



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103048362 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201310018255. 6

(22) 申请日 2013. 01. 18

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市青岛经济技术开发区长江西路 66 号

(72) 发明人 薛庆忠 杜永刚 张忠阳 夏富军  
雷拓 韩治德

(51) Int. Cl.

G01N 27/04(2006. 01)

G23C 14/35(2006. 01)

G23C 14/06(2006. 01)

G23C 14/18(2006. 01)

审查员 梁翠

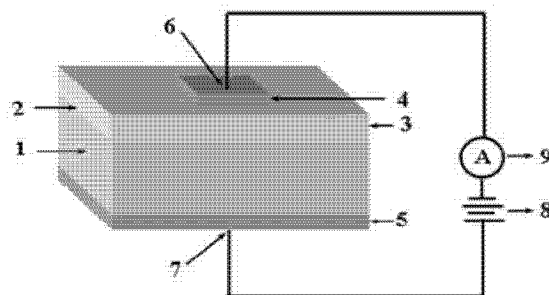
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种对氢气敏感的钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结材料

(57) 摘要

本发明提供了一种具有优异氢气敏感效应的钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结材料, 该材料是通过对碳膜的掺杂和加入二氧化硅插层的方法, 优化了钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结的电学性能, 从而制备出具有优异氢气敏感效应的钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅异质结新材料。该材料可以用于开发性能优异的氢气敏感器件, 该器件无需加热器, 能在室温下工作, 且具有耗能低, 工艺简单, 灵敏度高, 响应、恢复时间短的特点, 在气体探测领域, 具有重要的应用前景。



1. 一种基于钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅异质结氢气敏感材料, 其特征在于: 从上到下依次包括钯薄膜 (4)、采用直流磁控溅射法在带有自然氧化层 (2) 的硅基底 (1) 上生长的掺杂有钯的非晶碳膜 (3)、带有自然氧化层 (2) 的硅基底 (1)。

## 一种对氢气敏感的钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有优异氢气敏感效应的钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结材料。

### 背景技术

[0002] 氢气是一种重要的工业气体,在化工和石油炼制、生物医药工业、半导体电子工业中都有重要的应用。由于氢气的生产原料丰富、燃烧时不产生污染等特点,氢气被认为是将来可替代石油、煤等传统能源的新型清洁能源。但由于氢气无色无味、易燃易爆,因此,在氢气的生产、储存和运输过程中,就需要用可靠的气敏传感器来探测氢气是否泄漏和监控氢气浓度的变化 [Sens. Actuators B157(2011)329-352]。

[0003] 然而,目前商用的氢气传感器存在体积大成本高的缺点,另外,基于很多材料(如金属氧化物等)制造的氢气传感器需要预加热及高温操作,而这将会导致高耗能,在某些恶劣环境下还会带来危险 [Int. J. Hydrogen Energy32(2007)1145]。近些年来,随着纳米科技的兴起,国内外研究者们开始致力于研发基于纳米材料(如 GaN、GaAs、SiC、Si 基的纳米材料以及 Pd 纳米线、Ti 纳米管、ZnO 纳米棒、InN 纳米带等纳米材料)的气体传感器,但是该类纳米材料的器件制作要求严格、成本高,不适用于产业化。因此,需要选择合适的材料制造敏感性高、选择性好、耗能低、体积小、成本低的氢气敏感传感器。

[0004] 由于非晶碳材料在很多领域有着巨大的应用前景,非晶碳膜的研究已经引起人们的广泛关注。改变非晶碳材料的制备方法和条件可以获得性能各异的非晶碳膜。目前,人们利用能量损失谱、高分辨电子显微镜等手段研究了非晶碳膜的微观结构。为了理解非晶碳膜的微结构和电子结构的形成机理,人们还将 N、H、P、B、Si 等元素掺杂在非晶碳膜中以研究掺杂对非晶碳膜的微观结构的形成机理和物理特性的影响。结果表明掺杂对非晶碳膜的微结构和电子结构具有重要的影响。

[0005] 近来,基于碳 / 硅异质结,利用钯膜作为催化层,我们开发出了一种具有氢气敏感特性的钯 / 硼掺杂碳膜 / 硅异质结材料 [Sens. Actuators B161(2012)1102],常温下该异质结的电容在 100ppm 和纯氢气的氛围中分别增长 15% 和 86%。

[0006] 本发明中,我们通过对碳膜的掺杂和加入二氧化硅插层,优化了钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结的电学性能,从而制备出了高性能的氢气敏感器件。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是通过对碳膜的掺杂和加入二氧化硅插层,优化钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结的电学性能,从而制备出具有优异氢气敏感效应的钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结材料。

[0008] 本发明的目的是这样实现的,我们选取了厚度为 0.5 毫米的单晶硅片作为基底,保留其自然氧化层,清洗硅片以获得干净的表面,用直流磁控溅射方法在其表面上溅射一层钯掺杂的非晶碳膜,获得钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅结构,之后,透过一个中空金属罩,用直流磁控溅射方法在其表面上溅射一层钯薄膜作催化层,从而获得钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧

化硅 / 硅结构的新材料。该材料具有优异的氢气敏感特性,可用于制造氢气敏感器件。

[0009] 该钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅异质结材料可通过以下步骤实现:

[0010] (1) 将纯度为 99.9% 的石墨粉和一定量的纯度为 99.9% 钯粉混合、冷压获得含有 0 ~ 5% 原子数含量的钯元素的钯 - 石墨复合靶。

[0011] (2) 依次用乙醇、丙酮在超声波中清洗硅片 5 分钟,去离子水清洗硅片 1 分钟。

[0012] (3) 将清洗好的硅基片放入溅射室,开启抽真空系统进行抽真空。

[0013] (4) 当背景真空为  $2 \times 10^{-4}$  帕时,通入氩气,并维持 3 帕的压强,待气压稳定后,开始用掺钯的石墨复合靶溅射,溅射直流电压为 0.40 千伏,溅射直流电流为 0.12 安培,溅射时间为 30 至 120 分钟,溅射温度为室温至 400℃。

[0014] (5) 溅射完毕后,停止通氩气,抽真空系统继续工作,使样品在真空度较高的环境下自然冷却,待样品温度降至室温。

[0015] (6) 当背景真空为  $2 \times 10^{-4}$  帕时,通入氩气,并维持 3 帕的压强,待气压稳定后,开始用纯度为 99.9% 钯靶溅射,溅射直流电压为 0.26 千伏,溅射直流电流为 0.20 安培,溅射时间为 1 至 5 分钟,溅射温度为室温。

[0016] (7) 溅射完毕后,停止通氩气,抽真空系统继续工作,使样品在真空度较高的环境下保持 2 小时,然后取出样品。

[0017] 这样由上述过程即可获得钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅异质结材料,该材料具有优异的氢气敏感效应。例如,室温条件下,该材料的电阻在 4% 浓度的氢气中比在空气中增加 16000%,响应时间约为 100 秒,恢复时间约为 10 秒。

[0018] 本发明所提供的钯 / 碳 / 二氧化硅 / 硅异质结材料,可以用其开发优异的氢气敏感器件,该器件无需加热器,能在室温下工作,耗能低,工艺简单,灵敏度高,响应、恢复时间短。

## 附图说明

[0019] 图 1 依据本发明所提供的钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅异质结的氢气传感器示意图。

[0020] 图 2 依据本发明提供的钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅异质结的氢气传感器在室温下、纯氢气中的敏感性能测试结果。

[0021] 图 3 依据本发明提供的钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅异质结的氢气传感器在室温下不同浓度的氢气中的敏感性能测试结果。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合附图和实施例来详细描述本发明。

[0023] 实施例 1,将纯度为 99.9% 的石墨粉和少量的纯度为 99.9% 钯粉混合、冷压获得钯的原子数含量为 1.2% 的钯 - 石墨复合靶。用磁控溅射的方法将钯 - 碳复合靶溅射到一块厚度为 0.5 毫米的保留自然氧化层 2 的硅晶片 1 上,如附图 1,在硅晶片上形成一层厚度为 100 纳米的钯掺杂碳薄膜 3,再用磁控溅射的方法在钯掺杂碳薄膜 3 上溅射一层钯薄膜 4,厚度为 15 纳米,硅晶片和碳薄膜的面积均为  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ ,钯薄膜的面积为  $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 。钯薄膜 4 和钽金属层 5 分别作为上、下电极,在 6、7 接点处连接电源线,串联接通直流电源 8

和电流表 9, 直流电源 8 的电压为 0.5 伏。这样, 一种具有钯 / 钯掺杂碳膜 / 二氧化硅 / 硅异质结的氢气传感器制备完毕, 其制备参数为: (1) 钯掺杂碳薄膜: 溅射直流电压为 0.40 千伏, 溅射直流电流为 0.12 安培, 溅射沉积温度为 360℃, 溅射时间为 90 分钟。(2) 钯薄膜: 溅射直流电压为 0.26 千伏, 溅射直流电流为 0.20 安培, 溅射沉积温度为室温, 溅射时间为 2 分钟。

[0024] 对样品在室温下的电阻对纯氢气和空气的敏感性进行了测试, 测试结果如图 2 所示。结果表明: 在纯氢气氛围下, 样品的电阻比空气中增加约 60000%。对样品在室温下的电阻对不同浓度的氢气和空气的敏感性进行了测试, 测试结果如图 3 所示。实验表明: 在 4% 的氢气氛围下, 样品的电阻比空气中增加约 16000%, 响应时间约为 100 秒, 恢复时间约为 10 秒。

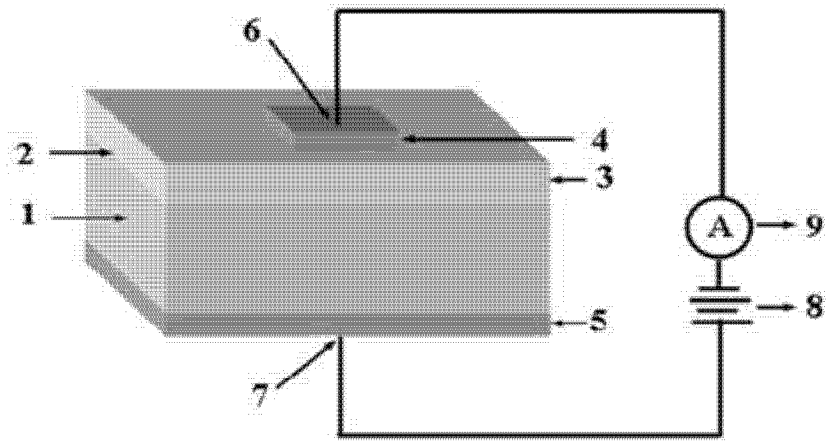


图 1

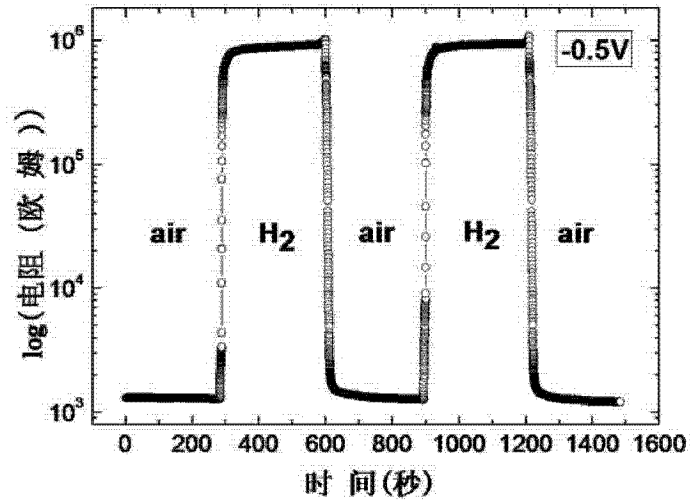


图 2

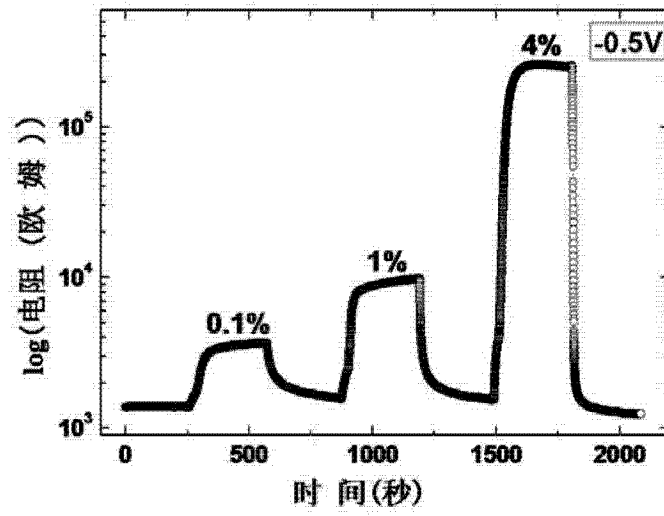


图 3