

〈一般研究課題〉 磁気抵抗効果を利用した水素センサーの開発

助成研究者 名古屋大学 大島 大輝



磁気抵抗効果を利用した水素センサーの開発

大島 大輝
(名古屋大学)

Development of hydrogen detection sensor using magnetoresistance effect

Daiki Oshima
(Nagoya university)

Abstract :

In this study, the hydrogen detection sensor using magnetoresistance effect was developed. The giant magnetoresistance (GMR) film combined with the magnetostrictive material can detect the stress exerted on the sample. In order to detect the stress caused by the hydrogen gas, a Pd-based alloy expands its volume by absorbing hydrogen gas was deposited on the giant magnetoresistance film. In a hydrogen atmosphere, the resistances of Pd and PdSiCu films increased, indicating the films expanded in the hydrogen atmosphere. However, the expansion of the PdSiCu film did not affect the magnetic property of the magnetostrictive material FeSiB. It was considered that the isotropic expansion of the PdSiCu did not effectively apply the uniaxial stress which is required to obtain the change in the magnetic property of the magnetostrictive material. The optimizations of the GMR wire width and the PdSiCu thickness may be necessary to detect the hydrogen gas.

1. はじめに

2050年までに温室効果ガスの実質的な排出量をゼロにするカーボンニュートラル宣言など、近年、温室効果ガスの削減が厳しく求められている。日本のCO₂排出量の約20%は運輸部門からであり、あらゆる場所で自動車からのガスが排出されることを鑑みても、自動車からのガス発生を抑制するのは効果的である。この問題に対し、燃料電池車が提案されている。これは水素と酸素を化学反応させてエネルギーを得るもので、副生成物としては水が発生するのみであるから、温室効果ガ

ス放出の抑制に有効である。燃料電池車の普及が進むためには、水素生成コストの低減、水素貯蔵施設の拡充はもちろんであるが、それだけでは不十分である。水素は一般には危険なガスとの認識であり、水素が漏洩した場合には、いち早くそれを検知し遮断しなければならず、水素漏洩を検知するセンサの普及が必須である。

水素センサーには、熱線型半導体式、接触燃焼式、気体熱伝導式など種類が存在するが¹⁾、低感度、水素に対する選択性、動作のために酸素が必要、などデメリットがいくつかあり、これら全てを克服するようなセンサーはない。そこで、磁気抵抗型の応力センサーと水素吸蔵合金であるPd合金を組み合わせた水素検知技術を提案する。Pdは水素を吸蔵し体積が膨張することが知られており²⁾、その膨張を応力センサーで検知しようというものである。磁気抵抗型の応力センサーは10 - 100 ppmの歪みの検知も可能であり³⁾、微量の水素も高感度で検知できる可能性がある。また、磁気抵抗素子は微細加工プロセスで作製可能であり、安価にかつ多量にセンサー素子を生産できると考えられる。本研究では、巨大磁気抵抗(GMR)素子を利用した水素センサーの実現可能性を探る。

2. 実験方法

Pd合金膜およびGMR膜はマグネトロンスパッタ法で作製し、それぞれ熱酸化膜付Si基板上に成膜した。GMR膜の膜構成はSi sub. / SiO₂ / NiFe(5) / MnIr(10) / Co₉₀Fe₁₀(3) / Cu(3) / Co₉₀Fe₁₀(1.5) / FeSiB(20) / Ta(2) / PdSiCu(20)(カッコ内は膜厚を示し、単位はnm)とした。GMR効果を示すMnIr/CoFe/Cu/CoFeの上に磁歪材料であるFeSiBを成膜することでサンプルに加わった応力を磁気抵抗特性の変化として検出できる³⁾。さらに水素吸蔵合金であるPdSiCuを上層に成膜し、水素吸蔵によるPdSiCuの膨張を検出することを目的として実験を行った。ここで、PdSiCuの組成比はエネルギー分散型X線分光法により、Pd : Si : Cu = 57 : 27 : 16 (atm.%)であることがわかっている。作製したサンプルをフォトリソグラフィおよびArイオンミリングにより、図1に示すような10 μm幅の細線状に加工し、その細線の抵抗を磁界中で測定することで磁気抵抗効果の評価を行った。また、磁気抵抗効果の水素雰囲気中で測定するため、図2に示すような装置の作製を行った。空芯コイルの中心に来るようにPd合金膜およびGMR素子を真空チャンバ内に入れ、チャンバ内を真空にした後水素をチャンバ内に導入し、磁気抵抗効果を測定した。

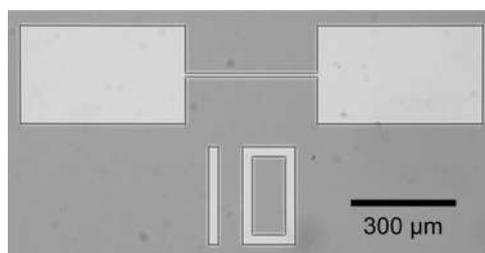


図1. 微細加工により作製したGMR細線

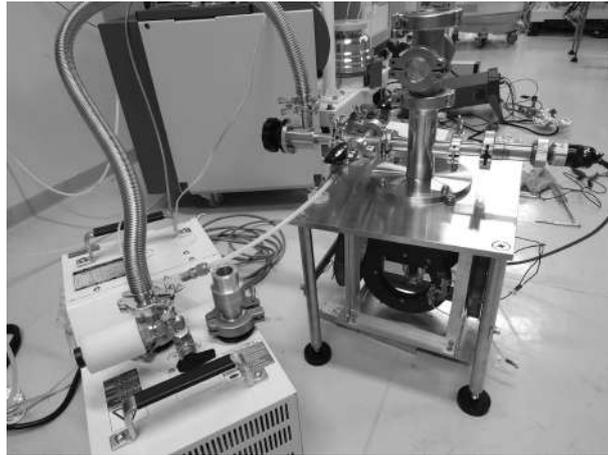


図2. 作製した水素チャンバ

3. 実験結果

3.1 磁気抵抗効果

GMR効果は自由層と固定層の磁化の相対角で抵抗の値が変化する効果であり、それぞれの層の磁化が平行／反平行になったときに抵抗値が最小／最大となる。外部磁界により磁化状態が変化することでサンプルの抵抗値が変化する。ゼロ磁界での磁化方向を決定するため、サンプル成膜中には磁界を加えており、磁界を加えた方向が磁化容易軸方向、それと直交する方向が磁化困難軸方向となっている。図3に作製した10 μm 幅の細線の(a)磁化容易軸方向、(b)磁化困難軸方向の磁気抵抗曲線を示す。容易軸方向の磁気抵抗曲線では抵抗の値は2値的に変化しており、弱磁界の抵抗変化は自由層の磁化反転、高磁界の抵抗変化は固定層の磁化反転に対応している。磁気抵抗比は最大2.5%であることがわかる。一方、困難軸方向の磁気抵抗曲線において、低磁界領域で抵抗の値は徐々に増加しており、自由層の磁化が容易軸方向から困難軸方向に回転していることを示している。さらに磁界を大きくしていくと抵抗値が下がってくるが、これは固定層の磁化も回転してしまっていることを表している。困難軸方向の磁気抵抗曲線から磁化自由層の異方性磁界は約50Oeと推定されるが、応力センサの場合、この異方性磁界の値が変化することで出力電圧に変化が生じる。

3.2 PdおよびPdSiCu合金単曹膜の水素吸蔵実験

Pd合金は水素を吸蔵することで膨張し、その結果抵抗値が変化することが知られている。また、Pd純金属では水素吸蔵の速度が遅くヒステリシスが存在するが、PdSiCuアモルファス合金膜にす

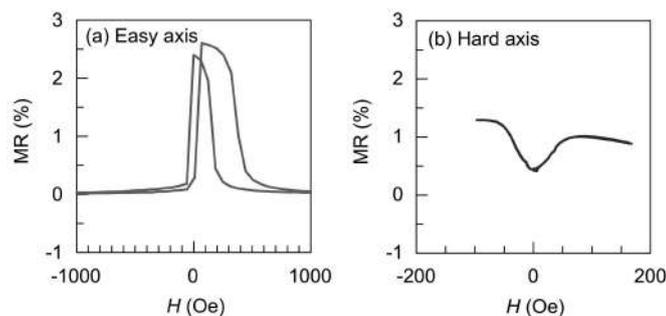


図3. 作製したGMR素子の(a)磁化容易軸方向および(b)磁化困難軸方向の磁気抵抗測定

ることによって水素吸蔵の速度が早くなり、ヒステリシスもなくなることが報告されている⁴⁾。GMR素子での水素吸蔵実験を試みる前に、まずはPdおよびPdSiCu合金単層膜を用いて水素吸蔵実験を行った。図3に(a) Pdおよび (b) PdSiCu合金単層膜の抵抗変化を示す。それぞれ膜厚は20 nmとした。実験は、真空中、水素雰囲気中、大気中のサイクルで抵抗測定を繰り返し行い、水素圧力を0.1 MPaから0.02 MPaずつ変化させて抵抗値の測定を行った。どちらの膜においても、真空中での抵抗値よりも水素雰囲気中での抵抗値が大きくなっており、どちらの膜も水素を吸蔵し膨張していることが推定される。時間経過による抵抗値の変化をしてみると、Pd単層膜ではサイクルを繰り返すことで抵抗値が徐々に変化しているのに対し、PdSiCu合金膜ではサイクルを繰り返しても抵抗値はほとんど変わっていない。これはPdSiCu合金膜が水素吸蔵に対してヒステリシスを示していないことを表している。また、PdSiCu合金膜においては、本研究課題で行った水素の圧力範囲では抵抗値の圧力依存性が見られなかったことから、水素に対して十分な感度を有していることがわかる。以上の結果は過去に報告されている結果と一致し⁴⁾、Pd純金属に対してPdSiCu合金が優位であると言える。

3.3 水素雰囲気中におけるGMR膜の磁気抵抗効果

PdSiCu合金膜を堆積させた10 μm幅のGMR細線を用い、水素雰囲気中で磁気抵抗効果測定を行った。図4に大気中、真空中、水素雰囲気中(0.03 MPa)、大気導入後の磁気抵抗曲線を示す。(a)は抵抗値を示しており、(b)はそれぞれの雰囲気中における $H = 0$ のときの抵抗値からの変化量を示している。図(a)を見ると、0.03 MPaの水素を導入した場合のみ全体的に抵抗が上昇していることがわかる。この結果から、GMR細線の抵抗は単に圧力により変化しているわけではなく、水素を導入したときのみ上昇しており、PdSiCu合金膜が水素のみに反応していることがわかる。しかしながら、図(b)の磁気抵抗率曲線を見ると、どの場合においても曲線の形状は全て同じであること

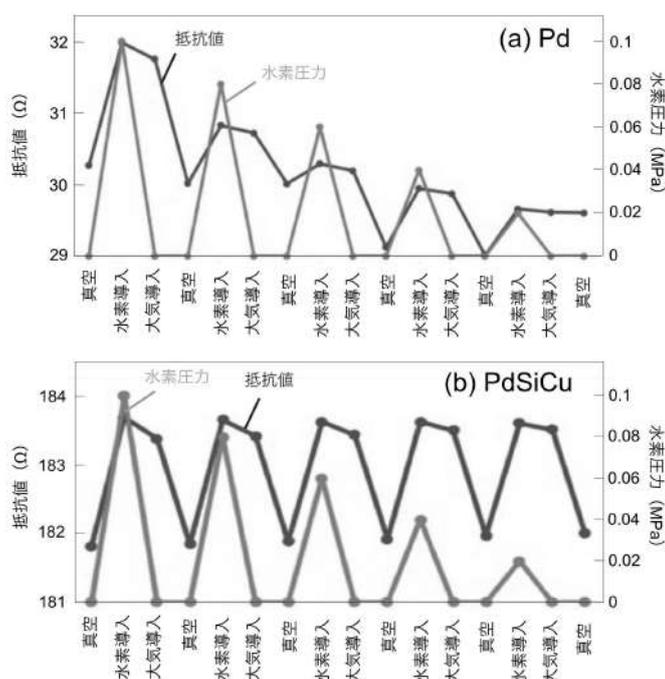


図4. (a)Pdおよび(b)PdSiCu膜の水素導入時の抵抗値の変化

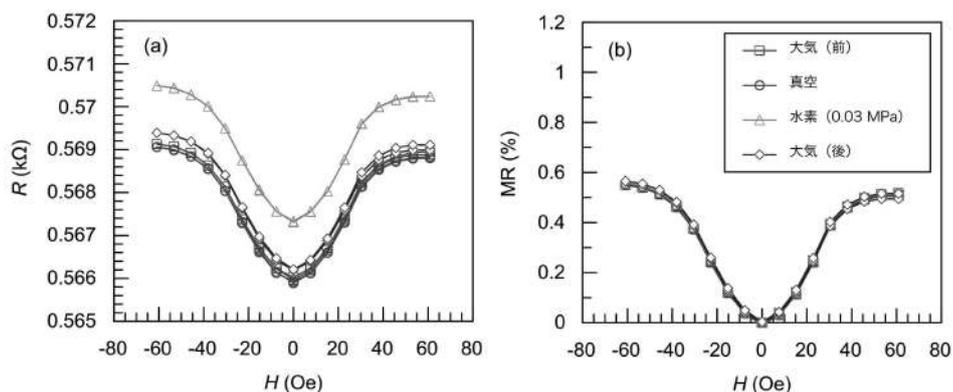


図5. 雰囲気によるGMR素子の磁気抵抗曲線の変化
(a)抵抗値 (b) $H=0$ からの磁気抵抗比

がわかり、水素吸蔵が磁気特性に影響を与えていない。磁化自由層の磁気特性を変化させるには磁歪材料であるFeSiBに一軸性の歪みを加える必要があり、今回の結果は水素吸蔵によるPdSiCuの膨張がFeSiBに一軸性の歪みを効率的に与えていないことを示唆している。これは、PdSiCuの膨張が等方的であるのに対し、逆磁歪効果に必要なものは異方的な応力であるという違いのためであると考えられる。もしくは、GMR膜の膜厚に対し、PdSiCu合金膜の膜厚が十分でなかった可能性がある。今回、異方的な応力を加えるため異方的な構造である細線状に加工を行ったが、十分な結果は得られなかった。FeSiBに効果的に一軸性の応力を加えるためには細線の幅やPdSiCu合金膜の膜厚の最適化を行う必要があると考えられる。

4. まとめ

本研究では、磁気抵抗型応力センサーと水素吸蔵合金であるPdSiCuを組み合わせた水素センサーの検討を行った。PdSiCu合金膜単層の水素吸蔵実験の結果、PdSiCu合金膜の抵抗値は水素雰囲気中で確かに増加し、PdSiCuは膨張していると推定される。一方、PdSiCu合金膜を堆積させたGMR素子において、水素雰囲気中での磁気特性の変化は見られなかった。これは等方的なPdSiCu合金膜の膨張が、磁歪材料であるFeSiB層に対し一軸性の応力を効果的に加えることができていないことを示唆する結果である。今回、GMR素子の幅は10 μm 、堆積させたPdSiCuの膜厚は20 nmとしたが、今後、最適化を行っていくことで磁気抵抗素子を利用した水素センサーの可能性を模索していく。

参考文献

- [1] 鈴木健吾, 日本燃焼学会誌, 第 61 巻, p.30 (2019).
- [2] Y. Jung, H. Suehiro, and Y. Sakai, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, vol.49, p. 1242 (2000).
- [3] Y. Hashimoto, N. Yamamoto, T. Kato, D. Oshima, and S. Iwata, *J. Appl. Phys.*, vol. 123, 113903 (2018).
- [4] S. Kajita, S. Yamaura, H. Kimura, and A. Inoue, *Mater. Trans. Vol. 51*, p.2133 (2010).