



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115615965 B

(45) 授权公告日 2023.04.14

(21) 申请号 202211437009.X

(22) 申请日 2022.11.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115615965 A

(43) 申请公布日 2023.01.17

(73) 专利权人 中国工程物理研究院材料研究所
地址 621700 四川省绵阳市江油市华丰新村9号

(72) 发明人 马邦俊 陈长安 郭亚昆 蒋春丽

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
专利代理师 王儒

(51) Int. Cl.
G01N 21/59 (2006.01)
G23C 14/02 (2006.01)
G23C 14/18 (2006.01)
G23C 14/28 (2006.01)
G23C 14/30 (2006.01)
G23C 14/35 (2006.01)
G23C 14/58 (2006.01)

(56) 对比文件

- US 2010077840 A1, 2010.04.01
- US 2019346406 A1, 2019.11.14
- CN 103308488 A, 2013.09.18
- CN 113406147 A, 2021.09.17
- WO 2007117156 A1, 2007.10.18
- CA 2436639 A1, 2004.02.13
- US 2005169807 A1, 2005.08.04
- DE 102007002275 A1, 2008.07.17
- US 2009201500 A1, 2009.08.13
- CN 101148254 A, 2008.03.26
- CN 115201280 A, 2022.10.18
- CN 105803372 A, 2016.07.27
- CN 101545860 A, 2009.09.30
- KR 20200034641 A, 2020.03.31
- CN 209043838 U, 2019.06.28
- CN 111208059 A, 2020.05.29
- WO 2022087683 A1, 2022.05.05
- CN 106714947 A, 2017.05.24

(续)

审查员 刘子萱

权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

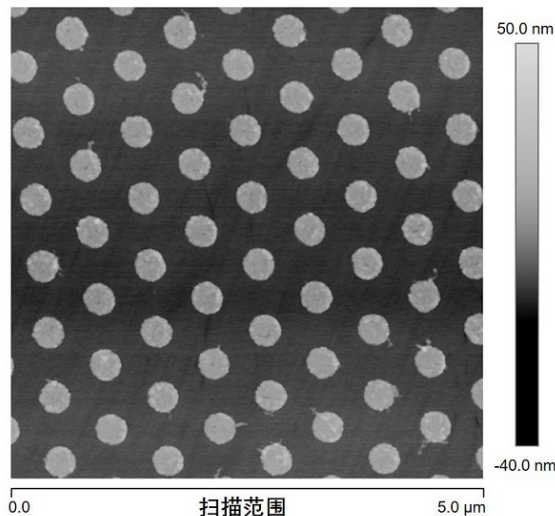
一种氢气传感器及其制备方法、检测氢气浓度的方法

(57) 摘要

本发明属于传感器技术领域,具体涉及一种氢气传感器及其制备方法、检测氢气浓度的方法。本发明提供了一种氢气传感器,包括层叠的衬底、敏感单元和保护膜层;所述敏感单元为钯金合金的纳米阵列;所述钯金合金中金的摩尔百分含量为30~40%;所述纳米阵列由有序排列的若干阵列单元组成,单个阵列单元的横截面面积为 $0.0078\sim 0.65\mu\text{m}^2$;所述纳米阵列中相邻两个阵列单元之间的距离为300~1000nm。本发明选用特定组分的钯金合金作为敏感单元的材料,同时限定敏感单元为钯金合金纳米阵列,消除了钯基材料用于氢气传感时的“记忆效应”,利用本发明提供的氢气传感器通过测量光透过率即可快速精

准得到氢气浓度。

CN 115615965 B



[接上页]

(56) 对比文件

- US 2016320300 A1,2016.11.03
- US 2012227466 A1,2012.09.13
- WO 2012138576 A1,2012.10.11
- US 10345279 B1,2019.07.09
- EP 2133144 A1,2009.12.16
- Yakun Guo et, .The effect of surface oxides and grain sizes on the deuterium permeation behavior of niobium membranes. 《Fusion Engineering and Design》.2019,第149卷第1-11页.
- Mikhail Mamatkulov et. Suppression of hysteresis in absorption of hydrogen by a Pd-Au alloy. 《PHYSICAL REVIEW E 》.2020,第101卷第1-9页.
- 严俊 等, .氘在钨铜复合材料中的渗透和滞留行为研究. 《稀有金属材料与工程》.2021,第50卷第223-228页.
- 张兴磊 等, .低浓度氢气检测方法研究进展. 《分析仪器》.2009, (第5期), 第6-12页.

1. 一种氢气传感器,包括层叠的衬底、敏感单元和保护膜层;
所述敏感单元为钯金合金的纳米阵列;所述钯金合金中金的摩尔百分含量为30~40%;
所述纳米阵列由有序排列的若干阵列单元组成,单个阵列单元的横截面面积为 $0.0078\sim 0.65\mu\text{m}^2$;所述纳米阵列中相邻两个阵列单元之间的距离为300~1000nm;
所述保护膜层为聚甲基丙烯酸甲酯膜;所述保护膜层的厚度为10~50nm。
2. 根据权利要求1所述氢气传感器,其特征在于,所述阵列单元的高度为15~40nm;
所述阵列单元的形状包括圆柱或棱柱。
3. 根据权利要求1所述氢气传感器,其特征在于,所述衬底为硬质透明材料;
所述衬底的厚度为0.3~1mm。
4. 权利要求1~3任一项所述氢气传感器的制备方法,包括以下步骤:
在衬底表面进行刻蚀,得到含有纳米阵列模板的衬底;
在所述纳米阵列模板表面沉积金膜层和钯膜层,得到附着金-钯的衬底;
将所述附着金-钯的衬底进行合金化,得到初级氢气传感器;
在所述初级氢气传感器表面设置保护膜层,得到所述氢气传感器。
5. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于,所述刻蚀包括光刻蚀或电子束刻蚀。
6. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于,所述合金化为将附着金-钯的衬底进行退火处理,所述退火处理的温度为330~370℃,所述退火处理的保温时间为11~13h。
7. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于,所述沉积的方法包括电子束蒸发沉积、磁控溅射沉积或脉冲激光沉积。
8. 一种检测氢气浓度的方法,包括以下步骤:
将氢气传感器和待测气体样品置于密闭空间,由氢气传感器任一侧通入光束,检测透过氢气传感器的出射光功率,计算得到待测光透过率;所述氢气传感器为权利要求1~3任一项所述氢气传感器或权利要求4~7任一项所述制备方法制备得到的氢气传感器;
将所述待测光透过率代入标准曲线,计算得到所述待测气体样品中氢气的压强;所述标准曲线为光透过率和标准气体样品中氢气压强的关系曲线;
根据待测气体样品中氢气的压强计算得到待测气体样品中氢气的浓度。

一种氢气传感器及其制备方法、检测氢气浓度的方法

技术领域

[0001] 本发明属于传感器技术领域,具体涉及一种氢气传感器及其制备方法、检测氢气浓度的方法。

背景技术

[0002] 氢气是一种重要的化工原料和潜在的能源载体,具有无色无味、同时又易燃易爆的性质,在空气中的爆炸极限范围较宽(4~75%vol),因此在氢气的生产、储存和使用过程中需要对环境中氢气浓度进行实时监测,防止氢气泄漏产生爆炸风险。

[0003] 传统的氢气传感器主要包括电化学传感器、半导体型金属氧化物(MO_x)传感器、金属-氧化物型(MOS)半导体传感器、热导式传感器和催化燃烧式传感器。传统的氢气传感器能够将氢气浓度转化为敏感单元的电学信号如电压、电阻等,对于后续信号传输、处理和输出具有很大便利,但在辐射环境中容易被干扰,同时氢气响应的选择性较弱,检测结果精确性较差。

[0004] 为了提高氢气传感器检测结果的精确性,研究开发了一类光学氢气传感器,其敏感单元的材料为钯及其合金。光学氢气传感器在室温下与氢气具有较强相互作用,通过检测其对光的反射率、透过率、表面等离子激元共振特性或敏感单元的载体(如光纤波导)的某些特性,可实现氢气浓度的检测。钯及其合金的响应基于吸收和释放氢气过程,具有较高的选择性,同时响应过程仅涉及光的引入引出,光学氢气传感器具有很强的抗干扰能力,其检测结果精确性较高。然而现有的作为敏感单元材料的钯及其合金(钯-银合金、钯-铜合金、钯-铜-硅合金、钯-镍合金、钯-钷合金等)的吸放氢过程不完全可逆,产生“记忆效应”,导致光学氢气传感的重现性较差。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种氢气传感器及其制备方法、检测氢气浓度的方法,本发明提供的氢气传感器中钯金合金纳米阵列对氢气的吸放过程不会产生“记忆效应”,能够连续精确检测待测气体样品中氢气的浓度。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种氢气传感器,包括层叠的衬底、敏感单元和保护膜层;

[0007] 所述敏感单元为钯金合金的纳米阵列;所述钯金合金中金的摩尔百分含量为30~40%;所述纳米阵列由有序排列的若干阵列单元组成,单个阵列单元的横截面面积为0.0078~0.65 μm^2 ;所述纳米阵列中相邻两个阵列单元之间的距离为300~1000nm。

[0008] 优选的,所述保护膜层包括聚甲基丙烯酸甲酯膜或聚四氟乙烯膜。

[0009] 优选的,所述保护膜层的厚度为10~50nm。

[0010] 优选的,所述阵列单元的高度为15~40nm;

[0011] 所述阵列单元的形状包括圆柱或棱柱。

[0012] 优选的,所述衬底为硬质透明材料;

- [0013] 所述衬底的厚度为0.3~1mm。
- [0014] 本发明还提供了上述技术方案所述氢气传感器的制备方法,包括以下步骤:
- [0015] 在衬底表面进行刻蚀,得到含有纳米阵列模板的衬底;
- [0016] 在所述纳米阵列模板表面沉积金膜层和钯膜层,得到附着金-钯的衬底;
- [0017] 将所述附着金-钯的衬底进行合金化,得到初级氢气传感器;
- [0018] 在所述初级氢气传感器表面设置保护膜层,得到所述氢气传感器。
- [0019] 优选的,所述刻蚀包括光刻蚀或电子束刻蚀。
- [0020] 优选的,所述合金化为将附着金-钯的衬底进行退火处理,所述退火处理的温度为330~370℃,所述退火处理的保温时间为11~13h。
- [0021] 优选的,所述沉积的方法包括电子束蒸发沉积、磁控溅射沉积或脉冲激光沉积。
- [0022] 本发明还提供了一种检测氢气浓度的方法,包括以下步骤:
- [0023] 将氢气传感器和待测气体样品置于密闭空间,由氢气传感器任一侧通入光束,检测透过氢气传感器的出射光功率,计算得到待测光透过率;所述氢气传感器为上述技术方案所述氢气传感器或上述技术方案所述制备方法制备得到的氢气传感器;
- [0024] 将所述待测光透过率代入标准曲线,计算得到所述待测气体样品中氢气的压强;所述标准曲线为光透过率和标准气体样品中氢气压强的关系曲线;
- [0025] 根据待测气体样品中氢气的压强计算得到待测气体样品中氢气的浓度。
- [0026] 本发明提供了一种氢气传感器,包括层叠的衬底、敏感单元和保护膜层;所述敏感单元为钯金合金的纳米阵列;所述钯金合金中金的摩尔百分含量为30~40%;所述纳米阵列由有序排列的若干阵列单元组成,单个阵列单元的横截面面积为0.0078~0.65 μm^2 ;所述纳米阵列中相邻两个阵列单元之间的距离为300~1000nm。在本发明中,钯与金形成合金后,降低了与氢的结合强度,同时纳米结构具有较大比表面积。在本发明中,钯金合金消除了吸氢和放氢过程活化能之间的差别,能够实现完全可逆的吸放氢,消除了“记忆效应”。本发明选用特定组分的钯金合金作为敏感单元的材料,同时限定敏感单元为钯金合金纳米阵列,消除了氢气传感器传感时的“记忆效应”,利用本发明提供的氢气传感器通过测量光透过率即可快速精准得到氢气浓度。

附图说明

- [0027] 图1为实施例1制备得到的氢气传感器敏感单元的原子力显微镜图;
- [0028] 图2为实施例1~2和对比例1~3制备得到的氢气传感器在压强范围为40~10⁵Pa的氢气环境中进行一次吸放氢循环检测时的光透过率曲线图;
- [0029] 图3为利用实施例1制备得到的氢气传感器对低氢气压强的标准气体的响应性能曲线图,其中(a)为检测过程中不同时间下光透过率的曲线图,(b)为检测过程中不同时间下氢气压强的柱状图;
- [0030] 图4为实施例1制备得到的氢气传感器对不同氢气压强的标准气体的响应时间的点线图;
- [0031] 图5为实施例1制备得到的氢气传感器对不同氢气压强的标准气体的恢复时间的点线图。

具体实施方式

[0032] 本发明提供了一种氢气传感器,包括层叠的衬底、敏感单元和保护膜层。

[0033] 在本发明中,所述衬底优选为硬质透明材料;所述硬质透明材料优选包括石英或玻璃,更优选为石英。在本发明中,所述石英优选为石英晶圆。在本发明中,所述硬质透明材料能够透过可见光和近红外光。

[0034] 在本发明中,所述衬底的厚度优选为0.3~1mm,更优选为0.5~0.8mm。

[0035] 本发明对所述衬底的尺寸和形状无特殊限定,根据氢气传感器实际需要进行设定即可。

[0036] 在本发明中,所述敏感单元为钯金合金的纳米阵列;所述钯金合金中金的摩尔百分含量为30~40%,优选为33~36%。在本发明中,所述纳米阵列由有序排列的若干阵列单元组成,所述阵列单元的形状优选包括圆柱或棱柱,更优选为圆柱。在本发明中,所述圆柱的横截面直径优选为100~500nm,更优选为200~300nm。在本发明中,单个阵列单元的横截面面积为 $0.0078\sim 0.65\mu\text{m}^2$,优选为 $0.03\sim 0.24\mu\text{m}^2$;相邻两个阵列单元之间的距离为300~1000nm,优选为400~600nm。

[0037] 在本发明中,所述阵列单元的高度优选为15~40nm,更优选为25~35nm。

[0038] 在本发明中,钯金合金的纳米阵列之间有间隔,钯金合金仅对部分衬底区域进行了覆盖,保证有足够的光可以透过,便于光信号的检测。

[0039] 在本发明中,所述保护膜层优选包括聚甲基丙烯酸甲酯膜或聚四氟乙烯膜,更优选为聚甲基丙烯酸甲酯膜;所述保护膜层的厚度优选为10~50nm,更优选为20~40nm,更进一步优选为30nm。

[0040] 在本发明中,保护膜层对氢气具有选择透过能力,能够阻止其他气体对氢气传感器的干扰,避免其他气体影响敏感单元,从而提高氢气传感器检测的精确性。

[0041] 本发明还提供了上述技术方案所述氢气传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0042] 在衬底表面进行刻蚀,得到含有纳米阵列模板的衬底;

[0043] 在所述纳米阵列模板表面沉积金膜层和钯膜层,得到附着金-钯的衬底;

[0044] 将所述附着金-钯的衬底进行合金化,得到初级氢气传感器;

[0045] 在所述初级氢气传感器表面设置保护膜层,得到所述氢气传感器。

[0046] 本发明在衬底表面进行刻蚀,得到含有纳米阵列模板的衬底。在本发明中,所述刻蚀优选包括光刻蚀或电子束刻蚀,更优选为光刻蚀。在本发明中,所述光刻蚀优选为全息紫外光刻蚀。在本发明中,所述全息紫外光刻蚀过程中优选还包括以下步骤:

[0047] 在衬底表面依次涂覆抗反射层和光刻胶,进行全息紫外光刻蚀后依次进行显影和定影,得到含有纳米阵列模板的衬底。

[0048] 在本发明中,所述涂覆前优选还包括:对衬底进行清洁。在本发明中,所述清洁优选为氧等离子体清洁。在本发明中,所述氧等离子体清洁用氧气的流量优选为500~700sccm,更优选为600sccm;所述氧等离子体清洁的功率优选为550~650W,更优选为600W;所述氧等离子体清洁的时间优选为8~12min,更优选为10min。

[0049] 在本发明中,所述抗反射层优选为AZ BARLi-II抗反射层。在本发明中,所述光刻胶优选为Ultra-i-123-0.8光刻胶。在本发明中,所述涂覆优选为旋涂。在本发明中,所述抗反射层的厚度优选为180~220nm,更优选为200nm;所述光刻胶的厚度优选为680~720nm,更

优选为700nm。

[0050] 在本发明中,旋涂抗反射层的转速优选为3500~4500r/min,更优选为4000r/min。本发明旋涂抗反射层后优选进行烘烤,所述烘烤的温度优选为160~200℃,更优选为180℃;所述烘烤的时间优选为50~70s,更优选为60s。在本发明中,所述烘烤优选在加热板上进行。

[0051] 在本发明中,旋涂光刻胶的转速优选为3500~4500r/min,更优选为4000r/min。本发明旋涂光刻胶后优选进行烘烤,所述烘烤的温度优选为85~95℃,更优选为90℃;所述烘烤的时间优选为1.2~1.7min,更优选为1.5min。在本发明中,所述烘烤优选在加热板上进行。

[0052] 在本发明中,所述全息紫外光刻蚀采用的设备优选为Eulitha PhableR 100S设备,所述全息紫外光刻蚀用光源的波长优选为377nm,所述全息紫外光刻蚀用光源的光强优选为2mW/cm²;所述全息紫外光刻蚀的曝光时间优选为35s。

[0053] 本发明对所述显影和定影无特殊要求,采用本领域常规的方式即可。

[0054] 在本发明中,所述纳米阵列模板与形状与尺寸和钯金合金纳米阵列的形状与尺寸一致。本发明采用全息紫外光刻蚀能够提高钯金合金纳米阵列尺寸的精准性,同时可实现大面积、批量化制备。

[0055] 得到含有纳米阵列模板的衬底后,本发明在所述纳米阵列模板表面沉积金膜层和钯膜层,得到附着金-钯的衬底。在本发明中,所述金膜层和钯膜层的厚度根据钯金合金中钯和金的摩尔百分含量配比进行设定即可。在本发明中,所述沉积的方法优选包括电子束蒸发沉积、磁控溅射沉积或脉冲激光沉积,更优选为电子束蒸发沉积。本发明对所述电子束蒸发沉积无特殊要求,采用本领域常规的方式即可。

[0056] 得到附着金-钯的衬底后,本发明将所述附着金-钯的衬底进行合金化,得到初级氢气传感器。本发明进行合金化前优选还包括:将光刻胶和覆盖在所述光刻胶表面的金膜层和钯膜层进行剥离后将金-钯纳米阵列以外的抗反射层除去。本发明对所述剥离的方式无特殊限定,采用本领域常规的方式即可。在本发明中,除去抗反射层方法优选为氧等离子体干法刻蚀。在本发明中,所述氧等离子体干法刻蚀用氧气的流量优选为45~55sccm,更优选50sccm;所述氧等离子体干法刻蚀的功率优选为25~35W,更优选为30W;所述氧等离子体干法刻蚀的时间优选为18~22s,更优选为20s。

[0057] 在本发明中,所述合金化优选为将附着金-钯的衬底进行退火处理;所述退火处理的温度优选为330~370℃,更优选为350℃;所述退火处理的保温时间优选为11~13h,更优选为12h。

[0058] 得到初级氢气传感器后,本发明在所述初级氢气传感器表面设置保护膜层,得到所述氢气传感器。在本发明中,当保护膜层为聚甲基丙烯酸甲酯膜时,本发明优选在初级氢气传感器表面旋涂聚甲基丙烯酸甲酯溶液得到聚甲基丙烯酸甲酯膜。在本发明中,所述聚甲基丙烯酸甲酯溶液优选按照以下方法制备得到:将聚甲基丙烯酸甲酯溶解于有机溶剂,得到所述聚甲基丙烯酸甲酯溶液。在本发明中,所述有机溶剂优选包括氯苯、苯甲醚或乳酸乙酯,更优选为苯甲醚。在本发明中,所述聚甲基丙烯酸甲酯溶液的质量百分含量优选为0.8~1.2%,更优选为1%。在本发明中,所述旋涂的转速优选为2000~6000r/min,更优选为4000r/min。在本发明中,所述旋涂后优选还包括:将旋涂后的产品进行烘烤,所述烘烤的温度优选为140~160℃,更优选为150℃;所述烘烤的时间优选为170~190s,更优选为180s。在

本发明中,所述烘烤优选在加热板上进行。

[0059] 在本发明中,当保护膜层为聚四氟乙烯膜时,本发明优选在初级氢气传感器表面进行磁控溅射沉积,得到聚四氟乙烯膜。在本发明中,所述磁控溅射沉积的靶材为聚四氟乙烯。本发明对所述磁控溅射沉积无特殊要求,采用本领域常规的方式即可。

[0060] 按照本发明提供的制备方法能够批量化生产氢气传感器。

[0061] 本发明还提供了一种检测氢气浓度的方法,包括以下步骤:

[0062] 将氢气传感器和待测气体样品置于密闭空间,由氢气传感器任一侧通入光束,得到待测光透过率;所述氢气传感器为上述技术方案所述氢气传感器或上述技术方案所述制备方法制备得到的氢气传感器;

[0063] 将所述待测光透过率代入标准曲线,计算得到所述待测气体样品中氢气的压强;所述标准曲线为光透过率和标准气体样品中氢气压强的关系曲线;

[0064] 根据待测气体样品中氢气的压强计算得到待测气体样品中氢气的浓度。

[0065] 本发明将氢气传感器和待测气体样品置于密闭空间,由氢气传感器任一侧通入光束,检测透过氢气传感器的出射光功率,计算得到待测光透过率;所述氢气传感器为上述技术方案所述氢气传感器或上述技术方案所述制备方法制备得到的氢气传感器。在本发明中,所述密闭空间设有可供光引入和引出的窗口。在本发明中,所述光束优选由光源提供,所述光源优选包括LED光源或白光光源,更优选为LED光源。在本发明中,所述白光光源优选包括钨灯光源或氙灯光源。在本发明中,所述LED光源的功率优选为2~20mW,更优选为10mW。在本发明中,所述光束的波长优选为700~800nm,更优选为750~780nm。

[0066] 本发明优选利用硅基二极管光功率检测器检测光功率;所述硅基二极管光功率检测器的相应范围优选为400~1100nm,检测范围优选为1nW~20mW,灵敏度不小于10mA/W。

[0067] 在本发明中,所述待测光透过率的计算方法包括以下步骤:

[0068] 检测密闭空间无光束通过的光功率,记为噪声信号;

[0069] 检测光束直接通过密闭空间的光功率,记为参考信号;

[0070] 将透过氢气传感器的出射光功率,记为工作信号;

[0071] 按照公式1:待测光透过率=(工作信号-噪音信号)/(参考信号-噪音信号)计算待测光透过率。

[0072] 在本发明中,得到参考信号使用的光束性能参数与得到工作信号使用的光束性能参数一致。

[0073] 得到待测光透过率后,本发明将所述待测光透过率代入标准曲线,计算得到所述待测气体样品中氢气的压强;所述标准曲线为光透过率和标准气体样品中氢气压强的关系曲线。在本发明中,所述标准曲线优选按照如下方法得到:

[0074] 将氢气传感器和不同氢气压强的标准气体样品置于密闭空间,由氢气传感器任一侧通入光束,检测透过氢气传感器的出射光功率,分别计算得到标准光透过率;所述氢气传感器为上述技术方案所述氢气传感器或上述技术方案所述制备方法制备得到的氢气传感器;

[0075] 建立标准光透过率和标准气体样品中氢气压强的关系曲线,得到标准曲线。

[0076] 在本发明中,所述标准气体样品中氢气压强优选为40Pa~10⁵Pa。

[0077] 本发明计算得到标准光透过率的方法优选与计算得到待测光透过率的方法一致。

[0078] 本发明对建立标准光透过率和标准气体样品中氢气压强的关系曲线的方式无特殊要求,采用本领域常规的方式即可。

[0079] 得到待测气体样品中氢气的压强后,本发明根据待测气体样品中氢气的压强计算得到待测气体样品中氢气的浓度。本发明对所述计算的方法无特殊要求,采用本领域常规的计算方法即可。

[0080] 本发明提供的氢气传感器对氢气具有高度选择响应性,传感器中敏感单元采用钌金合金纳米阵列,具有可逆吸放氢的性质,同时为了避免其他气体对敏感单元可能造成的表面毒化和性能下降,敏感单元表面覆盖了一层高分子保护薄膜,可选择性地透过氢气同时阻隔其他气体。本发明提供的氢气传感器的响应范围宽,对氢气压强范围为40Pa~10⁵Pa的待测气体均有响应。

[0081] 本发明提供的氢气传感器无记忆效应,由于敏感单元采用钌金合金材料,其吸放氢曲线基本重合,因此区别于其他基于钌材料的氢气传感器,对氢气的响应无记忆效应。

[0082] 本发明提供的氢气传感器的氢气响应基础是钌金合金纳米阵列的可逆吸放氢过程,因此在检测过程中不需要氧气或空气参与,适用于某些密闭、无氧或乏氧环境。

[0083] 本发明提供的氢气传感器通过检测钌金合金纳米阵列对特定波长的光的透过率,实现氢气浓度的检测,避免了电信号的引入,适用于辐射环境中的氢气传感。

[0084] 本发明提供的氢气传感器的敏感单元钌金合金纳米阵列可通过常规的半导体制造技术批量制造,此外用于检测的光源和光功率检测器均有市售的成熟产品可以选用,传感器的制造成本较低。

[0085] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0086] 实施例1

[0087] 利用氧等离子体清洁(氧气流量600sccm,功率600W,时间10min)石英晶圆;在清洁后的石英晶圆表面按照4000r/min的转速旋涂抗反射层AZ BARLi-II,旋涂后在加热板上180℃烘烤1min,所得厚度为200nm的抗反射层膜;按照4000r/min的转速在抗反射层膜表面旋涂光刻胶Ultra-i-123-0.8,旋涂后在加热板上90℃烘烤1.5min,得到厚度为700nm的光刻胶层;利用Eulitha PhableR 100S设备系统对旋涂抗反射层和光刻胶层的衬底进行全息紫外光刻(光源波长为377nm,光强为2mW/cm²,曝光时间为35s)后120℃烘烤1.5min,利用AZ 300MIF显影液显影1min;显影后利用去离子水清洗定影,生成纳米圆孔阵列(圆孔的直径为300nm,相邻两个圆孔间的距离为600nm),得到含有纳米圆孔阵列模板的衬底;

[0088] 按照0.3Å/s的沉积速率在所述纳米圆孔阵列模板中依次电子束蒸发沉积厚度为10nm的金膜和厚度为15nm的钌膜后在丙酮中浸泡12h剥离光刻胶层和覆盖在其上的金膜层和钌膜层,得到附着金-钌的衬底;

[0089] 在氧气流量为50sccm,功率为30W的条件下对附着金-钌的衬底进行氧等离子体干法刻蚀20s去除纳米圆孔阵列以外的抗反射层后于350℃下退火12h,使金和钌合金化(钌金合金中金的摩尔百分含量为36%),得到初级氢气传感器;初级氢气传感器中钌金合金纳米圆孔阵列中单个圆柱体的高度为25nm;

[0090] 在初级氢气传感器表面按照4000r/min的转速旋涂质量百分含量为1%的聚甲基丙烯酸甲酯的苯甲醚溶液后在加热板上150℃烘烤180s,形成厚度为30nm的保护膜,根据实际

需要将烘烤后的产品裁剪为9mm×9mm的正方形样品,得到氢气传感器。

[0091] 利用原子力显微镜检测实施例1制备得到的氢气传感器的表面,得到敏感单元原子力显微镜图片,如图1所示。由图1可以看出钯金合金圆柱纳米阵列具有均一的直径、高度和周期性分布。

[0092] 实施例2

[0093] 根据实施例1方法制备氢气传感器,不同之处在于,沉积金膜的厚度为8nm,沉积钯的厚度为16nm,钯金合金纳米阵列的钯金合金中金的摩尔百分含量为30%。

[0094] 对比例1

[0095] 根据实施例1方法制备氢气传感器,不同之处在于,不沉积金仅沉积钯,沉积厚度为25nm。

[0096] 对比例2

[0097] 根据实施例1方法制备氢气传感器,不同之处在于,沉积金膜的厚度为7.2nm,沉积钯的厚度为17.8nm,钯金合金纳米阵列的钯金合金中金的摩尔百分含量为26%。

[0098] 对比例3

[0099] 根据实施例1方法制备氢气传感器,不同之处在于,沉积金膜的厚度为6.2nm,沉积钯的厚度为18.8nm,钯金合金纳米阵列的钯金合金中金的摩尔百分含量为22%。

[0100] 利用实施例1~2和对比例1~3制备得到的氢气传感器对待测气体样品进行检测;检测使用的检测装置包括密闭室,密闭室上下两面含有透明窗口,透明窗口连接有光纤,上面的光纤连接有LED光源(功率为10mW,光束波长为780nm),下面的光纤连接有硅基二极管光功率检测器;密闭室左右两侧连接由进气管和出气管,待测气体由进气管进入密闭室。氢气传感器放置于下底面窗口上方中心处,敏感单元所在平面与窗口平面平行;

[0101] 检测密闭空间无光束通过的光功率,记为噪声信号;

[0102] 将功率为10mW,光束波长为780nm的LED光源通入密闭空间,检测光束直接通过密闭空间的光功率,记为参考信号;

[0103] 向密闭空间中分别通入不同压强的标准氢气样品,检测透过氢气传感器的出射光功率,记为工作信号;标准氢气样品中氢气的压强沿40Pa逐渐增加至100000Pa,再逐渐减少至40Pa;其中对于对比例1~3,氢气压强从100Pa开始增加,并且最终减少至100Pa;

[0104] 按照公式2:标准光透过率=(工作信号-噪音信号)/(参考信号-噪音信号)计算标准光透过率,建立标准光透过率和标准气体样品中氢气压强的关系曲线,得到标准曲线,如图2所示,标准曲线中具体点值列于表1中。

[0105] 向含有氢气传感器的密闭空间中通入待测气体样品,根据公式1计算得到待测光透过率;将待测光透过率代入对应的标准曲线,得到待测气体样品的氢气压强。

[0106] 表1 实施例1~2和对比例1~3得到的标准曲线的点值

[0107]

实施例 1		实施例 2		对比例 1		对比例 2		对比例 3	
光透过率 (%)	氩气压强 (Pa)	光透过率 (%)	氩气压强 (Pa)	光透过率 (%)	氩气压强 (Pa)	光透过率 (%)	氩气压强 (Pa)	光透过率 (%)	氩气压强 (Pa)
63.27229	40.3	57.76788	40	—	—	—	—	—	—
63.32571	59.9	57.82177	59.7	—	—	—	—	—	—
63.33467	80	57.82889	80.2	—	—	—	—	—	—
63.37537	101	57.87478	102	57.07216	101	53.00949	101	49.09847	101
63.51728	203	58.07747	200	57.17484	203	53.21403	201	49.36487	202
63.64057	301	58.20894	300	57.27534	300	53.41231	300	49.57153	300
63.74702	400	58.32341	399	57.33841	399	53.55988	399	49.76634	400
63.84859	499	58.44809	500	57.41512	500	53.68757	500	49.939	499
63.98788	599	58.61027	600	57.49353	600	53.83673	600	50.12161	599
64.15879	699	58.77416	700	57.5542	700	53.97735	698	50.29717	701
64.35951	798	59.00247	800	57.62938	800	54.15816	801	50.50736	800

64.60911	906	59.31257	906	57.70038	903	54.41962	905	50.78914	905
64.84474	1000	59.64372	1000	57.79585	1000	54.8179	1000	51.15807	1000

[0108]

65.07836	1210	60.15331	1200	58.00106	1190	55.79808	1210	52.47516	1200
65.19336	1400	60.35899	1400	60.44444	1400	56.06977	1390	52.9851	1400
65.2363	1600	60.46261	1600	68.65625	1600	56.21382	1590	53.14355	1600
65.35208	2000	60.60891	2000	68.92888	1990	56.36486	2000	53.37107	2000
65.44498	2990	60.75917	3000	69.0866	3000	56.77919	3000	53.62545	3000
65.49558	3980	60.85055	4000	69.12146	4000	56.93284	4000	53.7981	4000
65.53981	4980	60.91751	5000	69.15781	5000	57.0274	5000	53.93092	4990
65.56069	5990	60.9785	6000	69.18597	6000	57.1136	6010	54.00774	5990
65.59724	6990	61.02897	7000	69.2005	7010	57.18289	7000	54.09549	6980
65.60802	8000	61.07515	7980	69.20584	8000	57.24459	8000	54.14145	8000
65.63401	8970	61.11536	9070	69.20736	8990	57.33109	8990	54.1991	8960
65.65117	10050	61.17098	10050	69.23681	10050	57.38038	10150	54.24136	10050
65.76061	20050	61.35642	20050	69.34404	20050	57.67475	20050	54.52667	20050
65.79809	30050	61.43071	29950	69.41042	30050	57.8145	29950	54.66232	30050

[0109]

65.80581	39850	61.50527	39950	69.47181	40050	57.94382	39950	54.78225	40050
65.84231	60050	61.57949	60050	69.52236	60050	58.06412	60050	54.89921	60050
65.95689	79650	61.58477	79950	69.54567	80050	58.16048	79950	54.9987	80050
66.02832	99850	61.62337	99750	69.54849	99850	58.23311	99850	55.05348	99350
65.98527	80050	61.57267	79950	69.50841	79950	58.14125	79950	54.99904	79950
65.87618	59950	61.52146	60050	69.51277	60050	58.07794	59950	54.92448	59950
65.78503	40050	61.4836	40050	69.48183	40050	57.94302	40050	54.78588	40050
65.77689	30050	61.44879	30050	69.45259	30050	57.84349	30050	54.68326	30050
65.75406	20150	61.34433	19950	69.35958	19950	57.66115	19850	54.52258	20150
65.64332	10050	61.16698	10050	69.23892	10050	57.38602	10050	54.23132	10050
65.61638	9020	61.13209	9000	69.24783	9010	57.32346	9000	54.19432	8980
65.6028	8000	61.08428	8000	69.19943	8000	57.2902	7990	54.13994	8000

[0110]

65.57733	6990	61.04676	7020	69.16921	7000	57.18663	7000	54.06212	6990
65.55541	6000	60.98723	6000	69.16312	6000	57.09634	5990	53.9958	6000
65.52951	5000	60.91834	5000	69.13022	5010	57.04268	4990	53.92233	5010
65.48547	3990	60.83522	3990	69.09026	4000	56.91963	4000	53.79303	4000
65.40187	3000	60.74739	3000	69.0704	3010	56.76394	3000	53.62517	2990
65.33631	2000	60.59572	2000	68.9656	2000	56.35394	2010	53.36526	2010
65.26627	1620	60.50277	1620	68.86299	1590	56.19796	1600	53.18336	1600
65.17773	1400	60.38916	1400	68.58403	1400	56.09481	1400	52.98569	1390
65.09253	1190	60.22602	1200	60.20106	1200	55.90685	1200	52.7529	1210
64.91378	1010	59.86815	1010	57.83522	1010	55.48942	1010	51.87566	1010
64.65993	899	59.38738	900	57.7104	898	54.51841	900	50.72405	900
64.37841	798	59.0181	801	57.64549	799	54.15615	801	50.44475	799

[0111]

64.14235	698	58.76917	701	57.55852	700	53.95042	700	50.27167	699
63.97035	600	58.58544	599	57.48787	600	53.82258	597	50.08164	600
63.85228	494	58.46209	494	57.42938	500	53.68318	499	49.91357	500
63.73737	400	58.33353	400	57.34523	400	53.5326	400	49.71993	400
63.62817	302	58.21342	300	57.25005	300	53.38741	299	49.55478	301
63.51992	199	58.07038	198	57.18651	201	53.20013	200	49.35415	201
63.39157	102	57.89093	102	57.07856	103	52.99947	101	49.10819	102
63.34977	79.9	57.85086	80	—	—	—	—	—	—
63.34195	60.1	57.84354	60.1	—	—	—	—	—	—
63.29025	40.8	57.79016	40.5	—	—	—	—	—	—

[0112] 结合表1和图2可以看出氢气传感器的光透过率随着氢气压强的增加呈现非线性增加,随着金的掺入,钯金合金在吸放氢过程中的滞回被显著抑制,对于实施例1~2,滞回已完全消除。说明本发明提供的氢气传感器消除了传感时的记忆效应。

[0113] 向含有实施例1制备得到的氢气传感器的密闭空间中通入待测气体样品,根据公式1计算得到待测光透过率;将待测光透过率代入实施例1的标准曲线,得到待测气体样品的氢气压强,其结果列于表2中。

[0114] 表2 利用实施例1氢气传感器检测待测气体的光透过率结果

光透过率(%)	63.27349	63.37928	63.85022	64.89216	65.33592	65.53837	65.65021	65.78859	66.02377
氢气压强(Pa)	40.3	101.2	496	1010	1990	4990	10100	39900	99000

[0116] 检测由实施例1制备得到的氢气传感器对低氢气压强的标准气体样品的响应性能,得到氢气传感器对低氢气压强的待测气体的响应性能曲线图如图3所示,其中(a)为检测过程中不同时间下光透过率的曲线图,(b)为检测过程中不同时间下氢气压强的柱状图。由图3可以看出随着氢气压强从2000Pa逐渐减小至40Pa,实施例1的光透过率随之逐渐减小,相比于无氢气存在时(背景压强为4Pa),实施例1对40Pa氢气仍有响应,表明现有条件下获得的氢气检测下限为40Pa。

[0117] 检测由实施例1制备得到的氢气传感器对不同氢气压强的标准气体样品的响应时间,其结果如图4所示;其中 t_{90} 为对氢气响应时,光透过率增加幅度达到最大增加幅度的90%时所需时间。检测由实施例1制备得到的氢气传感器对不同氢气压强的标准气体样品的恢复时间,其结果如图5所示;其中, t_{10} 为无氢气处于恢复状态,光透过率减小幅度达到最大减小幅度的90%时所需时间。图4~5对应的具体点值列于表3中。

[0118] 表3 实施例1制备得到的氢气传感器在不同氢气压强下的响应时间和恢复时间

[0119]

氦气压强 (Pa)	响应时间 (s)	氦气压强 (Pa)	恢复时间 (s)
101	8	102	88
203	30	199	113
301	28	302	94
400	30	400	116
499	28	494	95
599	32	600	85
699	36	698	77
798	45	798	76
906	59	899	63

[0120]

1000	55	1010	62
1210	44	1190	65
1400	32	1400	53
1600	27	1620	67
2000	18	2000	73
2990	12	3000	58
3980	9	3990	67
4980	7	5000	63
5990	5	6000	65
6990	5	6990	61
8000	5	8000	54
8970	5	9020	51
10050	4.5	10050	60

[0121]

20050	3	20150	59
30050	2.5	30050	57
39850	2	40050	56
60050	2	59950	49
79650	2	80050	47
99850	1.5	—	—

[0122] 结合表3和图4以及图5可以看出实施例1对氢气的响应时间随氢气压强的增加呈现先增大后减小的变化趋势,906Pa响应时间最长,达到59s,3980Pa时(空气中氢气发生爆炸时的压强下限)响应时间为9s。实施例1的恢复时间随氢气压强的增加同样呈现先增加后减小的变化趋势,从400Pa氢气环境中恢复的时间最长,达到116s,从80050Pa氢气环境中恢复的时间最短,达到47s。

[0123] 尽管上述实施例对本发明做出了详尽的描述,但它仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部实施例,人们还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例,这些实施例都属于本发明保护范围。

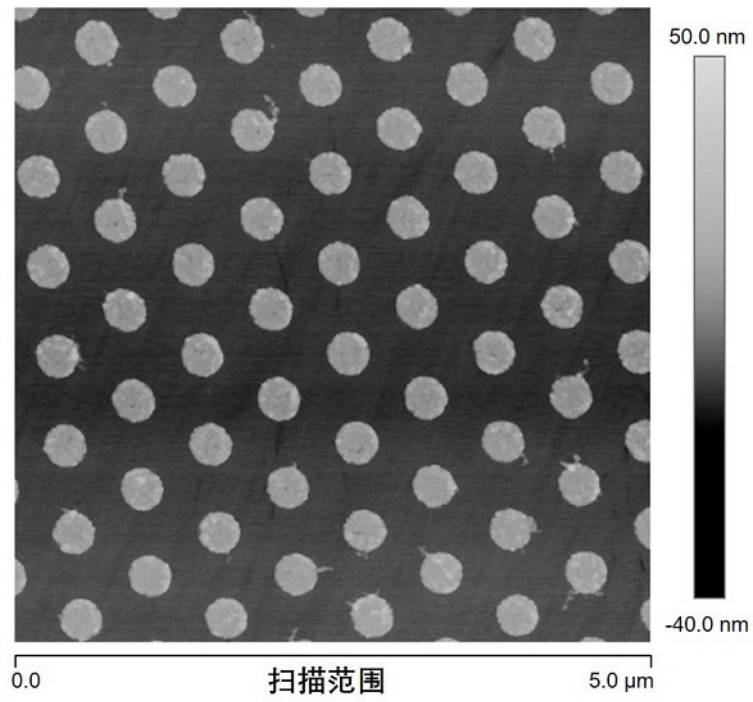


图1

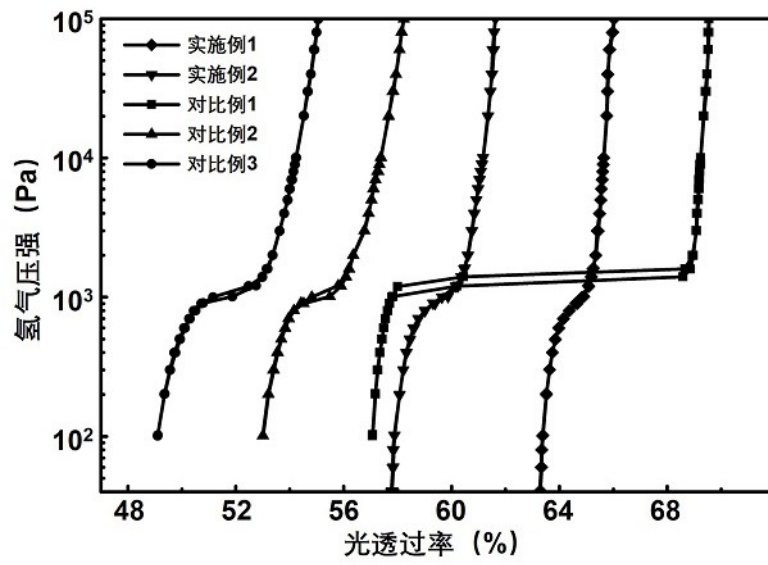


图2

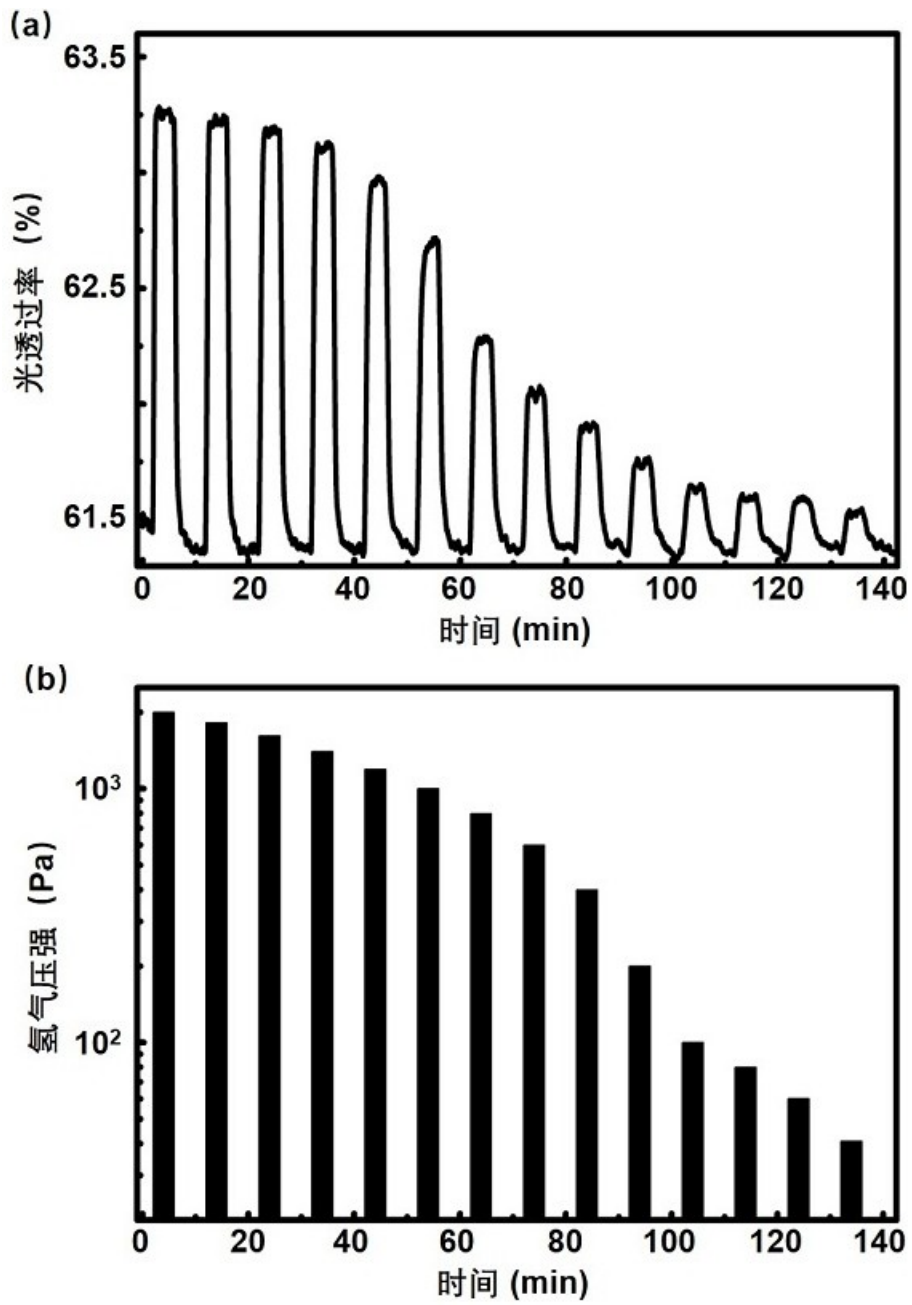


图3

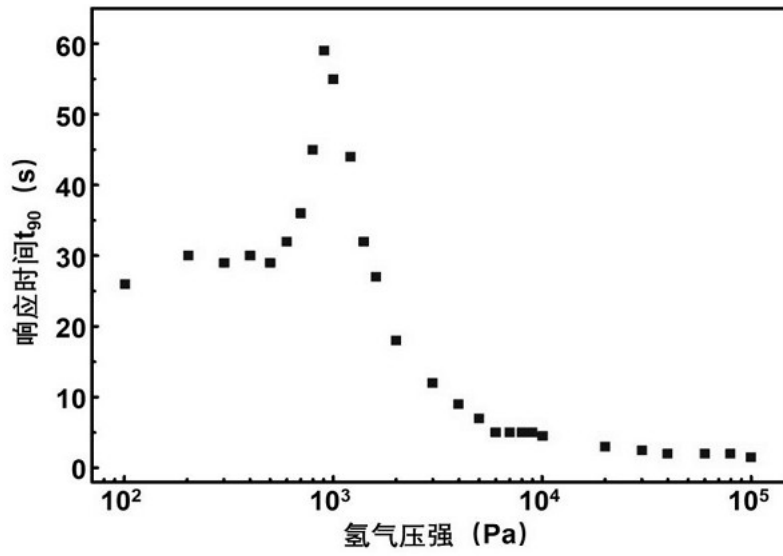


图4

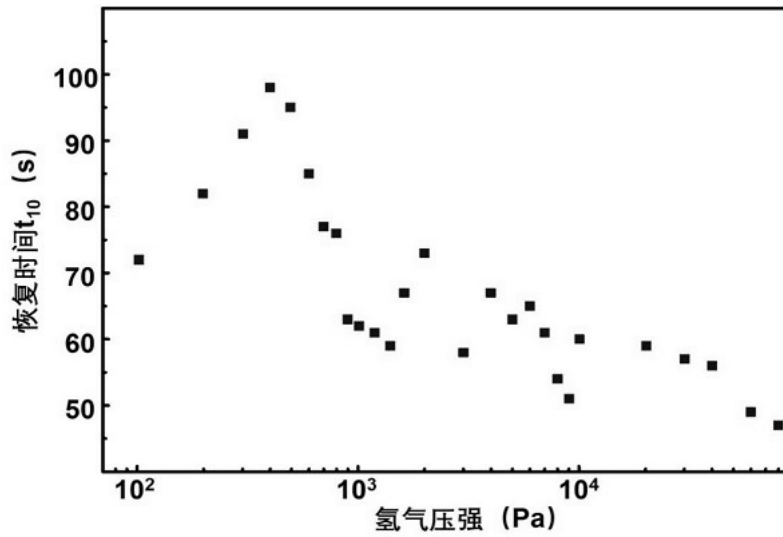


图5