

doi:10.15199/48.2025.02.62

Analiza rozrzutu parametrów struktur magnetorezystancyjnych otrzymywanych metodą rozpylania magnetronowego

Streszczenie. W niniejszej pracy zastosowano metodę rozpylania magnetronowego do wytworzenia wielowarstwowych cienkich warstw przy użyciu chromu, permalaju i miedzi o różnej liczbie warstw. Pomiary rezystancji wykazały, że grubość otrzymanych warstw zależy od położenia podłoża na podstawie obrotowej. Uzyskiwane wartości współczynnika magnetorezystancji są większe dla struktur znajdujących się bliżej środka podstawy. Rozrzut parametrów wytworzonych struktur jest duży w ramach jednej serii struktur co stanowi wyzwanie w przypadku projektowania struktur o grubościach warstw rzędu nanometrów.

Abstract. In this work, magnetron sputtering method was used to produce multilayer thin-films using chromium, permalloy and copper with different numbers of layers. Resistivity measurements showed that the thickness of the obtained layers depends on the location of the substrate on the sputtering plate. The obtained magnetoresistance values are higher for structures closer to the center of the mounting plate. The variation in the parameters of the fabricated structures is wide within a single series of structures, which is a problem when designing structures with layer thickness requirements on the order of nanometers. (**Analysis of the scatter of parameters of magnetoresistive structures obtained by magnetron sputtering**)

Słowa kluczowe: rozpylanie magnetronowe, cienkie warstwy, magnetorezystancja, stałe pole magnetyczne

Keywords: magnetron sputtering, thin films, magnetoresistance, static magnetic field

Technologie wytwarzania cienkich warstw

Cienkie warstwy (*thin films*) to ogólne określenie struktur, których jeden z trzech wymiarów przestrzennych jest znacznie mniejszy w porównaniu do pozostałych. Innymi słowy, cienkie warstwy mają wysoki stosunek powierzchni do objętości [1]. Struktury tego typu wykonywane są z różnych materiałów; metali, tlenków metali, półprzewodników, materiałów ceramicznych itd. W związku z tym, cienkie warstwy mają również szerokie zastosowanie; głównie w optyce i elektronice, a przez to właściwie w każdej dziedzinie przemysłu [2]. Pozwalają one na uzyskiwanie właściwości, które nie są obserwowalne w materiałach i strukturach w skali makro [3]. Jako że cienkie warstwy są bardzo ogólnym określeniem wielu rodzin struktur, klasyfikować można je ze względu na sposób ich otrzymywania.

Technologie wytwarzania cienkich warstw w przeważającej większości wymagają (1) źródła materiału, z którego cienka warstwa ma być wykonana, (2) podłoża, na którym cienka warstwa powstanie oraz (3) odpowiednich warunków niezbędnych do przeprowadzenia procesu. Najbardziej ogólny podział technologii otrzymywania cienkich sprowadza się do wyróżnienia dwóch grup: metod PVD (*Physical Vapour Deposition* – fizycznego osadzania z fazy gazowej) oraz metod CVD (*Chemical Vapour Deposition* – chemicznego osadzania z fazy gazowej) [4]. W przypadku metod CVD mamy do czynienia z reakcjami chemicznymi zastosowanych substratów, które skutkują uzyskaniem cienkich warstw. Z tego względu, metody te są zwykle bardziej skomplikowane od metod typu PVD [5]. Są one szczególnie użyteczne do tworzenia cienkich powłok ze względu na możliwości dotarcia gazu do przysłoniętych fragmentów pokrywanego elementu [6]. W zastosowaniach tych istotne są również dobra adhezja napyłonego materiału do podłoża oraz możliwości przeprowadzenia procesu na materiałach o różnych właściwościach [7].

Metody PVD wydawać mogą się prostszymi od metod CVD. Wymagają one jednak uzyskania oraz utrzymania rygorystycznych warunków tj. odpowiedniej temperatury i ciśnienia w komorze napyłania. Metody fizycznego napyłania z fazy gazowej również podzielić można na dwie grupy: metody naporowywania (*evaporation*) i rozpylania (*sputtering*). Cząsteczki materiału źródła materiału (*targetu*) odparowują w przystosowanej do tego komorze, a

następnie osadzają się na przygotowanym podłożu. Różnice między metodami napyłania i rozpylania polegają na sposobie wybicia cząstek ze źródła materiału. Naporowywanie wykorzystuje działło elektronowe w celu wybicia atomów ze źródła. Możliwe jest również wykorzystanie energii cieplnej. Podgrzanie źródła w warunkach wysokiej próżni powoduje powstanie chmury gazu cząsteczek osiadających na podłożu.

Metody rozpylania wykorzystują jony, najczęściej argonu, w celu wybicia cząsteczek ze źródła w fazie stałej [8]. Obojętny gaz, wprowadzony do komory rozpylania, poddany działaniu silnemu polu elektrycznemu skutkuje powstaniem plazmy w komorze. W zależności od umiejscowienia elektrod plazma powstaje w całej przestrzeni komory lub obserwowany jest obszar gęstej plazmy jedynie nad powierzchnią źródła.

Rozpylanie magnetronowe

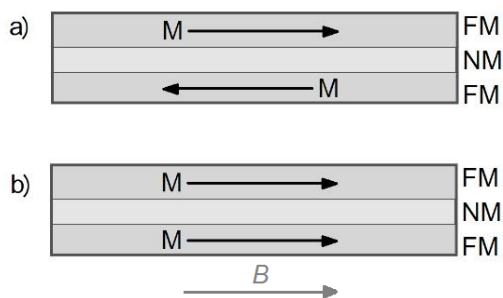
Rozpylanie magnetronowe jest rodzajem rozpylania jonowego. Od innych metod tego rodzaju wyróżnia go zastosowanie dodatkowego pola magnetycznego, w postaci magnesów trwałych lub elektromagnesu, pod powierzchnią źródła w celu zwiększenia efektywności procesu rozpylania. Kształt powstałego w ten sposób pola powoduje dryft elektronów wybitych podczas uwalniania cząsteczek ze źródła. Zatrzymane w ten sposób elektrony przy powierzchni targetu powodują dalsze wyładowania, kaskadując tym samym kolejne reakcje [9]. Magnetrony mogą być zasilane dwojako; za pomocą zasilacza stałoprądowego DC lub zmiennoprądowego RF (*radio frequency*). Wybór sposobu zasilania jest najczęściej determinowany poprzez rodzaj rozpylanego materiału. Zasilanie zmiennoprądowe stosowane jest w przypadku materiałów wymagających większej mocy do przejścia w stan gazowy m.in. materiałów o niskiej przewodności elektrycznej, takich jak tlenki i ceramiki. W przypadku wykorzystania materiałów metalicznych wystarczające jest zastosowanie zasilania DC.

W niniejszych badaniach wykorzystano system rozpylania magnetronowego NANO 36™ Kurt J. Lesker®. Struktury, których dotyczy ta praca, występują jedynie warstwy metaliczne, a więc podczas procesów rozpylania magnetronowego wykorzystywane zostało zasilanie stałoprądowe.

Magnetoopór

Zjawiska magnetooporu obejmują szeroką grupę zjawisk, polegających na zmianie rezystancji próbki pod wpływem działania zewnętrznego pola magnetycznego [10]. Jednak każde z nich może mieć odmienną naturę fizyczną. Zjawisko anizotropowego magnetooporu AMR polega na zmianie rezystancji materiału ferromagnetycznego w zależności od wzajemnej konfiguracji wektorów natężenia prądu przepływającego przez próbkę oraz indukcji zewnętrznego pola. Zjawisko to zaobserwowane zostało już w XIX wieku. W 1988 roku dwa niezależne zespoły z Niemiec i Francji opublikowały prace, w których przedstawiali odkrycie efektu określonego jako gigantyczny magnetoopór [11], [12]. Wytworzyli oni metodą epitaksji z wiązek molekularnych MBE (będącej rodzajem naparowywania) wielowarstwowe struktury składające się z naprzemiennych warstw ferromagnetycznych (żelaza) oraz warstw niemagnetycznych (chromu). Na podstawie wcześniejszych badań spodziewali się wystąpienia w naprzemiennych warstwach ferromagnetycznych sprzężenia antyferromagnetycznego – sytuacji, w której kierunki namagnesowań kolejnych warstw będą antyrównoległe [13]. Jak przewidywano, przyłożenie dodatkowego zewnętrznego pola magnetycznego o odpowiedniej wartości indukcji skutkowało zmianami kierunku namagnesowań warstw ferromagnetycznych. Zmiany te objawiały się zmianami rezystancji struktur. W porównaniu ze znanym już zjawiskiem anizotropowego magnetooporu zmiany rezystancji były znacznie większe – przyjęło się więc nazywać wykazane zjawisko zaproponowanym określeniem gigantycznego magnetooporu.

Gigantyczna magnetorezystancja jest jednym z podstawowych zjawisk spintroniki. Zjawisko to obserwowane jest głównie w próbkach cienkowarstwowych na które składają się warstwy z materiałów ferromagnetycznych (FM) odseparowanych warstwami o słabych właściwościach magnetycznych (NM). Elektrony przewodzenia, oprócz rozpraszania się na fononach w objętości materiałów, rozpraszane są również na granicach warstw FM/NM [14].



Rys. 1. Konfiguracja (a) antyrównoległa AP oraz (b) równoległa P cienkowarstwowej struktury typu FM/NM/FM, gdzie: M – wypadkowe namagnesowanie warstwy, B – indukcja zewnętrznego pola magnetycznego

Wyróżnić można dwa charakterystyczne stany dla struktur wielowarstwowych. Odpowiednie dobranie grubości przekładek niemagnetycznych skutkuje uzyskaniem konfiguracji antyrównoległej AP (*antiparallel*) – kolejne warstwy ferromagnetyczne mają przeciwny kierunek namagnesowania, co przedstawione zostało na rysunku 1a. Przyłożenie zewnętrznego pola powodować ma zmianę konfiguracji na równoległą P (*parallel*) (Rys. 1b), dla której rezystancja struktury jest najmniejsza.

Przygotowanie struktur

W ramach niniejszej pracy wyprodukowane zostały struktury cienkowarstwowe czterech serii w konfiguracji $\text{Cr}(30)/\text{NiFe}(30)/[\text{Cu}(2,5)/\text{NiFe}(30)]_n$, gdzie liczba $n=\{1, 2, 4, 8\}$, a liczby w nawiasach oznaczają grubości poszczególnych warstw wyrażone w nanometrach. Parametry procesów rozpylania każdej z warstw przedstawione zostały w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry rozpylania

Materiał	Grubość [nm]	Czas procesu [min]	Prędkość przepływu Argonu [sccm]	Gęstość mocy plazmy [W/sq-cm]
Cr	30	26	175	150
NiFe	30	20-25	125	100
Cu	2,5	3	100	50

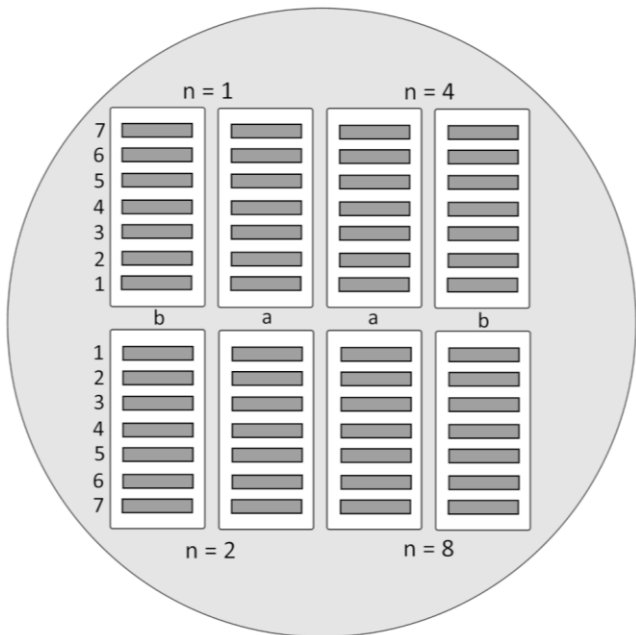
Procesy rozpylania mogą być przeprowadzone po uzyskaniu w komorze napyłania próżni o wartości 10^{-5} Torr. Gęstość mocy plazmy oraz prędkość przepływu argonu są parametrami zalecanymi przez producenta każdego ze źródeł materiału. Szybkość rozpylania monitorowana jest podczas procesu rozpylania, co jest możliwe dzięki zastosowaniu kwarcowego rezonatora w komorze napyłania. Żądana grubość wytworzonej warstwy uzyskiwana jest poprzez dostosowanie czasu rozpylania.

Chrom jest materiałem antyferromagnetycznym i jego obecność w cienkowarstwowych strukturach GMR dyktowana jest chęcią magnetycznego zamocowania jednej z warstw ferromagnetycznych. W strukturach takich, określanych zaworami spinowymi SV (*spin-valve*), przemagnesowaniu ma ulegać tylko jedna z warstw ferromagnetycznych, określana jako warstwa wolna [15]. W celu wystąpienia sprzężenia antyferromagnetycznego możliwe jest również przeprowadzenie dodatkowego procesu wygrzewania takiej struktury w obecności zewnętrznego pola magnetycznego [16], [17]. W przedstawionych badaniach proces wygrzewania nie został przeprowadzony, jak również nie zastosowano dodatkowego pola magnetycznego podczas procesu napyłania. W wytworzonych strukturach warstwa chromu nie pełni roli mocującej warstwę ferromagnetyczną. Potencjalnie zmniejsza ona efekt gigantycznego magnetooporu wprowadzając warstwę, w której nie nastąpi różnica intensywności rozpraszania elektronów o różnych spinach.

Permaloj jest często używany w układach spintronicznych ze względu na bardzo dobre właściwości materiału magnetycznie miękkiego. W badaniach wykorzystany został permaloj $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$. Miedź jest wykorzystywana powszechnie w przewodach elektrycznych, ponieważ charakteryzuje się jedną z największych wartości przewodności elektrycznej przy jednoczesnym zachowaniu słabych właściwości magnetycznych; jest to materiał dielektryczny.

W celu zdefiniowania wymiarów struktur, na szklane podłoża naklejona została taśma kaptonowa, która została usunięta po zakończeniu procesów technologicznych. Szerokość i długość struktur wynoszą odpowiednio 2 mm i 20 mm. Podczas procesu rozpylania, podłoża były zamontowane w komorze napyłania na okrągłej podstawie do montażu o średnicy 225 mm. Rozkład podłoży i poszczególnych próbek na podstawie przedstawiony został na rysunku 2.

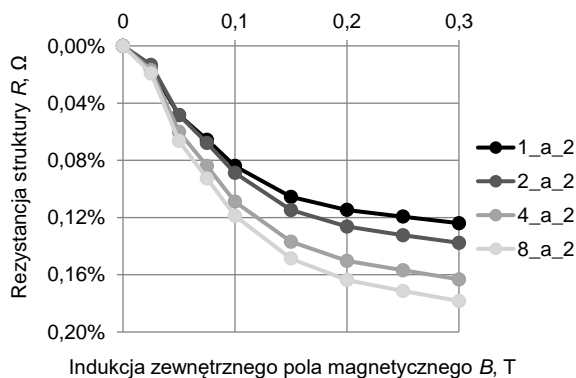
Wytwarzanie każdej z czterech serii dokonywane było symultanicznie; po osiągnięciu żądanej liczby warstw część podłoży z obrotowej podstawy było usuwanych i kontynuowano dalsze procesy rozpylania.



Rys. 2. Rozkład poszczególnych podłoży i próbek na talerzu obrotowym. Oznaczenia: n – liczba określająca liczbę warstw miedzi, a/b – oznaczenia podłoży tej samej serii, liczba 1-7 – liczba porządkowa struktury w ramach jednego podłoża szklanego.

Wyniki

Gotowe struktury poddawane były pomiarom rezystancyjnym w zewnętrznym polu magnetycznym silnych magnesów neodymowych. Kierunek działającego pola magnetycznego był równoległy zarówno względem płaszczyzny struktury, jak i z kierunkiem przepływu prądu pomiarowego przez strukturę. Wyznaczony współczynnik magnetorezystancji przykładowych struktur każdej z czterech serii, w zakresie indukcji pola magnetycznego od 0 do 0,3 T, przedstawione zostały na rysunku 3.



Rys. 3. Zmiany rezystancji przykładowych struktur czterech serii w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego B w zakresie 0 – 0,3 T

Wyniki pomiarów rezystancji struktur w zerowym polu magnetycznym przedstawione zostały na rysunku 4. Część struktur uległa zniszczeniu podczas montażu w celu przeprowadzenia pomiarów i nie mogła zostać uwzględniona w pomiarach. Na rysunkach 4 i 5 zachowane zostały pozycje poszczególnych struktur zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 2.

9609 Ω	4452 Ω	3752 Ω	11723 Ω
6120 Ω	3973 Ω	3046 Ω	-
4800 Ω	2732 Ω	-	4725 Ω
4401 Ω	2558 Ω	1654 Ω	3870 Ω
3303 Ω	2089 Ω	1499 Ω	2775 Ω
3259 Ω	2000 Ω	1403 Ω	2473 Ω
3240 Ω	1957 Ω	-	2338 Ω

-	1652 Ω	713 Ω	-
2736 Ω	1702 Ω	884 Ω	-
2904 Ω	1842 Ω	913 Ω	2058 Ω
3740 Ω	2110 Ω	1008 Ω	2495 Ω
-	2249 Ω	-	3865 Ω
5674 Ω	2914 Ω	1736 Ω	-
9523 Ω	3985 Ω	2794 Ω	9364 Ω

Rys. 4. Rozkład wartości rezystancji struktur wielowarstwowych Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_n czterech serii (dla n={1, 2, 4, 8}) przy braku zewnętrznego pola magnetycznego

Zauważyć można, że rezystancje struktur znajdujących się w takich samych odległościach od środka obrotowej podstawy zależne są od liczby warstw składających się na strukturę. Im więcej warstw tym niższa jest wartość rezystancji struktury. Dla struktur znajdujących się na szklanych podłożach oznaczonych jako (b), a więc podłożach znajdujących się dalej od środka podstawy, wartości rezystancji są jednoznacznie większe.

Na rysunku 5 przedstawiony został wyznaczony współczynnik magnetooporu, obliczony jako różnica rezystancji w zerowym i w silnym polu magnetycznym odniesiona do rezystancji domyślnej (dla B=0 T). Współczynnik ten wyrażony został w procentach.

0,07%	0,09%	0,08%	0,05%
0,08%	0,10%	0,11%	-
0,07%	0,11%	-	0,08%
0,08%	0,12%	0,15%	0,09%
0,10%	0,12%	0,15%	0,11%
0,10%	0,12%	0,16%	0,12%
0,10%	0,12%	-	0,12%

-	0,15%	0,18%	-
0,11%	0,14%	0,18%	-
0,11%	0,14%	0,18%	0,12%
0,08%	0,14%	0,17%	0,11%
-	0,13%	-	0,10%
0,07%	0,12%	0,13%	-
0,08%	0,09%	0,12%	0,06%

Rys. 5. Wyznaczony współczynnik magnetorezystancji dla B=0,3 T struktur Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_n czterech serii (dla n={1, 2, 4, 8})

Z przedstawionych pomiarów wynika, że wartość uzyskanego współczynnika magnetorezystancji zależy od liczby wielowarstw. Dla struktur różnych serii

znajdujących się w tej samej pozycji względem środka obrotowej podstawy, większe współczynniki osiągnęte są przy większej liczbie warstw. Jest to tendencja zauważalna również na rysunku 3. Wartości współczynnika magnetooporu są niższe dla struktur znajdujących się dalej środka tarczy podstawy obrotowej, niezależnie od liczby warstw. Tendencję tą zaobserwować można już w ramach jednego podłoża szklanego struktur jednej serii. Uzyskane wartości współczynnika magnetooporu oscylują wokół 1%, maksymalne wartości wynoszące 0,18% uzyskane zostały dla struktur o największej liczbie warstw oraz znajdujących się blisko środka podstawy.

Wnioski

W ramach badań metodą rozpylania magnetronowego wytworzone zostały cztery serie struktur w konfiguracji $\text{Cr}(30)/\text{NiFe}(30)/[\text{Cu}(2,5)/\text{NiFe}(30)]_n$. Uzyskiwane zmiany rezystancji w funkcji wartości indukcji zewnętrznego pola magnetycznego pozwalają stwierdzić występowanie w nich zjawiska z rodziny magnetorezystancji. Ich konfiguracje zaprojektowane były tak, aby możliwie było zaobserwowanie w nich zjawiska gigantycznego magnetooporu. Namagnesowanie warstw w silnym polu magnetycznym dąży do równoległości względem prądu płynącego przez warstwy; zatem obserwowany spadek wartości rezystancji nie jest wynikiem zjawiska anizotropowego magnetooporu.

Trudnością w badaniach okazała się niska powtarzalność wykonywanych struktur. Z analizy pomiarów rezystancji struktur, mających zachować te same parametry, wynika, że różnią się one w zależności od odległości od środka podstawy obrotowej do montażu podłoża. Z uwagi na zachowane wymiary, tj. szerokość i długość próbek, problem stanowi najpewniej grubość uzyskiwanych warstw. Podstawa podczas przeprowadzania procesu obraca się w celu uzyskania równomiernej warstwy. Proces ten okazuje się być niezadowolający, gdy celem jest otrzymanie jednorodnej cienkiej warstwy grubości rzędu pojedynczych nanometrów na obszarze całego podłoża obrotowego. Można wnioskować, że największym problemem jest uzyskanie dokładnej grubości warstwy miedzi, ponieważ to ona w największym stopniu wpływa na uzyskiwane wartości współczynnika gigantycznego magnetooporu. Wydaje się, że niskie wartości współczynnika MR dla wszystkich uzyskanych struktur należy powiązać z możliwością nieuzyskania jednorodnej warstwy miedzi, co najprawdopodobniej prowadzi do otrzymania tzw. *pinholes* czyli miejsc, w których warstwy ferromagnetyczne się stykają. Prowadzi to bezpośrednio do obniżenia efektu gigantycznego magnetooporu. Należy zauważyć jednak, że nieciągłości warstw mogą zależeć również od chropowatości zarówno podłoża, jak również innych warstw.

Różnice grubości warstw w zależności od położenia na podstawie obrotowej względem osi obrotu oraz możliwa nieciągłość uzyskiwanych warstw stanowią poważny problem w przypadku wytwarzania struktur, w których parametry te odgrywają kluczową rolę w kontekście roli konstruowanej struktury. Świadomość istniejącego

problemu pozwoli w dokładniejszy sposób planować kolejne badania i zwracać uwagę na niedoskonałości wykorzystywanej metody.

Autorzy: mgr inż. Jakub Kisala, Politechnika Lubelska, Wydział Elektrotechniki i Informatyki, ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin, E-mail: j.kisala@pollub.pl; dr inż. Andrzej Kociubiński, Politechnika Lubelska, Wydział Elektrotechniki i Informatyki, ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin, E-mail: a.kociubinski@pollub.pl

LITERATURA

- [1] Mylvaganam K., Chen Y., Liu W., Liu M., Zhang L., Hard thin films: Applications and challenges, *Anti-Abrasive Nanocoatings Curr. Futur. Appl.*, (2014), 544-567
- [2] Benelmekki M., Erbe, A., Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21st century, *Frontiers of Nanoscience*, (2019), vol. 14, 1-34
- [3] Andrievski R. A., Size dependent effects in properties of nanostructured materials, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, (2009), vol. 21, 107-133
- [4] Wasa K., Kitabatake M., Adachi H., Thin film materials technology: Sputtering of compound materials, Springer, William Andrew Inc publishing, (2004), New York
- [5] Bhat D. G., Chemical vapor deposition. *Coatings Technol. Fundam. Testing, Process. Tech.*, (2006), 1, 277-355
- [6] Gibbs M. R. J., Hill E. W., Wright P., Magnetic Microelectromechanical Systems: MagMEMS, *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow, (2008), vol. 17, 457-526
- [7] Asatekin A., Barr M. C., Baxamusa S. H., Lau K. K. S., Tenhaeff W., Xu J., Gleason K. K., Designing polymer surfaces via vapor deposition, *Materials Today*, (2010), vol. 13(5), 26-33
- [8] Ghazal H. and Sohail N., Sputtering Deposition, *Thin Films - Deposition Methods and Applications, IntechOpen*, (2023)
- [9] Freund L. B., Suresh S., Thin Film Materials: Sputtering of compound materials, *Springer*, (2004)
- [10] Baraduc C., Chshiev M., Dieny B., Spintronic Phenomena: Giant Magnetoresistance, Tunnel Magnetoresistance and Spin Transfer Torque, *Giant Magnetoresistance (GMR), Sensors From Basis to State-of-the-Art Applications, Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*, (2013), vol. 6, 1-30
- [11] Baibich, M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, (1988), vol. 61(21), 2472-2475
- [12] Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W., Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic Interlayer exchange, *Phys. Rev. B*, (1989), vol. 39, 4828-4830
- [13] Grunberg P., Schreiber R., Pang Y., Walz U., Brodsky M. B., Sowers H., Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers, *Journal of Applied Physics*, (1987), vol. 61, 3750-3752
- [14] Dey P., Roj J. N., Spintronics, Fundamentals and Applications, *Springer*, (2021)
- [15] Guedes A., Almeida J. M., Cardoso S., Ferreira R., Freitas P. P., Improving magnetic field detection limits of spin valve sensors using magnetic flux guide concentrators, *IEEE Trans. Magn.*, (2007), vol. 43, 2376-2378
- [16] Kim M. J., Kim H. J., Kim K. Y., Jang S. H., Kang T., The annealing effect on GMR properties of PtMn-based spin valve, *J. Magn. Magn. Mater.*, (2002), vol. 239, 195-197
- [17] Feng Y., Chen J. Y., Wu K., Wang J. P., Design and fabrication of integrated magnetic field sensing system with enhanced sensitivity, *J. Magn. Magn. Mater.*, (2020), vol. 511, 166728