

氢致 LaMg_2Ni 合金薄膜的光电性能变化^{*}

方 方 郑时有 周广有 陈国荣 孙大林[†]

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2007 年 10 月 16 日收到, 2007 年 11 月 14 日收到修改稿)

采用电子束蒸发法沉积 LaNi/Mg 多层膜, 再于 350 °C 真空退火合金化的方法制备了厚度为 375 nm 的 LaMg_2Ni 合金薄膜. 在吸、放氢过程中, 该合金薄膜能够在高反射的金属态和透明的半导体态之间可逆地转变. 在可见光波长范围内的平均透射率和电阻率在反射态和透明态之间的对比度大于 10^4 . 利用扫描电子显微镜和原子力显微镜观察了吸放氢前后薄膜的表面及剖面形貌. 结果表明, 在氢化过程中薄膜表面的平整性降低且不可恢复, 是脱氢态中出现低反射现象的主要原因.

关键词: 薄膜, 光电性能, 氢, 形貌

PACC: 7360D, 7390

1. 引 言

1996 年, Huiberts 等人^[1]报道了氢致变色现象, 即覆盖有 Pd 保护层的 Y 或 La 薄膜随着吸收氢原子的数量变化表现出不同的光电学特性. 通过改变氢气压力或温度, 薄膜可在高反射金属态和透明半导体态之间可逆地转换. 之后, Van der Sluis 等^[2]和 Richardson 等^[3]又发现其他稀土元素 RE ($RE = \text{Gd, La, Sm, Dy}$), $RE\text{-Mg}$ 和 Mg-TM ($\text{TM} = \text{transition metal}$) 也具有这种氢致变色现象. 基于这种现象的各种热敏、气敏器件模型也相继被提出^[4,5], 其潜在的应用价值也越来越引起人们的关注.

纯稀土元素薄膜具有吸氢速度快(即光学响应时间短)和透射率高的优点, 但其易氧化且薄膜氢化后有特征颜色, 这些限制了其应用范围^[6,7]. $RE\text{-Mg}$ 合金薄膜在可见光范围内都具有透射能力, 但透射率较低, 也存在易氧化和易开裂等问题. 虽然 Mg-Ni 薄膜的抗氧化性能较好, 但也存在可见光范围内透射率较低, 光学响应时间长等缺点^[8-10]. 需要强调的是在多数研究中, 薄膜的最表层上均覆盖了保护层 Pd, 其作用在于不仅能防止功能层的氧化, 还能催化氢原子的吸附和脱附^[9-12]. 但保护层 Pd 同时也带来三点不利因素: 1) 在 Pd/ RE 和 Pd/Mg 的界面上形成

的合金会阻碍氢原子的传输, 降低薄膜吸放氢循环的稳定性^[13]; 2) Pd 本身形成的氢化物 PdH_x ($0 \leq x \leq 0.65$) 对可见光有较大的吸收, 降低了透明态的透射率^[14]; 3) Pd 资源有限, 价格昂贵.

本文制备了基于 LaMg_2Ni 为成分的合金薄膜新材料体系, 并对其吸、放氢前后的光电性能和形貌变化进行了研究. 此外, 本工作没有利用 Pd 而是采用 Ni 作为覆盖层, 其优点不仅是退火前的抗氧化层, 而且在退火时覆盖层的 Ni 与 Mg 合金化形成合金(如 Mg_2Ni 等)具有更好的催化氢原子的吸附和脱附性能^[15,16].

2. 实 验

2.1. 合金薄膜的制备

首先沉积 LaNi/Mg 多层膜, 再将多层膜进行退火合金化后制得 LaMg_2Ni 合金薄膜. 具体步骤如下: 在超高真空条件下, 通过电子束蒸发 LaNi , Mg 和 Ni 三种靶材制备 LaNi/Mg 多层膜. 其中 LaNi 合金靶材是通过真空感应熔炼, 并在 Ar 气保护下经 500 °C 退火后制得; Mg 和 Ni 靶材的纯度为 99.9%. LaNi/Mg 多层膜的结构是以 LaNi 作为第一层, 交替在玻璃基板或硅片(100)上蒸镀 LaNi/Mg 层, 最后一层固定为

^{*} 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20040246065), 国家自然科学基金(批准号: 10776004)和上海市重点学科建设项目(批准号: B113)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zllsun@fudan.edu.cn

Mg 共 50 层,总厚度为 370 nm.随后,在多层膜表面原位地再沉积一层 5 nm 厚的 Ni 作为抗氧化层.电感耦合等离子体发射光谱(ICP)成分分析测得多层膜的 La、Mg 和 Ni 的原子数比接近于 1:2:1.最后,将所得到的 LaNi/Mg 多层膜密封在不锈钢容器内,加热至 350 °C 进行 12 h 的真空退火,形成 LaMg₂Ni 合金薄膜.

2.2. 吸、放氢实验

薄膜的吸、放氢反应是在 Sievert 式的装置系统中进行,其结构如图 1 所示.吸氢反应是在 0.1 MPa H₂ 压力下,样品分别在 80 和 100 °C 各保温 2 h,然后再加热至 120 °C 保温 12 h.采用分步加热的目的是为了在表面形成致密的氢化物层,从而阻碍氢原子向内部进一步扩散.脱氢反应是将薄膜加热至 300 °C 进行真空脱氢.

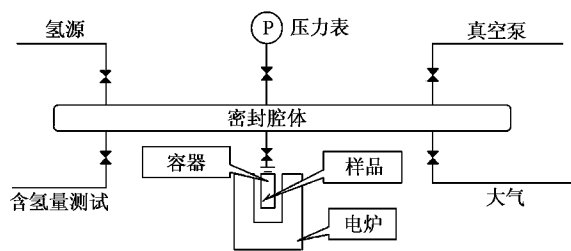


图 1 Sievert 式吸放氢装置系统示意图

2.3. 薄膜的表征

薄膜的晶体结构分析是在 X 射线衍射仪 (Rigaku D/MAX-RB) 上进行,实验条件是 Cu 靶,工作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA.用扫描电子显微镜 (SEM, XL30FEG, PHILIPS) 和原子力显微镜 (AFM, AJ-III, 上海爱建) 观测薄膜吸、放氢前后的表面形貌变化.薄膜的透射和反射光谱在紫外可见分光光度计 (UV-2450, SHIMADZU) 上获得的,测量的波长范围为 300—900 nm.薄膜的电阻率采用四探针测电阻法原位地测量^[17].需要说明的是在非原位的性能测试中,样品的装卸操作均在水、氧含量低于 1×10^{-7} 的氮气手套箱中完成.

3. 结果与讨论

3.1. 光电学性能

图 2(a)–(c) 比较了 LaMg₂Ni 合金薄膜氢化前、

氢化后和脱氢后的透射和反射光谱.图中的插图是复旦大学校徽,其左半部分被合金薄膜覆盖,以示对比.从图 2(a) 的插图中可以看到,氢化前合金薄膜具有银白的金属光泽、不透明,且校徽被覆盖的部分不可见;此时在 400—900 nm 波长范围内的合金薄膜的平均透射率为 0.03%,平均反射率为 64.7%.吸氢反应后,合金薄膜由不透明状态转变为透明状态,如图 2(b) 插图所示,此时被覆盖的校徽清晰可见.平均透射率增加到 42.4%,而平均反射率下降为 9.2%.伴随着透射率的增加,薄膜也由金属导体转变为半导体,其电阻率从 0.212 mΩ·cm 增加至 10 Ω·cm.将氢化温度和压力进一步提高至 300 °C, 0.5 MPa H₂ 压力时,透射率增加至 69.4%.随后在 300 °C 下真空脱氢,薄膜又恢复到不透明的状态.从图 2(c) 中可以看到,此时的平均透射率接近为零,但薄膜并没有完全回复至氢化前的银白色,而是呈现为灰褐色.与氢化前相比,脱氢后的平均反射率由原来的 64.7% 下降到 50.2%.反射率下降的主要原因是吸、放氢前后表面形貌发生了不可逆的变化,这一点将在下文中说明.

3.2. 表面形貌的变化

图 2(d)–(f) 分别是 LaMg₂Ni 合金薄膜氢化前、氢化后和脱氢后表面形貌的 SEM 图像.从图 2(d) 的 SEM 图像可以看出,经过退火处理后 LaMg₂Ni 合金薄膜表面连续平整.而氢化后薄膜表面变得凹凸不平,并有颗粒团聚的现象,如图 2(e) 所示.这是因为合金薄膜在吸氢后体积膨胀所造成的.图 2(f) 是脱氢后表面形貌的 SEM 图像.从图中可以看出,经过脱氢反应后,合金薄膜虽然由透明态转变回到不透明状态,但表面形貌与氢化后的相比并没有明显的改变.这些变化特征也可以从剖面形貌的观察得到证实.图 3(a) 是合金薄膜氢化前剖面形貌的 SEM 图像.从图中可以看到,合金薄膜厚度约为 375 nm,表面平整.薄膜的层状结构由于退火合金化作用已无法分辨.图 3(b) 是脱氢后合金薄膜剖面形貌的 SEM 图像.与图 3(a) 相比,可以明显看出脱氢后表面有许多凸起,粗糙度增加.图 4 是合金薄膜氢化前(a)和脱氢后(b)表面形貌的 AFM 图像.与 SEM 的结果相一致,氢化前的表面平整,其均方根粗糙度为 15.7 nm,而脱氢后的表面凹凸不平,均方根粗糙度增加到 51.4 nm.因此,相比于吸氢前平整表面的镜面反射,这种表面的凹凸不平对光会形成类似于漫

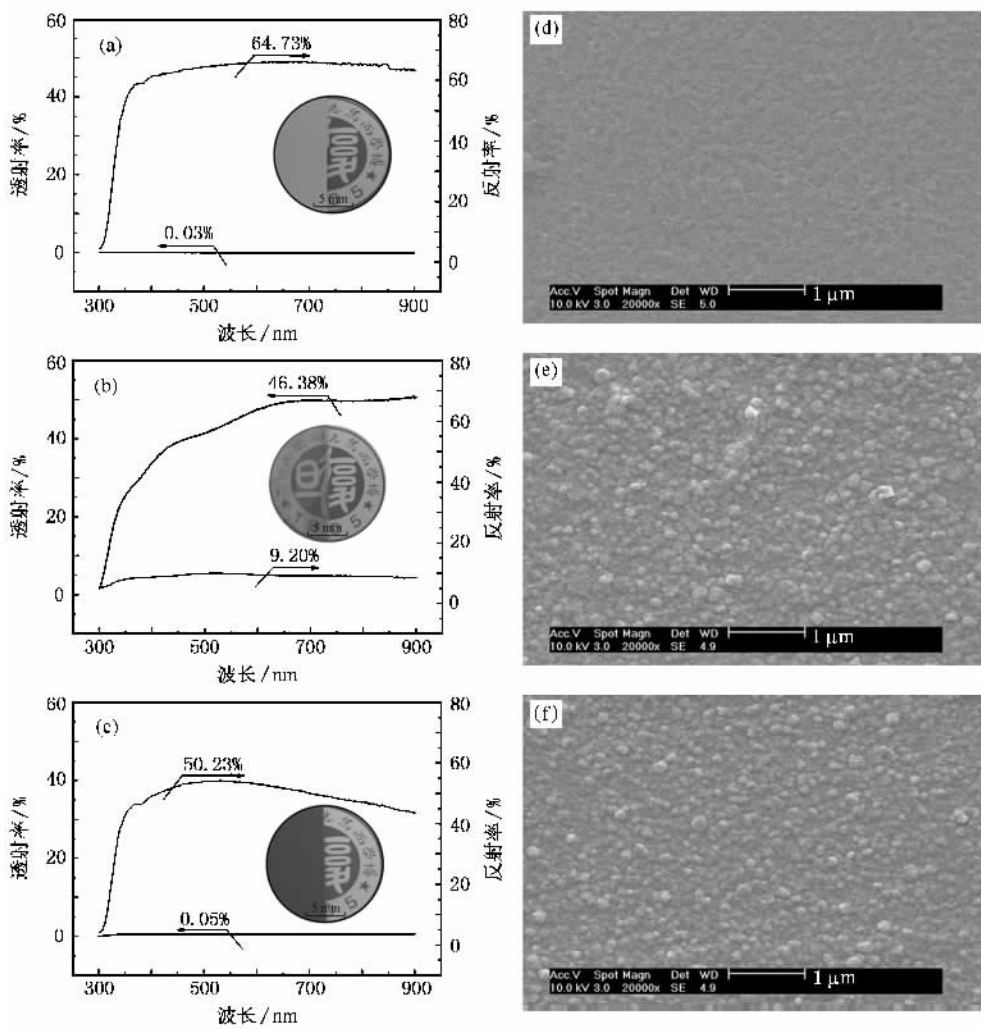


图2 375 nm 厚的 LaMg_2Ni 合金薄膜的透射、反射光谱和表面形貌的 SEM 图像 (a)和(d)是氢化前 (b)和(e)是氢化后 (c)和(f)是脱氢后的光谱和表面形貌(光谱图中的插图是复旦大学校徽,其左半部分被合金薄膜覆盖以示对比)

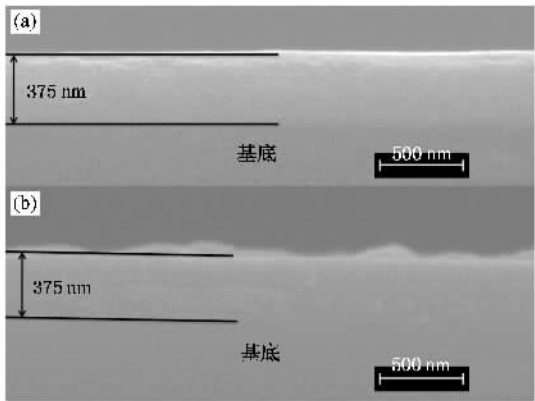


图3 合金薄膜剖面的 SEM 图像 (a)氢化前 (b)氢化后再经 300 °C 真空脱氢

反射的效应,这就是上述实验中观察到脱氢后合金

薄膜的反射率降低,以及色泽变得黯淡的主要原因.

3.3. 相结构变化

图 5 是退火前,退火后和氢化后样品的 XRD 图谱.从退火前的图谱中可以看出 LaNi 的 (021), Mg 的 (002) (101) 和 Ni 的 (011) 衍射峰.这些峰与 LaNi/Mg 多层膜的相组成相一致.经 350 °C 退火处理后, LaNi 的 (021) 和 Ni 的 (011) 峰消失,只剩下 Mg 的两个衍射峰.这说明退火后的合金薄膜由晶态的 Mg 和以 La , Mg 为基的非晶态的合金相组成.氢化后, XRD 谱显示薄膜基本上由非晶态氢化物组成,在非晶的本底上可以分辨出 LaNi_5H_6 (110) 和 MgH_2 (012) 两个峰.这与 La 基合金块体材料吸氢后易发生非晶化的实验结果相一致^[18-21].

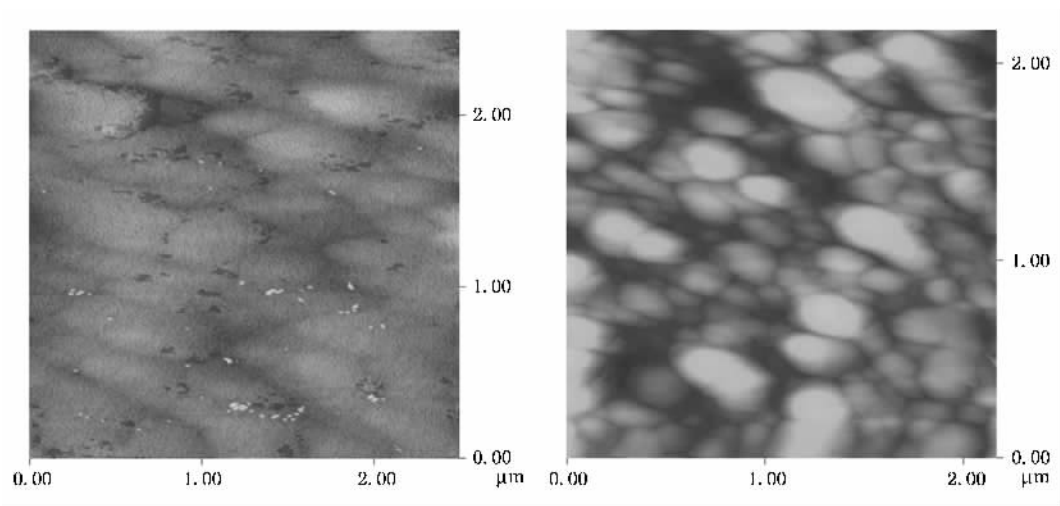


图4 合金薄膜表面的 AFM 图像 (a)氢化前 (b)氢化后再经 300 °C 真空脱氢

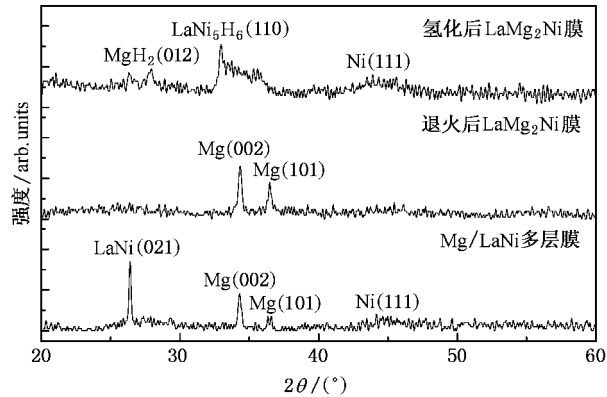


图5 LaNi/Mg 多层薄膜退火前后以及氢化后的 XRD 衍射谱

4. 结 论

本文采用电子束蒸发结合退火合金化的方法制备了 LaMg₂Ni 合金薄膜. 研究发现该合金薄膜在吸、放氢过程中能够在不透明的金属态和透明的半导体态之间可逆地转变. 在 400—900 nm 波长范围内, 氢化后的平均透射率达到了 46.4% , 伴随光学性能的转变, 薄膜的电阻率也从 0.2 mΩ·cm 增加至 10 Ω·cm , 即光电学性能变化的对比度大于 10⁴ . SEM 和 AFM 的观察发现, 在吸放氢循环中薄膜表面粗糙度的增加是脱氢后出现低反射现象的主要原因.

[1] Huiberts J N , Griessen R , Rector J H , Wijngaarden R J , Dekker J P , de Groot D G , Koeman N J 1996 *Nature* **15** 133

[2] van der Sluis P , Ouwerkerk M , Duine P A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **22** 1003

[3] Richardson T J , Slack J L , Armitage R D , Kostecki R , Farangis B , Rubin M D 2001 *Appl. Phys. Lett.* **748** 3047

[4] Lohstroh W , Westerwaal R J , Lokhorst A C , van Mechelen J L M , Dam B , Griessen R 2005 *J. Alloys Compd.* **148** 1

[5] van der Sluis P , Mercier V M M 2001 *Electrochim. Acta* **46** 2167

[6] Nagengast D G , Kerssemakers J W J , van Gogh A T M , Dam B , Griessen R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **14** 1724

[7] van Gogh A T M , Nagengast D G , Kooij E S , Koeman N J , Rector J H , Griessen R , Flipse C F J , Smeets R J J G A M 2001 *Phys. Rev. B* **38** 1951051

[8] Remhof A , van der Molen S J , Antosik A , Dobrowolska A , Koeman N J , Griessen R 2002 *Phys. Rev. B* **18** 201011

[9] van der Molen S J , Kerssemakers J W J , Rector J H , Koeman N J , Dam B , Griessen R 1999 *J. Appl. Phys.* **30** 1157

[10] Pasturel M , Slaman M , Schreuders H , Rector J H , Borsa D M , Dam B , Griessen R 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 235151

[11] Den Broeder F J A , Van der Molen S J , Kremers M , Huiberts J N , Nagengast D G , Van Gogh A T M , Huisman W H , Koeman N J , Dam B , Rector J H , Plota S , Haaksma M , Hanzen R M N , Jungblut R M , Duine P A , Griessen R 1998 *Nature* **394** 229

[12] van Gogh A T M , van der Molen S J , Kerssemakers J W J , Koeman N J , Griessen R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 49

[13] Borgschulte A , Rode M , Jacob A , Schoenes J 2001 *J. Appl. Phys.* **239** 1147

[14] Giebels I A M E , Isidorsson J , Griessen R 2004 *Phys. Rev. B* **18** 2051111

[15] Borgschulte B , Westerwaal R J , Rector J H , Dam B , Griessen R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4884

[16] Zhao X X , Tao X M , Chen W B , Chen X , Shang X F , Tan M Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3629 (in Chinese) [赵新新、陶向明、陈文彬、陈 鑫、尚学府、谭明秋 2006 物理学报 **55** 3629]

[17] Isidorsson J , Giebels I A M E , Arwin H , Griessen R 2003 *Phys. Rev. B* **39** 1151121

[18] Oesterreicher H , Clinton J , Bittner H 1976 *Mater. Res. Bull.* **11** 1241

[19] Chen J , Takeshita H T , Tanaka H , Kuriyama N , Sakai T , Uehara I , Haruta M 2000 *J. Alloys Compd.* **302** 304

[20] Zhang X L , Huang Z , Chen B , Ma H F , Gao G Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4039 (in Chinese)[张秀兰、黄 整、陈 波、麻焕锋、高国强 2007 物理学报 **56** 4039]

[21] Zhang J , Fang F , Zheng S Y , Zhu J , Chen G R , Sun D L , Latroche M , Percheron-Guégan A 2007 *J. Power Sources* **172** 446

Hydrogen-induced changes in optical and electrical properties of LaMg₂Ni alloy film ^{*}

Fang Fang Zheng Shi-You Zhou Guang-You Chen Guo-Rong Sun Da-Lin[†]
(Department of Materials Science , Fudan University , Shanghai 200433 ,China)
(Received 16 October 2007 ; revised manuscript received 14 November 2007)

Abstract

A 375 nm thick LaMg₂Ni alloy thin film was prepared by electron beam evaporation using LaNi , Mg and Ni targets , and followed by vacuum annealing at 350 °C . Upon hydrogen loading/unloading , the reversible conversion from a metallic , reflecting state to a semiconducting , color-neutral transparent state was observed in the as-prepared film. The contrast ratios in both the transmission(400—900 nm) and the resistivity between the reflecting state and the transparent state are over four orders of magnitude. The surface and the cross-section of the alloy films before and after hydrogenation were observed by scanning electron microscope and atomic force microscope , which showed that the lower reflection observed in the dehydrogenated film is due to the rough surface originating from the first hydrogenation .

Keywords : thin film , optical and electric properties , hydrogen , morphology
PACC : 7360D , 7390

^{*} Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20040246065) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10776004) and Shanghai Leading Academic Discipline Project (Number : B113).

[†] Corresponding author. E-mail : dlsun@fudan.edu.cn