

Pd/Y 薄膜在气态吸放氢过程中的 表面形貌和可转换光学特性 *

张文魁 黄辉 甘永平 杨晓光 余厉阳
(浙江工业大学化工学院, 杭州 310014) (浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

摘 要 利用直流磁控溅射法制备了 Pd/Y 稀土薄膜, 研究了薄膜在气态吸放氢过程中表面形貌及光学特性变化. 研究表明, 采用磁控溅射法制备的薄膜具有柱状晶结构, 最外层的 Pd 层为纳米级的孤岛状颗粒结构. 室温气态充氢过程中, 在 Pd 颗粒催化作用下, Y 可形成氢化物 YH₃ 和 YH₂, 形成氢化物的局部区域发生膨胀开裂. 在气态充氢过程中, 薄膜的透光率随充氢时间和入射光波长的增加而增加, 由于 YH₃ 自身禁带宽度的原因, 在 $\lambda=400$ nm 处存在吸收限. 放氢过程中, YH₃ 分解为 YH₂, 薄膜在 $\lambda=689$ nm 处透光率最大.

关键词 Pd/Y 稀土薄膜, 表面形貌, 可转换光学特性

中图分类号 TG113.2, TB43 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)09-0974-05

SURFACE MORPHOLOGY AND SWITCHABLE OPTICAL PROPERTIES OF Pd/Y FILMS DURING GAS HYDROGEN ABSORPTION/DESORPTION PROCESS

ZHANG Wenkui, HUANG Hui, GAN Yongping

Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014

YANG Xiaoguang, YU Liyang

Institute of Materials and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: ZHANG Wenkui, professor, Tel: (0571)88320394, E-mail: echem@zjut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59971046)

Manuscript received 2002-11-12, in revised form 2003-02-25

ABSTRACT The surface morphology and optical properties of the Pd/Y films prepared by magnetron-sputtering were observed and measured. Pd/Y films are of planar structure and the Pd cover layer on Y films is of nano-sized island structure. During gas hydrogen absorption/desorption process, YH₃ and YH₂ hydrides formed at the contacting sites of Pd particles with Y grains under catalysis of Pd. During the process of hydrogen absorbing, YH₃ hydride formed. The transmission ratio of the films increases with increasing of hydrogenation time and light wavelength, the absorption limitation occurs at $\lambda=400$ nm due to the gap of forbidden band of yttrium. During the hydrogen desorbing, YH₃ hydride dissociates and transforms to YH₂ hydride, the transmission ratio reaches to maximum at $\lambda=689$ nm.

KEY WORDS Pd/Y film, morphology, switchable property

稀土氢化物薄膜的可转换光学特性是近年来发现的一个新的物理现象. 1995 年, Huiberts 等^[1] 在研究稀土 Y(钇) 薄膜的吸放氢特性时, 发现钇氢化物薄膜在吸放氢过程中具有可转换光学特性, 引起了人们极大兴趣, 随后许多研究者对这一领域进行了深入研究^[2-7],

发现大多数可形成三氢化物的稀土元素如 La, Ce, Pr, Sm, Gd 等的薄膜均表现出可逆光学特性, 同时许多稀土合金如 Y/La, Mg/La, Gd/Mg, Sm/Mg, Lu/Mg 和 Y/Mg 等的薄膜也具有可转换光学特性. 通过改变薄膜中的氢含量, 可以改变薄膜的光学特性. 因此, 可转换光学特性是稀土元素的一个共同的特性.

除了可采用气态吸放氢的方法改变稀土薄膜的光学特性外, Notten 等^[8] 发现, 采用 KOH 作为电解质, 对表层覆盖 Pd 的 Y 薄膜进行充电和放电, 薄膜在数秒

* 国家自然科学基金资助项目 59971046

收到初稿日期: 2002-11-12, 收到修改稿日期: 2003-02-25

作者简介: 张文魁, 男, 1969 年生, 博士, 教授

内可改变透光状态,比采用气态吸放氢的方法改变薄膜光学特性的方法更加方便,Matveeva 等^[9]的研究也得到了同样的结果.采用电化学方法控制稀土薄膜的光学特性,使稀土薄膜在节能变色窗和显示器件等领域显示了较好的应用潜力.由于稀土非常容易氧化,因此目前制备具有可转换光学特性稀土薄膜均采用高真空(10^{-5} — 10^{-7} Pa),并在薄膜表面溅射一层厚度为 10—20 nm 厚度的 Pd 作为保护层^[1-8],因此给稀土薄膜的制备造成了很大困难.国内在该领域的研究尚未展开,本研究采用常规的中低真空磁控溅射技术,制备了 Pd/Y 稀土薄膜,并对该薄膜的晶体结构和光学特性进行了初步研究.

1 实验方法

Pd/Y 薄膜的制备采用 Cook Vacuum 公司生产的三靶磁控溅射仪,基体材料为载玻片,溅射前经过除油和化学粗化预处理. Pd 的纯度为 99.9%(云南贵金属研究所),Y 的纯度为 99%(上海跃龙有色金属公司).

制备薄膜前,磁控溅射仪先抽真空至 2.0×10^{-4} Pa,充入纯 Ar 至 0.25 Pa,再抽真空至 2.0×10^{-4} Pa,再充纯 Ar 至 0.25 Pa,然后预溅 10 min,以降低腔体内的气体含量.预溅结束后,立即在玻璃基体上溅射一层 Y 薄膜,溅射电流为 0.4 A,电压为 500 V,溅射时间为 5 min. Y 薄膜制备完成后,表面再溅射一层 5—20 nm 厚的 Pd 层,溅射电流为 0.4 A,电压为 600 V,溅射时间为 30—60 s.溅射结束后采用光学干涉法测定薄膜厚度,薄膜的总厚度为 100—200 nm, Pd 层的厚度为 5—20 nm.

薄膜样品的吸氢实验在自制的有机玻璃透明容器内进行,实验前先抽真空,然后充氢到 10^5 Pa,充氢时间为 1—5 h.放氢实验直接在大气中进行. XRD 分析在 Rigaku D/max-III B 衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,连续扫描方式采样,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$. 2θ 范围为 20° — 90° .薄膜表面 AFM 分析在浙江大学光科系研制的 ZAFM-II 型原子力显微镜上进行,扫描时间为 2 s,亮度阈值 0.71,扫描范围为 $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$,图像大小为 400×400 像素,三维图像显示范围为 $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$. SEM 分析在 AMRAY1840 上进行.

2 实验结果与讨论

2.1 Pd/Y 薄膜吸氢前后 XRD 图和表面形貌

图 1 是在不同温度基体上制备的 Pd/Y 薄膜的 XRD 图,根据 XRD 图计算可知,基体温度分别为 25, 100 和 150 $^\circ\text{C}$ 时,制备的 Pd/Y 薄膜表层中 Pd 的晶格常数依次为 0.3897, 0.3880 和 0.3889 nm; Y 的晶格常数依次为: $a=0.3666$ nm, $c=0.5832$ nm; $a=0.3694$ nm, $c=0.5880$ nm; 150 $^\circ\text{C}$ 时, XRD 谱中未见 Y 的衍射峰,主要原因是表面 Pd 层较厚,阻挡了 X 射线的穿透. Pd 的晶格常数与标谱基本相同, Y 晶格常数与标样相比略微偏大.随着基体温度升高, Y 的晶格常数增大,同时

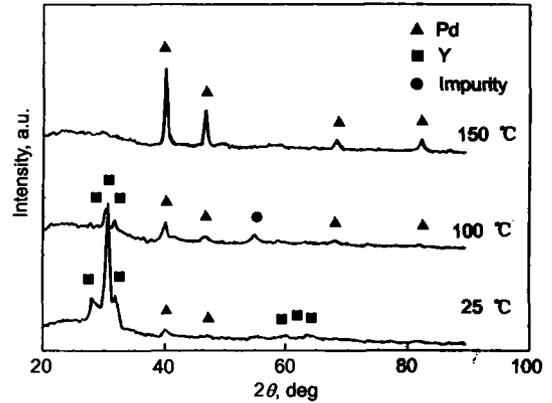


图 1 基体温度不同时制备的 Pd/Y 薄膜 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of Pd/Y films deposited on substrate with different temperature

Pd 层的结晶性能得到改善.

根据 Scherer 公式

$$\beta_c = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

式中, β_c 为衍射峰半高宽, $k=0.89$, λ 为 X 光波长, B 为晶体衍射面法向方向的尺度, θ 为 Bragg 角.可估算出基体温度分别为 25, 100 和 150 $^\circ\text{C}$ 时, Pd/Y 薄膜表面的 Pd 层晶粒尺寸依次为 2.3, 2.5 和 5.5 nm,即随着温度的增加,晶粒长大.

图 2a 是基体温度为 25 $^\circ\text{C}$ 时制备的 Pd/Y 薄膜 SEM 图.由图可见,薄膜表层的 Pd 呈孤岛状分布,薄膜表面存在 10 μm 左右的空洞,可能是溅射过程中薄膜生长不完整而造成的.根据膜生长理论^[11],镀膜温度对薄膜结构的影响由基体温度 T_s 与原材料熔点 T_m 的比值大小决定,当 T_s/T_m 小于 0.3 时,薄膜具有孔源隔开的柱状晶结构. Y 的熔点为 1795 $^\circ\text{C}$,即使基体升温到 150 $^\circ\text{C}$ 时, T_s/T_m 也仅为 0.08,制备的薄膜具有多孔柱状晶结构,与扫描电镜观察的图像比较吻合(图 2a).图 2b 的 AFM 分析也表明,薄膜表层的 Pd 层由孤岛状颗粒组成,颗粒尺寸为 150—300 nm,表明 Pd 颗粒是由更细小的晶粒构成.

图 3 是 Pd/Y 薄膜经气态充氢后的 XRD 衍射图.如图所示,充氢后, Pd/Y 薄膜内出现了 YH_2 氢化物. Y 可以和氢气形成三氢化物 YH_3 ,但 YH_3 在大气中不稳定,容易分解为 YH_2 ,因此最终在图谱中只出现了 YH_2 的衍射峰.由于溅射时间短, Pd 的衍射峰弱,只出现了最强衍射峰.经计算, YH_2 的晶格常数为 0.5248 nm, Pd 的晶格常数为 0.3897 nm,与标准晶格常数相比,略微偏大.

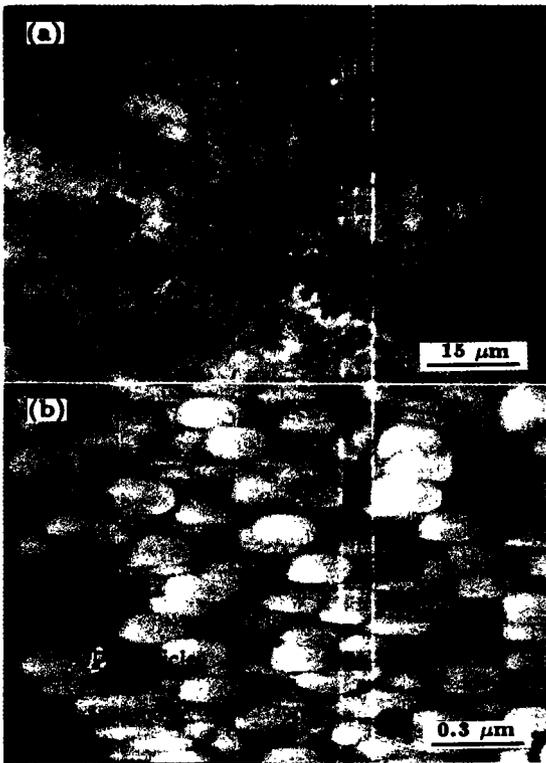


图2 基体温度为 25 °C 时薄膜的 SEM 图及 AFM 分析图像

Fig.2 SEM image (a) and AFM image (b) of Pd/Y film deposited on glass substrate at 25 °C, showing Pd film consisting of particles

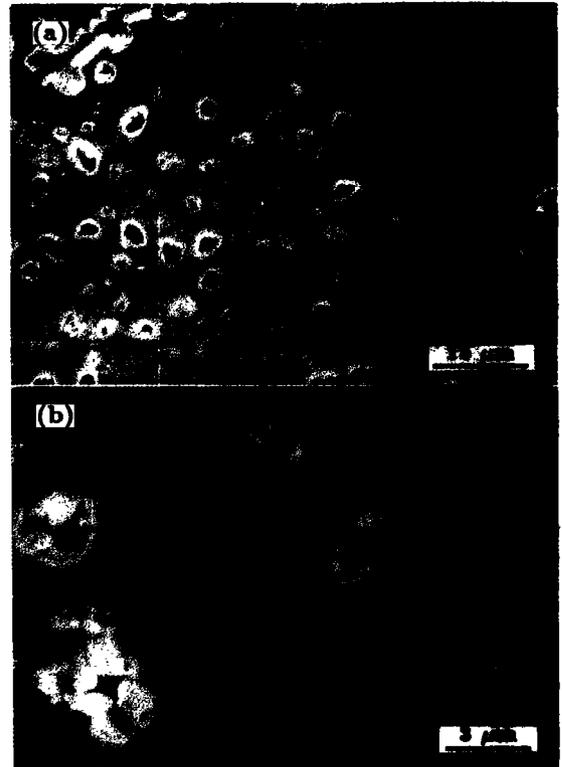


图4 Pd/Y 薄膜气态充氢后的表面 SEM 图及表面形貌局部放大图

Fig.4 SEM photograph (a) and enlargement (cracks can be seen) (b) of Pd/Y film after hydrogenation (XRD and EDS indicating these particles to be YH₂)

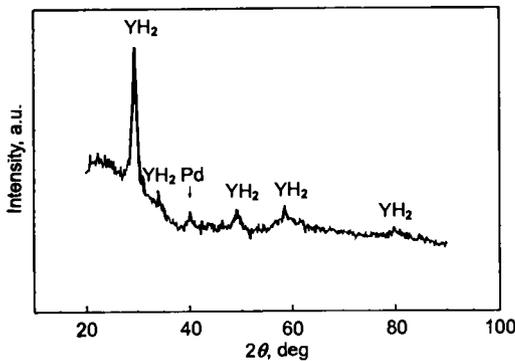
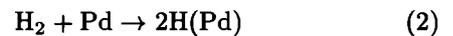


图3 Pd/Y 薄膜经过气态充氢后的 XRD 谱 (25 °C, 氢气压力 $p_{H_2} = 10^5$ Pa)

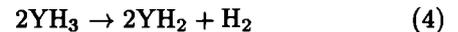
Fig.3 XRD pattern for hydrogenation Pd/Y films (25 °C, hydrogen pressure $p_{H_2} = 10^5$ Pa)

图 4 是气态充氢后 Pd/Y 薄膜表面 SEM 图, 如图所示, 经过气态充氢后, Pd/Y 薄膜表面出现了大量微米级的小颗粒, 能谱分析和 XRD 分析表明, 这些小颗粒为 YH₂ 氢化物, 其中含有大量的 Pd. 结合 Y 的吸放氢特性, Y 在室温下的低压氢气氛中很难吸氢, 只有在高温 (数百度) 的氢气氛中才能缓慢吸氢形成氢化物. 但是在 Pd 等氢催化元素存在的情况下, 室温时 Y 可发生以

下反应



形成的 YH₃ 氢化物放置于大气中可发生分解, 变成 YH₂ 氢化物



前面的研究表明, Pd 以孤岛颗粒状分布在 Y 薄膜表面 (如图 2), 充氢时, 与 Pd 颗粒接触处的氢气被催化分解出氢原子, 氢原子被与 Pd 颗粒接触处的 Y 吸收而形成氢化物. 由于室温下氢在薄膜内扩散困难, 因此未与 Pd 直接接触的 Y 薄膜, 则较难形成氢化物. Y 形成氢化物后, 由于体积发生膨胀, 使薄膜局部出现微裂纹 (如图 4 所示).

2.2 Pd/Y 薄膜在吸放氢过程中的光学特性变化

图 5a, b 为 Pd/Y 薄膜在气态吸氢和放氢时的光学性能变化, 由图 5a 看出, 随着充氢时间的增加, 薄膜的透光率逐渐增加, 接近至 1.5 时, 不再增加. 根据 Huiberts 等 [2] 的实验结果, 这意味着 YH₃ 的生成. 图 6a, b 显示 YH₃ 和 YH₂ 对不同波长光的透光率变化, 由图 6a 看

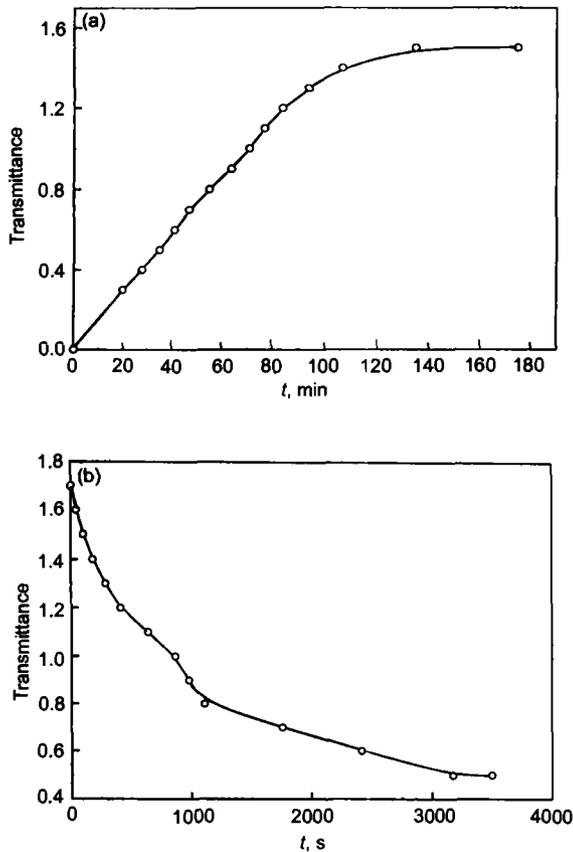


图 5 Pd/Y 薄膜在气态吸氢和放氢时透光率随时间的变化曲线 ($\lambda=689$ nm)

Fig.5 Change of optical transparency of Pd/Y films for $\lambda=689$ nm during hydrogenation (a) and dehydrogenation (b) with time

出, 随着波长的增加, 薄膜的透光率也增加。

因仪器限制, 本文测试的光波长范围为 320—860 nm, 有透光性能的波段在 400—860 nm 之间, 当光波长小于 400 nm 后, 薄膜的透光率为零, Pd/Y 薄膜的短波段透光率为零与材料本身的禁带宽度有关, 即薄膜在 400 nm 光波处出现吸收限。研究表明 Y 的禁带宽度为 1.8 eV^[1], 相当于 400 nm 左右的光波长。

由图 5b 看出, 随着薄膜在大气中放置时间的增加, 透光率逐渐降低, 经过 3500 s 后, 透光率才趋向恒定, 意味着 YH₃ 在大气中不稳定, 会发生分解而逐渐释放氢, 最终生成 YH₂。与图 5a 比较, 薄膜的透光率变化速度相差很大, 从透明变化至不透明, 只需要部分膜层发生以下反应: YH₃ → YH₂, 透光率即发生下降。而相反的过程, 需要薄膜内的大部分发生 YH₂ → YH₃ 反应, 透光性才出现上升。图 6b 是 YH₂ 对不同波长光的透光率变化曲线, 如图所示, 透光率在 $\lambda=689$ nm 左右出现最大值, 即 Sluis 等^[5]提出的所谓“红色透明窗”。

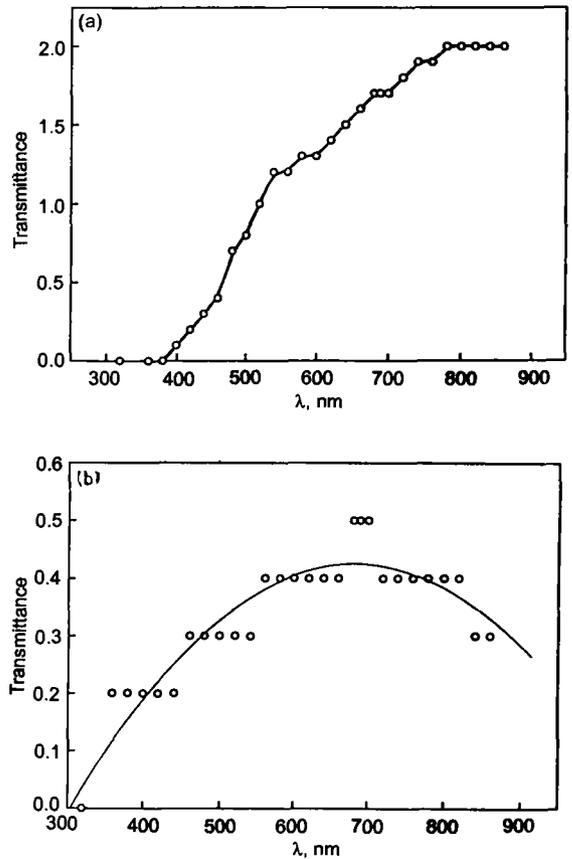


图 6 YH₃ 和 YH₂ 的透光率随波长的变化曲线 (substrate temperature 25 °C, 氢气压力 $p_{H_2} = 10^5$ Pa)

Fig.6 Optical transparency vs wavelength for YH₃ (a) and YH₂ (b) (substrate temperature: 25 °C, hydrogen pressure $p_{H_2} = 10^5$ Pa)

3 结论

(1) 采用磁控溅射法制备的 Pd/Y 薄膜具有柱状晶结构, 最外层的 Pd 层具有纳米级的孤岛状颗粒结构, Pd 颗粒的尺寸为 150—300 nm。

(2) Pd/Y 薄膜在室温气态充氢过程中, 与 Pd 颗粒接触处的 Y 薄膜内形成了氢化物 YH₃ 和 YH₂。由于氢化物的形成, 导致薄膜局部发生膨胀而出现了裂纹。

(3) 随着薄膜充氢时间的增加, 薄膜的透光率逐渐增加, 最后趋于稳定。薄膜内的 Y 转变为 YH₃ 后, 随着入射光波长的增加, 透光率也逐渐增加, 在本文的测试范围内有透光性能的波段位于 400—860 nm 之间, 当光波长小于 400 nm 后, 薄膜的透光率为零。

(4) 放氢过程中, 随着时间的增加, Pd/Y 薄膜的透光率逐渐降低, 最后趋于稳定。对 YH₂ 氢化物, 透光率与入射光波长存在抛物线关系, 在 $\lambda=689$ nm 的红外光处, 薄膜的透光率最大, 即出现红色透明窗。

参考文献

- [1] Huiberts J N, Rector J H, Wijngaarden R J, Jetten S, Groot D G, Dam B, Koeman N J, Griessen R. *J Alloys Compd*, 1996; 239: 158
- [2] Huiberts J N, Griessen R, Rector J H, Wijngaarden R J, Dekker J P, Groot D G, Loeman N J. *Nature*, 1996; 231: 380
- [3] Griessen R, Huiberts J N, Kremers M, Gogh A, Koeman N J, Dekker J P, Notten, P H L. *J Alloys Compd*, 1997; (253-254): 44
- [4] Sluis P. *Appl Phys Lett*, 1997; 70: 3356
- [5] Sluis P. *Appl Phys Lett*, 1998; 73: 1826
- [6] Nagengast D G, Gogh A, Kooij E S. *Appl Phys Lett*, 1999; 75: 2050
- [7] Gogh A, Kooij E S, Griessen R. *Phys Rev Lett*, 1999; 83: 4614
- [8] Notten P H L, Kremers M, Griessen R. *J Electrochem Soc*, 1996; 143: 3348
- [9] Matveeva T, Parkhutik V. *J Electrochem Soc*, 2002; 149: D148
- [10] Zhang L D. *Preparation and Application of Superfine Powder*. Beijing: Chinese Petrochemical Press, 2001: 239
(张立德. 超微粉体制备与应用技术. 北京: 中国石化出版社, 2001: 239)
- [11] Yang B Z, Wang W S. *Physics and Technology of Thin Films*. Xi'an: Xi'an University of Electron Science and Technology Press, 1994: 169
(杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术, 西安: 西安电子科技大学出版社, 1994: 169)