



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109283228 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 23

(21) 申请号 201811377334.5

(22) 申请日 2018.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109283228 A

(43) 申请公布日 2019.01.29

(73) 专利权人 江苏多维科技有限公司
地址 215634 江苏省苏州市张家港市保税
区广东路7号E栋

(72) 发明人 詹姆斯·G·迪克 刘宣作

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
专利代理师 孟金喆

(51) Int. Cl.
G01N 27/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 209400462 U, 2019.09.17
US 2008309331 A1, 2008.12.18
US 2018328902 A1, 2018.11.15
WO 0127592 A1, 2001.04.19

审查员 胡慧

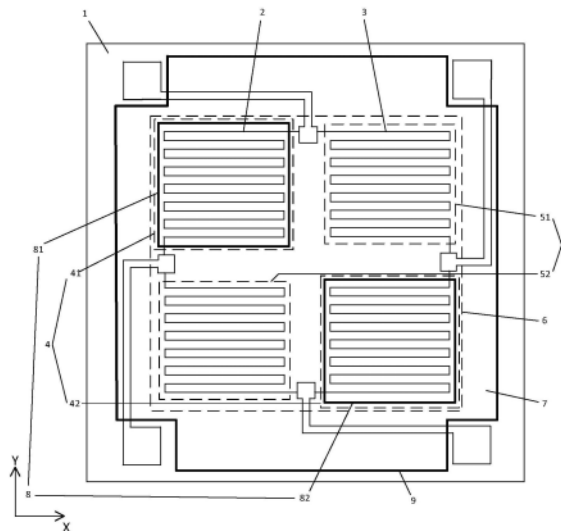
权利要求书2页 说明书7页 附图8页

(54) 发明名称

一种基于磁阻元件的氢气传感器及其检测氢气的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于磁阻元件的氢气传感器及其检测氢气的方法,氢气传感器包括位于X-Y平面上的衬底;位于所述衬底上的磁电阻传感单元和磁电阻参考单元,磁电阻传感单元电连接成传感臂,磁电阻参考单元电连接成参考臂;传感臂与参考臂电连接成参考桥式结构;磁电阻传感单元与磁电阻参考单元是具有相同磁多层薄膜结构的AMR单元或是具有相同磁多层薄膜结构的GMR自旋阀或GMR多层膜堆栈。磁多层薄膜结构通过半导体微加工工艺制成带状蛇形电路,磁电阻参考单元上覆盖一层钝化绝缘层。本发明有很好的温度补偿和高灵敏度,并具有尺寸小、功耗低、探测氢气浓度范围广等优点。



1. 一种基于磁阻元件的氢气传感器,其特征在于,包括:

位于X-Y平面上的衬底;

位于衬底上的磁电阻传感单元和磁电阻参考单元,所述磁电阻传感单元电连接成传感臂,所述磁电阻参考单元电连接成参考臂,所述传感臂与所述参考臂电连接成参考桥式结构;其中,所述磁电阻传感单元与所述磁电阻参考单元同为具有相同磁多层薄膜结构的AMR单元或具有相同磁多层薄膜结构的GMR单元;所述磁电阻传感单元与所述磁电阻参考单元的上分别覆盖Pd层,在覆盖在所述磁电阻参考单元的Pd层的上方再覆盖一层钝化绝缘层;

所述磁多层薄膜结构通过半导体微加工工艺制成带状蛇形电路,所述带状蛇形电路的平行线段沿X方向,所述带状蛇形电路的拐角沿Y方向,并且相邻所述带状蛇形电路的平行线段之间形成有间隙,所述间隙的长轴沿X方向,所述间隙的短轴沿Y方向;所述半导体微加工工艺包括光刻蚀技术、离子刻蚀技术;

其中,所述磁电阻传感单元上覆盖的Pd层吸收氢气后改变磁电阻传感单元中铁磁层的磁各向异性;所述钝化绝缘层隔离氢气避免磁电阻参考单元中铁磁层的磁各向异性的变化;根据参考桥式结构吸收氢气前后的输出电压值的变化检测氢气浓度;

所述GMR单元为GMR自旋阀结构时,所述磁多层薄膜结构自下而上包括:种子层、反铁磁层、PMA铁磁层、缓冲层、Cu间隔层、缓冲层、铁磁层、复合中间层、Pd层;或者自下而上包括:种子层、PMA界面层、PMA铁磁层、缓冲层、Cu间隔层、缓冲层、铁磁层、复合中间层;其中,所述复合中间层为[PMA界面层/铁磁层]_m,m属于自然数;或

所述GMR单元为具有层间反铁磁耦合的GMR多层膜堆栈时,所述磁多层薄膜结构自下而上包括:种子层、多膜中间层;其中,所述多膜中间层为[铁磁层/非磁性中间层/铁磁层]_p,p属于自然数;

所述AMR单元的磁多层薄膜结构自下而上包括:种子层、复合中间层;其中,所述复合中间层为[PMA界面层/铁磁层]_n,n属于自然数;

所述铁磁层的易轴垂直于X-Y平面,所述铁磁层的磁矩在X-Z平面内向相邻Pd层偏转的角度范围在10°至80°之间,所述铁磁层为磁致伸缩材料,包括铁、钴、镍中的一种,或者钴铁、镍铁、钴铂、钴钯、钴铁硼、镍铁钴合金中的一种,所述种子层的材料包括钽、钨中的一种,所述PMA界面层的材料包括氧化镁、钯、铂中的一种;

在所述衬底下方设置块状永磁体,所述块状永磁体产生沿Z轴正方向的磁场;

或者,在所述衬底与所述桥式结构之间有薄膜永磁体,所述薄膜永磁体产生沿Z轴正方向的磁场;

或者,在所述带状蛇形电路上方或下方有长条状永磁体阵列,所述长条状永磁体阵列包括多个长条状永磁体,所述长条状永磁体介于所述带状蛇形电路的平行线段之间的间隙处,并产生沿Y轴正方向的磁场。

2. 根据权利要求1所述的基于磁阻元件的氢气传感器,其特征在于,所述参考桥式结构包括半桥结构、全桥结构或准桥结构。

3. 根据权利要求1所述的基于磁阻元件的氢气传感器,其特征在于,所述衬底的材料包括硅、氧化硅、康宁玻璃中的一种,所述钝化绝缘层的材料包括为光刻胶、氧化铝、氮化硅中的一种。

4. 根据权利要求1所述的基于磁阻元件的氢气传感器,其特征在于,所述PMA铁磁层的

一种基于磁阻元件的氢气传感器及其检测氢气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及气体传感器技术领域,特别涉及一种基于磁阻元件的氢气传感器及其检测氢气的方法。

背景技术

[0002] 氢气作为替代化石能源的一种可再生、无有害排放的新能源,近年来在全球范围内吸引了越来越多的目光,并得到了快速发展。目前,世界主要经济体,如美国、欧盟、日本等都在不遗余力地推进氢气作为未来车辆与家用的新能源与新燃料,丰田等公司已经开始设计生产氢燃料汽车。

[0003] 氢气不能被人体感官所感知,但其本身却是高度可燃和易爆的,氢气在空气中的可燃性阈值在4%左右。为了保证使用氢气作为能源的设备的安全,需要可靠的、高灵敏度的氢气传感器。

[0004] 传统的氢气传感器种类繁多。如专利CN108169185A公开了一种基于表面等离子体共振的光学传感器,通过光谱仪监测从金属纳米棒阵列表面反射光光谱的表面等离子体共振峰的峰位及强度变化,实现了对环境中氢气的实时传感。其缺点在于,光学测量方法过于复杂,并且需要透明的被测器皿。又如专利CN207586166U公开了一种燃料电池化氢气传感器,根据氢气与氧气在金属铂上发生的放热化学反应所产生的热量对水晶基板振动频率产生影响,通过反应前后频率差值的大小来检测氢气的浓度。其缺点在于,所能测量的氢气浓度范围较小,只在4%以下。

[0005] 现有技术中,最为成熟的一种电阻型薄膜氢气传感器是钯(Pd)/钯合金薄膜电阻传感器,其原理是利用金属钯吸收氢气这一性质。钯对氢的吸收具有高度选择性,并且这种吸收是可逆的,吸收后将形成钯氢化物。在吸收过程中,金属钯的电阻率发生了改变,通过检测金属钯电阻值的变化即可达到探测氢气浓度的目的。这一类氢气传感器存在的主要缺点集中在:灵敏度低、反应时间长。

发明内容

[0006] 为了解决上述技术中的不足,本发明提出了一种基于磁阻元件的氢气传感器及其检测氢气的方法,其工作原理在于: Pd覆盖层吸收氢气后,一方面改变其在相邻下方铁磁层中诱导出的垂直磁各向异性,产生出与外部环境中氢气浓度正相关的磁电阻变化;另一方面,溶解扩散至Pd薄膜晶格中的氢原子,会造成Pd覆盖层自身电阻的改变;两种效应共同作用,可实现对氢气浓度的高灵敏度传感。

[0007] 本发明是根据以下技术方案实现的:

[0008] 第一方面,本发明实施例提供了一种基于磁阻元件的氢气传感器,包括:

[0009] 位于X-Y平面上的衬底;

[0010] 位于衬底上的磁电阻传感单元和磁电阻参考单元,所述磁电阻传感单元电连接成传感臂,所述磁电阻参考单元电连接成参考臂,所述传感臂与所述参考臂电连接成参考桥

式结构;其中,所述磁电阻传感单元与所述磁电阻参考单元同为具有相同磁多层薄膜结构的各向异性磁阻(Anisotropy Magneto Resistance,AMR)单元或具有相同磁多层薄膜结构的巨磁阻(Giant Magneto Resistance,GMR)单元;所述磁电阻传感单元与所述磁电阻参考单元的上分别覆盖Pd层,在覆盖在所述磁电阻参考单元的Pd层的上方再覆盖一层钝化绝缘层;

[0011] 所述磁多层薄膜结构通过半导体微加工工艺制成带状蛇形电路,所述带状蛇形电路的平行线段沿X方向,所述带状蛇形电路的拐角沿Y方向,并且相邻所述带状蛇形电路的平行线段之间形成有间隙,所述间隙的长轴沿X方向,所述间隙的短轴沿Y方向;所述半导体微加工工艺包括但不限于光刻蚀技术、离子刻蚀技术;

[0012] 其中,所述磁电阻传感单元上覆盖的Pd层吸收氢气后改变磁电阻传感单元中铁磁层的磁各向异性;所述钝化绝缘层隔离氢气避免磁电阻参考单元中铁磁层的磁各向异性的变化;根据参考桥式结构吸收氢气前后的输出电压值的变化检测氢气浓度。

[0013] 进一步的,所述AMR单元的磁多层薄膜结构自下而上包括:种子层、复合中间层;其中,所述复合中间层为[垂直磁各向异性PMA(PerpendicularMagneticAnisotropy)界面层/铁磁层]_n,n属于自然数。

[0014] 进一步的,所述GMR单元为GMR自旋阀结构时,所述磁多层薄膜结构自下而上包括:种子层、反铁磁层、PMA铁磁层、缓冲层、铜(Cu)间隔层、缓冲层、铁磁层、复合中间层、Pd层;或者自下而上包括:种子层、PMA界面层、PMA铁磁层、缓冲层、Cu间隔层、缓冲层、铁磁层、复合中间层;其中,所述复合中间层为[PMA界面层/铁磁层]_m,m属于自然数;或

[0015] 所述GMR单元为具有层间反铁磁耦合的GMR多层膜堆栈时,所述磁多层薄膜结构自下而上包括:种子层、多膜中间层;其中,所述多膜中间层为[铁磁层/非磁性中间层/铁磁层]_p,p属于自然数。

[0016] 进一步的,所述铁磁层的易轴垂直于X-Y平面,所述铁磁层的磁矩在X-Z平面内向相邻Pd层偏转的角度范围在10°至80°之间,所述铁磁层为磁致伸缩材料,包括但不限于铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)单元素中的一种,或者钴铁(CoFe)、镍铁(NiFe)、钴铂(CoPt)、钴钯(CoPd)、钴铁硼(CoFeB)、镍铁钴(NiFeCo)合金中的一种。

[0017] 进一步的,在所述衬底下方有块状永磁体,所述块状永磁体产生沿Z轴正方向的磁场;或者在所述衬底与所述参考桥式结构之间有薄膜永磁体,所述薄膜永磁体产生沿Z轴正方向的磁场;或者在所述带状蛇形电路上方或下方有长条状永磁体阵列,所述长条状永磁体阵列包括多个长条状永磁体,所述长条状永磁体介于所述带状蛇形电路的平行线段之间的间隙处,并产生沿Y轴正方向的磁场。

[0018] 进一步的,所述参考桥式结构包括但不限于为半桥结构、全桥结构或准桥结构。

[0019] 进一步的,所述衬底的材料包括但不限于硅(Si)、氧化硅(SiO₂)、康宁玻璃中的一种,所述钝化材料包括但不限于为光刻胶、氧化铝(Al₂O₃)、氮化硅(SiN)中的一种。

[0020] 上述技术方案中,所述PMA铁磁层的材料包括但不限于钴、钴铁硼中的一种,所述缓冲层的材料包括但不限于钽、钷的一种,所述非磁性中间层的材料包括但不限于铜、钷、钯、铬、金、银中的一种。

[0021] 本发明实施例还提出了一种利用上述基于磁阻元件的氢气传感器检测氢气浓度的方法,包括:

[0022] 将氢气传感器置于包含有氢气的气体环境中,所述磁电阻传感单元上覆盖的Pd层吸收氢气,改变所述磁电阻传感单元的磁多层薄膜结构中的铁磁层的垂直磁各向异性,使得铁磁层的磁矩发生旋转,产生与氢气浓度正相关的磁电阻阻值的变化;

[0023] 根据磁电阻阻值的变化得到桥式结构的输出电压值的变化,根据桥式结构的输出电压值的变化检测氢气浓度。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有以下有益技术效果:

[0025] 本发明实施例的全部桥臂对外磁场干扰的响应是相同的,因此本发明对于外磁场干扰免疫。作为桥式结构,本发明有很好的温度补偿和高灵敏度,并具有尺寸小、功耗低、探测氢气浓度范围广等优点。

附图说明

[0026] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0027] 图1为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器结构示意图;

[0028] 图2(a)为本发明实施例提供的AMR单元的磁多层薄膜结构示意图;

[0029] 图2(b)为本发明实施例提供的GMR单元为GMR自旋阀时的磁多层薄膜结构示意图;

[0030] 图2(c)为本发明实施例提供的GMR单元为GMR自旋阀时的另一种磁多层薄膜结构示意图;

[0031] 图2(d)为本发明实施例提供的GMR单元为具有强的层间反铁磁耦合的GMR多层膜堆栈时的磁多层薄膜结构示意图;

[0032] 图3为本发明实施例提供的铁磁层的磁化方向示意图;

[0033] 图4(a)为本发明实施例提供的块状永磁体相对于磁多层薄膜结构的位置示意图;

[0034] 图4(b)为本发明实施例提供的薄膜永磁体相对于磁多层薄膜结构的位置示意图;

[0035] 图4(c)为本发明实施例提供的长条状永磁体阵列与带状蛇形电路的相互位置示意图;

[0036] 图5为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器的全桥结构示意图;

[0037] 图6(a)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器没有氢气时的原理图;

[0038] 图6(b)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器存在氢气时的原理图;

[0039] 图7(a)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器没有氢气时的原理图;

[0040] 图7(b)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器存在氢气时的原理图;

[0041] 图8(a)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器没有氢气时的原理图;

[0042] 图8(b)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器存在氢气时的原理图;

[0043] 图9为本实施例提供的 $\Delta \theta_{\max}$ 不同情况下的氢气浓度与氢气传感器输出电压之间的示意图。

[0044] 其中,附图标记:1-衬底,2-磁电阻传感单元,3-磁电阻参考单元,4-传感臂,5-参考臂,6-桥式结构,7-钝化绝缘层,100-磁多层薄膜结构,11-种子层,12-PMA界面层,13-铁磁层,14-Pd层,21-反铁磁层,22-PMA铁磁层,23-散布层,24-Cu间隔层,25-非磁性中间层,30-块状永磁体,40-薄膜永磁体,50-长条状永磁体阵列,A-磁多层薄膜结构。

具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变化和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0046] 图1为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器结构示意图,如图1所示,上述基于磁阻元件的氢气传感器包括:位于X-Y平面上的衬底1;

[0047] 位于衬底1上的磁电阻传感单元2和磁电阻参考单元3,所述磁电阻传感单元2电连接成传感臂4,所述磁电阻参考单元3电连接成参考臂5,所述传感臂4与所述参考臂5电连接成参考桥式结构6;其中,所述磁电阻传感单元2与所述磁电阻参考单元3同为具有相同磁多层薄膜结构的AMR单元或具有相同磁多层薄膜结构的GMR单元;所述磁电阻传感单元2与所述磁电阻参考单元3的上分别覆盖Pd层,在覆盖在所述磁电阻参考单元3的Pd层的上方再覆盖一层钝化绝缘层7。

[0048] 所述磁多层薄膜结构通过半导体微加工工艺制成带状蛇形电路,所述带状蛇形电路的平行线段沿X方向,所述带状蛇形电路的拐角沿Y方向,并且相邻所述带状蛇形电路的平行线段之间形成有间隙,所述间隙的长轴沿X方向,所述间隙的短轴沿Y方向;所述半导体微加工工艺包括但不限于光刻蚀技术、离子刻蚀技术。其中,电流在X-Y平面内沿着所述蛇形电路流动。

[0049] 其中,所述磁电阻传感单元2上覆盖的Pd层吸收氢气后改变磁电阻传感单元2中铁磁层的磁各向异性;所述钝化绝缘层7隔离氢气避免磁电阻参考单元3中铁磁层的磁各向异性的变化;根据参考桥式结构6吸收氢气前后的输出电压值的变化检测氢气浓度。

[0050] 进一步的,所述衬底1的材料包括但不限于Si、SiO₂、康宁玻璃等中的一种。

[0051] 进一步的,如图1所述,传感臂4和参考臂5连接为全桥结构,传感臂4包括第一传感臂41和第二传感臂42,以及参考臂5包括第一参考臂51和第二参考臂52。所述传感臂4与所述参考臂5电连接成参考桥式结构6。

[0052] 所述磁电阻参考单元的Pd层的上覆盖有钝化绝缘层7;所述钝化绝缘层7的材料包括但不限于光刻胶、Al₂O₃、氮化硅SiN中的一种。

[0053] 具体的,图2(a)为本发明实施例提供的AMR单元的磁多层薄膜结构示意图。如图2(a)所示,所述AMR单元的磁多层薄膜结构100自下而上包括:种子层11、[PMA界面层12/铁磁层13]_n、Pd层14,其中n属于自然数。

[0054] 具体的,图2(b)为本发明实施例提供的GMR单元为GMR自旋阀时的磁多层薄膜结构示意图。如图2(b)所示,GMR自旋阀时磁多层薄膜结构200自下而上包括:种子层11、反铁磁层21、PMA铁磁层22、缓冲层23、Cu间隔层24、缓冲层23、铁磁层13、[PMA界面层12/铁磁层13]_m、Pd层14,其中,m属于自然数。

[0055] 具体的,图2(c)为本发明实施例提供的GMR单元为GMR自旋阀时的另一种磁多层薄膜结构示意图。如图2(c)所示,所述GMR自旋阀时的另一种磁多层薄膜结构300自下而上包括:种子层11、PMA界面层12、PMA铁磁层22、缓冲层23、Cu间隔层24、缓冲层23、铁磁层13、[PMA界面层12/铁磁层13]_k、Pd层14,其中k属于自然数。

[0056] 具体的,图2(d)本发明实施例提供的GMR单元为具有强的层间反铁磁耦合的GMR多

层膜堆栈时的磁多层薄膜结构示意图。如图2(d)所示,所述GMR多层膜堆栈时的磁多层薄膜结构400自下而上包括:种子层11、[Pd层14/铁磁层13/非磁性中间层25/铁磁层13]_p、Pd层14,其中p属于自然数。

[0057] 在本实施例中,所述Pd层14在相邻所述铁磁层13中诱导出垂直磁各向异性。所述Pd层14吸收氢气后,改变在相邻所述铁磁层13中诱导出的垂直磁各向异性,导致所述铁磁层13的磁矩发生旋转,并产生出与氢气浓度正相关的磁电阻变化。

[0058] 具体地,所述种子层11的材料包括但不限于钽Ta、钨W中的一种。所述PMA界面层12的材料包括但不限于氧化镁MgO、钯Pd、铂Pt中的一种。所述钝化绝缘层7的材料包括但不限于为光刻胶、氧化铝、氮化硅中的一种。

[0059] 所述PMA铁磁层22的材料包括但不限于钴Co、钴铁硼CoFeB中的一种,所述缓冲层23的材料包括但不限于钽Ta、钌Ru的一种,所述非磁性中间层25的材料包括但不限于铜Cu、钌Ru、钯Pd、铬Cr、金Au、银Ag中的一种。

[0060] 进一步的,图3为本发明实施例提供的铁磁层的磁化方向示意图。如图3所示,所述铁磁层13的易轴垂直于X-Y平面,Pd层14在铁磁层13中诱导出垂直磁各向异性,使得所述铁磁层13的磁矩在X-Z平面内向相邻Pd层14偏转的角度范围在10°至80°之间,所述铁磁层13为磁致伸缩材料,包括但不限于铁Fe、钴Co、镍Ni单元素中的一种,或者钴铁CoFe、镍铁NiFe、钴铂CoPt、钴钯CoPd、钴铁硼CoFeB、镍铁钴NiFeCo合金中的一种。

[0061] 进一步的,在所述衬底1下方设置块状永磁体,所述块状永磁体产生沿Z轴正方向的磁场;或者在所述衬底1与所述参考桥式结构6之间有薄膜永磁体,所述薄膜永磁体产生沿Z轴正方向的磁场;或者在所述带状蛇形电路上方或下方有长条状永磁体阵列,所述长条状永磁体阵列包括多个长条状永磁体,所述长条状永磁体介于所述带状蛇形电路的平行线段之间的间隙处,并产生沿Y轴正方向的磁场。

[0062] 在本实施例中,为了使所述铁磁层13的磁矩M在X-Z平面内的偏转角度位于在所述优选范围内,可以根据需要添加位于X-Y平面上的永磁体。本实施例提供永磁体的类型主要包括:位于所述衬底1下方的块状永磁体,图4(a)为本发明实施例提供的块状永磁体相对于磁多层薄膜结构的位置示意图,如图4(a)所示,所述块状永磁体30位于所述衬底1下方,所述块状永磁体30产生沿Z轴正方向的磁场。或者可以包括:位于所述衬底1与所述磁多层薄膜结构之间的薄膜永磁体,图4(b)为本发明实施例提供的薄膜永磁体相对于磁多层薄膜结构的位置示意图;如图4(b)所示,薄膜永磁体40位于衬底1与所述磁多层薄膜结构A之间,所述薄膜永磁体40产生沿Z轴正方向的磁场。或者可以包括:位于所述带状蛇形电路的平行线段之间形成的间隙中的长条状永磁体阵列,图4(c)为本发明实施例提供的长条状永磁体阵列与带状蛇形电路的相互位置示意图,如图4(c)所示,长条状永磁体阵列50位于所述带状蛇形电路的平行线段之间形成的间隙中,所述长条状永磁体阵列50包括多个长条状永磁体,所述长条状永磁体产生沿Y轴正方向的磁场,以所述磁电阻参考单元3为例,所述长条状永磁体阵列50包括多个长条状薄膜永磁体501、502、…、50i、…、50M,其中i为小于M的自然数。

[0063] 进一步的,所述传感臂4和参考臂5可以连接成全桥、半桥或者准桥。示例性的,图5为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器的全桥结构示意图。如图5所示,第一传感臂41的第一端连接第一参考臂51的第一端,第一传感臂41的第二端连接第二参考臂52的第一端,第一参考臂51的第二端连接第二传感臂42的第一端,第二参考臂52的第二端连接

第二传感臂42的第二端。

[0064] 图6(a)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器没有氢气时的原理图,图6(b)为本发明实施例提供的氢气传感器存在氢气时的原理图。需要说明的是,本实施例是以磁电阻传感单元2与磁电阻参考单元3是具有相同磁多层薄膜结构的AMR单元为例进行说明。

[0065] 图7(a)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器没有氢气时的原理图,图7(b)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器存在氢气时的原理图。需要说明的是,本实施例是以磁电阻传感单元2与所述磁电阻参考单元3是具有相同磁多层薄膜结构的GMR自旋阀为例进行说明。

[0066] 图8(a)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器没有氢气时的原理图,图8(b)为本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器存在氢气时的原理图。需要说明的是,本实施例是以磁电阻传感单元2与所述磁电阻参考单元3是具有相同磁多层薄膜结构的GMR多层膜堆栈为例进行说明。

[0067] 结合图6(a)、图6(b)、图7(a)、图7(b)、图8(a)和图8(b)所示,对本发明所述基于磁阻元件的氢气传感器的工作原理做一个简要说明。当外界环境中没有氢气时,在所述磁电阻传感单元2中,位于磁多层薄膜结构最上方的Pd层14的电阻为 R_0 ,其下方的铁磁层13的磁矩 M 与电流 $I+$ 的夹角为 θ ,所述铁磁层13的各向异性磁电阻为 $\Delta R \cos^2 \theta$,则磁电阻传感单元2的总电阻 R_s 为 $R_s = R_0 + \Delta R \cos^2 \theta$ 。

[0068] 在所述磁电阻参考单元3中,位于磁多层薄膜结构最上方的Pd层14的电阻为 R_0 ,其下方的铁磁层13的磁矩 M 与电流 $I-$ 的夹角为 $\pi - \theta$,所述铁磁层13的各向异性磁电阻为 $\Delta R \cos^2 (\pi - \theta) = \Delta R \cos^2 \theta$,则所述磁电阻参考单元3的总电阻 R_r 为 $R_r = R_0 + \Delta R \cos^2 \theta$ 。于是,电压信号输出为 $V_{out} = V_2 - V_1 = \frac{R_s - R_r}{R_s + R_r} V_{cc} = 0$ 。

[0069] 当环境中存在氢气时,在所述磁电阻传感单元2中,位于磁多层薄膜结构最上方的Pd层14吸收氢气后膨胀,其电阻增加为 R_0' 。而同时,位于磁多层薄膜结构最上方的Pd层14在其下方的铁磁层13中诱导的垂直磁各向异性亦发生改变,使得所述铁磁层13的磁矩 M 在X-Z平面内旋转,旋转角度 $\Delta \theta$ 与氢气的浓度正相关,则磁矩 M 与电流 $I+$ 的夹角变为 $\theta' = \theta - \Delta \theta$,所述铁磁层13的各向异性磁电阻增加为 $\Delta R \cos^2 \theta'$,因此,所述磁电阻传感单元2的总电阻 R_s' 为 $R_s' = R_0' + \Delta R \cos^2 \theta'$ 。

[0070] 在所述磁电阻参考单元3中,由于钝化绝缘层7将氢气阻隔开,故所述磁电阻参考单元3的总电阻 R_r 保持不变,仍然为 $R_r = R_0 + \Delta R \cos^2 \theta$ 。

[0071] 于是,电压信号输出为:

$$[0072] \quad V'_{out} = V'_2 - V'_1 = \frac{R'_s - R_r}{R'_s + R_r} V_{cc} = \frac{(R'_0 - R_0) + \Delta R (\cos^2 \theta' - \cos^2 \theta)}{(R'_0 + R_0) + \Delta R (\cos^2 \theta' + \cos^2 \theta)} V_{cc}。$$

[0073] 其中,记 $\theta' = \theta - \Delta \theta$ 的最大值为 $\Delta \theta_{max}$ 。 $\Delta \theta_{max}$ 依赖于磁多层薄膜结构中薄膜的材料及厚度,也受薄膜堆叠顺序的影响。为了更直观地说明本发明的磁电阻氢气传感器对外界氢气浓度的检测效果,图9为本实施例提供的 $\Delta \theta_{max}$ 不同情况下的氢气浓度与氢气传感器输出电压之间的示意图。进一步的, $\Delta \theta_{max}$ 在 5° 、 15° 和 35° 的氢气浓度与氢气传感器输出电压之间的关系如图9所示,由图9可知, $\Delta \theta_{max}$ 越大,氢气传感器对氢气浓度的检测效果越好。

[0074] 本发明实施例提供的基于磁阻元件的氢气传感器,包括:位于X-Y平面上的衬底;位于所述衬底上的磁电阻传感单元和磁电阻参考单元,磁电阻传感单元电连接成传感臂,磁电阻参考单元电连接成参考臂;传感臂与参考臂电连接成参考桥式结构;磁电阻传感单元与磁电阻参考单元是具有相同磁多层薄膜结构的AMR单元或是具有相同磁多层薄膜结构的GMR自旋阀或GMR多层膜堆栈。磁多层薄膜结构通过半导体微加工工艺制成带状蛇形电路,磁电阻参考单元上覆盖一层钝化绝缘层。本发明有很好的温度补偿和高灵敏度,并具有尺寸小、功耗低、探测氢气浓度范围广等优点。

[0075] 在上述实施例的基础上,本发明实施例还提供了一种利用如上述基于磁阻元件的氢气传感器检测氢气浓度的方法,其特征在于,包括:

[0076] 将氢气传感器置于包含有氢气的气体环境中,所述磁电阻传感单元上覆盖的Pd层吸收氢气,改变所述磁电阻传感单元的磁多层薄膜结构中的铁磁层的垂直磁各向异性,使得铁磁层的磁矩发生旋转,产生与氢气浓度正相关的磁电阻阻值的变化;

[0077] 根据磁电阻阻值的变化得到桥式结构的输出电压值的变化,根据桥式结构的输出电压值的变化检测氢气浓度。

[0078] 基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。尽管本发明就优选实施方式进行了示意和描述,但本领域的技术人员应当理解,只要不超出本发明的权利要求所限定的范围,可以对本发明进行各种变化和修改。

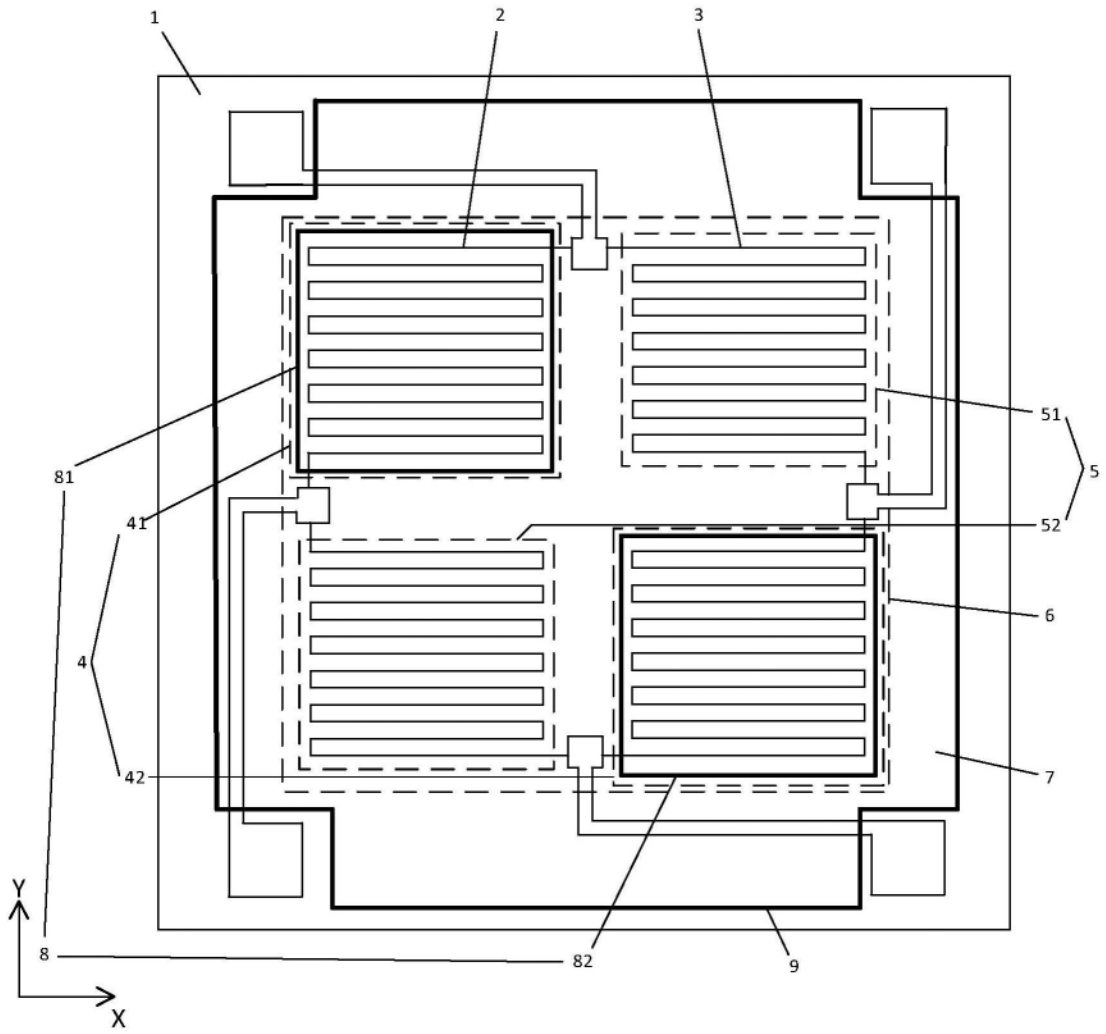


图1

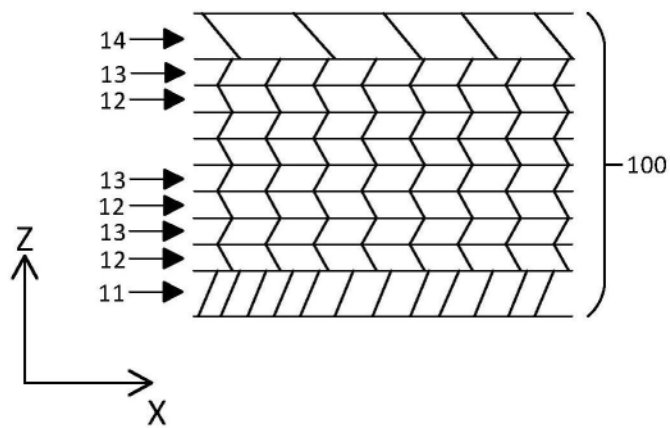


图2(a)

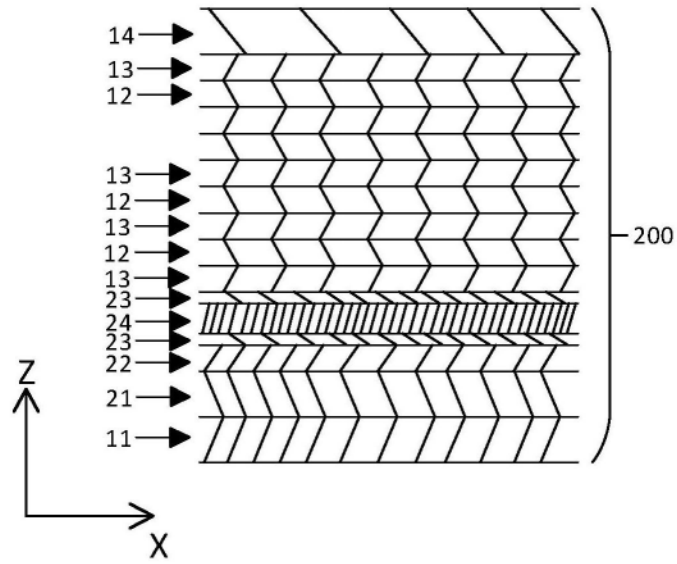


图2(b)

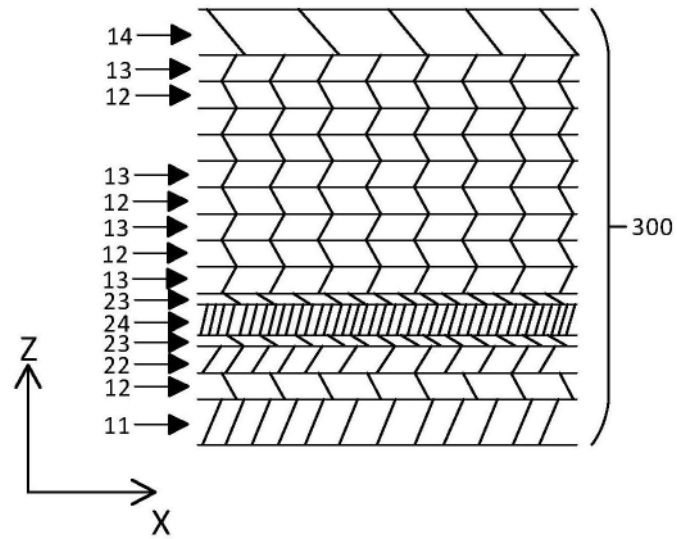


图2(c)

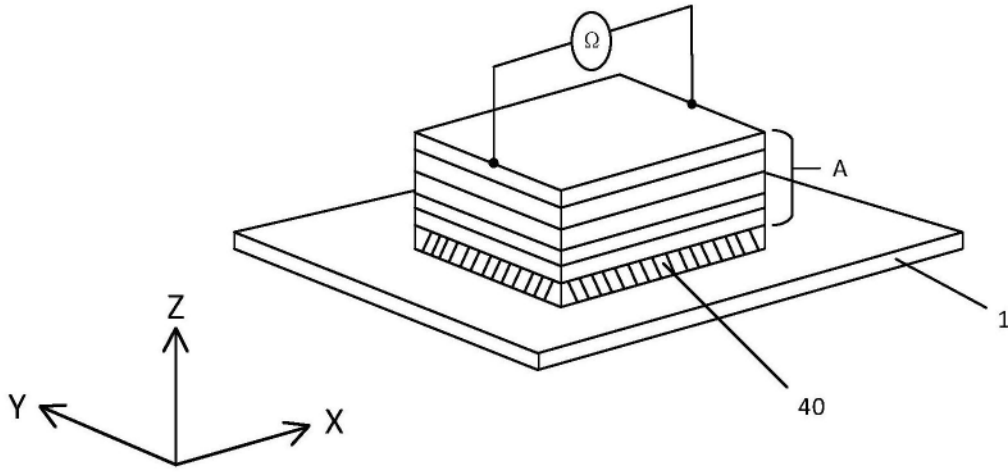


图4(b)

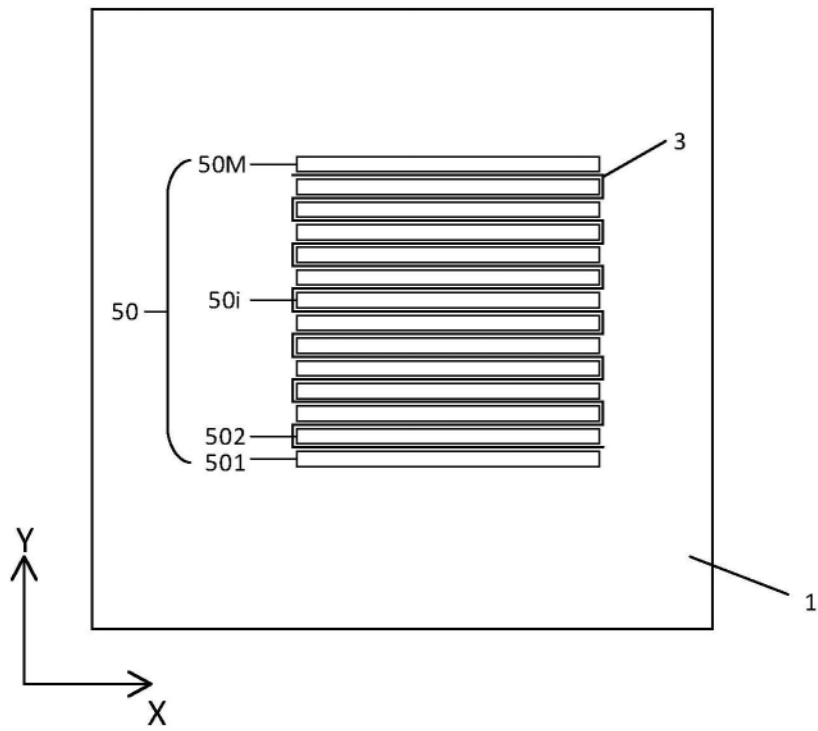


图4(c)

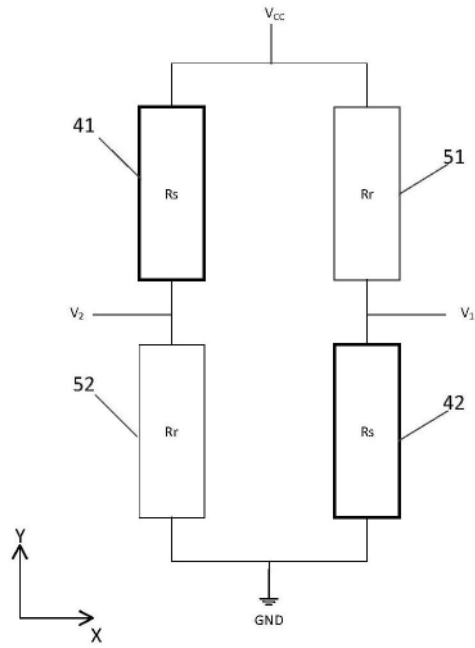


图5

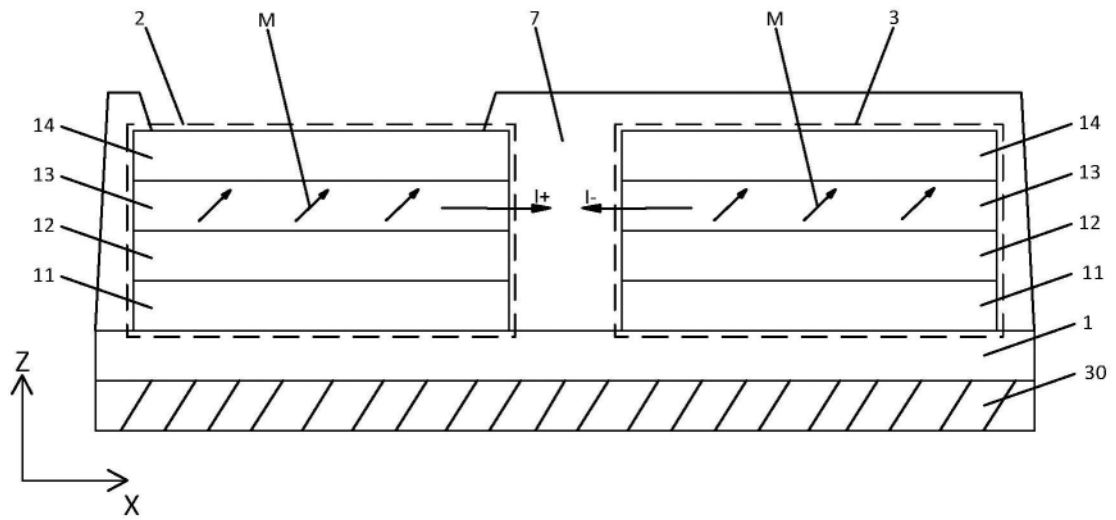


图6(a)

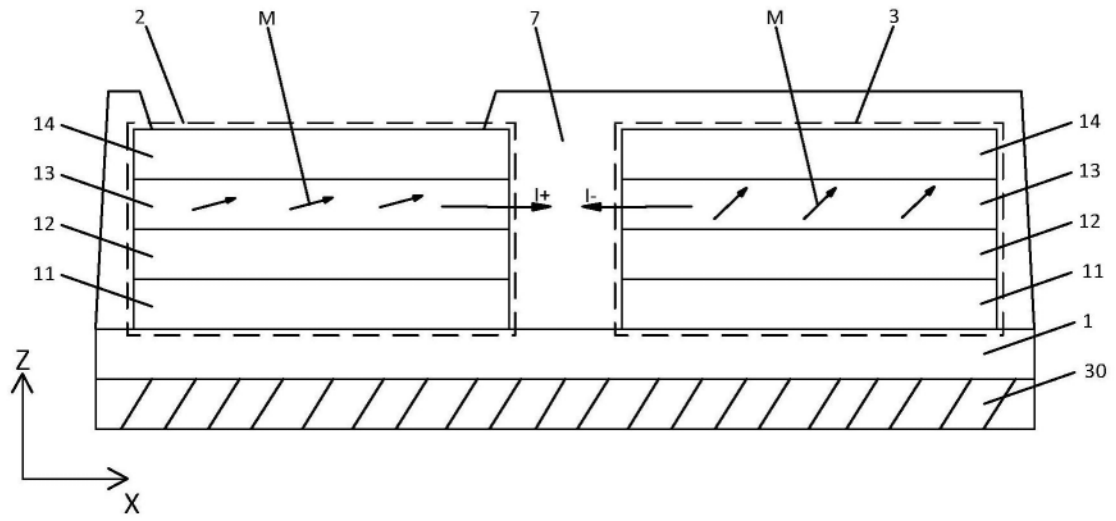


图6(b)

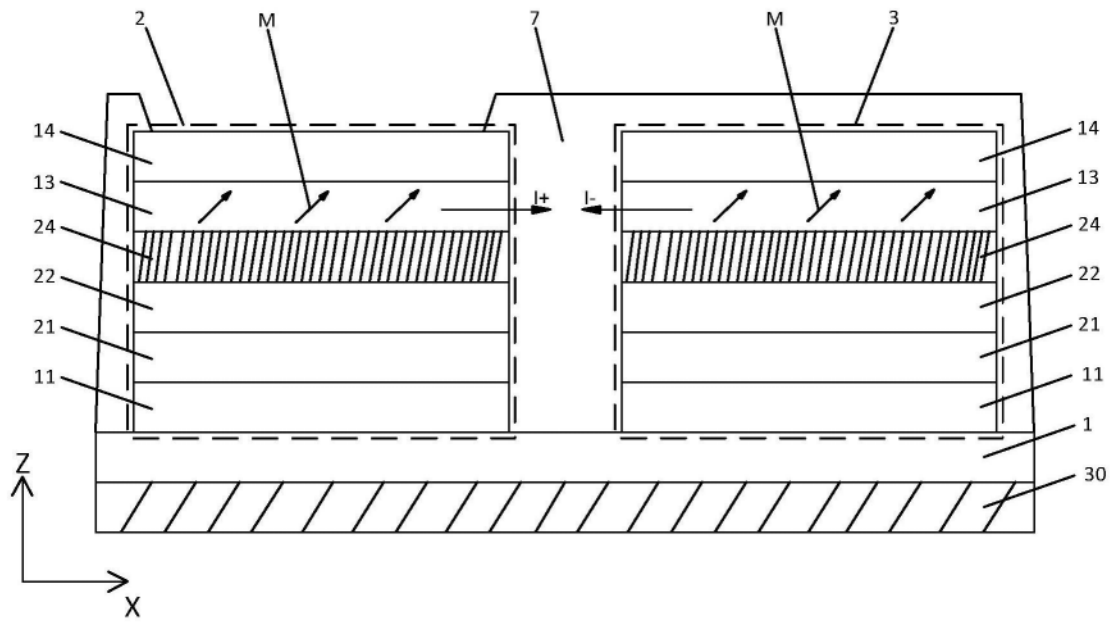


图7(a)

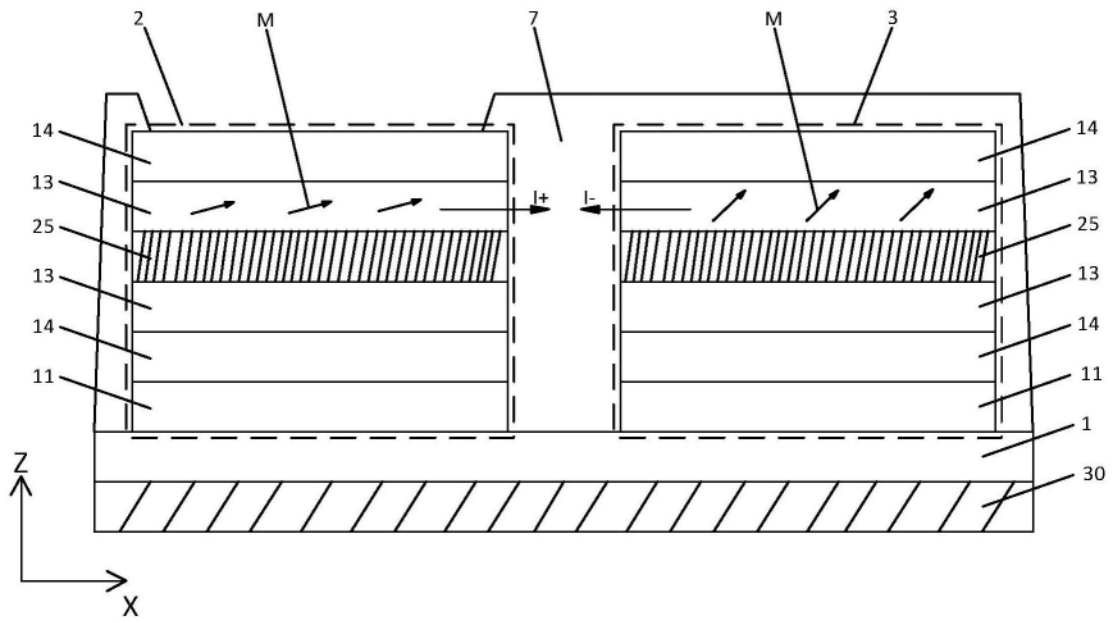


图7(b)

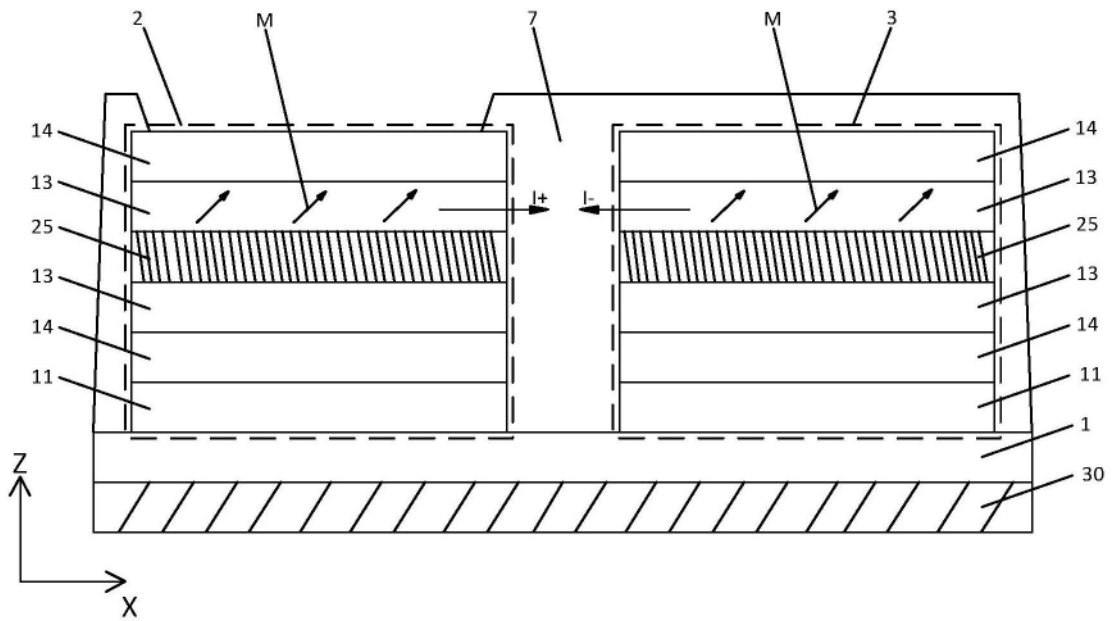


图8(a)

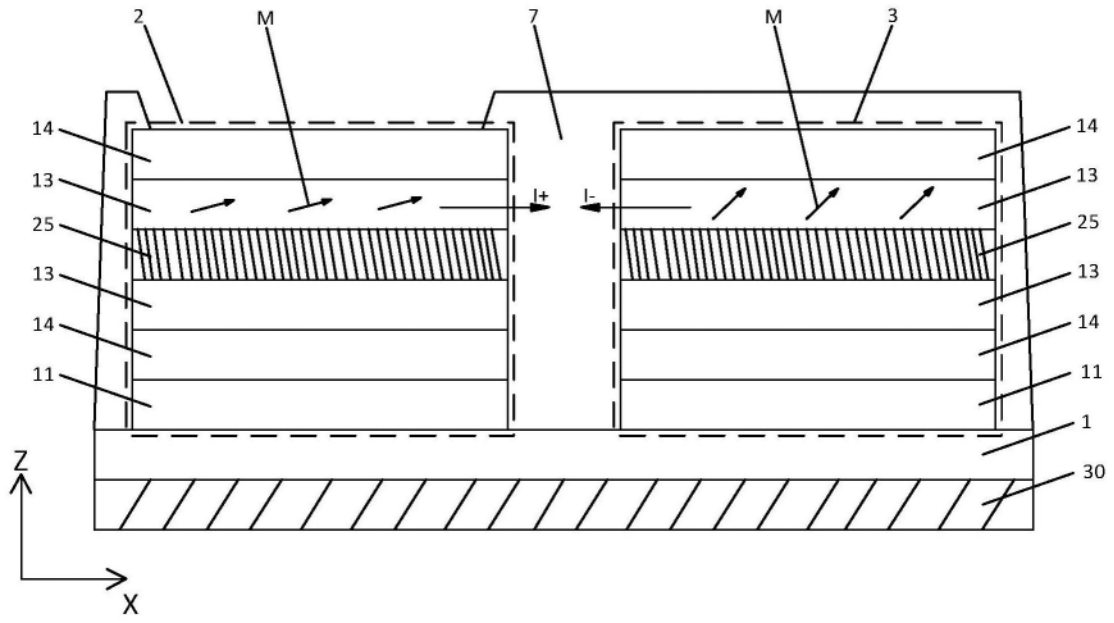


图8(b)

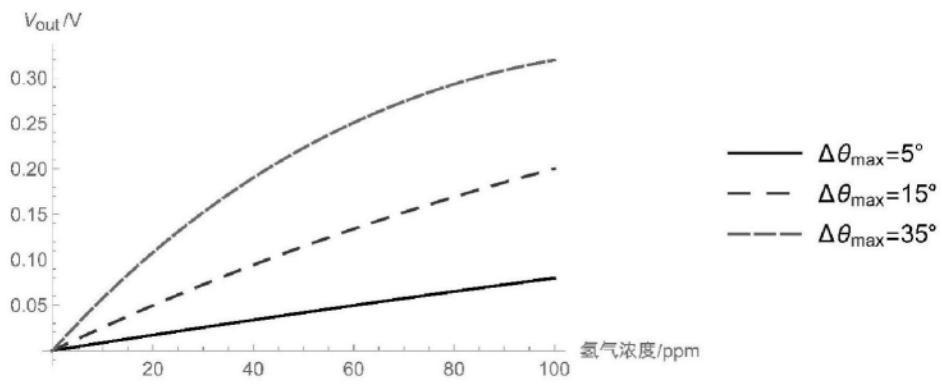


图9