强增大会导致表面粗糙度增大; 基底温度的升高会导致 Cu 粒子热迁移现象, 表面粗糙度增大, 但对表面裂纹的产生有一定的改善, 并利用 AFM 测试了裂纹的宽度和深度。

关键词 玄武岩纤维, 磁控溅射, 铜薄膜, 微观结构

Microstructural analysis of deposited copper film on basalt fiber

Xu Wenzheng^{1,2} Wei Qufu¹ Yang Li² Wei Anfang² Feng Quan²

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122;
2. Anhui Provincial Key Laboratory of Textile Fabric, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract Copper thin films were deposited on BF (basalt fiber) by DC (direct current) magnetron sputtering using Cu target and Ar (argon) as the working gas. AFM (atomic force microscope) and SEM (scanning electron microscope) were used to observe the microstructure of Cu thin films deposited on the surface of basalt fibers. The effects of several DC sputtering parameters on particle size and surface roughness of Cu thin films were investigated. A full energy dispersive X-ray analysis (EDX) was applied to study the chemical elements of basalt fiber before and after sputter coating. The results showed that, the surface particles aggregated with the increase of sputtering power and sputtering time. The surface roughness increased with the sputtering pressure. It was found that higher substrate temperatures caused increase of surface roughness due to the migration of Cu nanoparticles, but the number of cracks on the surface reduced, and the width and depth of cracks were tested by AFM.

Key words basalt fiber, magnetron sputtering, copper film, microstructure

玄武岩纤维 (basalt fiber) 是一种新型无机纤维, 它以天然玄武岩矿物为原料, 在 1450~1500℃ 下熔融, 经过铂铑合金拉丝漏板纺丝制成连续玄武岩纤维 (continuous basalt fiber)。玄武岩纤维具有耐高温、耐酸碱, 使用寿命长、隔音、隔热、抗振动等优异的性能, 可广泛应用于航空航天、汽车制造、石油、化工、建筑、电子、冶金等领域。玄武岩纤维价格远低于碳纤维, 与玻璃纤维接近, 因此, 在玻璃纤维复合材料应用的领域, 其基本上可以取代玻璃纤维, 并可部分代替碳纤维复合材料产品, 突破了高性能纤维复合材料推广应用的价格瓶颈^[1-2]。

磁控溅射是一种低温物理的薄膜制备方法, 研究者采用该法在硅片、玻璃等耐高温、表面平整的基底材料表面制备各种功能薄膜并进行结构和性能的研究^[3-5], 同样, 该方法在纺织材料方面得到了应用的拓展, 应用于机织物和针织物, 非织造材料的表面溅射制备各种金属及其氧化物、合金、高聚物等薄膜, 对纺织材料进行表面功能化, 制备出抗菌、抗紫外、导电

等各种功能性纺织品^[6-8], 针对高性能纤维复合材料, 赵峰^[9]在碳纤维的表面磁控溅射碳膜并制备复合材料, 研究其界面结合性能。在磁控溅射用于高性能纤维复合材料领域的研究, 通过磁控溅射的表面处理, 达到表面的结构变化, 如粗糙度的增加, 润湿性能的改善, 从而使复合材料的界面结合性能得到改善, 然而关于高性能纤维表面磁控溅射的研究不够深入, 拟采用玄武岩纤维表面磁控溅射金属铜, 分析铜薄膜在玄武岩纤维表面的微观结构, 以期对磁控溅射在复合材料界面研究方面起到指导的作用。

1 实验部分

1.1 材料

玄武岩纤维 (把纤维束放入配有质量分数为 10% 的乙醇水溶液中, 超声波清洗 10min 除去试样表面杂质, 然后使用蒸馏水清洗数次, 在烘箱中 100℃ 烘干, 放入干燥皿中备用), 四

基金项目: 安徽省高等教育提升计划省级科学研究项目 (TSKJ2015B28, TSKJ2014B21); 安徽省高等学校纺织面料重点实验室开放基金资助 (2015FZ003)

作者简介: 徐文正 (1981-), 男, 博士在读, 讲师, 主要研究方向为纳米功能纺织材料。

联系人: 魏取福, 教授。

川航天拓鑫有限公司;铜(Cu,纯度 99.999%,规格 $\Phi 60\text{mm} \times 3.5\text{mm}$),北京宜捷材料科技有限公司;无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

多功能高真空磁控溅射设备(JGP-450A型),中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司;扫描探针显微镜(SPM, CSPM5000型),中科院广州本原纳米仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S4800型),配有X射线能谱仪(EDX),其元素分析范围为 Be4-U92,日本日立公司;超声波清洗机(JP-007型,超声频率 40KHz),深圳市洁盟清洗设备有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9053型),上海三发科学仪器有限公司。

1.3 样品制备

采用基底在上、靶材在下的结构,由下向上溅射,直流电源作为工作电源。磁控溅射制备样品的基本工艺参数为:本底真空 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$,靶材与基底距离 150mm,工作气体为氩气(99.999%),气体流量为 20mL/min,通过改变溅射功率、溅射时间、溅射压强及基底温度制备样品并分析其对表面微观结构的影响。

1.4 成分分析与表征

SPM 集原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜(STM)和摩擦力显微镜(LFM)于一身,其水平分辨率 0.26nm,垂直分辨率 0.01nm,使用氮化硅探针(PPP-NCH型, NanoSensors 公司),其共振频率为(204~497)kHz,在大气室温下在 AFM 的轻敲模式(tapping mode)下对样品表面三维立体结构进行扫描成像,扫描器最大扫描范围 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$,扫描频率 1.0Hz,通过图象后处理软件 image4.7 对原子力显微镜扫描的表面形貌图进行分析;SEM 同样用来观察溅射前后的样品表面形貌,测试加速电压为 10kV;采用 EDX 分析样品表面的元素,确定各元素的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 溅射功率对表面微观结构的影响

在室温下,保持溅射时间 20min、溅射压强 1.0Pa、改变溅射功率(10、20 和 30W)来制备玄武岩纤维基 Cu 薄膜,其 AFM 扫描表面形貌见图 1。

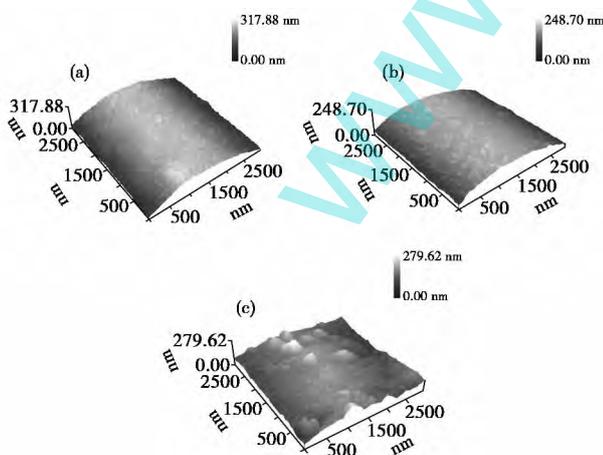


图 1 不同溅射功率下玄武岩纤维基 Cu 薄膜 AFM 三维图像

[(a)10W;(b)20W;(c)30W]

利用 image 软件自动识别颗粒分析,所制备 Cu 薄膜的颗

粒平均直径随着溅射功率的增大依次为 134.6、152.2 和 213.1nm,计算处理的数据会有差异,但是可以体现随着溅射功率的增大其颗粒粒径逐渐增大,这主要是因为溅射功率增大,其单位时间内被溅射出的 Cu 粒子数目也随之增加,Cu 粒子在纤维表面沉积过程中产生团聚,导致颗粒尺寸的增大。

2.2 溅射时间对表面微观结构的影响

在室温下,保持溅射功率 20W、溅射压强 1.0Pa、改变溅射时间(10、20 和 30min)来制备玄武岩纤维基 Cu 薄膜,其 AFM 扫描表面形貌见图 2。

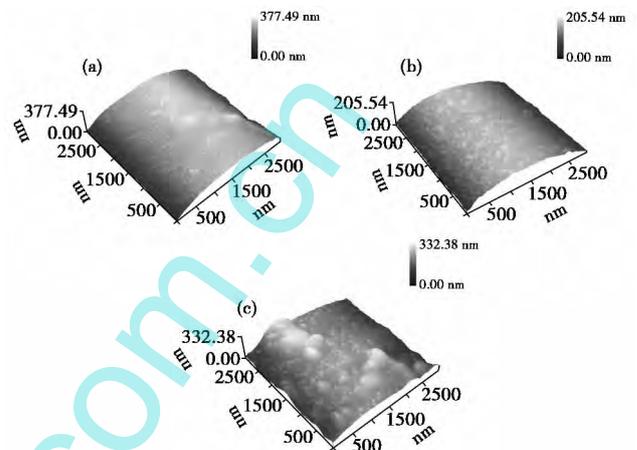


图 2 不同溅射时间下玄武岩纤维基 Cu 膜 AFM 三维图像

[(a)10min;(b)20min;(c)30min]

同样采用 image 软件分析其表面的颗粒尺寸随着溅射时间的延长依次为 98.3、143.2 和 289.5nm。金属颗粒在玄武岩纤维表面的沉积认为是层加岛状的生长模式,那么纤维表面沉积的 Cu 薄膜,随着溅射时间的增加,膜层会逐渐在纤维表面进行层状铺展,同时也会团聚形成岛的结构,在一定溅射时间内,膜层均匀性增强,但随着时间的进一步延长,膜厚加剧增长,Cu 原子的团聚增加,薄膜的均匀性降低。

2.3 溅射压强对表面微观结构的影响

保持溅射功率 20W、溅射时间 20min、基底室温不变,改变工作气压(0.5、1 和 2Pa)来制备 Cu 薄膜样品,其 AFM 扫描表面形貌见图 3。

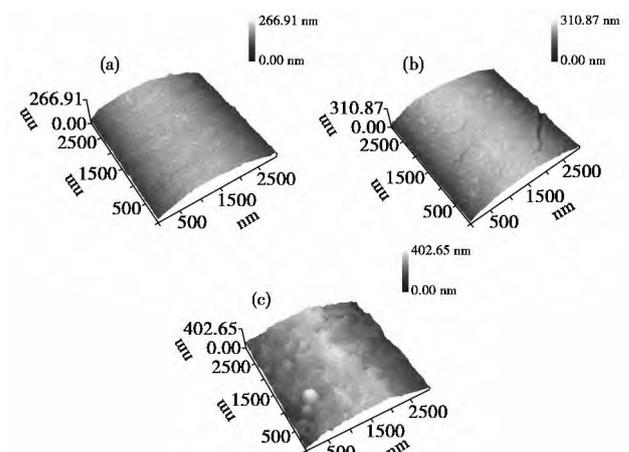


图 3 不同溅射压强下玄武岩纤维基 Cu 膜 AFM 三维图像

[(a)0.5Pa;(b)1Pa;(c)2Pa]

利用 image 软件分析得出:表面平均粗糙度随着压强的增大分别为 34.5、47 和 55.8nm,其表面平均粗糙度增加,这主要是由于气体溅射压强的增加,所形成的氩粒子增多,从而使被溅射出的 Cu 原子增多,而 Cu 原子的增加又导致其相互碰撞的几率增大,从而使粒子的运动自由程减短,溅射出来的 Cu 粒子的动能减小,最终导致粒子在基底表面沉积的迁移率降低,团聚的生长受到了限制,薄膜表面也变的不连续不均匀,从而表面粗糙度增加,从其图像也可以看出。

2.4 基底温度对表面微观结构的影响

保持溅射功率 20W、溅射时间 20min、工作压强 1.0Pa 不变,改变基底温度(50、100、150 和 200℃)制备 Cu 薄膜样品,其 AFM 扫描表面形貌见图 4。

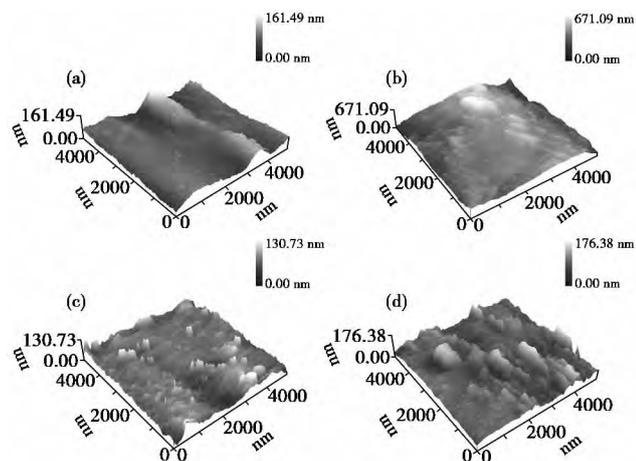


图 4 不同基底温度条件下玄武岩纤维基 Cu 膜 AFM 三维图像
[(a)50℃; (b)100℃; (c)150℃; (d)200℃]

从图 4 可以看出,随着基底温度的增加,玄武岩纤维表面的 Cu 纳米颗粒由均匀沉积分布逐渐转变为凹凸不平的分布。这是由于随着基底温度的升高,Cu 粒子的动能得到提高,团聚加速,并有向纤维内部及界面扩散迁移的现象,最终导致了薄膜表面的凹凸不平,连续性下降。

2.5 薄膜表面微裂纹分析

从图 5(b)(工艺参数:20W,20min,1.0Pa,室温)的 SEM 图中可以看出沉积的纳米薄膜产生了很多的裂纹,在图 6(a)的 AFM 图中也可以看到薄膜裂纹的特征,这是由于沉积过程中的残余应力而使薄膜出现裂纹。利用 image 后处理软件进行剖面线分析,如图 6(b)所示,测试其裂纹的宽度和深度,从剖面分析可以得出,1 和 2 位置裂纹较小,3 位置裂纹较大,宽度分别为 96.97、103.08 和 121.64nm,深度分别为 13.89、

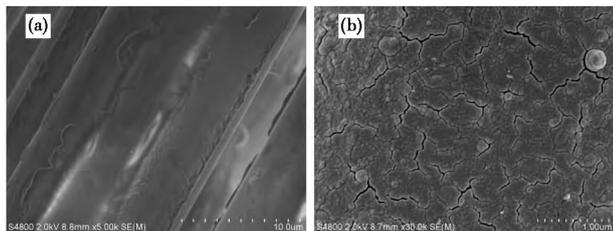


图 5 玄武岩纤维基 Cu 膜 SEM 图
[(a)原样; (b)溅射后]

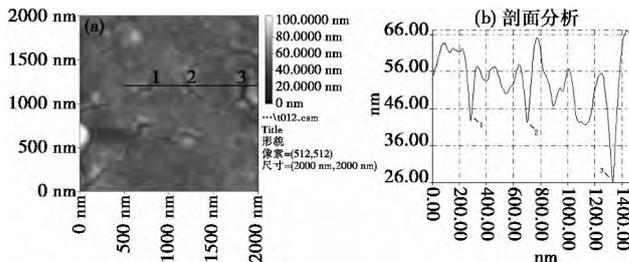


图 6 玄武岩纤维基 Cu 膜 AFM 图像(a)及剖面线分析(b)图

18.15 和 26.28nm,其裂痕的宽度与残余应力大小及界面性能有关,深度同时还与制备的薄膜厚度相关,由于原子力显微镜测试的展宽效应等影响,此测量数据与实际情况会有偏差,在研究过程中发现,基底温度的升高,在沉积过程中能消除部分残余应力,一定程度上能改善薄膜表面的裂痕状况。

2.6 表面元素分析

EDX 被用来分析样品表面的元素及含量,检测到其表面各元素质量百分比分别为 O 52%、Si 21.63%、Al 7.25%、Fe 7.12% 和 Ca 4.58%,这是由于玄武岩纤维主体成分为 SiO₂、Al₂O₃ 等氧化物^[1],在经过溅射沉积之后(工艺参数:20W,20min,1.0Pa,室温),纤维表面 Cu 元素的相对质量百分比达到 79.95%,证实其表面沉积了一层 Cu 薄膜,其谱图如图 7 所示。

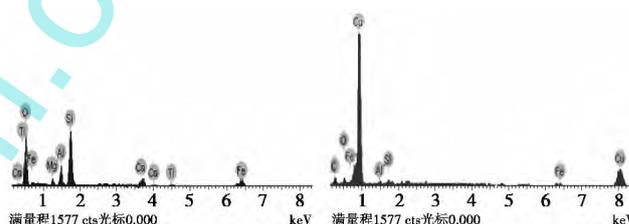


图 7 玄武岩纤维基 Cu 膜 EDX 谱图
[(a)原样; (b)溅射后]

3 结论

研究了采用直流磁控溅射法在玄武岩表面沉积 Cu 薄膜的工艺参数对薄膜表面微观结构的影响。分析结果表明:随着溅射功率的增大,溅射时间的延长其表面颗粒的团聚增强,从而形成的颗粒尺寸增大;溅射压强增大会导致粒子运动的自由程减少,Cu 粒子在沉积到基底的动能降低,从而表面平均粗糙度增大;基底温度的升高则会导致 Cu 颗粒产生热迁移现象,增大表面粗糙度,均匀性降低。

玄武岩纤维很脆,由于沉积薄膜的残余应力问题,导致表面出现裂纹,测试了分析了三条裂纹的宽度和深度宽度分别为 96.97、103.08 和 121.64nm;深度分别为 13.89、18.15 和 26.28nm,其裂痕的宽度和深度与残余应力大小、界面性能及薄膜厚度等相关,基底温度升高会使表面裂纹状态有一定的改善。

通过 EDX 分析得出玄武岩纤维表面各元素质量百分比:52% O、21.63% Si、7.25% Al、7.12% Fe 和 4.58% Ca,在经过溅射沉积之后(工艺参数:20W,20min,1.0Pa,室温),纤维表面 Cu 元素的相对质量百分比达到 79.95%。

(下转第 142 页)

度泛函理论(s-pDFT)研究得出,硼氢化物在 Cu 上的吸附较为稳定,原因是 Cu 可与被吸附物产生 s-d_{z2}杂化。因此笔者认为,由于 Co 元素的加入,使得 Cu 表面 3d 轨道空缺率增高, BH₄⁻ 中 H 的 s 轨道与中心原子中空的 d_{z2} 轨道相互作用增强,使得 BH₄⁻ 更容易在其表面吸附,从而表现出优异的催化活性。但是,不同壳层厚度的 Co@Cu 催化剂催化活性不同,其中 Co₅₅@Cu₄₅/C 性能最好,这有可能是当 Co 与 Cu 的比例为 55:45(摩尔比)时,二者之间的相互作用最有利于 BH₄⁻ 的吸附与反应。

3 结论

采用两步还原法制备了不同比例的 Co@Cu/C 核壳型纳米粒子催化剂,采用 XRD 和 TEM 技术对所制得的催化剂的形貌和结构进行了表征,采用 CV、CP 和电池测试等技术研究了所制得的催化剂对 BH₄⁻ 氧化的催化性能。结果表明,所制得的 Co@Cu/C 催化剂核壳结构明显,平均粒径为 14nm。电化学测试结果表明,Co@Cu/C 对 BH₄⁻ 氧化的催化性能优于 Cu/C,活性顺序为 Co₅₅@Cu₄₅/C > Co₃₀@Cu₇₀/C > Co₇₀@Cu₃₀/C > Cu/C。在 Co₅₅@Cu₄₅/C 电极上 BH₄⁻ 氧化转移的电子数为 3.4,而在 Cu/C 上仅为 2.8。当以 Co₅₅@Cu₄₅/C 为阳极,以 Pt 网为阴极组成 DBFC 时,最大功率密度高达 49.8mW/cm²。而相同条件下以 Cu/C 作为阳极催化剂时,最大功率密度为 8.3mW/cm²。Co₅₅@Cu₄₅/C 不仅提高了对 BH₄⁻ 的电氧化活性,而且降低了催化剂生产成本,是很有希望的 DBFC 阳极催化剂,具有较好的市场前景。

参考文献

[1] Yi L, Liu L, Liu X, et al. Carbon-supported Pt-Co nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: electrocatalysis and fuel cell performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12650-12658.

[2] Li S, Yang X, Zhu H, et al. Ultrafine amorphous Co-W-B alloy as the anode catalyst for a direct borohydride fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(6): 2884-2888.

[3] Gyenge E. Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes; implications for direct borohydride fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(6): 965-978.

[4] Yang J Q, Liu B H, Wu S. Carbon-supported Pd catalysts; influ-

ences of nanostructure on their catalytic performances for borohydride electrochemical oxidation[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(2): 824-829.

[5] Wang K, Lu J, Zhuang L. A current-decomposition study of the borohydride oxidation reaction at Ni electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(20): 7456-7462.

[6] Duan D, Liu S, Sun Y. Analysis of the kinetics of borohydride oxidation in Cu anode for direct borohydride fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2012, 210(1): 198-203.

[7] Sanli E, Çelikkan H, Uysal B Z, et al. Anodic behavior of Ag metal electrode in direct borohydride fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(13): 1920-1924.

[8] Wang H, Xu C, Cheng F, et al. Pd/Pt core-shell nanowire arrays as highly effective electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(10): 1575-1578.

[9] Duan D, Liang J, Liu H, et al. The effective carbon supported core-shell structure of Ni@Au catalysts for electro-oxidation of borohydride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(1): 488-500.

[10] Strehblow H H, Maurice V, Marcus P. Initial and later stages of anodic oxide formation on Cu, chemical aspects, structure and electronic properties [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46 (24): 3755-3766.

[11] 梁建伟, 刘慧红, 卫慧凯, 等. 核壳结构 Ni@Au/C 用作 DBFC 阳极催化剂[J]. 电源技术, 2015, 39(10): 2119-2122.

[12] Gyenge E. Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes; implications for direct borohydride fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(6): 965-978.

[13] León C P, Walsh F C, Patrissi C J, et al. A direct borohydride-peroxide fuel cell using a Pd/Ir alloy coated microfibrillar carbon cathode[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10 (10): 1610-1613.

[14] 段东红. 直接硼氢化物燃料电池铜阳极电化学性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.

[15] Arevalo R L, Escano M C S, Gyenge E, et al. A theoretical study of the structure and stability of borohydride on 3d transition metals[J]. Surface Science, 2012, 606(23/24): 1954-1959.

收稿日期: 2015-04-08

修稿日期: 2016-05-18

(上接第 138 页)

参考文献

[1] Fiore V, Scalici T, Bella Di G, et al. A review on basalt fibre and its composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 74 (6): 74-95.

[2] Dhand Vivek, Mittal Garima, Rhee Kyong Yop, et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 73(5): 166-180.

[3] 赵海阔, 雒向东. 磁控溅射 Cu 膜的织构与残余应力[J]. 半导体技术, 2009, 34(2): 150-152, 164.

[4] 罗炳威, 邓元, 高歌. 磁控溅射法制备一维 CdTe 纳米棒阵列研

究[J]. 功能材料, 2015, 46(18): 18043-18047.

[5] 张迪, 程伟明, 林更其, 等. 磁控溅射制备 Cu 底层的实验研究 [J]. 材料导报, 2007, 21(4): 138-139, 143.

[6] 郭俊婷, 徐阳. 磁控溅射法沉积纳米 Cu 薄膜的性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(5): 5123-5127.

[7] 汪莹莹, 魏取福, 李琪, 等. 涤纶非织造布表面沉积 ITO 纳米薄膜的微观结构分析[J]. 材料导报, 2007, 21(5): 72-74.

[8] 袁小红, 魏取福, 陈东生, 等. 涤纶机织物基纳米金属薄膜的 AFM 分析和紫外线防护性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(5): 140-143.

[9] 赵峰. 碳纤维表面磁控溅射镀膜对复合材料界面性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006. 收稿日期: 2015-12-30