

脉冲激光沉积Pd/Ag膜的工艺研究

胡畔 童杏林 胡巍 蔡婷 郭倩 王坤 赵敏利

武汉理工大学光纤传感技术国家工程实验室, 武汉 430070

摘要 脉冲激光沉积(PLD)镀膜法是一种制备光纤氢气传感器的潜在方法,利用脉冲准分子激光低温沉积技术,在光纤法布里-珀罗(F-P)腔的敏感膜片上制备了钯/银(Pd/Ag)合金薄膜,X射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)表征显示在较高的脉冲激光能量和低温下可以获得结晶度好的Pd/Ag合金薄膜。将该F-P腔封装在限制Pd/Ag膜层吸氢后膨胀方向的套管结构中,利用Pd/Ag膜层吸氢后膨胀导致F-P腔腔长改变的特性制备了氢气传感探头来测试该Pd/Ag膜的氢气敏感特性,实验结果表明,该传感器可以用来检测氢气浓度的变化。

关键词 材料;薄膜;传感器;Pd/Ag合金膜;脉冲激光沉积;真空镀膜

中图分类号 TN304.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.013102

Research on the Technology of Pulsed Laser Deposition of Pd/Ag Films

Hu Pan Tong Xinglin Hu Wei Cai Ting Guo Qian Wang Kun Zhao Minli

National Engineering Laboratory for Fiber Optic Sensing Technology, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070, China

Abstract Pulsed laser deposition is a potential preparation method for optical fiber hydrogen sensor. Pd/Ag thin films are prepared through pulsed laser deposition at a low temperature by excimer laser. It is found that Pd/Ag thin films with fine crystal structure are obtained under high pulse laser energy at low temperature by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscope (AFM) methods. The F-P sensor is packaged in a casing structure that can limit the expansion direction of Pd/Ag thin films which absorbs hydrogen. Hydrogen sensing probe is made to test the hydrogen sensing properties of Pd/Ag thin films for the characteristic that the expansion of Pd/Ag thin films which absorbs hydrogen can lead to the change of the F-P cavity. Experiment results show that the sensor can be used to detect the changes of the hydrogen concentration.

Key words materials; thin films; sensors; Pd/Ag alloy films; pulsed laser deposition; vacuum coating

OCIS codes 280.4788; 310.1860; 060.2370

1 引言

氢气作为一种理想的清洁能源,无论是从资源方面还是环保方面,都比传统能源更具优越性,越来越受到人们的关注,因此在各种工业生产场合都得到了广泛的应用^[1]。但是氢气在生产、运输和存储的过程中容易泄漏,当其在空气中体积分数超过4%时,遇到火花易引起爆炸事故^[2],如2011年的日本福岛核电站核泄漏事故就是氢气爆炸所导致的。因此,不管是在军用还是民用方面,对氢气体积分数的准确检测都是迫切需要的。

氢敏材料的研究和制备是实现氢气浓度检测的关键。目前,在氢气传感的研究中由于Pd对氢气有良好的选择性,因此多用Pd来作为催化材料,但是当单一的Pd金属作为氢敏材料时,如果氢气浓度较高,会由于吸氢严重而发生氢脆、薄膜脱落等现象,然而使用Pd合金系列材料作为氢敏材料时就能解决上述问题^[3]。

收稿日期: 2014-07-08; 收到修改稿日期: 2014-07-14; 网络出版日期: 2014-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(51275373,51208398)

作者简介: 胡畔(1990—),男,硕士研究生,主要从事光纤传感技术方面的研究。E-mail: whut_panhu@163.com

导师简介: 童杏林(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事光纤传感技术和激光技术等方面的研究。

E-mail: tongxinglin@whut.edu.cn

由于Pd/Ag合金对氢气具有良好的选择性和高的检测灵敏度,因此本文选取Pd/Ag合金作为研究对象,利用相应的镀膜技术在光纤F-P腔的敏感膜片上进行薄膜沉积工艺研究。

由于薄膜的质量会对氢气检测的结果产生较大影响,因此在光纤F-P腔的敏感膜片上沉积氢气敏感膜的薄膜沉积工艺是制备氢气传感器的关键。目前,镀膜技术可以分为:热蒸发镀膜、化学气相沉积、凝胶法镀膜、磁控溅射和脉冲激光沉积(PLD)^[4-8]。其中PLD镀膜技术具备污染小、保成份性、工艺简单、镀膜效率高、低温成膜、溢出粒子具有较大能量有利于薄膜生长从而提高薄膜质量等优点^[9-13],但是PLD法在基片端沉积的膜层有不均匀的缺点,使其应用受到限制。考虑到光纤F-P腔的敏感膜片区域微小(膜片有效半径仅505 μm),因此在光纤F-P腔膜片上可忽略镀膜不均的影响,且在F-P敏感膜片上镀膜的最重要的要求是能在低温下获得较好质量的膜层。目前尚未见到利用PLD法在光纤F-P腔的敏感膜片上沉积Pd/Ag膜的报道,因此,本文尝试在光纤F-P腔的敏感膜片上用PLD法沉积Pd/Ag膜,并利用沉积了Pd/Ag膜的光纤F-P腔制备成氢气传感器来测试Pd/Ag膜的氢气敏感特性。

2 实 验

2.1 Pd/Ag敏感薄膜制备

整个PLD实验系统包括激光系统、沉积系统、Pd/Ag比例为9:1的合金靶和石英衬底等,其中沉积系统的结构与在此前已被详细描述过的沉积装置类似^[14]。激光为Lambda Physik公司生产的COMPEX 205型KrF准分子激光器,激光输出波长为248 nm。沉积系统为日本Seinan industries公司生产制造的PLD-50型系统。沉积时,先将真空室抽到 10^{-3} Pa的真空度,靶面与基片平行放置,激光束经由石英透镜聚焦到旋转的Pd/Ag合金靶材上,光斑大小约为 1 mm^2 ,靶材和试样托分别以一定速度自转,以保证沉积薄膜层的均匀性。考虑到在敏感膜片上镀膜的工艺限制,衬底温度选择 110°C ,激光重复频率为4 Hz,激光脉冲强度主要在150~300 mJ/pulse变化,衬底-靶间距在2~5 cm间距范围内变化,沉积时间都定为30 min。为了分析沉积得到的Pd/Ag膜层质量,利用日本RIGAKU公司D/MAX-RB型转靶X射线衍射仪(XRD)测试Pd/Ag薄膜的结晶度,采用美国Veeco公司的DINanoscope TV型扫描探针显微镜的原子力显微(AFM)功能测试Pd/Ag薄膜的表面形貌。

2.2 氢气传感器制备

压力敏感膜片外端面沉积氢气敏感膜后的光纤F-P腔的结构如图1所示,此处仅示意压力敏感膜片外端面沉积氢气敏感膜后的光纤F-P腔的结构,采用2.1小节研究获得的优化镀膜工艺在光纤F-P腔压力敏感片外端面沉积Pd/Ag氢气敏感膜。该F-P腔由光纤、标准件、玻璃套管和石英敏感膜片组成,其腔长为60 μm ,膜片厚度为20 μm ,各个组成部件之间用紫外固化胶固定。封装后的光纤F-P氢气传感器的结构如图2所示,将光纤F-P腔镀有Pd/Ag敏感膜的端面通过既可透过氢气又能够限制氢气敏感膜膨胀方向的微纳多孔陶瓷滤片固定,当氢气浓度变化时F-P腔腔长将会发生改变,从而实现传感测量。其中,厚度为1 mm的与螺帽内径匹配的微纳多孔陶瓷滤片位于传感器封装装置的螺纹凹槽底部,旋紧的螺帽被用来固定滤片,光纤F-P腔前端的氢气敏感膜端面紧贴滤片,同时利用旋紧的螺钉来固定光纤F-P腔。

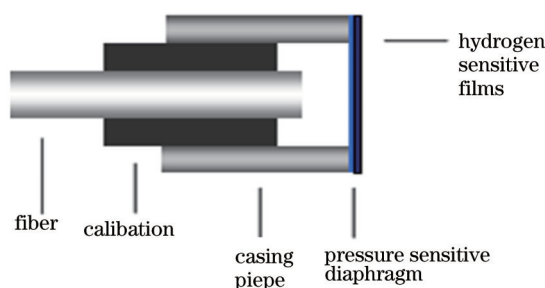


图1 镀膜后的光纤F-P腔结构图

Fig.1 Structure of the optical fiber F-P cavity after coated with films

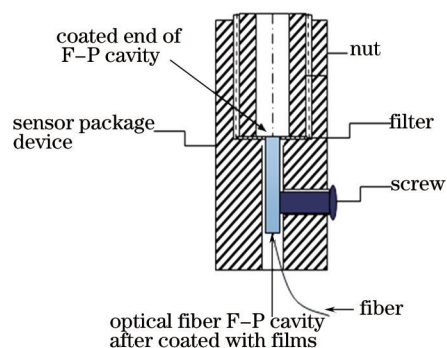


图2 封装后的光纤F-P氢气传感器

Fig.2 Optical fiber F-P hydrogen sensor after packaging

3 结果及讨论

3.1 Pd/Ag薄膜晶体结构与表面形貌

由于对光纤F-P腔的敏感膜片进行镀膜时温度不能过高,针对PLD沉积薄膜工艺,要在110℃这样低的衬底温度下,获得与衬底结合紧密且满足应用要求的Pd/Ag氢气敏感膜,主要优化的参数是靶基距离和激光能量。

靶基距离和等离子体传递到基底上的能量成正相关,会影响薄膜结晶度。若靶基距离过大,则等离子体羽辉在空间传输的过程中,自身容易聚集成较大的颗粒;若靶基距离过小,则由于等离子体能量过大,可能会破坏新生成的薄膜,不利于薄膜生长。

过低的激光能量会使得薄膜沉积速率降低,适合于沉积多晶或非晶膜。如果增加脉冲激光能量,则薄膜生长速率,晶体颗粒的大小等也会随之增大,因此得到根据需求选择不同的激光能量。表1为几种典型镀膜工艺中不同的靶基距离和激光能量参数组合。

表1 典型镀膜工艺参数

Table 1 Typical coating parameters

| | Laser energy / (mJ/pulse) | Target base distance /cm | Deposition time /min | Deposition temperature /°C |
|---|------------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 1 | 300 | 2 | 30 | 110 |
| 2 | 300 | 3 | 30 | 110 |
| 3 | 300 | 4 | 30 | 110 |
| 4 | 250 | 2 | 30 | 110 |

图3(a)~(d)分别显示上述4组沉积工艺下所生长的Pd/Ag薄膜表面AFM图像。图3(a)中,锥状颗粒密集度最大为4.29个/ μm^2 ,密集度最小为1.15个/ μm^2 。图3(b)中,近似锥状的晶体颗粒尺寸稍有增加,晶体颗粒密集度最大为1.24个/ μm^2 ,密集度最小为0.20个/ μm^2 。图3(c)中,晶体颗粒密集度最大为2.65个/ μm^2 ,密集度最小为1.71个/ μm^2 。图3(d)中薄膜表面平整。图3(a)中晶体颗粒多为细长状,可以有效增加与氢气接触时的表面积,有利于对氢气的吸收。

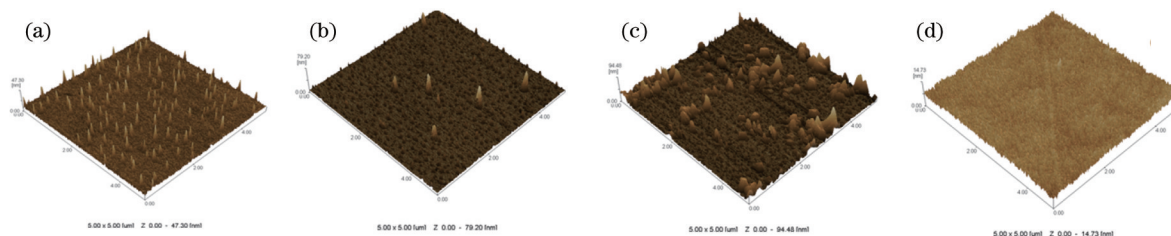


图3 不同靶基距离沉积的Pd/Ag薄膜的AFM图像

Fig.3 AFM images of Pd/Ag films deposited in different target distances

图4(a)~(b)分别显示上述在1组和4组沉积工艺下所生长的Pd/Ag薄膜的XRD。结果表明当靶基距离相同时,脉冲激光能量越高,合金膜的结晶度越高,激光能量减弱会使得薄膜表面结晶趋势减弱,晶体颗粒

数量减少。综上所述,在靶基距离 2 cm, 激光能量与镀膜时间分别为 300 mJ 与 30 min 条件下,沉积的 Pd/Ag 合金薄膜更加适合用于氢气检测。

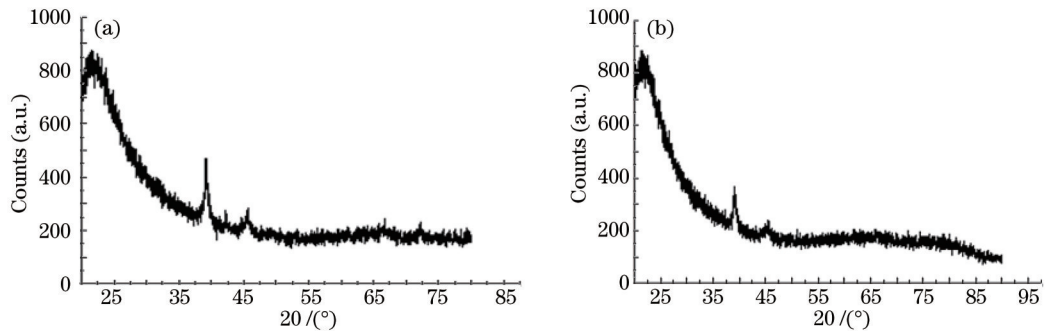


图4 不同激光能量镀膜的X射线衍射谱

Fig.4 XRD spectrum of the Pd/Ag films under different laser energies

选择结晶度相对较高的1组参数的镀膜样品,对其横截面进行扫描电子显微镜(SEM)检测,结果如图5所示,其膜层厚度约为112.5 nm。

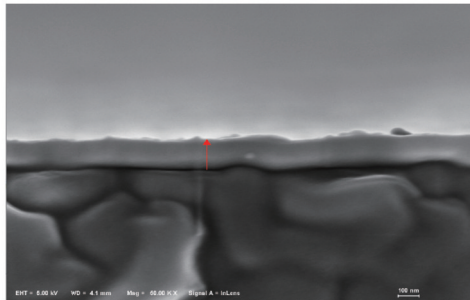


图5 1组参数下镀膜样品的横截面SEM图

Fig.5 SEM of the cross section of coated sample under parameters in group one

3.2 氢气传感器的传感性能

当宽带光源入射到F-P传感器时,其反射光谱可表示为^[15]

$$I(\lambda) = 2I_s(\lambda) \left[1 + \gamma \left(\frac{4\pi d}{\lambda} + \pi \right) \right], \quad (1)$$

式中 $I_s(\lambda)$ 为宽带光源的光谱强度分布, γ 是干涉谱对比度, d 为F-P腔长,在受到外界因素影响时,腔长 d 会发生变化,从而导致反射光谱的变化。

利用中心波长为 1550 nm 的宽带光源,可以测得在氢气体积分数为 0% 时,该氢气传感器的反射光谱曲线如图6所示。

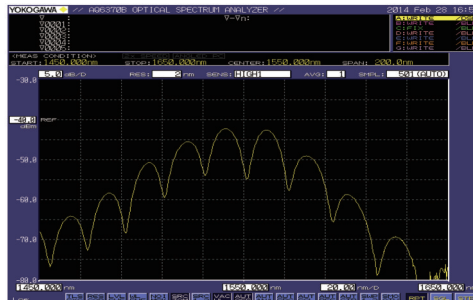


图6 反射谱曲线

Fig.6 Reflection spectrum curve

F-P腔的腔长可以用干涉谱线的相邻峰值点或谷值点求得,可表示为^[16]

$$d = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_{m1} \lambda_{m2}}{|\lambda_{m1} - \lambda_{m2}|}, \quad (2)$$

式中 λ_{m1} 、 λ_{m2} 对应于干涉谱曲线相邻峰(谷)值点。

同时,自由光谱区(FSR, R_{fs})可定义为

$$R_{fs} = |\lambda_{m1} - \lambda_{m2}|, \quad (3)$$

干涉光谱条纹密集度可以由FSR反映:当F-P腔长度越小时,FSR越大,干涉光谱条纹就越稀疏。

将如图2所示的氢气传感器置于含有氢气的氛围中时,氢气会扩散至微纳多孔陶瓷滤片处,通过滤网的孔隙与F-P腔压力敏感膜片上沉积的氢气敏感膜接触,氢气敏感膜吸收氢气后会膨胀,由于滤网被旋紧的螺帽固定,从而使得膨胀的氢气敏感膜朝固定方向压缩压力敏感膜片,进而压缩F-P腔,使其长度变小。由(1)式及光纤F-P传感器的传感原理可知,当光纤F-P氢传感器的腔长 d 发生变化时,对应的干涉光谱曲线也会发生变化,通过光谱仪读取光谱曲线数据进行分析,就可以解调出F-P腔的腔长。

光纤F-P氢气传感性能测试系统如图7所示。传感系统主要包括光源、光谱仪、3 dB耦合器、光纤F-P氢气传感器以及氢气浓度标定装置。将封装好的光纤F-P氢气传感器放入氢气传感性能测试系统的气室中,并连接好光路,将气室密闭。一个实验过程分为浓度升高和降低两个阶段,均停留300 s,使得氢气敏感膜能充分吸收氢气或者解析。第一个实验阶段从氢气体积分数为0%开始,缓慢充入氢气,使氢气体积分数逐渐升高,依次为0%、1%、2%、3%和4%。第二个实验阶段时,逐渐释放气室内的氢气,使得氢气体积分数从4%开始逐渐降低,依次为4%、3%、2%、1%和0%。

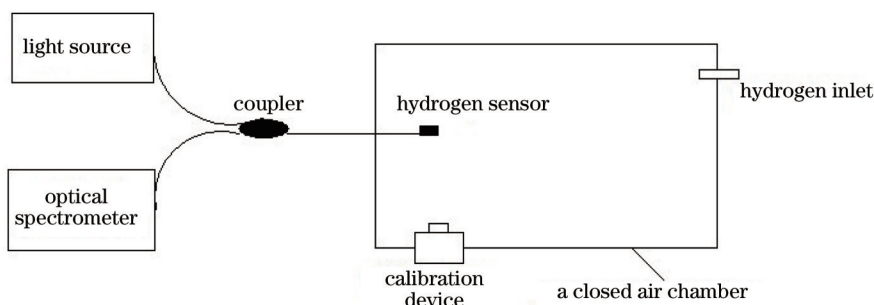


图7 传感器性能测试系统原理图

Fig.7 Schematic diagram of sensor performance test system

图8显示了氢气浓度升高与降低时传感器F-P腔腔长相应的变化曲线,随着氢气体积分数由0%升高到4%,氢气敏感膜压缩传感器F-P腔,使腔体长度减少。随着氢气体积分数由4%降低到0%,传感器腔长逐渐回复,当氢气体积分数由4%降低至3%时,传感器腔长回复程度较为明显。传感器腔长在氢气浓度的升程与回程有一定差别,推断可能是由于部分氢未能由氢气敏感膜释放出,导致Pd/Ag合金膜未能回复至氢气体积分数上升过程中相同浓度时的Pd/Ag合金膜膨胀程度所致。

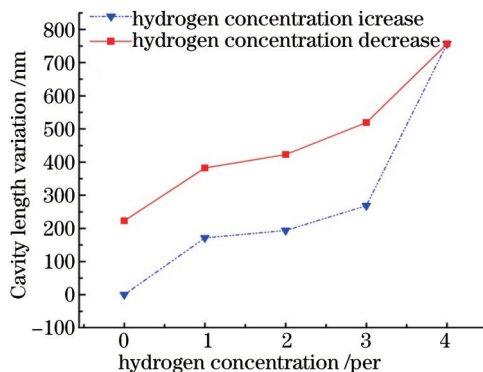


图8 氢气浓度升高与降低时F-P传感器腔长相应的变化曲线

Fig.8 Variation curves of the sensor cavity length when the hydrogen concentration increases and decreases

4 结 论

研究了脉冲激光在光纤F-P腔的敏感膜片上沉积Pd/Ag薄膜的工艺,实验结果表明,在光纤F-P腔敏感膜片上沉积的Pd/Ag薄膜的结晶质量主要与靶基距离和激光能量有关,并且在靶基距离为2 cm,激光能

量与镀膜时间分别为 300 mJ 与 30 min 条件下制备了结晶度好、适合氢气传感检测实验的 Pd/Ag 合金薄膜。初步的实验研究结果表明,利用基于脉冲激光沉积 Pd/Ag 薄膜工艺制备的光纤 F-P 氢气传感器可以用于氢气浓度的检测,采用脉冲激光沉积法在光纤 F-P 腔敏感片上沉积 Pd/Ag 薄膜是一种可工程化制备光纤氢气传感器的潜在方法。

参考文献

- 1 Hu Jiandong, Wen Hongqiao. Review of optical waveguide hydrogen sensing technology [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2004, 17(2): 349-354
胡建东,文泓桥. 导波光学氢敏传感器研究进展[J]. 传感技术学报, 2004, 17(2): 349-354.
- 2 Cheng Jie, Yang Minghong, Wang Min, *et al.*. Mach-Zehnder interference hydrogen sensor based on femtosecond laser processing [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(7): 0706001.
成洁,杨明红,王 闵,等. 基于飞秒激光加工的马赫-曾德尔干涉氢气传感器[J]. 光学学报, 2012, 32(7): 0706001.
- 3 Y Feng, M Wang. Micro hydrogen sensor based on Pd-Ag nanofilm [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(3): 25-28.
- 4 Luo Yinyan, Zhu Xianfang. Effects of thermal evaporation and electron beam evaporation on two-dimensional patterned Ag nanostructure during nanosphere lithography [J]. Chinese Journal of Physics, 2011, 60(8): 485-490.
罗银燕,朱贤方. 电阻热蒸发镀膜与电子束蒸发镀膜对纳米球刻蚀方法制备二维银纳米阵列结构的影响[J]. 物理学报, 2011, 60(8): 485-490.
- 5 D Kim, I Yun, H Kim. Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells [J]. Current Applied Physics, 2010, 10(3): S459-S462.
- 6 Wang Xina, Jing Chengbin, Liu Aiyun, *et al.*. A new coating technique used for preparation of Sol-Gel alumina films [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 23(2): 14-16.
王喜娜,敬承斌,刘爱云,等. 溶胶-凝胶法制备氧化铝涂层的镀膜新工艺研究[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(2): 14-16.
- 7 Zhang Shengwu, Huang Feng, Li Ming, *et al.*. Process control of high reflectance mirrors preparation in transition region by reactive magnetron sputtering [J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(1): 198-204.
张盛武,黄 烽,李 明,等. 在反应磁控溅射过渡区制备高反射膜的工艺控制[J]. 中国激光, 2009, 36(1): 198-204.
- 8 Tong Xinglin, Jiang Desheng, Liu Lian, *et al.*. Characterization of PMN-PT thin film formed by femtosecond pulsed laser deposition [J]. Acta Photonica Sinica, 2008, 37(3): 494-497.
童杏林,姜德生,刘 恋,等. 脉冲激光沉积 PMN-PT 薄膜及其性能研究[J]. 光子学报, 2008, 37(3): 494-497.
- 9 Q H Bao, C Z Chen, D G Wang, *et al.*. Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films [J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5): 1538-1544.
- 10 T Kobayashi, H Akiyoshi, M Tachiki. Development of prominent PLD (Aurora method) suitable for high-quality and low-temperature film growth [J]. Applied surface science, 2002, 197(1): 294-303.
- 11 Wang Haifang, Li Yi, Jiang Qunjie, *et al.*. Research progress of vanadium dioxide thin film fabricated by pulsed laser deposition [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2009, 46(6): 49-53.
王海方,李 毅,蒋群杰,等. 脉冲激光沉积法制备二氧化钒薄膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(6): 49-53.
- 12 Liu Hongfei, Zhang Zhiping, Zhang Wei, *et al.*. Preparation and properties of ZrW₂O₈ thin films deposited by pulsed laser deposition [J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(5): 540-544.
刘红飞,张志萍,张 伟,等. 脉冲激光沉积 ZrW₂O₈ 薄膜的制备和性能[J]. 无机材料学报, 2011, 26(5): 540-544.
- 13 Zhang Ji, Zheng Xiaohua, Kou Yunfeng, *et al.*. Controllable preparation of WS_x Film by pulsed laser deposition [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(4): 0407002.
张 继,郑晓华,寇云峰,等. WS_x 薄膜的脉冲激光沉积可控制备[J]. 中国激光, 2012, 39(4): 0407002.
- 14 Tong Xinglin, Zheng Qiguang, Hu Bing, *et al.*. Growth of GaN thin films on Si (111) substrates with AlN buffer layer by current discharge assisted pulsed laser deposition [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(2): 165-169
童杏林,郑启光,胡 兵,等. 直流放电辅助脉冲激光沉积 Si 基 GaN 薄膜的结构特征[J]. 半导体学报, 2004, 25(2): 165-169
- 15 Jing Zhenguo, Yu Qingxu, Zhang Guiju, *et al.*. A novel wavelength demodulating method for white light optical fiber sensor system [J]. Acta Optica Sinica, 2005, 25(10): 1347-1351.
荆振国,于清旭,张桂菊,等. 一种新的白光光纤传感系统波长解调方法[J]. 光学学报, 2005, 25(10): 1347-1351.
- 16 J C Xu, X W Wang, K L Cooper, *et al.*. Miniature all-silica fiber optic pressure and acoustic sensors [J]. Opt Lett, 2005, 30(24): 3269-3271.

栏目编辑: 张浩佳