

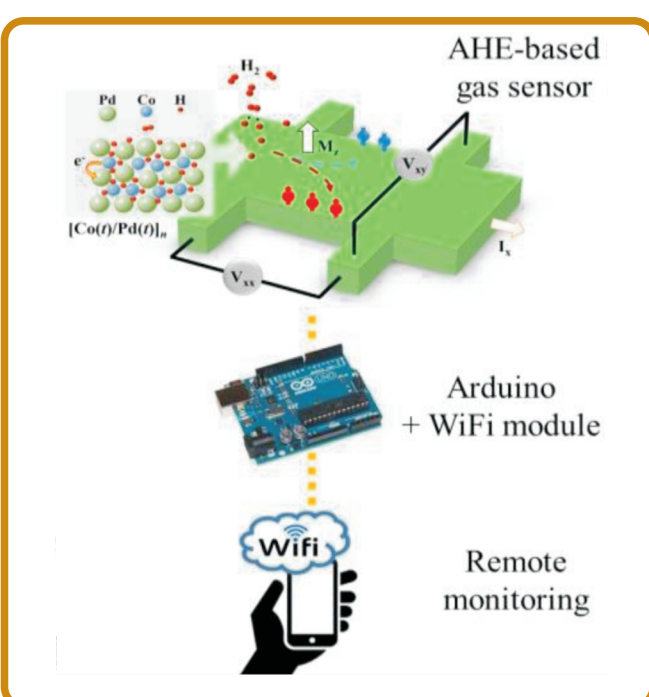
# 磁阻式雙氣體感測器

國立交通大學 | 作者：梁兆宇、陰巧文、張冠文 | 指導教授：曾院介

## 摘要

自旋電子學是除了基本的電子電荷之外，在固態電子元件中，電子內在自旋與磁矩關聯的研究。這是一種新興技術，可藉由創新的方法操縱電子自旋自由度。基於自旋電子學設計的感測器或元件，能與當前的矽半導體技術兼容，能有效將感測器與半導體元件整合。本團隊製備了可用於氫檢測的磁性多層膜結構 $[\text{Co}(t)/\text{Pd}(t)]_n$  ( $t = 1, 2 \text{ nm}$ ， $n = 10, 20$ )，並利用異常霍爾效應(AHE)檢視樣品的氣體感測能力。藉由改變 Co/Pd 界面異向性，改變 AHE 信號，進而微調感測器對氫氣檢測的靈敏度。我們也利用材料表面的局部結構(local structure)，改善材料對氣體的吸附能力以及實現氣體選擇性(氫氣或一氧化碳)，並藉此符合氫能源產業，對高濃度氫氣與低濃度一氧化碳的監控需求。這提供了以單一材料組合而能檢測多種氣體的一種經濟方案。此外，對比現有商業感測器(基於固態氧化物)，我們的感測器因為不需額外加熱，而在功耗方面有較佳的表現(氫氣 $<1\text{mW}$ ，一氧化碳 $<5\text{mW}$ )，表示此設計更加節能。最後，我們採用 $[\text{Co}(1)/\text{Pd}(1)]_{20}$  樣品搭配 Arduino 單晶片作為雛型測試，開發具有遠端連線功能與即時監控的感測平台。在氫氣感測器的模組化過程，證實了我們感測器的可行性與實際應用價值。未來可望在相關產業大量佈局形成智慧監控網路，提升產業效能。

## 設計概念



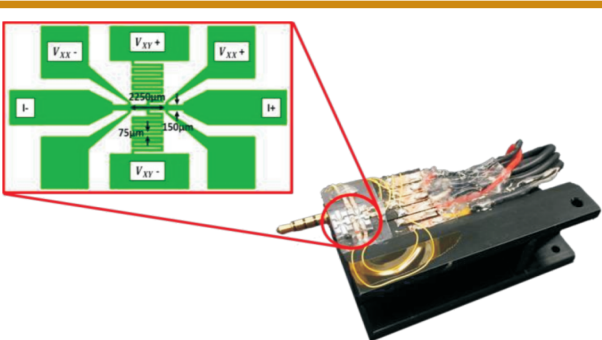
當氫氣與含有鈀(Pd)的鐵磁結構相互作用時顯示材料氫化後的磁化率、磁化強度、磁向異性和鐵磁共振會有顯著的變化；而利用此一特性我們製備圖案化的Co/Pd 多層膜透過異常霍爾效應量測其磁阻對氣體濃度的變化，並利用 Arduino 開發平台驗證氣體感測元件模組化的可行性，最後透過 Wi-Fi傳送檢測訊號達到遠端監控系統開發之應用。

## 氣體感測元件製備流程



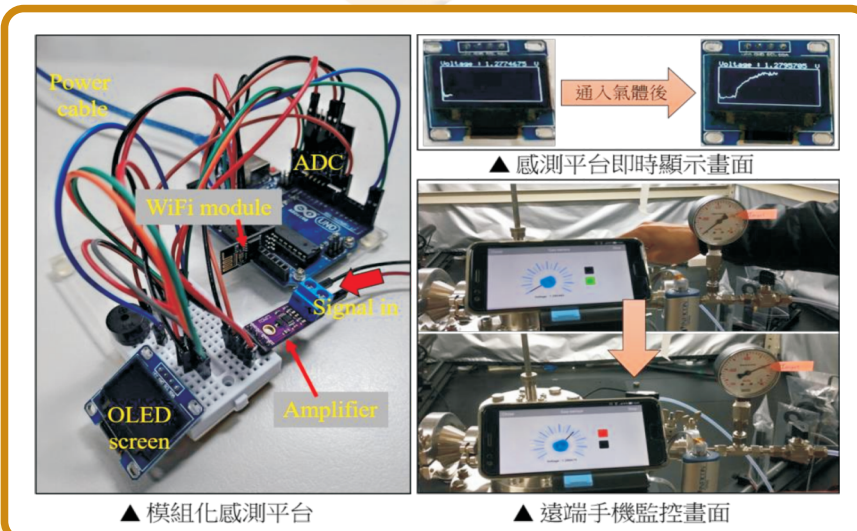
元件製備採用半導體製程黃光微影技術將欲鍍製之基板以旋轉塗佈法上光阻；後以 $90^\circ\text{C}$ 進行軟烤。接著進行曝光，時間為3秒，對位間距 $60\mu\text{m}$ 。曝光後進行顯影並浸水定影。定影後先以光學顯微鏡確認顯影品質，確認後以 $120^\circ\text{C}$ 進行硬烤。此時試片上即有光阻形成之圖形，接著置入磁控濺鍍腔體進行濺鍍製程。鍍膜製程後，使用丙酮與異丙醇清洗去除試片表面光阻，同時去除光阻覆蓋區鍍膜，留下欲鍍之圖案即完成。

## 磁性感測層圖形化設計與感測元件實體



感測器薄膜基於霍爾量測使用之Hall-bar圖案化設計，中央線寬為 $150\mu\text{m}$ 、線長為 $2250\mu\text{m}$ ；上下兩側蜿蜒型為增加氣體反應總面積所設計，線寬為 $75\mu\text{m}$ 。

## 基於Arduino開發模組化感測平台



採用Arduino單晶片機作為初始平台的模組化成果，其中垂直方向電阻值變化率( $\Delta R_{xy}$ )透過感測平台由類比轉為數位訊號以便透過處理器運算後即時顯示在外接OLED螢幕上並透過Wi-Fi模組傳送無線訊號達成遠端設備進行即時監控。

## 技術科學驗證數據

異常霍爾效應(AHE)是最直接的自旋電子現象，將產生一個與磁性薄膜磁化強度成比例的電壓。霍爾電阻率可使用以下公式描述：

$$\rho_{xy} = R_0 H_z + R_{AHE} \mu_0 M_z$$

( $\rho_{xy}$ ：霍爾電阻率； $R_0$ ：一般霍爾係數； $H_z$ :垂直膜面磁場； $R_{AHE}$ ：異常霍爾係數； $\mu_0$ ：磁導率； $M_z$ ：垂直磁化強度)，此公式第一項與第二項分別由一般霍爾效應與異常霍爾效應所貢獻，在異常霍爾效應中，這個現象與 $M_z$ 成比例之自旋軌道散射造成的不對稱性相關。在薄膜製程中，表示材料界面異向性(interface anisotropy)將是調控異常霍爾效應的有效參

數，此外，當薄膜材料能與目標氣體產生反應，則可達到偵測並量化氣體的目的。

此研究中本團隊製備了用於氫檢測的磁性多層膜結構 $[\text{Co}(t)/\text{Pd}(t)]_n$  ( $t = 2, 1 \text{ nm}$  for  $n = 10, 20$ ) (分別表示為 $n(10)$ 、 $n(20)$ )；以氫氣檢測為例，圖1顯示由於Co(Pd)厚度的變化，在樣品 $n(10)$ 和 $n(20)$ 分別展現出平行膜面與垂直膜面的磁異向性。

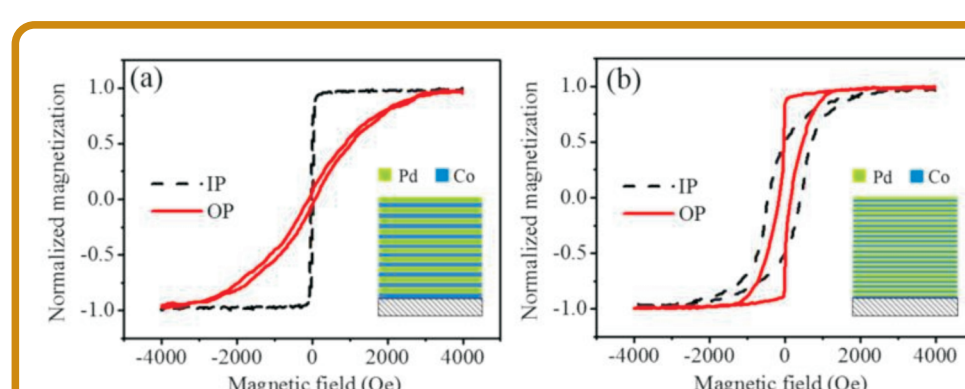


圖1. 水平磁場(IP)和垂直磁場(OP)方向的(a)和(b) $n(20)$ 的磁滯迴線。右下插圖顯示相對應的 $[\text{Co}/\text{Pd}]_n$ 多層結構。

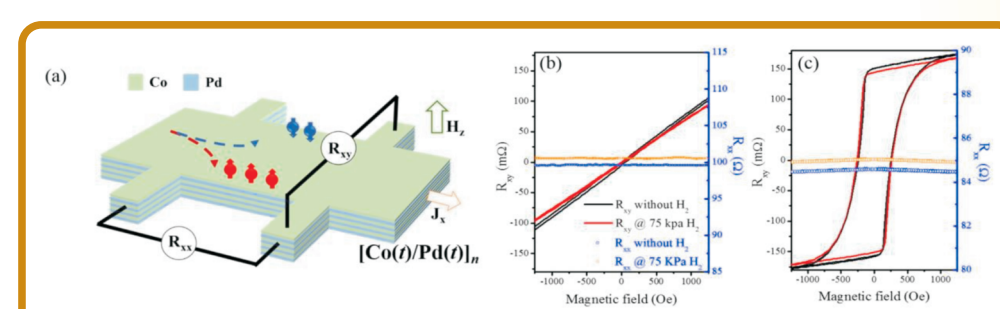


圖2. (a)量測霍爾效應的 $[\text{Co}/\text{Pd}]_n$ 霍爾元件示意圖，在使電流沿著橫向流過並施加一垂直膜面磁場後量測 $R_{xx}$ (橫向) $R_{xy}$ (垂直)。(b) $n(10)$ 、(c) $n(20)$ 在75kPa氫氣壓力下反應的 $R_{xx}$ (單位於右側Y軸)與 $R_{xy}$ (單位於左側Y軸)。

圖2為霍爾感測元件圖樣(pattern)與量測結果，顯示在曝露氫氣後，兩種樣品的 $R_{xx}$ 和 $R_{xy}$ 均發生變化，這表明電阻的變化( $\Delta R$ )可以當作此種多層膜元件的信號輸出。同時，我們注意到 $n(20)$ 樣品在 $R_{xy}$ 對磁場的作圖中，具有明顯的磁滯曲線。這是由於 $n(20)$ 的垂直磁矩異向性(PMA)對AHE造成的貢獻，即較強的PMA將提升霍爾電阻率中AHE貢獻項的 $M_z$ 。並且由於強的電磁耦合作用於垂直方向導致 $R_{xy}$ 表現出與磁性材料相似的磁滯曲線。此外， $n(20)$ 樣品的磁滯曲線在零磁場下亦保有較大的殘留磁化量( $M_r$ )，表示此樣品可在沒有外加磁場條件下作用。

圖3展現出由氫氣引導的 $\Delta R_{xy}$ 是具有重現性且反應快速的。在 $n(10)$ 樣品中，若無外加磁場 $\Delta R_{xy}$ 將較小，但也隨著外加場強的增加而提升，此一現象可以理解為外加場在垂直膜面方向所貢獻的磁矩(即 $M_z$ )增加所導致。然而在 $n(10)$ 樣品中，只有在高磁場的情況下(2500 Oe)， $\Delta R_{xy}$ 才對氫氣壓力的變化有較明顯的反應；相反的在 $n(20)$ 中儘管移除了外加磁場， $\Delta R_{xy}$ 依舊對氫氣壓力的變化敏感，這是因為 $n(20)$ 的本質 $M_z$ (即其PMA特性)在沒有外加場的狀況下增強了AHE效應，這說明了 $n(20)$ 比起 $n(10)$ 更適合作為感測器。

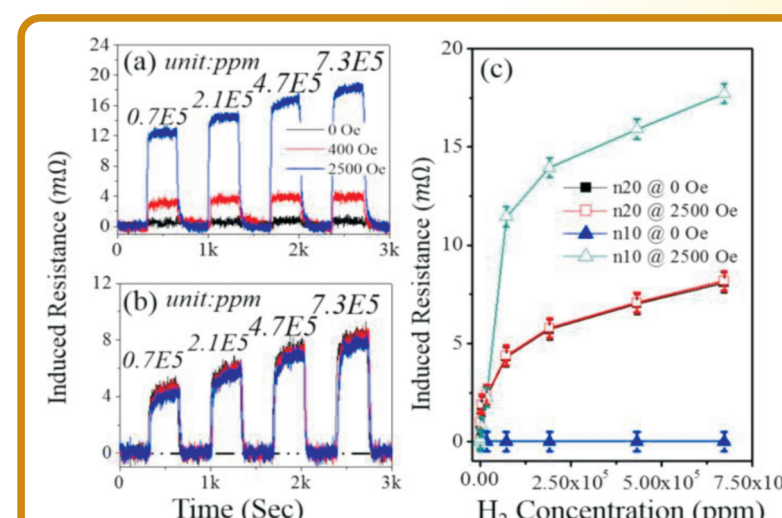


圖3. (a)和(b)分別為 $n(10)$ 和 $n(20)$ 樣品在不同氫氣濃度( $0.7 \times 10^5$ 、 $2.1 \times 10^5$ 、 $4.7 \times 10^5$ 、 $7.3 \times 10^5 \text{ ppm}$ )與變化磁場下(0、400以及2500Oe)的 $\Delta R_{xy}$ 對時間之作圖。圖3(c)表示外加場(H)在0和2500Oe時 $\Delta R_{xy}$ 與氫氣壓力的關係。

為了使感測器具有不同的氣體感測能力，我們採用 $n(20)$ 作為基底進行表面改質。圖4清楚顯示改質前的 $n(20)$ 只對氫氣有反應，在一氧化碳下沒有任何變化。作為對比，改質後的 $n(20)$ 不僅對氫氣有反應，也會因為一氧化碳的吸附而產生變化。由於一氧化碳的吸附作用僅會發生在薄膜表面，故可藉由材料表面吸附形為影響其本身的磁交換耦合特性。表示此感測器的反應不侷限於單一氣體偵測。

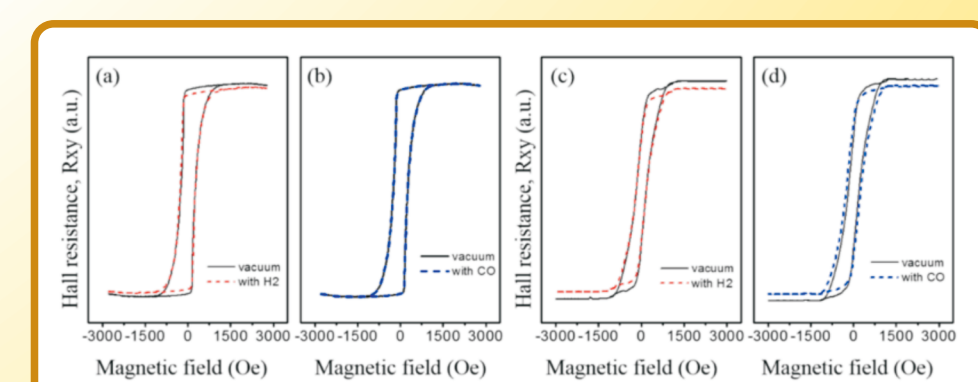


圖4. 以 $n(20)$ 為樣本基礎，表面改質前(a)(b)，分別對於 $\text{H}_2/\text{CO}$ 氣體的個別反應。

圖5 (a)再次顯示出 $n(20)$ 對氫氣反應的單一性與氣體濃度相依性。而圖(b)顯示表面處理後，樣品具有雙氣體感測之能力。圖(c)(d)顯示兩種樣品對應不同的氣體感測範圍。 $n(20)$ 的感測能力廣，範圍涵蓋 $0 \sim 10^5 \text{ ppm}$ 。而 $n(20)$ 改質後的感測能力雖然在 $800 \text{ ppm}$ 後便開始趨於飽和，但是能提供較佳的濃度解析能力(resolution)。

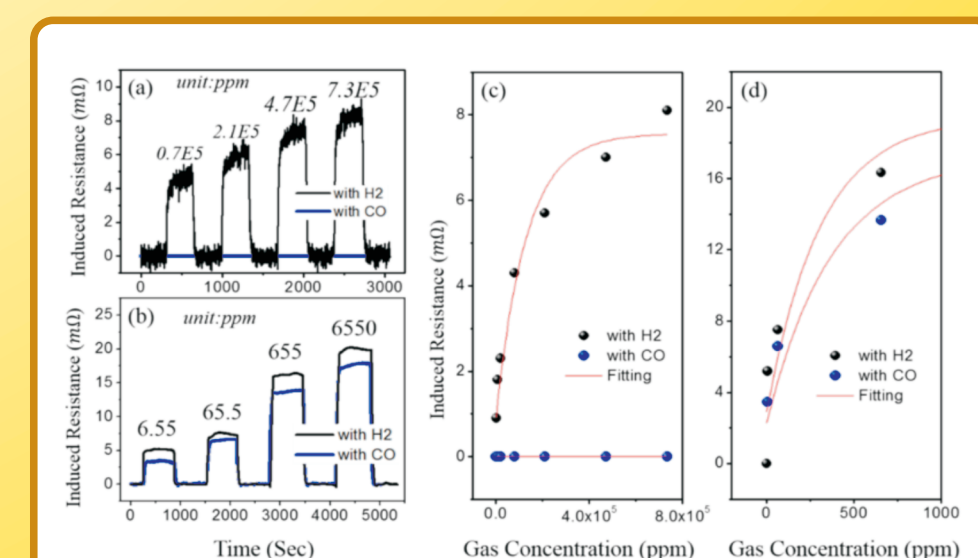


圖5. (a)和(b)分別為 $n(20)$ 樣品表面改質前和 $n(20)$ 改質後，在不同氫氣/一氧化碳濃度的 $\Delta R_{xy}$ 對時間之作圖。