

# Study on Improving Adhesion of Pd-Ag Alloy Films

Zhiting Geng, Mengyuan Fu, Qingyu Hu

School of Materials Science and Engineer, Tsinghua University, Beijing  
Email: qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Jul. 23<sup>rd</sup>, 2019; accepted: Aug. 5<sup>th</sup>, 2019; published: Aug. 12<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

The adhesion of Pd and its alloy films on the substrate is an important factor affecting the stability and life of gas sensitive films. For Pd-Ag alloy thin film sensors, their service life is directly affected by the adhesion performance. In this paper, the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> transition layer was grown on the ceramic substrate by magnetron sputtering, and then Pd-Ag alloy film was deposited on it. This method effectively strengthens the bonding between Pd-Ag alloy film and the substrate and improves the service life of the sensor.

## Keywords

Pd-Ag Alloy Films, Adhesion, Sensors

---

# 提高钯 - 银合金薄膜附着力的研究

耿志挺, 符萌媛, 胡昕宇

清华大学材料学院, 北京  
Email: qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2019年7月23日; 录用日期: 2019年8月5日; 发布日期: 2019年8月12日

---

## 摘要

钯及其合金膜在基体上的附着力是影响气敏薄膜稳定性和寿命的一个重要因素。对于钯 - 银合金薄膜传感器, 其使用寿命直接受到附着性能好坏的影响。本文先利用磁控溅射在陶瓷基体上生长一层Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>过渡层, 然后再在其上沉积钯 - 银合金薄膜, 有效地增强了钯 - 银合金薄膜与基底结合的牢固性, 提高了传感器的使用寿命。

## 关键词

钯 - 银合金薄膜, 附着力, 传感器

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

由于钯 - 银合金薄膜具有良好的透氢性能、耐高温及易加工成型的特点, 所以常被用于氢气传感器的制备, 目前市场上钯 - 银合金氢气传感器主要有电化学型、电阻型和光纤型传感器[1]。从目前的研究及使用状况来看, 上述类型的钯 - 银合金氢气传感器普遍存在着使用寿命短、可靠性较差等问题[2]。

为了解决以上问题, 可以采用在多孔基底表面沉积金属合金薄膜的方法, 控制薄膜层厚度, 研发薄膜制备的新手段和新工艺, 从而进一步完善薄膜显微组织, 提高传感器的使用寿命。对于钯 - 银合金传感器, 合金薄膜在基体上的附着力是影响气敏薄膜稳定性和寿命的一个重要因素, 其使用寿命直接受到附着性能好坏的影响。如果合金薄膜与基底表面的结合力较小, 则钯 - 银合金薄膜在不同氢气浓度下, 经历吸氢、放氢的过程之后就会脱落[3]。为了提高薄膜的表面附着力, 在排除了基底表面污染引起的表面附着性不好的原因之后, 本文采用在基体表面打底膜的方法, 先利用磁控溅射在陶瓷基体上生长一层  $Ta_2O_5$  过渡层, 然后再在其上沉积钯 - 银合金薄膜, 此种方法能有效地提高钯 - 银合金薄膜与基底结合力[4]。

## 2. 实验方法

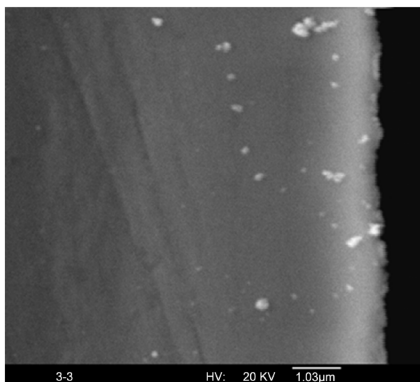
本实验所用磁控溅射沉积系统为中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司生产的 JGP-450B 型磁控溅射仪。首先, 在纯度为 99.9% 的氧化铝陶瓷基底上用直流直接溅射沉积一组钯 - 银合金薄膜样品, 沉积时间 45 秒, 靶材尺寸  $\phi 60 \times 3$  mm; 然后再制备第二组样品, 先利用射频在陶瓷基底上溅射沉积一层  $Ta_2O_5$  过渡薄膜, 沉积时间 20 秒, 得到  $Ta_2O_5$  过渡层陶瓷样品, 再利用直流溅射钯 - 银合金薄膜, 溅射时间 45 秒, 得到  $Ta_2O_5$  过渡层的钯 - 银合金薄膜样品。对制备出的样品, 利用清华大学材料中心实验室 JSM-6301F 场发射扫描电子显微镜观察其横断面及表面形貌, 再用清华大学国家陶瓷实验中心研制并提供的附着力测试装置测定钯 - 银合金薄膜的附着力。

## 3. 实验结果与分析

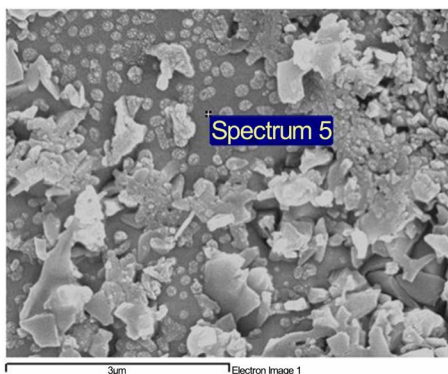
利用 JSM-6301F 场发射扫描电子显微镜观察陶瓷样品  $Ta_2O_5$  过渡层横断面及表面形貌, 如图 1 和图 2 所示。

通过对样品表面五氧化二钽横断面形貌的观察, 可以看出在陶瓷基体表面有一层明显的过渡层, 厚度在 100 nm 左右, 此过渡层厚度比较均匀。而由图 2 可以看出, 陶瓷基底生长的五氧化二钽过渡层表面较平整, 大的凹凸缺陷较少, 晶粒大小均匀, 与基体之间连续过度变化, 过渡层界线不明显, 这种连续过渡说明五氧化二钽与氧化铝陶瓷基底的附着性能很好, 附着力很大, 化学性质稳定。

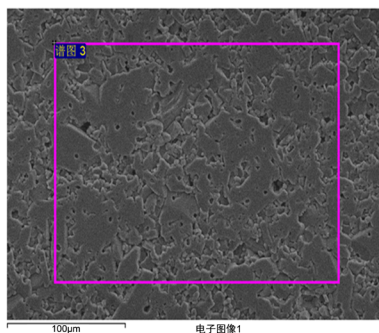
由钯 - 银合金膜与  $Ta_2O_5$  薄膜层的表面形貌图 3 及图 4 可以看出, 钯 - 银合金膜与  $Ta_2O_5$  薄膜层的附着性能也很好, 其成分均匀, 表层晶粒大小均匀, 无明显杂质及孔洞。



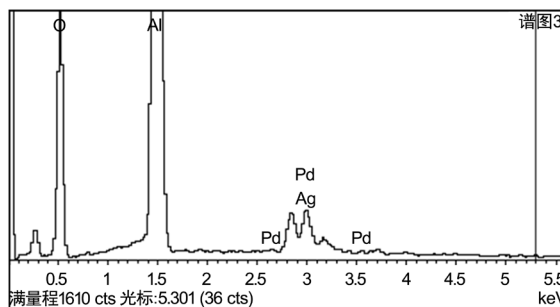
**Figure 1.** Cross-sectional morphology of ceramic base with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> transition layer  
**图 1.** 陶瓷基底生长 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 过渡层横断面形貌



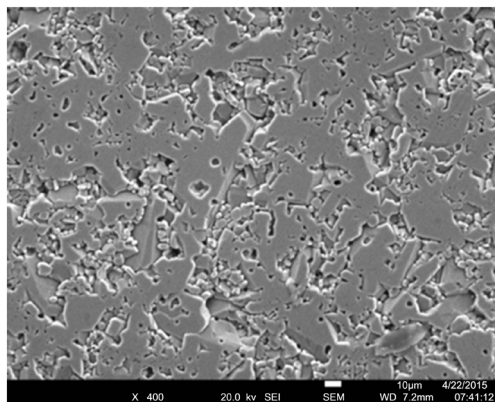
**Figure 2.** Surface morphology of ceramic base with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> transition layer  
**图 2.** 陶瓷基底生长 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 过渡层表面形貌



元素	重量(%)	原子(%)
O	40.50	56.41
Al	50.51	41.71
Pd	5.62	1.18
Ag	3.37	0.70
总量	100.00	100.00



**Figure 3.** Surface energy spectra of Pd-Ag alloy film and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer  
**图 3.** 钯 - 银合金膜与 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 层的表面能谱图



**Figure 4.** Surface morphology of Pd-Ag alloy film and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer  
**图 4.** 钯 - 银合金膜与 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 层的表面形貌图

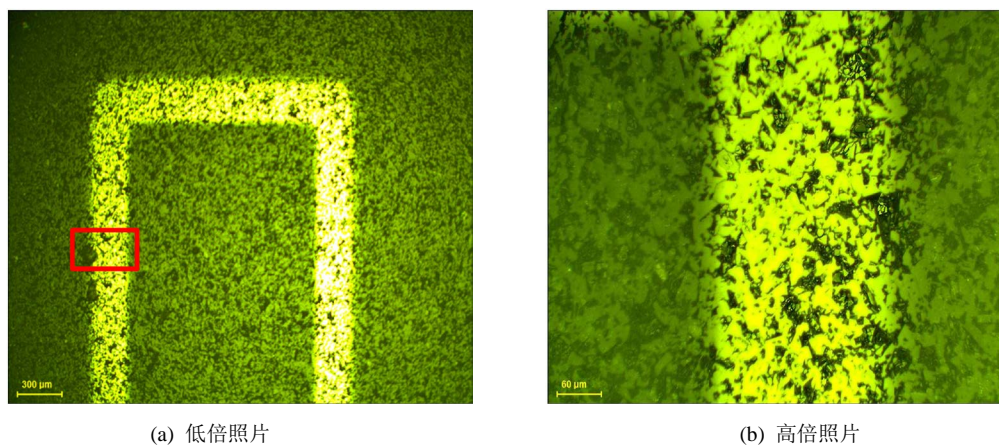
为了检验溅射的钯 - 银合金薄膜的附着性能,常用的方法是采用压痕法[5] [6]。将制备好的钯 - 银合金薄膜样品放置于压痕法附着力测试装置下进行试验。附着力的测试是将载荷将压头垂直压入薄膜表面,移去压头来观察和测量钯 - 银合金薄膜表面压陷的形貌和大小,根据薄膜从氧化铝陶瓷基底上剥落时载荷的大小和薄膜剥落的面积表征薄膜的附着力。

附着力的计算公式为:

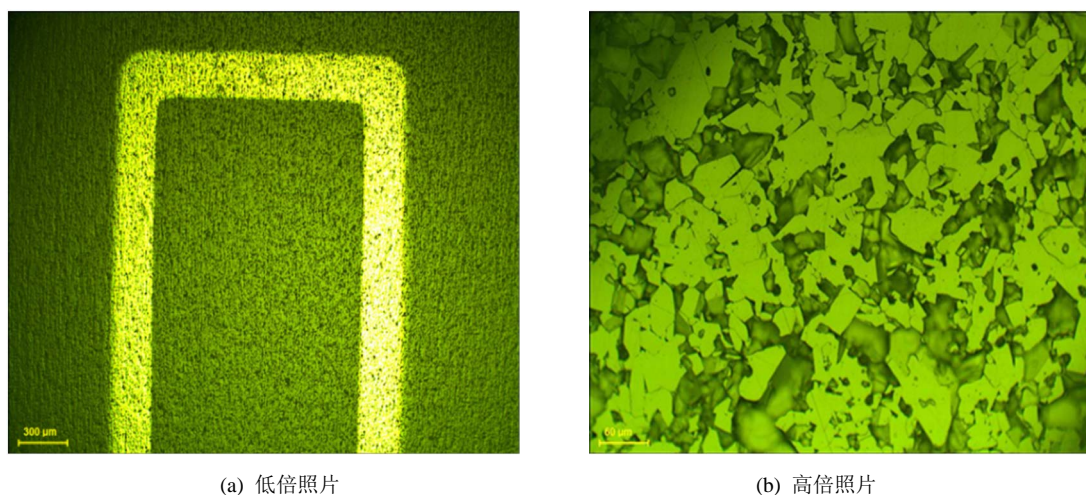
$$F = k \frac{aP}{\sqrt{r^2 - a^2}}$$

该公式中,  $F$  是附着力, 单位 N;  $P$  是垂直于压痕边缘力, 可以视为基底的压痕硬度, 对于氧化铝陶瓷来讲  $P = 4 \times 10^{-5} \text{ N/cm}^2$ ;  $a$  是硬球与表面的接触半径;  $r$  是硬球半径;  $k$  是一个与附着力实验装置的材料结构有关的常数。

试验结果表明, 对于无 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 过渡层的钯 - 银合金薄膜样品, 在 10 g 载荷作用下, 钯 - 银合金薄膜表面出现小裂纹, 加 25 g 砝码时出现明显裂纹, 如图 5 方框标记处所示, 这说明钯 - 银合金薄膜与陶瓷基体的附着性均不理想。而有 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 过渡层的钯 - 银合金薄膜样品在 10 g 及 25 g 载荷作用下, 薄膜表面不出现裂纹, 也没出现薄膜剥落现象, 薄膜附着性能得到明显提高, 通过金相显微镜(型号 METAM LV)观察薄膜形貌良好完整, 如图 6 所示。

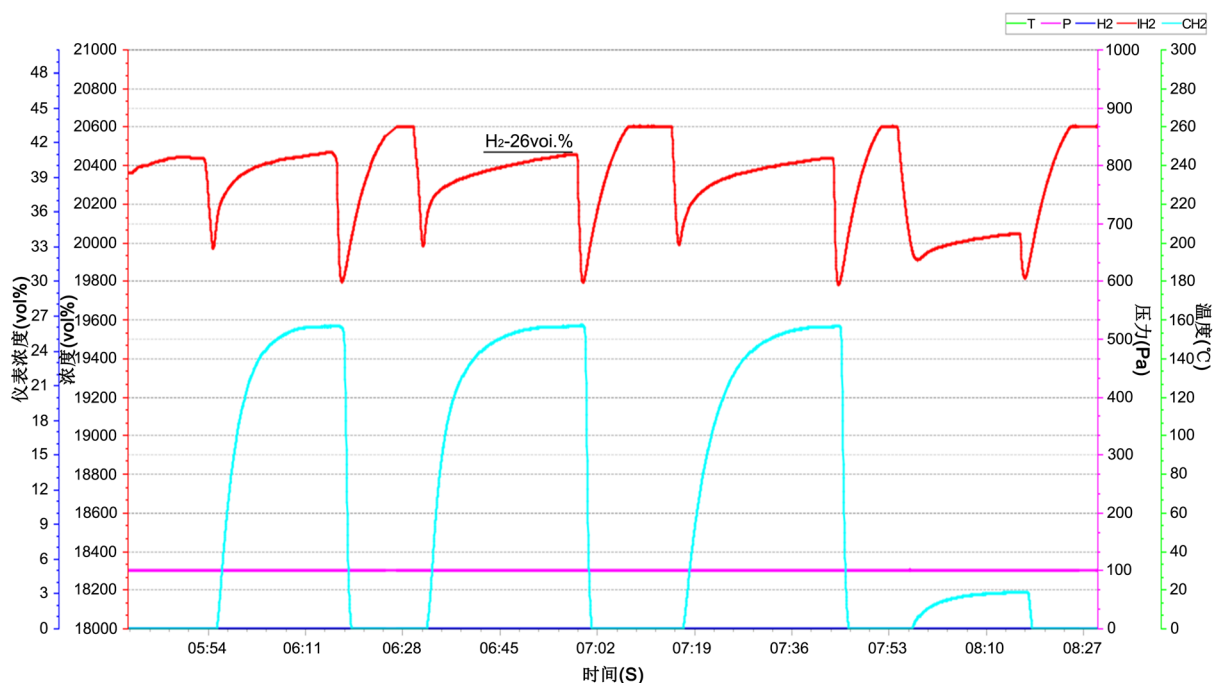


**Figure 5.** Metallographic photos of defect sample  
**图 5.** 缺陷样品金相显微镜照片



**Figure 6.** Metallographic photo of  $Ta_2O_5$  and Pd-Ag alloy film sample  
**图 6.**  $Ta_2O_5$  钽 - 银合金膜样品金相显微镜照片

理论分析认为,  $Ta_2O_5$  与  $Al_2O_3$  在界面上发生了化学反应形成了化学键,  $Ta_2O_5$  镀膜到陶瓷基底上后很难剥落。同时由于陶瓷基底表面形成了一层氧化物过渡层, 减小了陶瓷表面粗糙度, 而且氧化层与陶瓷基底之间是连续过度变化, 过渡层界线不明显, 这就增强了上层合金薄膜和基底的结合力, 使得钽 - 银合金膜与其之间也具有非常优良的附着性能, 提高了传感器的使用寿命, 该层薄膜是制备钽 - 银合金氢气传感器的关键之一。如图 7、图 8 是不同传感器性能测试曲线, 图 7 是无  $Ta_2O_5$  过渡层钽 - 银合金样品性能测试曲线, 其氢气浓度响应缓慢且不稳定; 而图 8 是有  $Ta_2O_5$  过渡层的钽 - 银合金样品测试曲线, 可以看出经过多次循环测试, 其氢气浓度响应稳定, 传感器使用寿命提高。



**Figure 7.** Test curve of Pd-Ag alloy samples without  $Ta_2O_5$  transition layer  
**图 7.** 无  $Ta_2O_5$  过渡层钽 - 银合金样品测试曲线

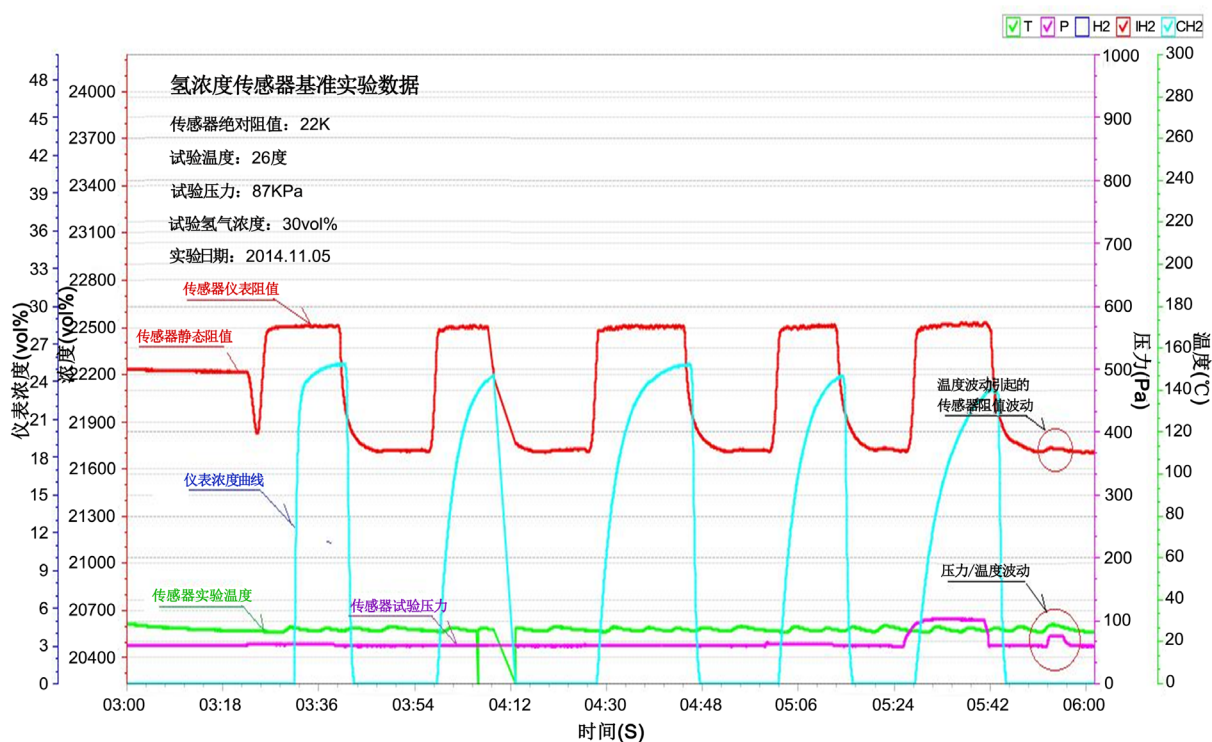


Figure 8. Test curve of Pd-Ag alloy samples with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> transition layer

图 8. 有 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 过渡层的钯 - 银合金样品测试曲线

#### 4. 结论

对于基于钯 - 银合金薄膜的氢气传感器而言, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜层厚度应不大于 100 nm。因此先在氧化铝陶瓷基底上溅射一层薄的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜, 然后再溅射钯 - 银合金膜, 这样基本解决了钯 - 银敏感膜在基底上的附着性问题, 大大增强了氢气传感器钯 - 银合金与基底的结合的牢固性, 提高了传感器的使用寿命。

#### 基金项目

清华大学实践教学教改研究项目(ZY01-02)。氢燃料电池/核电站氢浓度探测器的制备与研究(20182000306 佛山先进制造研究院专项经费一期)。

#### 参考文献

- [1] 刘俊峰, 陈侃松, 王爱敏, 等. 氢气传感器的研究进展[J]. 传感器与微系统, 2009, 28(8): 8-11.
- [2] 肖友文, 谢贵久, 王玉明, 等. 钯 - 铬合金电阻氢气传感器研究[J]. 载人航天, 2012, 18(5): 78-81.
- [3] 冯颖, 王敏. 微型钯 - 银氢气传感器的制备与应用研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [4] 陶长元, 唐金晶, 杜军, 等. 氢敏材料及氢气传感器的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 9-11.
- [5] Polishchuka, V., Souteyrand, E., Martina, J.R., Strikha, V.I. and Skryshevsky, V.A. (1998) A Study of Hydrogen Detection with Palladium Modified Porous Silicon. *Analytica Chimica Acta*, **375**, 205-210. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00311-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00311-0)
- [6] Bangar, M.A., Ranmanathan, K., Yun, M., et al. (2004) Controlled Growth of a Single Palladium Nanowire between Micro-Fabricated Electrodes. *Chemistry of Materials*, **16**, 4995-4959. <https://doi.org/10.1021/cm048931n>

### 知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；  
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)