

# **Wpływ parametrów materiałowych, technologicznych i konstrukcyjnych na zjawisko magnetooporu w rezystorach cienkowarstwowych**

mgr inż. Jakub Kisała

Promotor:

prof. dr hab. Elżbieta Jartych

Promotor pomocniczy:

dr inż. Andrzej Kociubiński

*Bardzo dziękuję moim promotorom:*

*Pani prof. Elżbiecie Jartych oraz dr. inż. Andrzejowi Kociubińskiemu  
za cierpliwość, poświęcony czas i pomoc w przygotowaniu pracy  
doktorskiej.*

*Szczególne podziękowania dla moich Rodziców  
za ich wyrozumiałość i wsparcie.*

- Dziedzina nauk inżynieryjno-technicznych

- Dyscyplina naukowa:

**automatyka, elektronika, elektrotechnika  
i technologie kosmiczne**



POLITECHNIKA  
LUBELSKA  
WYDZIAŁ ELEKTROTECHNIKI  
I INFORMATYKI

# **Wpływ parametrów materiałowych, technologicznych i konstrukcyjnych na zjawisko magnetooporu w rezystorach cienkowarstwowych**

mgr inż. Jakub Kisała

Promotor:

prof. dr hab. Elżbieta Jartych

Promotor pomocniczy:

dr inż. Andrzej Kociubiński



# Spis treści

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| Streszczenie .....                                            | 7  |
| Summary.....                                                  | 8  |
| Wykaz ważniejszych skrótów i symboli .....                    | 9  |
| 1. Wprowadzenie.....                                          | 11 |
| 2. Cel pracy.....                                             | 13 |
| 3. Magnetoopór .....                                          | 15 |
| 3.1. Energetyczny model pasmowy.....                          | 16 |
| 3.2. Mechanizmy powstawania rezystancji.....                  | 18 |
| 3.3. Rodzaje magnetooporu.....                                | 20 |
| 3.4. Gigantyczny magnetoopór .....                            | 22 |
| 3.4.1. Magnetoelektronika.....                                | 22 |
| 3.4.2. Fizyczne podstawy gigantycznego magnetooporu.....      | 24 |
| 3.4.3. Geometrie struktur warstwowych .....                   | 26 |
| 3.4.4. Przewodnictwo elektronów .....                         | 29 |
| 4. Struktury wykazujące efekt gigantycznego magnetooporu..... | 32 |
| 4.1. Parametry materiałowe.....                               | 35 |
| 4.2. Parametry konstrukcyjne.....                             | 37 |
| 4.3. Parametry technologiczne .....                           | 44 |
| 4.4. Pozostałe właściwości struktur.....                      | 46 |
| 4.5. Zastosowania zjawiska gigantycznego magnetooporu.....    | 49 |
| 5. Technologie struktur cienkowarstwowych.....                | 51 |
| 5.1. Chemiczne osadzanie z fazy lotnej .....                  | 51 |
| 5.2. Metody roztworowe .....                                  | 53 |
| 5.3. Fizyczne metody osadzania z fazy lotnej .....            | 55 |
| 6. Rozpylanie magnetronowe .....                              | 58 |
| 6.1. Parametry technologiczne rozpylania magnetronowego.....  | 67 |
| 6.2. Rozpylanie cienkich warstw.....                          | 68 |

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3. Przygotowanie struktur cienkowarstwowych.....                                                             | 70  |
| 7. Metody badawcze.....                                                                                        | 75  |
| 7.1. Pomiary rezystancyjne .....                                                                               | 75  |
| 7.2. Badania uzupełniające .....                                                                               | 79  |
| 8. Wyniki eksperymentalne .....                                                                                | 82  |
| 8.1. Struktury warstwowe NiFe/Cu/NiFe.....                                                                     | 82  |
| 8.2. Wykorzystanie elementu odwzorowującego kształt oraz<br>umożliwiającego aplikację pola magnetycznego ..... | 90  |
| 8.3. Wykorzystanie dwóch magnetronów .....                                                                     | 96  |
| 8.4. Wygrzewanie magnetyczne.....                                                                              | 102 |
| 8.5. Struktury wielowarstwowe.....                                                                             | 105 |
| 8.6. Różne materiały niemagnetyczne.....                                                                       | 114 |
| 8.7. Pomiary uzupełniające .....                                                                               | 117 |
| 8.8. Podsumowanie wyników.....                                                                                 | 121 |
| 9. Wnioski .....                                                                                               | 125 |
| Bibliografia.....                                                                                              | 127 |

## Streszczenie

W niniejszej rozprawie doktorskiej pt. „Wpływ parametrów materiałowych, technologicznych i konstrukcyjnych na zjawisko magnetooporu w rezystorach cienkowarstwowych” przedstawiono wyniki badań właściwości magnetorezystancyjnych struktur cienkowarstwowych składających się z naprzemiennych warstw ferromagnetycznych i niemagnetycznych. Wytwarzane struktury poddane zostały pomiarom rezystancyjnym w zmiennym co do wartości indukcji stałym polu magnetycznym. Jako metody uzupełniające wykorzystano dyfrakcję rentgenowską XRD oraz spektroskopię efektu Mössbauera.

Praca została podzielona na 9 rozdziałów. Rozdziały 1 i 2 poświęcone są wprowadzeniu do tematu magnetorezystancji oraz przedstawieniu motywacji podjętych badań i ich celu. Rozdziały 3 i 4 skupiają się na obecnej wiedzy dotyczącej zjawiska magnetorezystancji oraz struktur wykazujących efekt gigantycznej magnetorezystancji wraz z opisem ich zmiennych parametrów. Kolejne dwa rozdziały, 5 i 6, przybliżają techniki otrzymywania cienkich warstw, skupiając się szczególnie na metodzie rozpylania magnetronowego. Rozdziały 7 i 8 opisują wykorzystane metody pomiarowe oraz wyniki badań wraz z ich dyskusją. Ostatni rozdział stanowi krótkie podsumowanie i wnioski.

Głównym celem badań było określenie wpływu wybranych parametrów materiałowych, konstrukcyjnych i technologicznych na efekt magnetooporu w wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego strukturach cienkowarstwowych. Aby osiągnąć cel wyprodukowano 9 serii rezystorów, w których zmieniano poszczególne parametry. Pomiary zmian rezystancji struktur przeprowadzano w 3 różnych pozycjach próbki względem pola magnetycznego i płynącego przez próbkę prądu. Ustalono, że w wytwarzanych strukturach obserwowany jest efekt magnetooporu o zmiennej wartości współczynnika magnetooporu, na co szereg zmiennych czynników miał różny wpływ. Wskazano pozycję, w której uzyskiwano największe zmiany rezystancji wytworzonych rezystorów oraz charakter zmian współczynnika magnetooporu w funkcji indukcji pola magnetycznego struktur każdej serii.

**Słowa kluczowe:** magnetorezystancja, rozpylanie magnetronowe, cienkie warstwy, rezystancja, pole magnetyczne

## Summary

### **The influence of material, technological, and design parameters on the magnetoresistance phenomenon in thin-film resistors**

The present Ph.D. thesis entitled “The influence of material, technological, and design parameters on the magnetoresistance phenomenon in thin-film resistors” presents the results of research on the magnetoresistive properties of thin-film structures consisting of alternating ferromagnetic and nonmagnetic layers. Produced structures were subjected to resistance measurements in a constant magnetic field with variable induction values. X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy were used as complementary methods.

The work is divided into nine chapters. Chapters 1 and 2 are devoted to an introduction to the topic of magnetoresistance and a presentation of the motivation for the research and its objectives. Chapters 3 and 4 focus on the current knowledge of magnetoresistance phenomena and structures exhibiting the giant magnetoresistance effect, along with a description of their variable parameters. The next two chapters, 5 and 6, describe techniques for obtaining thin films, focusing in particular on the magnetron sputtering method used in the research. Chapters 7 and 8 describe the measurement methods used and the results of the research, along with a discussion. The last chapter provides a brief summary.

The main objective of the research was to determine the influence of selected material, structural, and technological parameters on the magnetoresistance effect in thin-film structures produced by magnetron sputtering. To achieve this goal, nine series of resistors were produced, in which individual parameters were changed. Measurements of changes in the resistance of the structures were carried out in three different positions of the sample relative to the magnetic field and the current flowing through the sample. It was established that in the structures produced, a magnetoresistance effect with a variable magnetoresistance coefficient was observed, which was influenced by a number of variables. The position in which the greatest changes in the resistance of the manufactured resistors were obtained and the shape of the changes in the magnetoresistance coefficient as a function of the magnetic field induction were demonstrated.

**Keywords:** magnetoresistance, magnetron sputtering, thin films, resistance, magnetic field

## Wykaz ważniejszych skrótów i symboli

|        |                                                                                                                                                  |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AMR    | magnetoopór anizotropowy<br>(ang. <i>Anisotropic MagnetoResistance</i> )                                                                         |
| AP     | konfiguracja antyrównoległa (ang. <i>antiparallel</i> )                                                                                          |
| CIP    | geometria struktur warstwowych, w których prąd płynie równoległe do płaszczyzny warstw (ang. <i>Current in Plane</i> )                           |
| CMOS   | technologia wytwarzania układów elektronicznych wykorzystująca tranzystory typu MOSFET<br>(ang. <i>complementary metal-oxide-semiconductor</i> ) |
| CMR    | kolosalny magnetoopór (ang. <i>Colossal MagnetoResistance</i> )                                                                                  |
| CPP    | geometria struktur warstwowych, w których prąd płynie prostopadłe do płaszczyzny warstw<br>(ang. <i>Current Perpendicular to Plane</i> )         |
| CVD    | chemiczne osadzanie z fazy gazowej<br>(ang. <i>Chemical Vapour Deposition</i> )                                                                  |
| DC     | prąd stały (ang. <i>direct current</i> )                                                                                                         |
| EA     | łatwa oś namagnesowania (ang. <i>easy axis</i> )                                                                                                 |
| FM     | materiał ferromagnetyczny                                                                                                                        |
| GMR    | gigantyczny magnetoopór (ang. <i>Giant MagnetoResistance</i> )                                                                                   |
| HDD    | dysk twardy wykorzystujący nośnik magnetyczny<br>(ang. <i>Hard Disk Drive</i> )                                                                  |
| HiPIMS | Impulsowe rozpylanie magnetronowe dużej mocy<br>(ang. <i>high-power impulse magnetron sputtering</i> )                                           |
| MR     | magnetoopór (ang. <i>MagnetoResistance</i> )                                                                                                     |
| MRAM   | pamięć magnetyczna o dostępie swobodnym<br>(ang. <i>magnetoresistive random access memory</i> )                                                  |
| MTJ    | złącze tunelowe (ang. <i>Magnetic Tunnel Junction</i> )                                                                                          |
| NM     | materiał niemagnetyczny                                                                                                                          |
| NOL    | cienka warstwa tlenkowa (ang. <i>nano-oxide-layer</i> )                                                                                          |
| OMR    | zwykły magnetoopór (ang. <i>Ordinary MagnetoResistance</i> )                                                                                     |
| P      | konfiguracja równoległa (ang. <i>parallel</i> )                                                                                                  |
| PCB    | płyta drukowana (ang. <i>Printed Circuit Board</i> )                                                                                             |
| PSV    | pseudo-zawór spinowy (ang. <i>pseudo spin valve</i> )                                                                                            |
| PVD    | fizyczne osadzanie z fazy lotnej<br>(ang. <i>Physical Vapour Deposition</i> )                                                                    |
| RF     | częstotliwości radiowe (ang. <i>radio frequency</i> )                                                                                            |

|           |                                                                                           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| SV        | zawór spinowy (ang. spin valve)                                                           |
| TMR       | tunelowy magnetoopór<br>(ang. <i>Tunneling MagnetoResistance</i> )                        |
| XRD       | dyfraktometria promieniowania rentgenowskiego<br>(ang. <i>X-ray diffractometry</i> )      |
| $B$       | indukcja pola magnetycznego                                                               |
| $B_s$     | pole saturacji/indukcja nasycenia                                                         |
| $d$       | grubość warstwy                                                                           |
| $E$       | natężenie pole elektrycznego                                                              |
| $E_e$     | energia elektronu                                                                         |
| $E_k$     | energia anizotropii magnetokrystalicznej                                                  |
| $G$       | przewodność elektryczna                                                                   |
| $H$       | natężenie pola magnetycznego                                                              |
| $H_c$     | pole koercji                                                                              |
| $I$       | natężenie prądu                                                                           |
| $J$       | oddziaływanie wymienne                                                                    |
| $L_{sf}$  | długość dyfuzji spinu                                                                     |
| $l$       | długość elementu                                                                          |
| $M$       | namagnesowanie (magnetyzacja) warstwy                                                     |
| $n$       | liczba warstw                                                                             |
| $N$       | liczebność próbek danej serii                                                             |
| $N(E_e)$  | gęstość stanów elektronów                                                                 |
| $P$       | stopień polaryzacji spinowej                                                              |
| $R_f$     | współczynnik refleksyjności                                                               |
| $R$       | rezystancja                                                                               |
| $S$       | pole przekroju poprzecznego                                                               |
| $T$       | temperatura                                                                               |
| $U$       | napięcie elektryczne                                                                      |
| $\theta$  | kąt między kierunkiem namagnesowania próbki<br>a kierunkiem przepływu prądu elektrycznego |
| $\lambda$ | średnia droga swobodna                                                                    |
| $\mu$     | przenikalność magnetyczna materiału                                                       |
| $\mu_e$   | mobilność elektronów                                                                      |
| $\rho$    | opór właściwy/rezystywność materiału                                                      |

## 1. Wprowadzenie

Czujniki pola magnetycznego, obok czujników temperatury i światła, należą do najczęściej wykorzystywanych w nowoczesnych systemach elektronicznych i mechatronicznych. Znajdują one zastosowanie w wielu dziedzinach, począwszy od motoryzacji, automatyki przemysłowej i elektroniki użytkowej, aż po diagnostykę medyczną. Popularność czujników magnetycznych wynika z ich uniwersalności, pomimo iż nie są ugruntowane w świadomości społecznej – w przeciwieństwie do takich wielkości jak temperatura, ciśnienie czy wilgotność. W połączeniu z magnesem trwałym mogą pełnić funkcję czujników położenia, prędkości obrotowej, przepływu prądu, obecności obiektów, detekcji materiałów magnetycznych, defektoskopii, a także detekcji słabych pól magnetycznych [1], [2].

Najbardziej rozpowszechnione i kojarzone z polem magnetycznym są czujniki Halla. Bazują one na efekcie odkrytym przez Edwina Halla w 1879 roku. Polega on na powstaniu różnicy potencjałów na dwóch krawędziach próbki przewodzącej prąd elektryczny znajdującej się w stałym polu magnetycznym prostopadłym do kierunku płynącego prądu. Powstałe napięcie jest skutkiem działania siły Lorentza, która oddziałuje na naładowane cząstki poruszające się w polu magnetycznym, zakrzywiając ich tor ruchu. To z kolei może prowadzić do zwiększenia liczby zderzeń nośników prądu z atomami materiału, a co za tym idzie – do zmiany rezystancji próbki [3], [4], [5], [6].

Zjawiska polegające na zmianie rezystancji materiału lub struktury pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego określane są ogólnie mianem magnetorezystancji albo magnetooporu MR (ang. *Magneto-Resistance*). Zjawiska te, obok efektu Halla, są również szeroko stosowane w czujnikach magnetycznych, jednak zostały odkryte i praktycznie zastosowane później. Zmiany rezystancji w funkcji indukcji pola magnetycznego mogą wynikać z różnych efektów fizycznych zachodzących w strukturze materiału – m.in. wspomnianej siły Lorentza – przez co spektrum zjawisk magnetorezystancyjnych jest wyjątkowo szerokie [7].

W niniejszej pracy podjęte zostało zagadnienie magnetorezystancji występujące głównie w cienkowarstwowych strukturach składających się z naprzemiennie ułożonych warstw ferromagnetycznych z warstwami nie wykazującymi silnych właściwości magnetycznych. Struktury zostały

zaprojektowane tak, aby możliwy był do zaobserwowania w nich efekt gigantycznego magnetooporu GMR (ang. *Giant MagnetoResistance*). Spintronika, w której gigantyczny magnetoopór stanowi jedno z podstawowych wykorzystywanych zjawisk, jest ciekawą alternatywą dla elektroniki, gdyż prąd spinowy nie musi wiązać się z przepływem ładunków w materiale. Rozwój badań prowadzonych w tym kierunku wydaje się być zasadny ze względu na szereg możliwości wynikających z wykorzystania dodatkowego stopnia swobody elektronu, jakim jest jego spin. Liczba rodzajów konstrukcji struktur wykazujących zjawisko gigantycznego magnetooporu i ich modyfikacji jest ogromna. Szereg zmiennych parametrów struktur oraz ich wzajemne zależności pozwalają stwierdzić, że słusznym jest ciągle prowadzenie badań w tym obszarze. Zbiór materiałów możliwych do wykorzystania, różne konfiguracje struktur, zastosowanie dodatkowych warstw, grubości poszczególnych warstw oraz kształty rezystorów cienkowarstwowych są tylko częścią z parametrów, których wpływ na efekt magnetorezystancji jest nadal kwestią wymagającą odpowiednich badań i analiz.

Doktorant jest współautorem kilku publikacji dotyczących zjawisk magnetorezystancji obserwowanych w rezystorach cienkowarstwowych. Część przedstawianych w nich wyników stanowi treść niniejszej pracy [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17].

## 2. Cel pracy

Potencjał aplikacyjny zjawiska gigantycznego magnetooporu stanowi silną motywację do kontynuowania badań w tej dziedzinie. Istnieją liczne udokumentowane prace dotyczące wpływu wybranych parametrów struktur warstwowych na otrzymywanie określonych zmian rezystancji oraz zakres indukcji pola magnetycznego, w którym te zmiany są obserwowane. Kluczowymi parametrami wpływającymi na właściwości rezystorów cienkowarstwowych są: liczba oraz grubości poszczególnych warstw, jak i rodzaj zastosowanych materiałów. W istniejącej literaturze przedmiotu struktury wytwarzane są z zastosowaniem różnych technik wytwarzania cienkich warstw tj. osadzanie chemiczne, naparowanie, elektrodepozycja, rozpylanie i inne. Prace te skupiają się zwykle na wybranych zagadnieniach, np. na wpływie grubości warstwy niemagnetycznej na współczynnik gigantycznego magnetooporu. Często jednak opis zastosowanych procesów technologicznych lub szczegółów dotyczących poszczególnych czynności, np. sposób zdefiniowania wymiarów próbki lub sposób przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego jest niepełny i niewystarczający do prześledzenia wszystkich kroków oraz powielenia danych badań. W niniejszej pracy, do wytworzenia cienkowarstwowych rezystorów użyte zostało rozpylanie magnetronowe. Zaproponowano sposób wyprodukowania wielu serii próbek ze zmiennymi parametrami konstrukcyjnymi i materiałowymi, które następnie modyfikowano w oparciu o uzyskane wyniki pomiarów. Zastosowano również dodatkowe procesy technologiczne. Możliwość wytwarzania różnych serii, jak również dywersyfikacji struktur w ramach jednej serii, stanowi aspekt wyróżniający prowadzone badania. Zastosowany system pozwala na zmianę wybranych parametrów materiałowych, konstrukcyjnych oraz technologicznych struktur cienkowarstwowych w reakcji na uzyskiwane wyniki.

Pytaniem, które stanowiło główną motywację i stało się zarazem celem pracy było, czy możliwe jest dobranie takich parametrów materiałowych, konstrukcyjnych oraz technologicznych rezystorów cienkowarstwowych wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego, aby obserwowany był w nich efekt magnetooporu o jak najwyższej wartości współczynnika magnetooporu. W ramach prac wytworzone zostały rezystory cienkowarstwowe o szeregu zmiennych parametrach w celu zaobserwowania zmian rezystancyjnych świadczących o występowaniu

efektów magnetooporowych. Wyprodukowane próbki poddawane były również dodatkowym badaniom parametrów jakościowych.

Praca podzielona została na kilka głównych części:

1. przegląd literatury, w którym przedstawiono obecny stan wiedzy na temat zjawisk magnetooporu, głównie gigantycznego magnetooporu, a także opisano struktury wykazujące to zjawisko wraz z wyszczególnieniem ich kluczowych parametrów;
2. przegląd metod wykorzystywanych w celu produkcji cienkich warstw, gdzie skupiono się głównie na technice rozpylania magnetronowego;
3. skonstruowanie stanowiska pomiarowego z wykorzystaniem silnych magnesów neodymowych jako źródła pola magnetycznego;
4. wyprodukowanie kilku serii rezystorów cienkowarstwowych metodą rozpylania magnetronowego o zmiennych wybranych parametrach oraz przeprowadzenie pomiarów rezystancji, w celu określenia właściwości magnetorezystancyjnych wytworzonych próbek;
5. badania uzupełniające oceniające parametry jakościowe wyprodukowanych rezystorów cienkowarstwowych;
6. podsumowanie badań poprzez analizę wpływu poszczególnych parametrów na efekt magnetooporu w strukturach cienkowarstwowych oraz sformułowanie wniosków.

### 3. Magnetoopór

Rezystancja jest jedną z podstawowych wielkości elektrycznych, obok pojemności i indukcyjności, i określa reakcję elementów obwodu na przyłożone napięcie oraz natężenie prądu. Stanowi miarę przeciwdziałania przepływowi prądu przez dany element:

$$R = \frac{U}{I}, \quad (3.1)$$

gdzie:

$R$  – rezystancja elementu,

$U$  – napięcie przyłożone do elementu,

$I$  – natężenie prądu płynącego przez element.

Rezystancja  $R$  dotyczy konkretnego elementu, natomiast rezystywność (opór właściwy)  $\rho$  jest parametrem charakteryzującym dany materiał. Wzajemna zależność między tymi wielkościami wyraża się wzorem:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (3.2)$$

gdzie:

$l$  – długość elementu,

$S$  – pole przekroju poprzecznego elementu.

Jednostką rezystancji jest om  $[\Omega]$ , a jednostką rezystywności –  $[\Omega \cdot \text{m}]$ . Materiały stałe klasyfikowane są na podstawie wartości rezystywności jako:

- przewodniki – opór właściwy w zakresie od  $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  aż do  $10^{-10} \Omega \cdot \text{m}$ ,
- izolatory – charakteryzujące się bardzo dużą rezystywnością ( $\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ ),
- półprzewodniki – ich rezystywność może się znacząco zmieniać w zależności od warunków zewnętrznych ( $\rho$  od  $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  do  $10^8 \Omega \cdot \text{m}$ ).

Odwrotnością rezystywności jest konduktywność, czyli wielkość opisująca przewodnictwo elektryczne materiału. Obie te wielkości ściśle zależą od liczby elektronów w materiale zdolnych do wzięcia udziału w uporządkowanym ruchu. Elektrony w atomach zajmują określone poziomy energetyczne, czyli powłoki i podpowłoki (oznaczane jako  $s, p, d, f$ ). Każdy poziom energetyczny może być zajęty przez maksymalnie dwa elektrony o przeciwnych spinach. Ograniczenie mówiące, że w atomie każdy elektron nie może charakteryzować się tymi samymi

liczbami kwantowymi określa się zakazem Pauliego. Elektrony w atomie zajmują w pierwszej kolejności stany o najniższej energii, a więc kolejne powłoki i podpowłoki [19].

Każde zjawisko magnetorezystancyjne charakteryzowane jest ilościowo za pomocą współczynnika magnetorezystancji, który można wyznaczyć na podstawie wzoru:

$$MR = \frac{R_0 - R_H}{R_0}, \quad (3.3)$$

gdzie:

$MR$  – współczynnik magnetorezystancji,

$R_0$  – rezystancja struktury w zerowym polu magnetycznym,

$R_H$  – rezystancja struktury w polu magnetycznym o natężeniu  $H$ .

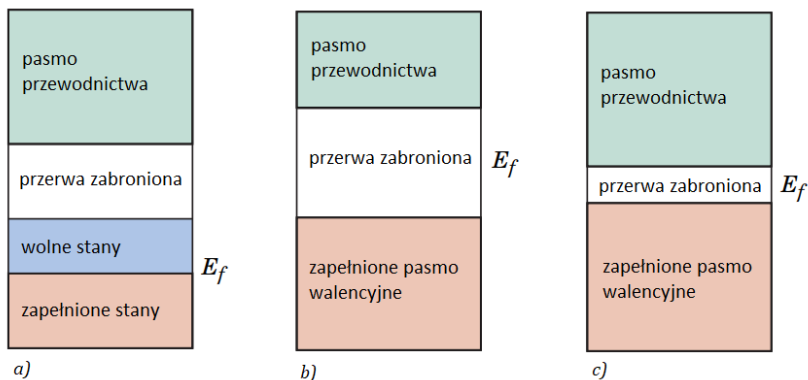
Współczynnik  $MR$  najczęściej wyrażany jest w procentach. Współczynnik ten jest proporcjonalny do różnicy  $\Delta R$  wyrażanej jako:

$$\Delta R = R_0 - R_H. \quad (3.4)$$

Spotkać się można również z wyznaczeniem współczynnika magnetorezystancji jako różnicy rezystancji odniesionej do najmniejszej otrzymanej rezystancji struktury. Takie podejście może jednak prowadzić do otrzymania wartości  $MR$  przekraczających 100 %. W niniejszej pracy współczynnik magnetorezystancji wyznaczony jest za pomocą wzoru (3.3) [18], [19].

### 3.1. Energetyczny model pasmowy

Bliskość atomów występujących w ciele stałym prowadzi do wyodrębnienia tzw. pasm energii elektronów, które mogą być przez nie przyjmowane. Pasma stanowią szereg wartości energii, które może przyjąć elektron, a rozdzielane są przerwami (ang. *gap*); stanami zabronionymi, których elektron nie ma możliwości osiągnąć w danym materiale. Ta struktura pasmowa, a szczególnie stany elektronów na ostatniej powłoce (walencyjnej) mają kluczowe znaczenie dla przewodnictwa elektrycznego materiału. Na rysunku 3.1 przedstawiono uproszczone schematy pasm energetycznych dla przewodników, izolatorów i półprzewodników. Charakterystyczną wielkością jest energia Fermiego  $E_f$ , która definiuje maksymalny poziom energii obsadzany przez elektrony w temperaturze 0 K. Tylko elektrony o energii wyższej niż poziom Fermiego mogą uczestniczyć w przewodnictwie (dryfie).



**Rysunek 3.1. Struktura pasmowa w temperaturze 0 K a) przewodnika, b) izolatora, c) półprzewodnika [20]**

Elektrony przewodzenia tworzą tzw. gaz elektronowy, który jest przyspieszany przez zewnętrzne pole elektryczne np. poprzez przyłożone napięcie do końców przewodnika. Mimo to, dla stałego pola elektrycznego obserwowana jest stała wartość rezystancji danego elementu. Oznacza to, że ruch elektronów musi być w jakiś sposób hamowany. Główną fizyczną przyczyną powstawania rezystancji jest rozpraszanie się nośników prądu w materiale, w którym się poruszają. Z uwagi na charakter prowadzonych badań, w tej pracy skupiono się na prądzie elektronowym – najpowszechniejszym rodzaju przewodnictwa, w którym nośnikami są elektrony. Rozpraszaniem elektronów określa się wszystkie sytuacje, w których poruszający się elektron zmienia swoją prędkość i/lub kierunek ruchu. Zjawisko to może być wywołane różnymi mechanizmami (np. rozpraszaniem na fononach, atomach domieszki).

Wielkością określającą średnią drogę pokonywaną przez elektron między kolejnymi rozproszeniami, które określa się także zderzeniami, jest tzw. średnia droga swobodna elektronów przewodnictwa  $\lambda$  (wyrażana w nanometrach). Elektrony swobodne w przewodnikach cały czas są w chaotycznym ruchu. Dopiero przyłożenie dodatkowego pola elektrycznego powoduje, że na te chaotyczne ruchy nakłada się także dodatkowa składowa prędkości zgodna z kierunkiem pola – jest to tzw. dryf elektronów. Poruszają się one z dużymi prędkościami, ale w ramach ruchu chaotycznego. Prędkość wypadkowa elektronów w dryfie wynosi jednak zaledwie kilka centymetrów na sekundę. Wyróżnia się w związku z tym wskaźnik, zwany ruchliwością (mobilnością) elektronów  $\mu_e$  [ $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ], określający łatwość przemieszczania się elektronów w danym materiale [21]. [22].

### 3.2. Mechanizmy powstawania rezystancji

Na mobilność elektronów wpływa m.in. układ krystaliczny materiału. Spodziewać się należy, że w materiałach amorficznych, bez ściśle określonej jednej struktury krystalicznej, rozpraszania elektronów będą miały miejsce częściej, co objawiać się będzie większą wartością rezystywności materiału. Jednak nawet w materiale z jedną dominującą konfiguracją sieci krystalicznej występować mogą jej defekty. Zalicza się do nich:

- dodatkowe, niepożądane atomy (zanieczyszczenia lub domieszki),
- braki atomów w sieci krystalicznej, zwane wakansami,
- dyslokacje – wady struktury krystalicznej,
- granice ziaren krystalicznych.

Powyższe defekty występujące w materiale wpływają na tzw. jego rezystywność resztkową  $\rho_i$ . Zgodnie z regułą Matthiessena całkowitą rezystywność materiału przedstawić można jako sumę trzech składowych:

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_t + \rho_d, \quad (3.5)$$

gdzie:

$\rho(T)$  – rezystywność materiału w temperaturze  $T$ ,

$\rho_i$  – rezystywność wynikająca z defektów sieci (resztkowa),

$\rho_t$  – rezystywność wynikająca z temperatury materiału (rozpraszanie na fononach),

$\rho_d$  – rezystywność wynikająca z odkształcenia plastycznego materiału.

Składowa rezystywności, będąca skutkiem deformacji, często bywa pomijana w regule Matthiessena z uwagi na fakt, że wpływ odkształceń plastycznych jest mały w stosunku do pozostałych składowych. Rezystywność  $\rho_t$  jest składnikiem zależnym od temperatury  $T$  [23].

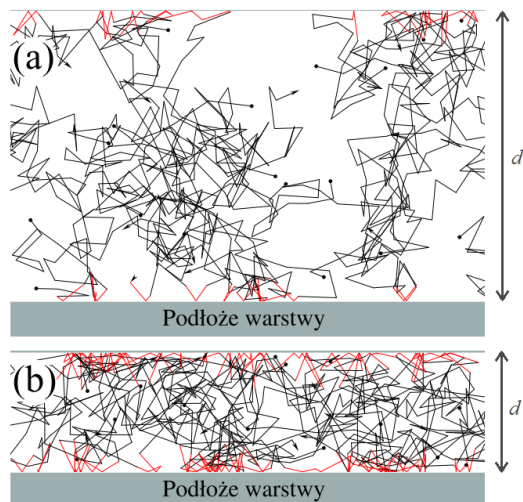
Powszechnie znany jest fakt wzrostu rezystancji elementu przy wzroście jego temperatury. Zmiana temperatury w ciałach stałych wiąże się z drganiami sieci krystalicznej, rozpraszanie elektronów wynikające z tej właściwości nazywane jest rozpraszaniem na fononach – kwantach drgań sieci krystalicznej [24].

Klasyczna reguła Matthiessena dzieli składniki rezystywności jako temperaturowo zależne oraz wszystkie pozostałe. Wśród temperaturowo zależnych efektów wymienia się również rezystywność spin-spin, wynikającą z wzajemnych oddziaływań magnetycznych w ramach objętości przewodnika. Dodatkowo, w przypadku cienkich warstw, które są obiektem badań niniejszej pracy, niepomijalne są mechanizmy

rozpraszania resztkowego, charakterystycznego dla cienkowarstwowych struktur. Są to rozpraszanie na interfejsach warstw (ang. *interface scattering*) oraz na powierzchni warstw (ang. *surface scattering*) [23], [25].

Elektron, jak każda cząstka, posiada charakterystyczną cechę – spin. Spinem elektronu określa się jego wewnętrzny moment pędu, który – w oparciu o mechanikę klasyczną – wyobrazić można sobie jako moment ruchu obrotowego elektronu względem osi przechodzącej przez jego środek. Ruch ten faktycznie zachodzi jednak w abstrakcyjnej przestrzeni spinowej. Elektrony przyjmować mogą dokładnie dwa obserwowalne stany spinowe, określane jako spin górny oraz spin dolny, oznaczane odpowiednio  $\uparrow$  oraz  $\downarrow$ . Stany te zostały zaobserwowane w słynnym doświadczeniu Sterna-Gerlacha. Jako pierwszy zależność mobilności elektronu od jego spinu zasugerował Nevill Francis Mott. Zmiana spinu elektronu możliwa jest w efekcie jego rozproszenia, co skutkuje dodatkową utratą energii, przekładającą się z kolei na zmniejszenie prędkości elektronu. W materiałach z silnym sprzężeniem spin-orbita, np. w ferromagnetykach, obserwowana jest zależność częstotliwości rozprożeń elektronów od ich spinu, co zostanie rozwinięte w późniejszej części pracy. Oddziaływanie spin-orbita to oddziaływanie pomiędzy magnetycznym momentem spinowym elektronu a polem magnetycznym wytworzonym przez poruszające się elektrony w ruchu orbitalnym [26], [27], [28].

W przypadku cienkich warstw – struktur, w których jeden z wymiarów jest znacznie mniejszy od innych wymiarów przestrzennych – należy wziąć pod uwagę rozpraszanie mające miejsce na powierzchni struktury. Gdy grubość warstwy  $d$  zbliża się do średniej drogi swobodnej  $\lambda$ , efekty rozpraszania powierzchniowego stają się dominujące. To zjawisko określane jest mianem efektu rozmiarowego Thompsona. Efekt ten obserwowany jest zarówno w cienkiej pojedynczej warstwie, jak również w strukturach wielowarstwowych na ich interfejsach. W rezultacie efektywna rezystancja takich układów jest większa niż wynikałoby to jedynie z właściwości materiału, co przedstawione zostało na rysunku 3.2.



Rysunek 3.2. Wizualizacja efektu rozmiarowego Thompsona: a) grubsza warstwa ( $d > \lambda$ ); b) cieńsza warstwa ( $d \approx \lambda$ ), czerwonym kolorem oznaczone zostały rozproszenia na zewnętrznych granicach warstwy [I]

W kontekście zjawisk magnetooporu niezbędne będzie rozróżnienie mechanizmów rozpraszania zachodzących w objętości materiału (ang. *bulk scattering*) oraz rozpraszania na powierzchni [28].

### 3.3. Rodzaje magnetooporu

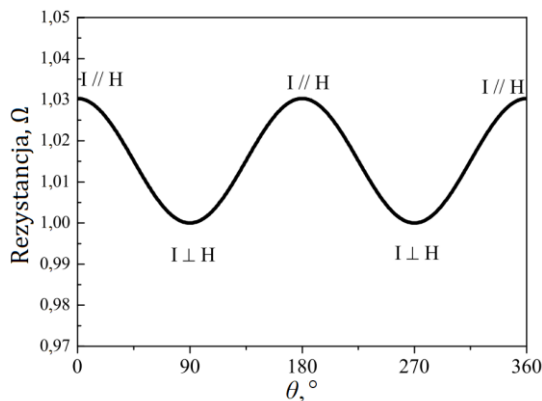
W zjawiskach magnetorezystancyjnych zewnętrzne pole magnetyczne wpływa na wypadkowe namagnesowanie materiału lub próbki, co z kolei modyfikuje częstotliwość rozpraszania elektronów. Te, z powodu posiadania spinu, reagują bowiem na zmiany pola magnetycznego. Ze względu na szeroką gamę efektów i zależności, mogących skutkować zmianami rezystancji w różnych rodzajach struktur, samo określenie magnetorezystancji jest niewystarczające. Wyróżnianych jest kilka różnych zjawisk, takich jak:

- magnetoopór zwykły (OMR),
- anizotropowy (AMR),
- gigantyczny (GMR),
- kolosalny (CMR),
- tunelowy (TMR).

Magnetoopór zwykły OMR (ang. *Ordinary MagnetoResistance*) swoją nazwę zawdzięcza porównaniu do bardziej skomplikowanych efektów magnetooporowych. Nie stanowi on przedmiotu intensywnych badań

naukowych i nie znalazł szerszego zastosowania praktycznego, ponieważ obserwowane zmiany rezystancji są stosunkowo niewielkie. Wzrost rezystancji materiału przewodzącego w ramach zwykłego zjawiska magnetooporu jest pochodną występowania siły Lorentza. Zwiększenie drogi przebywanej przez elektrony, poprzez zakrzywienie ich trajektorii ruchu, prowadzi bezpośrednio do zwiększenia rezystancji struktury w polu magnetycznym. Ciekawszymi zjawiskami, w którym możliwe jest osiągnięcie znacznie większych współczynników magnetooporu niż w przypadku efektu OMR, są zjawiska, w których rezystancja układu ulega zmniejszeniu w polu magnetycznym [29], [30].

Efekt anizotropowego magnetooporu AMR (ang. *Anisotropic MagnetoResistance*) odkryty został już w 1857 roku przez Lorda Kelwina. Zaobserwował on zależność zmian rezystancji materiału ferromagnetycznego w stałym (co do wartości) polu magnetycznym od kąta  $\theta$  między kierunkiem namagnesowania próbki a kierunkiem przepływu prądu elektrycznego. Zależność ta zilustrowana została na rysunku 3.3. Spadek rezystancji obserwowany jest przy wzroście tego kąta i osiąga swoje maksimum dla konfiguracji prostopadłej ( $\theta = 90^\circ$ ). Efekt ten tłumaczy się rozpraszaniem elektronów na podpowłokach  $s$  i  $p$ . Spotkać można się również z określeniem tego zjawiska jako anomalny magnetoopór [4], [31], [32].



Rysunek 3.3. Zależność  $R = f(\theta)$  wynikająca ze zjawiska magnetooporu [33]

Tunelowy magnetoopór TMR (ang. *Tunneling MagnetoResistance*), choć odkryty został już w 1975 roku, nie wzbudził wówczas większego zainteresowania naukowców. Dopiero w 1995 roku rozwój technologii umożliwił wykorzystanie go na większą skalę w MTJ (ang. *Magnetic*

*Tunnel Junction*). Tunelowe złącze magnetyczne składa się z dwóch warstw ferromagnetycznych oddzielonych warstwą izolacyjną. W przypadku TMR obserwowana jest zależność zmian rezystancji struktury od wzajemnego kierunku namagnesowania warstw ferromagnetycznych. Zmiany rezystancji są wynikiem różnicy gęstości stanów elektronowych w warstwach ferromagnetycznych, co wpływa na możliwość tunelowania elektronów – zależnie od ich spinu – przez barierę utworzoną przez izolator lub półprzewodnik. Kolosalny magnetoopór obserwowany jest w nielicznych materiałach, m.in. w niektórych tlenkach manganu i cechuje się drastycznym zwiększeniem przewodności materiału w polu magnetycznym [31], [34].

### **3.4. Gigantyczny magnetoopór**

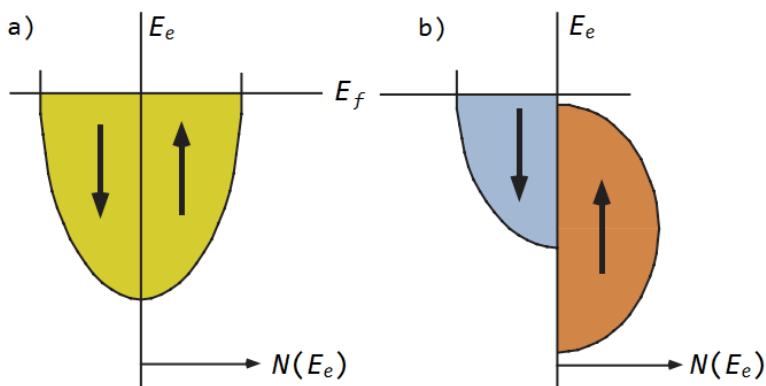
Zjawiskiem, które zastąpiło wykorzystywany do tej pory AMR np. w dyskach twardych oraz czujnikach, był gigantyczny magnetoopór GMR. Efekt przewidziany i zaobserwowany został przez dwie niezależne grupy badaczy z Niemiec i Francji w 1988 roku. W 2007 roku za to odkrycie Peter Grünberg i Albert Fert otrzymali Nagrodę Nobla z fizyki. Efekt GMR odegrał kluczową rolę w zwiększeniu gęstości zapisu danych na dyskach twardych HDD (ang. *Hard Disk Drive*) dzięki miniaturyzacji głowic opartych na tym zjawisku. Określenie „gigantyczny” odnosiło się do dużych zmian rezystancji otrzymywanych w zaprojektowanych strukturach w porównaniu do znanego już klasycznego efektu AMR. W literaturze naukowej wartości współczynnika GMR mieszczą się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu procent. Istnieje szereg parametrów mających wpływ na uzyskiwane zmiany rezystancji, które zostaną szerzej opisane w dalszej części pracy. Opisanie zjawiska gigantycznego magnetooporu uważa się także za jeden z kroków milowych w rozwoju magnetoelektroniki – dziedziny łączącej wiedzę z zakresu elektroniki oraz zjawisk magnetycznych [35], [36], [37], [38].

#### **3.4.1. Magnetoelektronika**

Magnetoelektronika, blisko powiązana ze spintroniką, podobnie jak tradycyjna elektronika wykorzystuje ładunek elektronu, ale dodatkowo jako fundamentalny parametr bierze pod uwagę jego spin.

Transport elektronów w zależności od ich spinów jest naturalnym zjawiskiem dla każdego materiału, w którym występuje asymetria spinów na poziomie energii Fermiego. Zjawisko to jest charakterystyczne m.in. dla materiałów ferromagnetycznych. Asymetria ta polega nie na różnicy

gęstości stanów elektronów o różnym spinie, lecz na przesunięciu stanów ze względu na licznosc elektronów o danej energii. Zostało to przedstawione na rysunku 3.4b, gdzie możliwa jest do określenia liczba dostępnych stanów energetycznych dla elektronów ze spinem w górę i ze spinem w dół, tzw. gęstość stanów  $N(E)$  [39], [40], [41].



**Rysunek 3.4. Wykresy gęstości stanów elektronowych a) w metalach nieferromagnetycznych b) w metalach ferromagnetycznych, gdzie:  $E_e$  – energia elektronu,  $E_f$  – poziom Fermiego,  $N(E)$  – gęstość stanów [39]**

Skutkiem tej asymetrii jest powstanie wypadkowego momentu magnetycznego w danym materiale, jak również różnic w liczbie i mobilności elektronów ze spinem górnym i dolnym na poziomie Fermiego, pełniących funkcje nośników prądu. Stopień polaryzacji spinowej materiału opisuje parametr  $P$ , przyjmujący wartości z przedziału  $\langle -1; 1 \rangle$ :

$$P = \frac{N(E) \uparrow - N(E) \downarrow}{N(E) \uparrow + N(E) \downarrow}, \quad (3.6)$$

gdzie:

$N(E) \uparrow$  – liczba nośników o spinie górnym na poziomie Fermiego,

$N(E) \downarrow$  – liczba nośników o spinie dolnym na poziomie Fermiego.

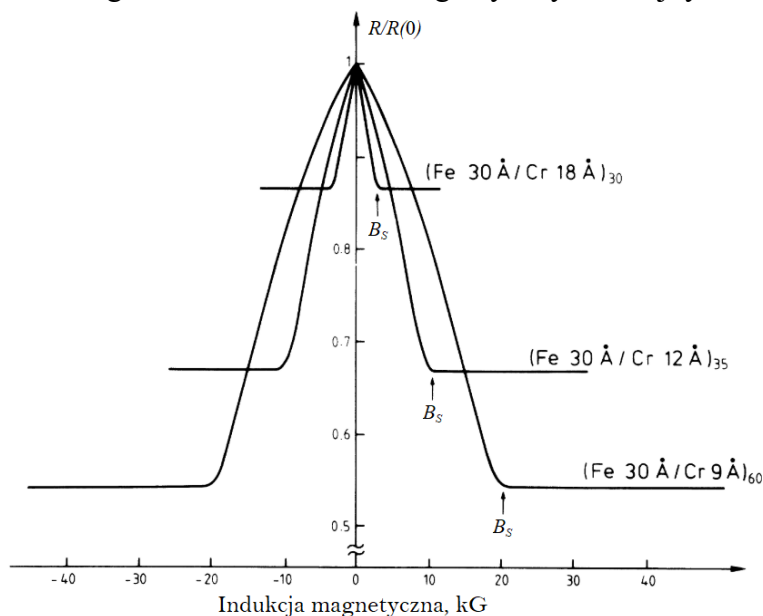
Na rysunku 3.4b wykres gęstości stanów elektronów odpowiadający ferromagnetykowi jest stanem idealnym, w którym mówić można o całkowicie spolaryzowanym przepływie prądu przez dany materiał; parametr  $P$  przyjmuje wartość -1 lub 1. W takim idealnym przypadku jedyne stany możliwe do osiągnięcia przez elektrony jako nośniki prądu są równoległe względem spinów cząstek odpowiadających energii Fermiego. Zmiana namagnesowania materiału wpływa wówczas na spin nośników, a więc materiał taki, w zależności od swojego

namagnesowania, posłużyć może jako przewodnik lub izolator dla spinowo spolaryzowanego prądu. Podstawową strukturą wykorzystywaną w magnetoelektronice jest tzw. zawór spinowy, oparty na zjawisku gigantycznej magnetorezystancji [39], [42], [43].

### 3.4.2. Fizyczne podstawy gigantycznego magnetooporu

Zespoły badawcze, odpowiedzialne za odkrycie gigantycznego magnetooporu, opracowały struktury o określonej konfiguracji, oczekując zaobserwowania w nich dużych zmian rezystancji. Wyprodukowali oni struktury wielowarstwowe składające się z żelaza Fe, jako materiału ferromagnetycznego, które przedzielone były jeszcze cieńszymi warstwami chromu Cr. Świadomi byli rozpraszania spinowego zależnego od kierunku magnetyzacji warstw ferromagnetycznych oraz występowania oddziaływania wymiennego między warstwami ferromagnetycznymi [44], [45].

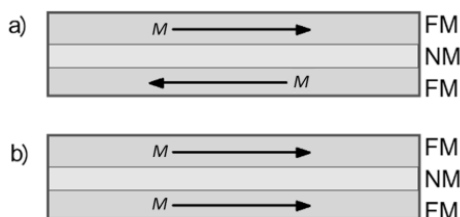
Oddziaływanie wymienne to sprzężenie ferromagnetyczne dwóch ferromagnetycznych warstw przedzielonych warstwą niewykazującą właściwości magnetycznych. Właściwy dobór grubości warstw prowadzi do antyrównoległego ustawienia ich wektorów namagnesowania, czyli przeciwnego zwrotu momentów magnetycznych kolejnych warstw.



Rysunek 3.5. Zjawisko gigantycznego magnetooporu – zmiany rezystancji układu warstwowego Fe/Cr w zależności od wartości indukcji zewnętrznego pola magnetycznego,  $B_S$  – indukcja nasycenia [36]

Wykres, przedstawiony na rysunku 3.5, jest wynikiem prac noblowskich zespołów i może być uznany za wzorcowy przy rozpatrywaniu gigantycznego magnetooporu. Widać na nim zależność rezystancji struktur od wartości indukcji zewnętrznego pola magnetycznego. Możliwe jest zaobserwowanie, że poddane badaniom zostały próbki różniące się grubością warstw niemagnetycznych chromu. Różnice te bezpośrednio wpływały na wartość współczynnika GMR. Większa liczba warstw w strukturze również skutkowała wyższym współczynnikiem magnetorezystancji, co jest zgodne z teorią GMR – wraz ze wzrostem liczby warstw struktury obserwowane jest zwiększenie współczynnika GMR.

Warto również zwrócić uwagę na różnice w wartościach indukcji nasycenia dla poszczególnych serii próbek. Kształt zmian nasuwać może skojarzenia z krzywą rozkładu normalnego, jednak dla badanych struktur obserwowany jest punkt graniczny, powyżej którego zwiększanie wartości indukcji pola magnetycznego nie wywołuje dalszych zmian rezystancji. Stan ten odpowiada sytuacji, w której domeny magnetyczne warstw ferromagnetycznych struktur ułożone są zgodnie z kierunkiem działa zewnętrznego pola magnetycznego. Stan wysokooporowy, występujący w zerowym polu magnetycznym, odpowiada z kolei antyrównoległemu ustawieniu domen magnetycznych naprzemiennych warstw ferromagnetycznych. Zmiany rezystancji w przypadku GMR analizować można w zależności od kąta między kierunkami namagnesowań kolejnych warstw ferromagnetycznych. Najprostsza struktura, w której może zostać zaobserwowane zjawisko gigantycznego magnetooporu przedstawiono na rysunku 3.6, gdzie FM/NM/FM oznacza układ warstw ferromagnetyk/materiał niemagnetyczny/ferromagnetyk.



**Rysunek 3.6. Pojedyncza struktura warstwowa FM/NM/FM w dwóch konfiguracjach namagnesowań warstw ferromagnetycznych: a) antyrównoległa, b) równoległa (FM – materiał ferromagnetyczny, NM – materiał niemagnetyczny,  $M$  – wektor namagnesowania warstwy)**

Niemagnetyczna warstwa przedzielająca ferromagnetyki wykonana jest z materiału stanowiącego izolację magnetyczną jednocześnie charakteryzując się dużym współczynnikiem przewodności elektrycznej. Grubość warstwy niemagnetycznej jest jednym z kluczowych parametrów struktur wykazujących GMR. Choć oddziaływanie wymienne nie jest koniecznym warunkiem do zaistnienia gigantycznego magnetooporu, ułatwia uzyskanie pożądanej konfiguracji domyślnej domen magnetycznych [42], [46].

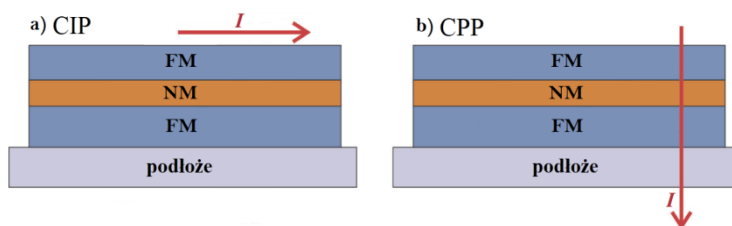
Oddziaływanie wymienne pomiędzy warstwami ferromagnetycznymi ma charakter oscylacyjny; zależne jest ono od odległości pomiędzy warstwami ferromagnetycznymi, a więc od grubości warstwy przedzielającej. Pożądanym wynikiem zastosowania takiej warstwy jest wystąpienie sprzężenia antyferromagnetycznego, które powoduje powstanie konfiguracji antyrównoległej domen magnetycznych. W tym celu niezbędne jest odpowiednie dobranie grubości warstwy niemagnetycznej, które są rzędu nanometrów, a nawet angstromów [19], [47].

### 3.4.3. Geometrie struktur warstwowych

Należy jasno wyszczególnić dwie główne geometrie wielowarstwowych struktur wykazujących gigantyczny magnetoopór ze względu na kierunek przepływu prądu:

- geometria CIP (ang. *Current in Plane*)
  - prąd płynie w płaszczyźnie warstw,
- geometria CPP (ang. *Current Perpendicular to Plane*)
  - prąd płynie prostopadłe do warstw.

Obie geometrie przedstawione zostały na rysunku 3.7.

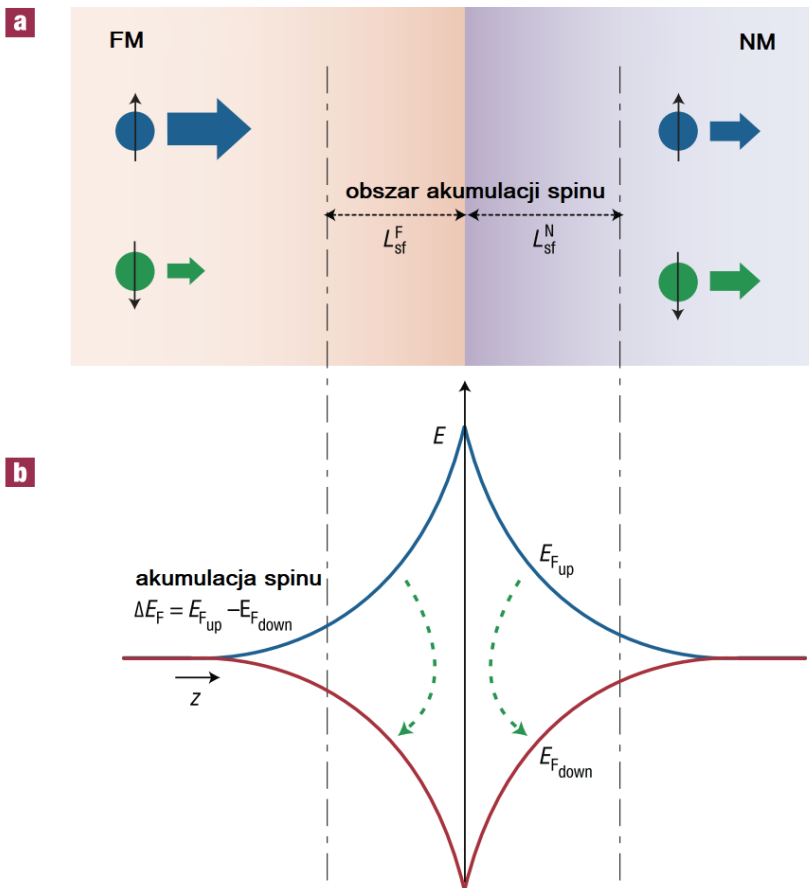


Rysunek 3.7. Geometrie struktur warstwowych GMR a) CIP – przepływ prądu w płaszczyźnie warstw, b) CPP – przepływ prądu prostopadły do płaszczyzny warstw [48]

Na pierwszy rzut oka różnice mogą wydawać się jedynie geometryczne, wynikające z umiejscowienia elektrod. W rzeczywistości

jednak parametry pracy i skuteczność działania tych struktur znacząco się różnią. W obu rozwiązaniach inne parametry mają kluczowy wpływ na występowanie zjawiska gigantycznego magnetooporu.

W geometrii CPP wymagane jest zastosowanie większej liczby poszczególnych warstw ze względu na niewielkie wartości rezystancji. Wynika to z faktu, że najkrótsza droga między kontaktami prowadzi prostopadle do powierzchni warstw, mających grubość pojedynczych nanometrów. Z tego powodu, struktury GMR w geometrii CPP często przybierają formę nanodrutów. Zmienne rozpraszanie elektronów zależne od namagnesowania warstw ferromagnetycznych ma miejsce głównie na interfejsach warstw [31], [49]. Dochodzi na nich do zjawiska zwanego akumulacją spinu; zostało ono zobrazowane na rysunku 3.8.



Rysunek 3.8. Zjawisko akumulacji spinu; a) interfejs FM/NM oraz drogi dyfuzji spinu  $L_{sf}^F$  oraz  $L_{sf}^N$ , b) podział poziomów Fermiego na granicy warstw [50]

Z powodu różnic gęstości stanów w warstwie ferromagnetycznej i niemagnetycznej, dochodzi do sytuacji, w której elektrony o spinie większościowym (zwykle są to elektrony o spinie górnym  $\uparrow$ ) wypełniają puste stany powyżej poziomu Fermiego w warstwie niemagnetycznej. Dla elektronów o spinie mniejszościowym brakuje odpowiednich stanów – skutkuje to powstaniem asymetrii spinowej. Asymetria ta powiększałaby się z czasem, jeśli nie dochodziłoby do odwrócenia spinu elektronów. Równowaga ilości spinów elektronów ma miejsce za granicą interfejsu w warstwie niemagnetycznej, kiedy to odpowiednia ilość elektronów zmieni swój spin. W związku z tym, wielkością, którą należy uwzględnić podczas projektowania takich struktur jest długość dyfuzji spinu. Informuje ona jaka jest średnia odległość, którą cząstka o danym spinie może pokonać bez ulegania relaksacji – zmiany swojego spinu. Długość dyfuzji spinu, odpowiednio dla warstwy ferromagnetycznej i warstwy niemagnetycznej, została oznaczona na rysunku 3.8 jako  $L_{sf}^F$  oraz  $L_{sf}^N$ . Choć na przedstawionym schemacie wydają się one równe, wielkość ta może przyjmować różne wartości charakterystyczne dla danego materiału. Aby struktura w geometrii CPP działała zgodnie z zamysłem, grubości poszczególnych warstw powinny być mniejsze od długości dyfuzji spinu [46], [51].

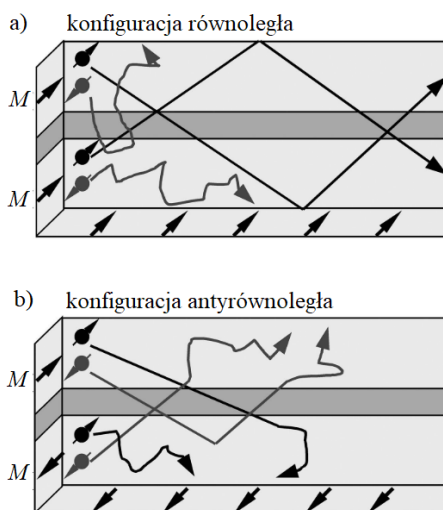
Pierwsze historycznie wytworzone układy GMR miały geometrię CIP. Ich opracowanie wiąże się bowiem z mniejszymi trudnościami technologicznymi. Istnieje szereg metod otrzymywania struktur cienkowarstwowych, które pozwalają osiągnąć warstwy o grubości rzędu nanometrów. Zostały one opisane w dalszej części pracy. Pozostałe wielkości, tj. szerokość i długość struktury, nie stanowią problemu do określenia – mogą być one kontrolowane z wykorzystaniem tzw. masek technologicznych. Kontakty elektryczne w takiej strukturze usytuowane są na jej dwóch krańcach, co pozwala na przepływ prądu elektrycznego równolegle przez wszystkie warstwy. W geometrii CIP charakterystyczną wielkością, mającą kluczowe znaczenie dla wystąpienia efektu, jest średnia droga swobodna elektronu. W metalach w temperaturze pokojowej średnia droga swobodna elektronu zwykle waha się od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów [52].

Różnice pomiędzy strukturami występują także w otrzymywanych wartościach współczynnika gigantycznego magnetooporu. W przypadku geometrii CPP obserwowane są znacznie większe współczynniki  $MR$ . Wynika to głównie z tego, że w konfiguracji CPP elektrony muszą przepłynąć przez wszystkie z warstw struktury, zaś w przypadku struktur

CIP możliwy jest przepływ prądu w ramach jednej warstwy bez zaistnienia zjawiska gigantycznego magnetooporu, co jest efektem niepożądanym [53].

#### 3.4.4. Przewodnictwo elektronów

Na rysunku 3.9 przedstawione zostały konfiguracja równoległa oraz antyrównoległa układu trójwarstwowego w geometrii CIP podczas przepływu przez nią prądu elektrycznego. Konfiguracja równoległa oznacza, że sąsiednie warstwy magnetyczne są namagnesowane w tym samym kierunku, antyrównoległa natomiast oznacza przeciwne namagnesowanie tych warstw. Konfiguracja równoległa charakteryzuje się małym oporem elektrycznym, gdyż elektrony o spinie zgodnym z kierunkiem namagnesowania obu warstw ferromagnetycznych są rozpraszane znacznie rzadziej niż elektrony ze spinem przeciwnym. W konfiguracji antyrównoległej rozpraszanie następuje niezależnie od kierunku spinu – elektrony, które w jednej warstwie poruszały się bez przeszkód, w kolejnej napotykają opór [47].

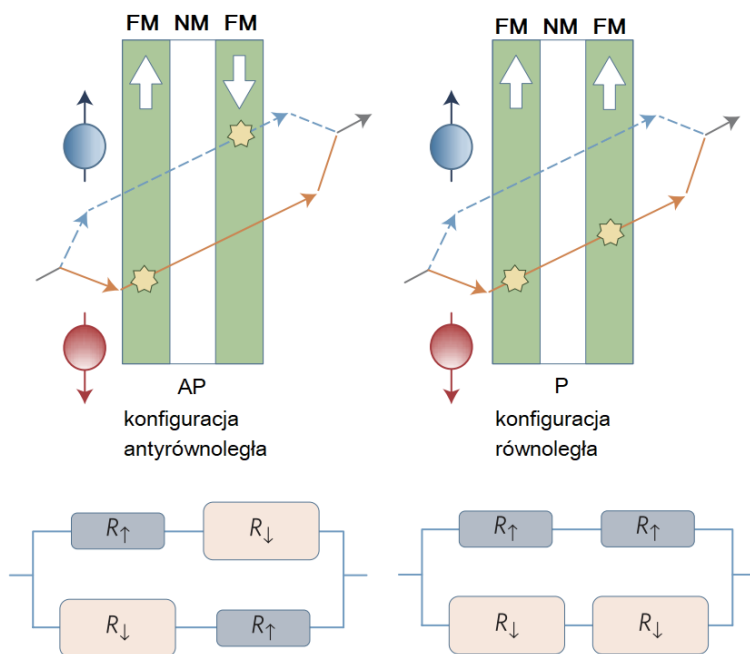


Rysunek 3.9. Porównanie konfiguracji a) równoległej oraz b) antyrównoległej struktury wykazującej zjawisko gigantycznego magnetooporu w geometrii CIP [54]

W celu opisanego przewodnictwa w strukturach GMR w 1936 roku opracowany został dwukanałowy model przewodnictwa Motta. Pierwotnie wyjaśniał on przewodnictwo elektryczne w metalach, w tym również ferromagnetykach, zakładając istnienie dwóch niezależnych kanałów spinowych, w których przemieszczają się elektrony o danym

spinie ( $\uparrow$  oraz  $\downarrow$ ). Model ten zakładał pewne uproszczenia; nie uwzględniał relaksacji spinowej i stosowany mógł być głównie do struktur geometrii CIP. Z czasem opracowano bardziej zaawansowane modele, m.in. model Campbella-Ferta, który brał pod uwagę, ważne w przypadku zjawiska GMR, rozpraszanie elektronów na granicach wielowarstw [55].

Na rysunku 3.10 przedstawiono konfigurację równoległą i antyrównoległą, opisane kolejno jako AP (ang. *antiparallel*) oraz P (ang. *parallel*) wraz z odpowiadającymi im modelami w postaci połączeń rezystorów. Dwa osobne kanały przewodzenia elektronów o przeciwnym spinie reprezentowane są przez dwie równoległe gałęzie obwodu rezystorów. Jedna z gałęzi obwodu określa rezystancję wynikającą z rozpraszania się elektronów o spinie górnym  $\uparrow$  (na rysunku 3.10 jest to górna gałąź obwodu). Ruch elektronu w warstwie ferromagnetycznej o kierunku namagnesowania zgodnym z jego spinem nie jest zaburzany, co przekłada się na mniejszy opór elektryczny.



**Rysunek 3.10. Konfiguracja antyrównoległa (AP) i równoległa (P) struktury FM/NM/FM oraz odpowiadające im modele rezystancyjne [56]**

W konfiguracji antyrównoległej w kolejnej warstwie namagnesowanie warstwy ferromagnetycznej jest już jednak przeciwne do spinu tego elektronu; co przekłada się na większe prawdopodobieństwo rozproszenia go w tej warstwie. W konfiguracji równoległej P jeden z kanałów charakteryzuje się znacznie niższą rezystancją niż drugi. W tym rozwiązaniu rezystancja zastępcza jednego z kanałów stanowiących przez gałęzie połączenia równoległego obwodu jest znacznie mniejsza od drugiego, przy zachowaniu sumarycznej wartości rezystancji wynikającej z rozpraszania elektronów każdego kanału w każdej z warstw z osobna. Skutkuje to zmniejszeniem się rezystancji całego obwodu ze względu na własność połączenia równoległego rezystancji w obwodzie, zgodnie z którym rezystancja zastępcza układu jest mniejsza od najmniejszej rezystancji gałęzi danego układu [56].

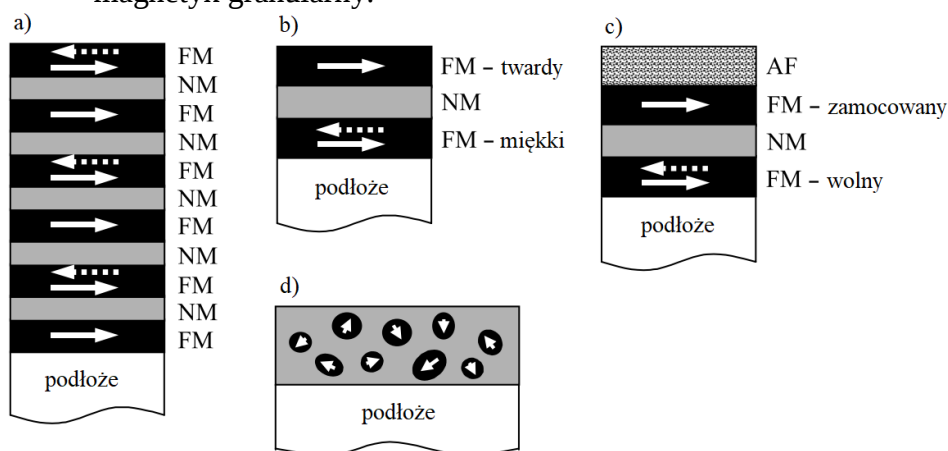
Równolegle powstał również model, nad którym pracował polski naukowiec, zwany modelem Camley'a-Barnasia. Wyjaśniał on powstawanie zjawiska GMR w strukturach wielowarstwowych Fe/Cr/Fe, jednak nie uwzględniał dyfuzji spinowej oraz relaksacji spinu [57], [58].

W latach 90. powstał bardziej kompletny model Valeta-Ferta, rozszerzający funkcjonujące do tej pory modele w taki sposób, aby uwzględniał on również grubość warstw i ich jakość, a więc wpływ defektów i chropowatości interfejsów. Model ten oparty jest na uogólnionych równaniach Boltzmanna dla elektronów o różnych spinach, zawierając tym samym pełny formalizm matematyczny. Może być on wykorzystywany do przewidywań efektów w projektowanych strukturach magnetooporowych [59], [60].

## 4. Struktury wykazujące efekt gigantycznego magnetooporu

Wyróżnia się kilka podstawowych konfiguracji struktur, w których obserwowalny jest efekt gigantycznego magnetooporu. Dodatkowe warstwy i ich grubości mogą znacząco polepszyć właściwości magnetorezystancyjne danej próbki. Bazowy układ trójwarstwowy FM/NM/FM został już przedstawiony i posłużył wyjaśnieniu podstaw efektu gigantycznego magnetooporu (rys. 3.6). W praktyce, w celu zwiększenia obserwowanych zmian oraz polepszenia innych właściwości elektrycznych, stosowane są bardziej skomplikowane układy. Podzielić je można na kilka grup, przedstawionych na rysunku 4.1. Są to kolejno:

- struktura wielowarstwowa FM/NM/FM,
- zawór spinowy,
- pseudo-zawór spinowy,
- magnetyk granularny.

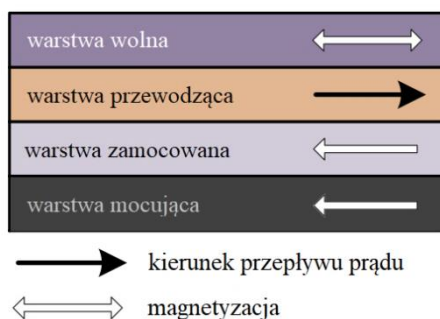


**Rysunek 4.1. Cztery typy układów wykazujących efekt gigantycznego magnetooporu:**  
a) struktura wielowarstwowa FM/NM/FM, b) zawór spinowy, c) pseudo-zawór spinowy,  
d) magnetyk granularny. Strzałki określają wypadkowy kierunek namagnesowania poszczególnych warstw/ziaren [61]

Wielowarstwowa struktura GMR (ang. *multilayer*) składa się z naprzemiennych warstw ferromagnetycznych przedzielonych warstwami niemagnetycznymi (rys 4.1a). To właśnie w tego rodzaju strukturach jako pierwszy zaobserwowany został gigantyczny magnetoopór. Naprzemienne warstwy FM, przy odpowiednio dobranej grubości warstwy przedzielającej, w sytuacji braku zewnętrznego pola

magnetycznego mają wypadkowe namagnesowanie zwrócone w przeciwnym kierunku. Wytworzenie takich struktur wymaga szeregu powtarzalnych procesów technologicznych osadzania warstw. Liczba poszczególnych warstw, w celu uzyskania satysfakcjonująco wysokiego współczynnika GMR, wynosi zwykle kilkadziesiąt. Wraz ze zwiększeniem liczby warstw obserwuje się wzrost współczynnika GMR [36].

Struktura przedstawiona na rysunku 4.1b to jedno z najbardziej podstawowych narzędzi magnetoelektroniki – zawór spinowy SV (ang. *spin valve*). Przykładowy zawór spinowy został przedstawiony również na rysunku 4.2. Struktura ta, oparta na układzie FM/NM/FM, wyróżnia się obecnością dodatkowej warstwy z materiału antyferromagnetycznego (warstwa mocująca). Jej zastosowanie pozwala w większym stopniu kontrolować kierunek namagnesowania sąsiadującej warstwy ferromagnetycznej, nazywanej „zamocowaną” (ang. *pinned layer*). Kontrola ta polega na stabilizacji konkretnego kierunku namagnesowania dzięki wystąpieniu anizotropii jednozwrotowej w konsekwencji sąsiedztwa warstwy ferromagnetycznej i antyferromagnetycznej. Druga warstwa ferromagnetyczna w tej konfiguracji określana jest jako „wolna” (ang. *free layer*) [19], [62], [63].



Rysunek 4.2. Zawór spinowy SV (białe strzałki – kierunek namagnesowania warstw ferromagnetycznych, czarna strzałka – kierunek przepływu prądu) [64]

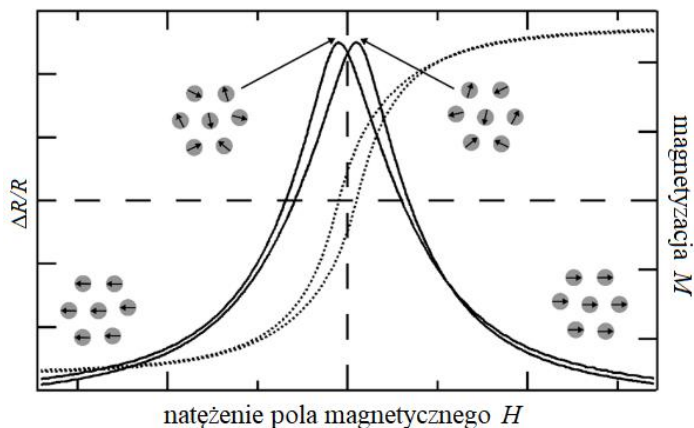
Gdy zawór spinowy wystawiony jest na działanie zewnętrznego pola magnetycznego, to warstwa wolna ma przemagnesowywać się zgodnie ze zwrotem działania tego pola. W przypadku, gdy zwrot przyłożonego pola magnetycznego jest niezgodny z kierunkiem namagnesowania warstwy zamocowanej, rolą tej warstwy jest pozostanie w stanie domyślnym, co skutkuje brakiem zmian rezystancji w ramach zjawiska GMR.

Strukturą podobną w założeniach do zaworu spinowego jest pseudo-zawór spinowy PSV (ang. *pseudo spin valve*). W układzie tym, podobnie jak w przypadku zaworu spinowego, celem jest otrzymanie dwóch warstw ferromagnetycznych, których przemagnesowanie następować będzie dla różnych wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Stan taki w pseudo-zaworze spinowym osiąga się jednak w inny sposób niż poprzez wywołanie oddziaływania zewnętrznego z materiałem antyferromagnetycznym.

Różnicę tę można uzyskać na dwa sposoby. Jedną z możliwości jest zastosowanie różnych grubości obu warstw ferromagnetycznych. W takim przypadku jedna z warstw ferromagnetycznych, ta o większej grubości, wymagać będzie pola magnetycznego o większej wartości natężenia w celu jej przemagnesowania. Możliwe jest również użycie dwóch różnych materiałów ferromagnetycznych charakteryzujących się różnym polem koercji. Skutkuje to przemagnesowaniem obu warstw dla różnych wartości natężenia pola magnetycznego. Podsumowując, podstawą działania pseudo-zaworu spinowego jest różnica w wartości pola koercji warstw ferromagnetycznych [49], [65].

Ostatnią z podstawowych struktur wykazujących efekt GMR jest magnetyk granularny, inaczej – magnetyk ziarnisty lub granulowany stop magnetyczny (rys. 4.1d). Strukturę tę stanowi metaliczna matryca o właściwościach niemagnetycznych, w której znajdują się małe cząstki metalu ferromagnetycznego (lub stopu). Innymi słowy, są to stopy, w których ziarna ferromagnetyczne znajdują się w osnowie niemagnetycznej.

Rozmiar ziaren ferromagnetyku zależy od właściwości materiału niemagnetycznego oraz od warunków przeprowadzonych procesów technologicznych (np. wygrzewanie) i zwykle nie przekracza 2 nm. Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego domeny magnetyczne poszczególnych ziaren mają różne zwroty, choć niektóre z nich mogą być sprzężone ze sobą magnetycznie. Aplikacja pola magnetycznego skutkuje uporządkowaniem się wektorów namagnesowania domen magnetycznych ziaren, co prowadzi do spadku rezystancji struktury [61], [66].



Rysunek 4.3. Zależność współczynnika magnetorezystancji oraz magnetyzacji magnetyka granularnego w funkcji natężenia pola magnetycznego  $H$  [42]

Wzorcowe zmiany rezystancji dla przykładowego magnetyka granularnego przedstawione zostały na rysunku 4.3. Wykres ten pozwala zauważyć symetrię względem zerowego co do wartości natężenia pola magnetycznego. Widoczna jest także wyraźna histereza zjawiska gigantycznego magnetooporu, zarówno w zmianach magnetyzacji, jak i rezystancji układu.

Podsumowując przegląd struktur wykazujących GMR, należy zaznaczyć, że określony dla nich współczynnik magnetorezystancji  $MR$  zależy od wielu czynników. W ramach badań prowadzonych w niniejszej pracy analizowano wpływ wybranych parametrów z trzech grup:

- parametry materiałowe,
- parametry technologiczne,
- parametry konstrukcyjne.

#### 4.1. Parametry materiałowe

Układy wykazujące efekt GMR, jak już wspomniano, wymagają wykorzystania przynajmniej dwóch różnych materiałów: ferromagnetyka oraz materiału nie wykazującego silnych właściwości magnetycznych, a więc na przykład paramagnetyka lub diamagnetyka. Cechy materiałów ferromagnetycznych, przemawiających za ich wykorzystaniem w takich układach, to m.in. wysoka przenikalność magnetyczna  $\mu$  i niskie pole koercji  $H_c$ . Wybór materiału jest kluczowy nie tylko z uwagi na jego właściwości magnetyczne, lecz także ze względu na inne istotne parametry, tj. droga swobodna elektronu  $\lambda$  oraz przewodność elektryczna

G. Ważne może być także odpowiednie dopasowanie ze sobą użytych materiałów; w przypadku wielokrotnych struktur Fe/Cr materiały te zostały wybrane ze względu na porównywalne właściwości krystalograficzne (układ regularny przestrzennie centrowany *bcc* oraz podobna stała sieci krystalicznej) [67].

W roli warstw ferromagnetycznych najczęściej stosuje się metale takie jak: żelazo, kobalt, nikiel, mangan oraz ich stopy. Materiał niemagnetyczny przedzielający warstwy ferromagnetyczne cechować musi się słabymi właściwościami magnetycznymi z jednoczesnym zachowaniem wysokiej przewodności elektrycznej. Wymagania te spełniają m.in. miedź, ruten, glin i platyna [61], [68].

Wybór podłoża również ma niepomijalne znaczenie już na etapie projektowania. Najczęściej stosowanym w badaniach materiałem bazowym jest szkło. Wpływ podłoża obejmuje kilka kwestii:

- struktura krystaliczna podłoża może determinować strukturę powstałych na nim kolejnych warstw, co bezpośrednio przekłada się na ich własności magnetyczne,
- mechaniczne naprężenia powstające na styku materiałów,
- chropowatość i nierówność powierzchni podłoża; szczególnie w przypadku struktur, w których warstwy osiągają grubości rzędu angstromów [69], [70].

Wśród innych rodzajów używanych podłoży wymienić można: tzw. *gorilla glass*, polimer typu COP (ang. *cyclic olefin polimer*), polikrystaliczna miedź, a także podłoża krzemowe o orientacji krystalograficznej (100) oraz (111) [18], [47], [67].

Produkcja struktur wielowarstwowych na elastycznych podłożach pozwala rozszerzyć potencjalne możliwości ich zastosowań. Stosowane mogą być również podłoża Si(100) utleniane powierzchniowo. W przypadku Si pokrytego warstwą amorficznego SiO<sub>2</sub>, brak uporządkowanej struktury uniemożliwia epitaksję osadzanych kolejnych warstw, co wpływa na ich orientację krystalograficzną. Wersja krzemowa w postaci płytek (ang. *wafer*) pozwala na integrację struktur wykazujących efekt GMR z układami scalonymi, zgodnie z technologią CMOS (ang. *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*). Dobór podłoża pod strukturę GMR jest bardzo szeroki, o ile spełnia konkretne wymagania aplikacyjne [70], [71], [72], [73].

Charakterystyka materiałów wykorzystanych w produkcji struktur badanych w ramach niniejszej pracy przedstawiona zostanie w rozdziale opisującym procesy technologiczne.

## 4.2. Parametry konstrukcyjne

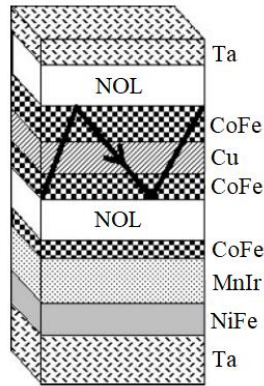
W niniejszej pracy za parametry konstrukcyjne uznaje się wszystkie cechy układu związane z jego geometrią, liczbą warstw oraz wymiarami przestrzennymi. Układy przedstawione na rysunku 4.1 stanowią bazowe konfiguracje będące punktem wyjścia w prowadzonych badaniach naukowych. Te skupiają się na coraz bardziej złożonych strukturach, wobec których stosowane mogą być również dodatkowe zabiegi technologiczne.

Struktury charakteryzujące się użytecznymi właściwościami np. wysokim współczynnikiem gigantycznego magnetooporu lub zachowujące w pewnym użytecznym przedziale liniową zależność  $R(H)$ , zawierają często większą liczbę warstw pełniących dodatkowe funkcje. Są to m.in.:

- warstwy materiału antyferromagnetycznego, służące magnetycznemu zamocowaniu jednej z warstw ferromagnetycznych,
- warstwy mające na celu ustalenie konkretnej sieci krystalicznej kolejnych warstw,
- warstwy służące zabezpieczeniu ich przed zewnętrznymi czynnikami, np. utlenianiem materiału,
- warstwy przejściowe mające na celu zwiększenie współczynnika GMR.

Materiały antyferromagnetyczne wykorzystywane w zaworach spinowych to głównie: chrom, związki manganu, np. FeMn, IrMn, PtMn a także tlenek niklu NiO. W celu zniwelowania powierzchniowych nierówności mechanicznych stosowane mogą być dodatkowe warstwy, np. NiP lub NiAl. Ich zastosowanie zmniejsza chropowatość podłoża oraz pełnią one rolę warstwy buforowej, na której w dalszej kolejności osadzone są kolejne warstwy. Warstwę buforową może pełnić także tantal Ta. Co więcej, to właśnie warstwa tantalu może prowadzić do epitaksjalnych wzrostów kolejnych warstw i w takiej roli jest też używana [33], [67], [70], [74], [75].

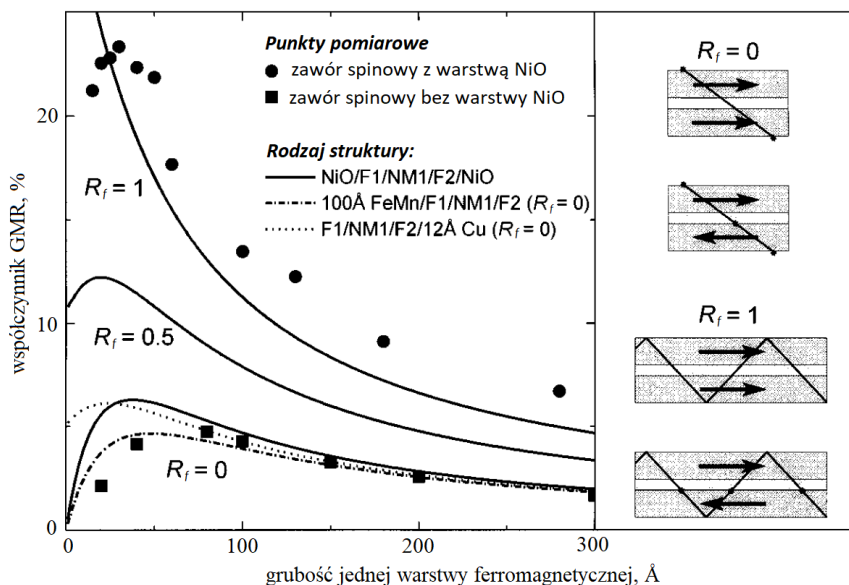
Jedną z możliwości jest także wykorzystanie dodatkowych warstw tlenkowych w celu polepszenia właściwości magnetorezystancyjnych układu. Na rysunku 4.4 przedstawiono jeden z przykładów takiego rozwiązania.



Rysunek 4.4. Zawór spinowy z zastosowaniem dodatkowych warstw tlenkowych [76]

Dwie warstwy tlenków NOL (ang. *Nano-Oxide-Layer*) w przedstawionym zaworze spinowym (rys. 4.4) znajdują się pomiędzy dwoma okładami głównej części wielowarstwowego GMR, tj. CoFe/Cu/CoFe. Utlenianie możliwe jest kosztem części grubości warstwy CoFe i może być przeprowadzone poprzez naturalny proces utleniania w warunkach otoczenia lub z wykorzystaniem plazmy otrzymanej przy wysokiej częstotliwości zasilania. Zastosowanie takiej warstwy pozwala wytworzyć gładziej wewnątrz interfejsy, co przekłada się na zwiększenie się zjawiska gigantycznego magnetooporu oraz sprzyja jednolitemu przemagnesowywaniu warstwy; przy jednoczesnym nieznacznym obniżeniu sprzężenia antyferromagnetycznego pomiędzy warstwą MnIr a ferromagnetyczną warstwą zamocowaną [76], [77].

Na rysunku 4.5 przedstawiono zestawienie danych obliczeniowych oraz eksperymentalnych dotyczących współczynników GMR dla różnych struktur. W przytaczanych badaniach model Camley'a-Barnasia posłużył do wyznaczenia prognozowanych zmian współczynnika gigantycznego magnetooporu. Zestawienie to ma na celu wykazanie zasadności zastosowania dodatkowych warstw tlenków. Dwie warstwy izolatora powodują zwiększenie się parametru  $R_f$  – współczynnika refleksyjności. Parametr ten, nazywany również współczynnikiem odbicia, określa jaką część nośników prądu zostanie odbitych sprężysto na granicy warstwy ferromagnetycznej. Pozostałe elektrony rozpraszane są dyfuzyjnie na granicy warstwy.



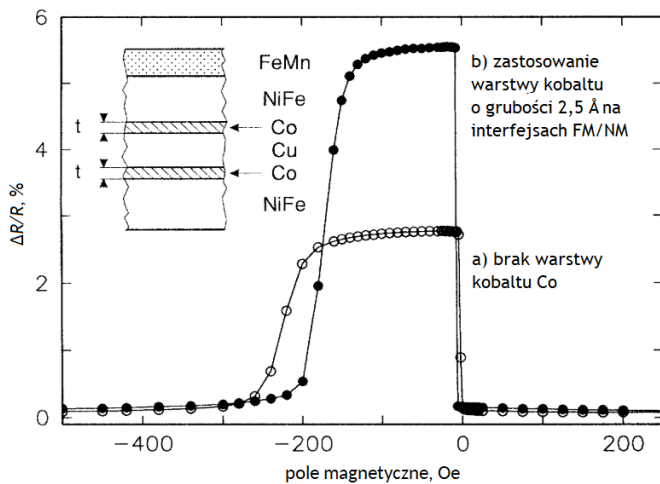
**Rysunek 4.5.** Wykres współczynnika GMR w zależności od grubości jednej z warstw ferromagnetycznych. Zestawienie wyników eksperymentalnych oraz teoretycznych zaworów spinowych zawierających oraz niezawierających dodatkowe warstwy tlenkowe NiO (materiał niemagnetyczny NM – Cu, materiał ferromagnetyczny FM – Co)  $R_f$  – współczynnik refleksyjności [78]

Wpływ parametru  $R$  na tor ruchu elektronu został przedstawiony w prawej części rysunku 4.5. W lewej części przedstawiono wyniki eksperymentalne i teoretyczne dla dwóch konfiguracji, równoległej P oraz antyrównoległej AP, tej samej próbki dla dwóch skrajnych wartości współczynnika  $R$ , tj. 0 i 1. W przypadku współczynnika odbicia wynoszącego 0, elektron rozpraszany jest w momencie wprowadzenia do struktury, pierwszego kontaktu z granicą drugiej warstwy ferromagnetycznej oraz na granicy jednej z warstw ferromagnetycznej o kierunku namagnesowania przeciwnym do spinu elektronu (na rysunku 4.5 rozpraszanie dyfuzyjne przedstawione zostało w postaci punktu na przykładowej drodze elektronu). W przypadku maksymalnej wartości parametru  $R_f$ , wynoszącej 1, rozpraszanie na granicach bazowej struktury nie ma miejsca, a zamiast niego zauważalne jest odbicie elektronów od powierzchni ferromagnetycznej. W nomenklaturze skrót NOL-SV dotyczy struktury zaworu spinowego z dodatkowymi warstwami tlenkowymi (ang. *nano-oxide-layer spin-valve*) [78].

W pracy innego zespołu zastosowano dodatkową warstwę NiAl, która w procesie wygrzewania pozwalała na późniejsze otrzymanie warstw

z wysokim udziałem struktury o orientacji krystalograficznej (001). W ramach tych samych badań stwierdzono także, iż dodatkową warstwą CoFe między podłożem a stopem NiAl poprawia się stabilność termiczną próbki i zapobiega dyfuzji glinu z warstwy NiAl. Na wierzchu dodatkowo zastosowana została warstwa złota Au. Zastosowanie takiej warstwy ma na celu przygotowanie próbki do późniejszego montażu elektrod w celu otrzymania funkcjonalnego czujnika pola magnetycznego [67].

Godnym przytoczenia przykładem jest także możliwość zastosowania dodatkowej warstwy, np. kobaltu Co, między stykami warstwy niemagnetycznej i ferromagnetycznej (w badanym przykładzie są to kolejno warstwy miedzi oraz permaloju NiFe). Wprowadzenie dodatkowej cienkiej warstwy kobaltu lub stopu CoFe na interfejsie NiFe i Cu może prowadzić do zwiększenia amplitudy zjawiska magnetorezystancji w strukturze zaworu spinowego. Na rysunku 4.6 przedstawiono wyniki pomiarów zmian rezystancji w zależności od natężenia pola magnetycznego. Porównanie ze sobą podstawowych struktur zaworów spinowych z tymi z dodatkowymi warstwami kobaltu pozwala stwierdzić, iż zjawisko gigantycznego magnetooporu ma podwójnie większą amplitudę w przypadku dodania warstw kobaltu [79].



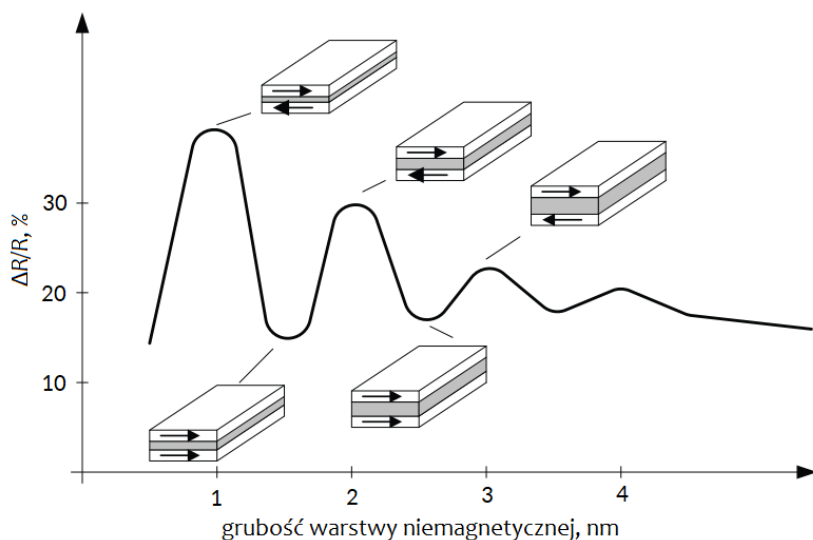
**Rysunek 4.6. Wykres zależności współczynnika GMR od natężenia pola magnetycznego dla dwóch serii zaworów spinowych: a) bez dodatkowych warstw Co, b) z dodatkowymi warstwami Co [79]**

Zwiększenie się współczynnika gigantycznego magnetooporu po zastosowaniu dodatkowych warstw Co tłumaczy się faktem, że kobalt jest znacznie mniej mieszalny z miedzią od NiFe. Mieszanie materiałów na

interfejsach NiFe/Cu skutkuje powstaniem wzbudzeń magnetycznych, co z kolei zwiększa częstotliwość zmiany orientacji spinu elektronu. Przekłada się to na zmniejszanie współczynnika magnetorezystancji.

Jednym z najistotniejszych parametrów wpływającym na obserwowane w rezystorach cienkowarstwowych zjawisko GMR jest odpowiednia grubość warstwy niemagnetycznej, przedzielającej warstwy ferromagnetyczne. Jedną z ról tej warstwy jest umożliwienie sprzężenia antyferromagnetycznego między przedzielonymi warstwami. Grubość tej warstwy stanowi w istocie odległość pomiędzy warstwami ferromagnetycznymi, przez co bezpośrednio przekłada się na siłę ich wzajemnego oddziaływania. Zatem grubość niemagnetycznej warstwy powinna być wystarczająco mała, aby mogło dojść do sprzężenia antyferromagnetycznego, ale niezbyt cienka – aby przemagnesowanie warstw mogło mieć miejsce w odpowiednio niskim polu magnetycznym (zależnym od docelowego zastosowania). Zbyt mała grubość warstwy niemagnetycznej może także owocować niejednorodnością otrzymanej warstwy, a nawet powstaniem w niej dziur (ang. *pin holes*), co negatywnie wpływa na efekt GMR lub zupełnie może go wyeliminować. Zaznaczyć należy jednak, że główną rolą tej warstwy jest oddzielenie warstw ferromagnetycznych i zapewnienie elektronom przepływu pomiędzy tymi warstwami; do wystąpienia GMR nie jest niezbędne antyferromagnetyczne ułożenie domen magnetycznych warstw ferromagnetycznych będące wynikiem zastosowania odpowiedniej warstwy niemagnetycznej. Konfigurację taką uzyskać można w inny sposób np. stosując sąsiedztwo warstw antyferromagnetycznych [33], [68], [80].

Grubość warstwy niemagnetycznej bezpośrednio wpływa na parametr oddziaływania wymiennego  $J$  pomiędzy warstwami ferromagnetycznymi. Oddziaływanie to ma charakter oscylacyjny; dla mniejszych grubości warstwy niemagnetycznej obserwowane są znaczne różnice w wartości współczynnika GMR, co zostało przedstawione na rysunku 4.7. Oddziaływanie wymienne często określane jest jako sprzężenie RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) ze względu na możliwości przewidzenia okresu oscylacyjnego oddziaływania z wykorzystaniem tego modelu. Podawana w literaturze optymalna wartość grubości warstwy niemagnetycznej w wielowarstwowych strukturach GMR typu CIP wynosi około 2 nm [19], [33], [46].



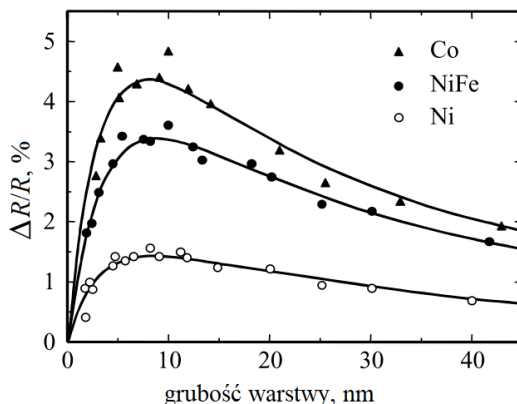
**Rysunek 4.7. Zależność zmiany rezystancji od grubości przekładki między dwoma warstwami ferromagnetycznymi [81]**

Szersze badania, których celem jest określenie wpływu grubości warstwy niemagnetycznej na zjawisko GMR wykazują ogólną prawidłowość, że mniejsza grubość tej warstwy skutkuje zwiększeniem się współczynnika gigantycznego magnetooporu. Pojawiać się może w związku z tym błędne założenie, że dla warstw grubości kilku angstromów zjawisko gigantycznego magnetooporu byłoby mocniejsze. Jednak w rzeczywistości jest inaczej. Przy tak cienkiej warstwie oddziaływanie wymienne ferromagnetyczne jest na tyle mocne, że warstwy ferromagnetyczne pozostają w ciągłej konfiguracji równoległej. Dodatkowo, elektrony mogą tunelować przez warstwę niemagnetyczną, jak również, powstawać mogą kontakty między warstwami ferromagnetycznymi, co degraduje zjawisko GMR.

Choć to grubość warstwy niemagnetycznej jest ważniejszym parametrem, to grubość warstw ferromagnetycznych również nie może być pomijana. W strukturach typu CPP podyktowana jest ona drogą dyfuzji elektronu, zaś dla konfiguracji CIP powinna być dobrana w taki sposób, aby móc zniwelować przepływ elektronów jedynie przez warstwę ferromagnetyczną oraz wyeliminować ewentualne zmiany rezystancji w ramach zjawiska anizotropowego magnetooporu. Grubość warstwy ferromagnetycznej ma wpływ na współczynnik odbicia  $R$ , ostatecznie również mając wpływ na współczynnik  $MR$ . Wystarczająco cienka warstwa ferromagnetyczna może być teoretycznie rozpatrywana jako

układ jednodomenowy. Dzięki takim założeniom, możliwe jest prowadzenie symulacji numerycznych przemagnesowań struktur warstwowych wykazujących zjawisko GMR [46], [70].

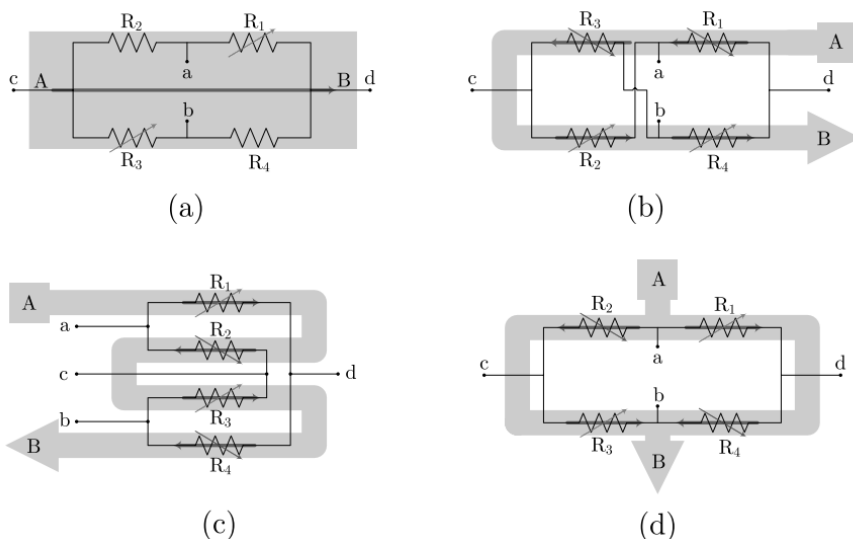
Wyniki badań potwierdzające wymóg odpowiedniego dobrania grubości warstwy ferromagnetycznej w celu osiągnięcia jak największego współczynnika GMR przedstawione zostały na rysunku 4.8. Na wykresie zestawione są, wyznaczone na podstawie wyników doświadczalnych, wartości współczynników GMR trzech serii próbek różniących się wykorzystanym materiałem ferromagnetycznym. Zestawienie to ma na celu porównanie różnych materiałów FM w zaworze spinowym, jak również określenie wpływu grubości tej warstwy (warstwy wolnej) na wartość współczynnika GMR. Zależność ta jest najbardziej widoczna w przypadku zastosowania kobaltu – dla danego zaworu spinowego  $\text{Co}(x)/\text{Cu}(2,2)/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(5)/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}(8)/\text{Cu}(1,5)$  największa wartość współczynnika GMR została zaobserwowana dla grubości warstwy kobaltu równej około 10 nm. W strukturach wielowarstwowych optymalna grubość warstw ferromagnetycznych jest mniejsza i wynosi, w zależności od materiału, około kilku nanometrów [82].



**Rysunek 4.8.** Wykres zależności współczynnika GMR od grubości warstwy ferromagnetycznej zaworu spinowego o strukturze  $\text{FM}(x)/\text{Cu}(2,2)/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(5)/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}(8)/\text{Cu}(1,5)$ , gdzie: FM – dla każdej z trzech serii to kolejno Co, NiFe oraz Ni; x – grubość warstwy ferromagnetycznej [82]

Kształt struktury jest jednym z bardziej oczywistych jej parametrów. W dużej mierze determinuje on czułość czujników bazujących na zjawisku GMR. Kształt struktur, wykonywanych metodą fizycznego napyłania z fazy lotnej PVD, determinowany jest poprzez zastosowanie odpowiedniej maski technologicznej. Najczęściej struktury te mają plan

prostokątny, w celu uniknięcia zbędnych komplikacji. Zdarzają się jednak bardziej szczegółowe kształty struktur mające uzasadnienie w ich zastosowaniu w roli odpowiednich czujników; przykładowe kształty struktur przedstawiono na rysunku 4.9. Przypominają one swoją budową mostki rezystancyjne. Spotkać można także struktury o kształcie serpentyny. W zastosowaniach czujnikowych, kształt ten wynikać może np. z poboru mocy i konieczności zwiększenia całkowitej rezystancji struktury, co wpływa na uzyskanie lepszej rozdzielczości pomiarowej [83], [84], [85], [86].



**Rysunek 4.9. Różne kształty struktur wykorzystywanych jako czujniki prądu elektrycznego**  
a) układ półmostkowy, b) kształt U, c) kształt S, d) dwie symetryczne ścieżki [64]

### 4.3. Parametry technologiczne

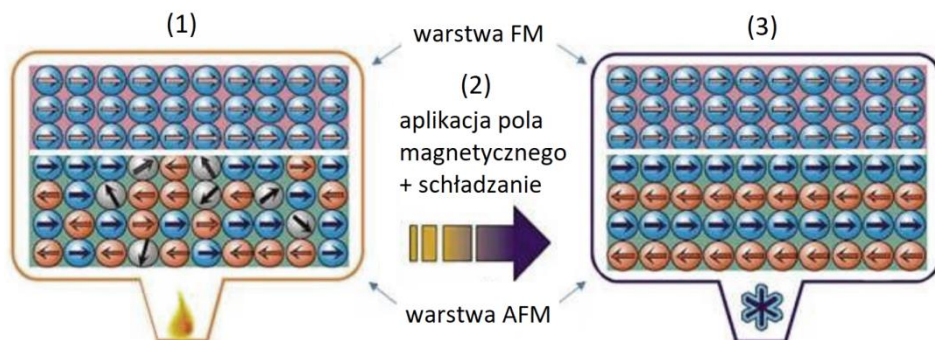
Struktury o grubościach warstw rzędu pojedynczych nanometrów wymagają specjalistycznych procesów produkcyjnych. Jako główny parametr technologiczny można zatem określić metodę wytwarzania oraz szereg parametrów związanych z daną techniką. Temat ten zostanie rozszerzony w kolejnym rozdziale poświęconym technologii wytwarzania struktur cienkowarstwowych.

Do procesów technologicznych, mogących mieć znaczny wpływ na efekt gigantycznego magnetooporu w rezystorach cienkowarstwowych, zaliczyć można wszelkie dodatkowe operacje na wyprodukowanych

układach. Nie zmieniają one konstrukcji struktury, ale pozwalają polepszyć wybrane właściwości poszczególnych warstw.

Struktury mające wykazywać efekt GMR mogą być poddawane procesom wygrzewania w temperaturach od 150 °C do 600 °C. Celem przeprowadzenia takiego procesu jest poprawa struktury krystalicznej wytworzonych warstw oraz redukcja możliwego pasożytniczego rozpraszania. Badania w tym zakresie potwierdzają, że przeprowadzenie procesu wygrzewania pozwala zwiększyć wielkość ziaren materiału ferromagnetycznego, co – w przypadku osiągnięcia optymalnej wielkości ziaren – zwiększa współczynnik gigantycznego magnetooporu. Dalsze zwiększanie wielkości ziaren, poprzez przeprowadzanie procesu wygrzewania, może doprowadzić jednak do zmniejszenia współczynnika GMR. Powodem tego jest przekroczenie wartości średniej drogi swobodnej elektronu oraz utracenie jednodomenowości, ale także mieszanie się sąsiadujących warstw [66], [87].

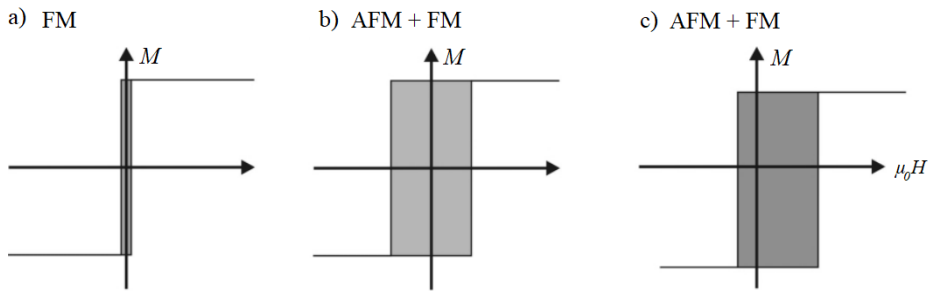
W przypadku zaworów spinowych, w których jedna z warstw ferromagnetycznych jest magnetycznie zamocowana poprzez sąsiedztwo warstwy antyferromagnetycznej, stosowane jest termiczne wygrzewanie magnetyczne MTA (ang. *magnetic thermal annealing*), określane ogólnie również jako *field annealing*. Na rysunku 4.10 przedstawiono schematycznie przebieg przytoczonego procesu technologicznego.



Rysunek 4.10. Wygrzewanie magnetyczne warstwy ferromagnetycznej FM oraz warstwy antyferromagnetycznej AFM [II]

Proces wygrzewania magnetycznego polega na: (1) ogrzaniu struktury powyżej temperatury Néela materiału antyferromagnetycznego – materiał traci właściwości antyferromagnetyczne i staje się paramagnetykiem; (2) po utraceniu przez warstwę AFM jej właściwości do struktury przykładane jest zewnętrzne pole magnetyczne, w celu ukierunkowania

namagnesowania warstwy ferromagnetycznej, które podczas ciągłego ochładzania struktury, prowadziłyby do docelowego kierunku namagnesowania tej warstwy. (3) Materiał antyferromagnetyczny, podczas procesu chłodzenia, z powrotem zyskuje właściwości antyferromagnetyczne zapewniając sprzężenie antyferromagnetyczne z zamocowaną warstwą. Na rysunku 4.11 przedstawiono trzy pętle namagnesowania: a) warstwy ferromagnetycznej, b) dwuwarstwy AFM/FM oraz c) dwuwarstwy AFM/FM po przeprowadzonym procesie wygrzewania magnetycznego. Samo sąsiedztwo warstwy antyferromagnetycznej zwiększa pole koercji  $H_c$  warstwy ferromagnetycznej. Pętla histerezy po przeprowadzeniu wygrzewania stała się dodatkowo asymetryczna, ulegając przesunięciu względem osi pionowej [88].



Rysunek 4.11. Krzywe namagnesowania wzdłuż łatwej osi a) warstwy FM, b) dwuwarstwy AFM/FM oraz c) dwuwarstwy AFM/FM po przeprowadzeniu procesu wygrzewania magnetycznego [33]

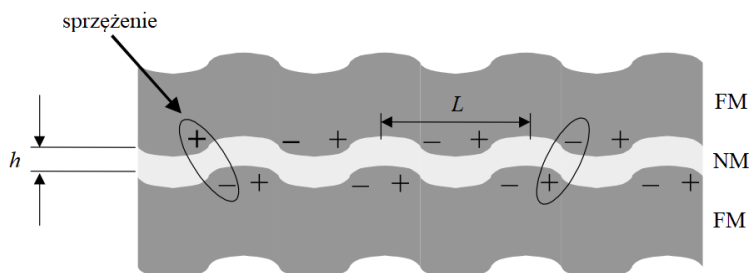
#### 4.4. Pozostałe właściwości struktur

Wymienione parametry materiałowe, konstrukcyjne i technologiczne wpływają na szereg wspomnianych już właściwości struktur GMR; wielkość ziaren, chropowatość warstw, przewodność elektryczną poszczególnych warstw, czystość materiału, sieć krystaliczną warstw oraz jakość interfejsów.

Sieć krystaliczna, szczególnie warstw ferromagnetycznych, ma duży wpływ na zjawisko gigantycznego magnetooporu. Wynika to z faktu, że w materiale determinuje ona kierunek tzw. łatwej osi namagnesowania EA (ang. *easy axis*). Oś ta wyznacza preferowany kierunek namagnesowania warstwy, dla której energia anizotropii magnetokrystalicznej  $E_k$  osiąga swoje minimum. Dodatkowo, sieć krystaliczna powstałych warstw, definiowana m.in. poprzez zastosowanie warstwy buforowej, wpływa na

wielkość ich ziaren; wielkość ta z kolei przekłada się na efekty rozpraszania elektronów niezależnych od ich spinu [33], [46], [89].

Chropowatość wcześniej osadzonych warstw, na których nanoszone są kolejne, również może znacząco wpływać na efekt gigantycznego magnetooporu. Z nierównościami powierzchni związane jest sprzężenie określane w literaturze jako "orange peel", co nawiązuje do braku pożądanej gładkości powierzchni. Sprzężenie to zostało zilustrowane na rysunku 4.12 [33], [90].

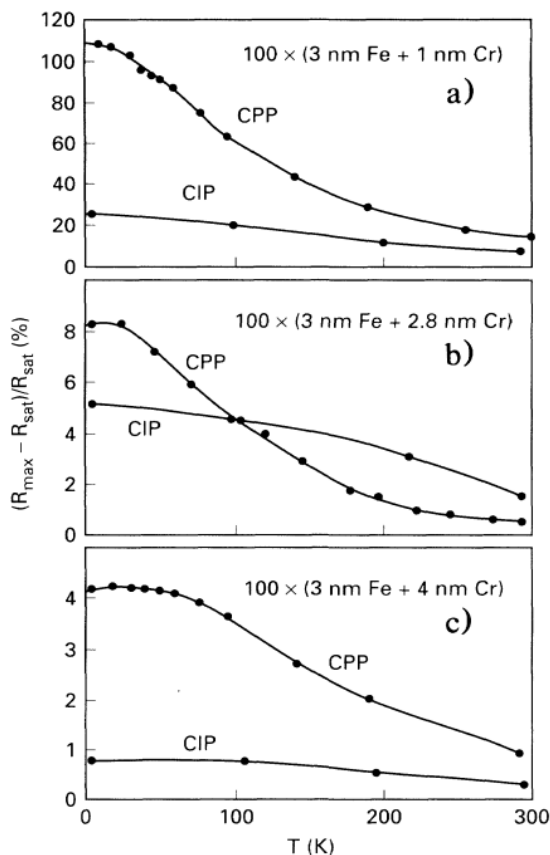


**Rysunek 4.12. Sprzężenie typu "orange peel" między warstwami ferromagnetycznymi struktury typu FM/NM/FM wynikające z nierówności powierzchni, gdzie:  $h$  – amplituda falistości warstwy NM,  $L$  – długość korelacji [33]**

Nierówności powierzchni powodują powstawanie biegunów magnetycznych w warstwie FM na granicy interfejsu FM/NM. Bieguny utworzone w drugiej warstwie mają przeciwną orientację, co powoduje dodatkowe sprzężenie ferromagnetyczne między warstwami ferromagnetycznymi. Przyjmuje się, że nierówności interfejsów wpływają na zwiększenie się natężenia zjawiska gigantycznego magnetooporu poprzez zwiększenie się powierzchni interfejsu, a więc i zwiększenie się udziału rozpraszania elektronów na interfejsach FM/NM. Badania wskazują również, że wpływ nierówności na współczynnik GMR różni się w zależności od zastosowanych materiałów warstw [33], [61].

Podobnie jak przeważająca część elektronicznych elementów analogowych, struktury cienkowarstwowe GMR wykazują zależność temperaturową. Wraz ze spadkiem temperatury obserwowany jest wzrost zmian rezystancji związanych z efektem GMR. Modele teoretyczne odpowiadają wynikom otrzymywanym w niższych temperaturach. Choć średnia droga swobodna elektronu w metalach nie zależy bezpośrednio od temperatury, w wysokich temperaturach wzrasta intensywność rozpraszania elektronów na fononach. Rozpraszanie to zachowuje spin, jednocześnie jednak zwiększa rezystancję w stanie nasycenia i skraca efektywną drogę swobodną w warstwie niemagnetycznej, utrudniając

przepływ elektronów. Jedną z przyczyn spadku współczynnika GMR wraz ze wzrostem temperatury jest także rozpraszanie przez termicznie wzbudzone magnony [61], [91].



Rysunek 4.13. Zależność temperaturowa współczynnika GMR struktur wielowarstwowych Fe/Cr, gdzie grubość warstwy przedzielającej Cr wynosi: a) 1 nm, b) 2,8 nm, c) 4 nm [92]

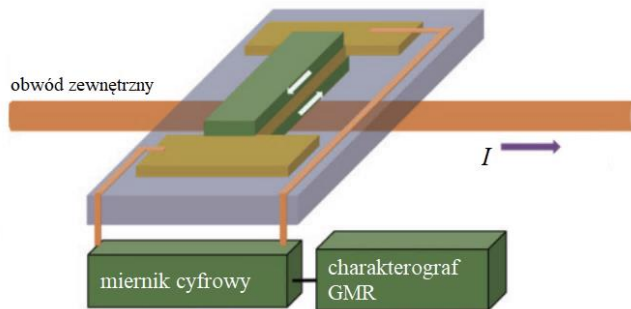
Zależność temperaturowa zjawiska GMR występuje we wszystkich rodzajach struktur; zarówno w strukturach ziarnistych, jak i w strukturach wielowarstwowych. Dla konfiguracji CPP obserwowane są większe zmiany współczynnika GMR w zależności od temperatury niż w przypadku konfiguracji CIP, co przedstawione zostało na rysunku 4.13. Zmiany rezystancji mają inny charakter w zależności do zastosowanej grubości warstwy przedzielającej [92], [93].

#### 4.5. Zastosowania zjawiska gigantycznego magnetooporu

Początkowo zjawisko GMR zastosowane zostało w głowicach odczytowych dysków twardych, co pozwoliło znacznie zwiększyć gęstość zapisu informacji, doprowadzając do rozszerzenia udziału technologii dysków twardych w elektronice użytkowej. Mniejsze rozmiary głowicy w późniejszych latach pozwoliły fizycznie zmniejszyć dyski twarde HDD. Efekt GMR znalazł także możliwości wykorzystania w pamięciach typu MRAM (ang. *magnetoresistive random access memory*). Obecnie to zjawisko tunelowego magnetooporu jest częściej stosowane w tych aplikacjach. Jednak wykorzystania gigantycznego magnetooporu są nadal dalekie od wyczerpania [94], [95].

Z uwagi na fakt, że w ramach zjawiska GMR zmiana rezystancji ma miejsce pod wpływem działania zewnętrznego pola magnetycznego, pierwszym zastosowaniem tego typu struktur, jakie może nasuwać się na myśl, są czujniki pola magnetycznego. Zapotrzebowanie na wysoką czułość czujników pola magnetycznego może doprowadzić do wyparcia tanich i obecnie bardziej rozpowszechnionych przyrządów bazujących na efekcie Halla. Czujniki wykorzystujące zjawisko GMR oraz TMR posiadają znacznie lepsze parametry, tj. możliwy do uzyskania szeroki zakres liniowości, wysoką czułość przy zachowaniu prostej struktury oraz łatwości produkcji. Mogą zostać użyte w pomiarach niskich pól magnetycznych (np. pole magnetyczne Ziemi) znajdując zastosowanie w systemach nawigacyjnych np. w kompasach [3], [96], [97], [98].

Kolejnym obszarem szerokiego zastosowania układów wykazujących gigantyczny magnetoopór jest pomiar natężenia prądu elektrycznego. Czujniki prądu wykorzystujące GMR działają na zasadzie rejestracji zmian rezystancji wywołanych przez pole magnetyczne generowane przez przewodzący prąd. Przykładowa struktura GMR wykorzystana w roli czujnika prądu elektrycznego została przedstawiona na rysunku 4.14. Czujniki takie być mogą wykorzystywane do pomiarów prądów wirowych, prądów w obwodach elektrycznych, a także jako elementy inteligentnych sieci energetycznych [96], [99], [100], [101].



**Rysunek 4.14. Schemat układu wykorzystującego strukturę GMR w roli czujnika natężenia prądu elektrycznego w zewnętrznym obwodzie elektrycznym [100]**

Pomiary prądów wirowych pozwalają na wykorzystanie struktur wykazujących GMR w systemach diagnostyki nieniszczącej NDT (ang. *non-destructive testing*). Badania nieniszczące to zbiór metod stosowanych do oceny właściwości materiału w celu uniknięcia potencjalnych awarii. Możliwe jest badanie m.in. defektów kadłubów konstrukcji lotniczych lub metalowych zbiorników na substancje niebezpieczne. Użycie całej matrycy czujników GMR pozwala przyspieszać zabiegi diagnostyczne skanowania powierzchni oraz dokładniej lokalizować ich defekty [102], [103], [104].

Rezystory cienkowarstwowe GMR mogą być także stosowane jako czujniki innych wielkości, niepowiązanych bezpośrednio z magnetyzmem takich jak naprężenia mechaniczne, wibracje oraz różnice ciśnień. Znalazły także szereg zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym. Czujniki te stosowane są w systemach pomiaru kąta skrętu, detekcji pozycji wirnika w bezszczotkowych silnikach prądu stałego, w układach ABS oraz w pomiarach prędkości i położenia wału korbowego [75], [86], [105], [106], [107].

Czujniki GMR są bardzo szeroko stosowane w inżynierii biomedycznej, zarówno w formie układów mikroprzepływowych, jak i biosensorów. Wykorzystywane są m.in. do detekcji białek, bakterii i wirusów. Częstki wiążą się z powierzchnią sensora GMR, co zmienia lokalne pole magnetyczne, wykrywane przez zmianę jego rezystancji. Matryce GMR stosowane mogą być także do badań DNA lub deformacji czerwonych krwinek. Służą one również konstrukcji diagnostycznych sond igłowych oraz w mikroskopii skaningowej. O ich szerokim potencjale aplikacyjnym w medycynie decydują przede wszystkim wysoka czułość detekcji oraz relatywnie niskie koszty produkcji [86], [108], [109], [110], [111], [112], [113], [114].

## 5. Technologie struktur cienkowarstwowych

W celu wytworzeniu układów o grubości rzędu nanometrów, a nawet pojedynczych angstromów, należy sięgnąć po specjalistyczne metody produkcji. Struktury wykazujące zjawisko gigantycznego magnetooporu nie wymagają – w przeciwieństwie do produkcji elementów półprzewodnikowych – stosowania wysokotemperaturowych procesów technologicznych. Produkcja wielowarstw GMR jest stosunkowo prosta; zastosowanie kilku procesów litograficznych jest wystarczające, aby uzyskać funkcjonalne urządzenie. Cienkowarstwowe układy wytwarzane są m.in. metodami osadzania chemicznego z fazy lotnej CVD (ang. *Chemical Vapour Deposition*), metodami fizycznego osadzania z fazy lotnej PVD (ang. *Physical Vapour Deposition*) oraz metodami roztworowymi [115], [116].

### 5.1. Chemiczne osadzanie z fazy lotnej

Chemiczne osadzanie z fazy lotnej CVD obejmuje procesy polegające na wytworzeniu warstwy materiału z reagentów reagujących ze sobą będąc w postaci gazowej. Metody tej grupy mają szerokie zastosowanie – w ten sposób wytwarzane mogą być warstwy metaliczne, półprzewodnikowe, a także warstwy izolacyjne. Zaletą tych procesów jest duża szybkość osadzania warstw. Ciekawą właściwością metod CVD jest możliwość tworzenia warstw na powierzchniach nieregularnych kształtów. Nie wiążą się również z dużymi nakładami finansowymi, ze względu na małe wymagania wobec parametrów otoczenia, np. ciśnienia roboczego oraz czystości. Koszt produkcji obniżany jest również dzięki efektowi skali, gdyż jest to proces łatwo kontrolowany, powtarzalny i łatwy do powielenia. Niestety, w metodzie tej trudno uniknąć względnie wysokich temperatur, co może przekładać się na trudności wyprodukowania wielowarstw magnetycznych. Metoda ta może być jednak wykorzystana w strukturach GMR w celu wytworzenia dodatkowych warstw pasywacyjnych [68], [117].

Wyróżnić można podział metod CVD według kilku parametrów:

- konfiguracja reaktora – pozioma lub pionowa – ma wpływ na kierunek przepływu gazu w stosunku do powierzchni podłoża; reaktory pionowe są szerzej stosowane w przemyśle, ze względu na możliwości uzyskania większej efektywności procesu oraz łatwość skalowania, zaś reaktory poziome, ze względu na

możliwości modyfikacji poszczególnych parametrów wykorzystywane są w prototypowaniu oraz laboratoriach badawczych [118];

- ciśnienie robocze – ciśnienie atmosferyczne lub obniżone; metody CVD zwykle nie potrzebują niższego ciśnienia niż atmosferyczne, jednak zastosowanie dodatkowych pomp pozwala w większym stopniu wpływać na parametry powstawania warstw tj. szybkość osadzania oraz ograniczenie dodatkowych reakcji chemicznych w fazie lotnej; metody, w których stosuje się dodatkowe pompy obniżające ciśnienie robocze, określane są jako LPCVD;
- rozkład temperatury w komorze – rozróżniane są metody typu hot-wall oraz cold-wall CVD; ściany komory mogą być ogrzewane wraz z podłożem, w celu osiągnięcia większej jednorodności warstw, jednak często należy się liczyć w tym przypadku z zanieczyszczeniem całej komory napylania;
- stan skupienia prekursora – w metodach CVD prekursorem określa się związek, który stanowić ma materiał powstałej warstwy; najczęściej stosowane są prekursory w fazie gazowej lub ciekłej, a rzadziej w stanie stałym;
- źródło energii – wywołanie i podtrzymanie reakcji chemicznych wymaga dostarczenia odpowiedniej ilości energii w różnej postaci; najprostszym sposobem, w przypadku technik CVD, jest zerwanie wiązań chemicznych prekursora osiągane poprzez dostarczenie energii termicznej, a więc ogrzanie – zarówno reaktora, jak i podłoża – powyżej temperatury 300 °C; dodatkowe zastosowanie plazmy umożliwia zajście niezbędnych reakcji już od temperatury 100 °C; metodę tę określa się jako osadzanie ze wspomaganiem plazmowym PECVD (ang. *Plasma-Enhanced*); wyróżniane są również Photo-CVD, Laser-CVD oraz HWCVD, w których odpowiednio wykorzystywane są: promieniowanie UV, wiązka laserowa lub rozgrzany drut.

Ciekawą odmianą metody CVD jest Atomic Layer Deposition ALD. Jest to metoda dostosowana tak, aby możliwe było uzyskanie warstw grubości atomowych, a więc rzędu kilku angstromów. Możliwe jest to dzięki sekwencyjnemu stosowaniu dwóch prekursorów, które – w odróżnieniu od innych metod – nie mieszają się w komorze osadzania, a dostarczane są do reaktora w tzw. cyklach ALD.

## 5.2. Metody roztworowe

Istnieją również metody, których nie można zaliczyć do metod osadzania z fazy lotnej, gdyż procesy zachodzą w środowisku roztworów. Głównymi metodami tego typu są m.in. sol-gel oraz elektrodpozycja (elektroosadzanie).

Metoda sol-gel, nazywana również zol-żel, składa się z dwóch głównych procesów zawartych w jej nazwie. „Sol” odnosi się do zawiesiny, którą stanowi koloidalny roztwór cząstek będących prekursorami metody. „Gel” powstaje z zawiesiny poprzez reakcje kondensacji. Żel, przypominający w konsystencji galaretę, po przeprowadzeniu procesów suszenia i/lub wygrzania, formuje ciekłą warstwę ciała stałego. Proces sol-gel polega zatem na przejściu od koloidalnego roztworu, przez strukturę żelową, do ostatecznej cienkiej warstwy. Metoda ta jest również wykorzystywana do wyprodukowania ceramiki lub proszków. W celu rozpuszczania prekursorów zwykle stosuje się rozpuszczalniki organiczne lub wodne, zaś jako prekursory stosowane są głównie tlenkowe materiały nieorganiczne. W kontekście zjawiska GMR, metoda ta może być wykorzystywana do nanoszenia warstw tlenków w zaworach spinowych, ale nawet w tej roli inne metody dają większe możliwości dokładniejszego określenia grubości powstałych warstw. Należy zaznaczyć, że sol-gel odnosi się głównie do procesu chemicznego przygotowania materiału, natomiast sam sposób nanoszenia może być zróżnicowany [119], [120].

Wśród metod nanoszenia roztworu sol-gel należy wyróżnić:

- dip coating – zanurzanie podłoża w roztworze;
- doctor blade (lub tape casting) – rozprowadzenie roztworu przy użyciu noża;
- inkjet printing – wykorzystanie roztworu w roli „atramentu”;
- aerozol-gel – natryskiwanie roztworu na podłoże w postaci aerozolu;
- elektroforeza – wykorzystanie pola elektrycznego w celu wymuszenia ruchu cząsteczek prekursora;
- spin coating – jest to technika wykorzystująca wirówkę, w której liczy się moment obrotowy silnika. Podłoże, na które nanoszony jest roztwór z prekursorem, wykonuje ruch obrotowy, którego celem jest równomierne rozprowadzenie zawiesiny na jego powierzchni. Początkowo ciecz rozprowadzana jest na podłożu pod wpływem siły bezwładności. W porównaniu z bardziej

zaawansowanymi metodami, ta może wydawać się prymitywna, jednak odpowiednie dostosowanie lepkości roztworu, jego gęstości i składu chemicznego oraz ruchu obrotowego całego układu pozwalają uzyskać jednorodne warstwy o żądanej grubości. Metoda ta wykorzystywana jest głównie do otrzymywania powłok polimerów, materiałów perowskitowych oraz materiałów biologicznych. Znajduje zastosowanie również w fotolitografii w celu równomiernego rozłożenia emulsji fotoczułej [121].

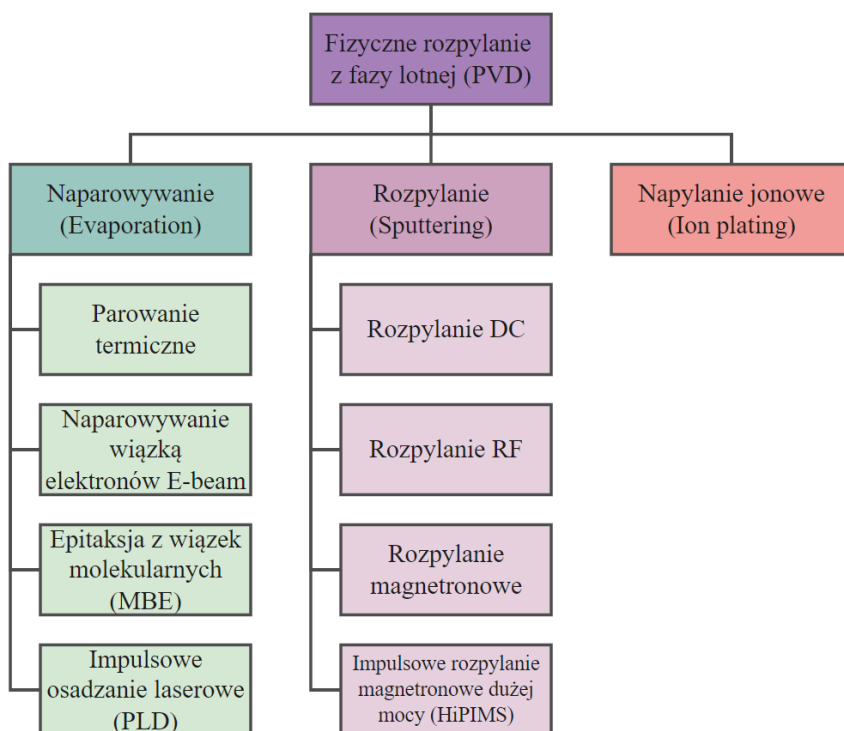
Elektrodepozycja jest procesem elektrochemicznym polegającym na osadzaniu metali lub stopów na powierzchni, która pełni również rolę katody. Warstwa powstaje na skutek redukcji jonów metalu z roztworu elektrolitu pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Obie anody zanurzone są więc w elektrolicie stanowiącym roztwór z jonami metalu, który ma zostać osadzony. Do elektrolitu dodawać można również substancje pomocnicze: bufony pH lub substancje poprawiające przyczepność. Po procesie elektroosadzania przeprowadzane są takie procesy jak płukanie osadzonej powłoki, ewentualne suszenie i jej obróbka cieplna lub mechaniczna. Jest to technika stosunkowo niedroga, stanowi tym samym alternatywę dla metod osadzania z fazy lotnej. W kontekście układów wykazujących GMR szczególnie cenna jest możliwość wytwarzania wielowarstwowych struktur poprzez odpowiedni dobór parametrów. Wystarczy bowiem przygotowanie pojedynczego elektrolitu, który zawierał będzie jony wszystkich metali, które mają zostać osadzone. Wykorzystanie naprzemiennych wartości napięcia pozwala sterować procesem, decydując, który metal w danym momencie osadza się na podłożu. Pozwala to uzyskiwać wielowarstwy w liczbach sięgających tysięcy. Dodatkowo, możliwe jest tworzenie stopów poprzez jednoczesne współosadzanie obu metali lub poprzez tzw. elektroosadzanie impulsowe [87], [122], [123], [124].

Problemem, który pojawiać się może w warstwach wytwarzanych metodą elektrodepozycji, jest ich duża chropowatość. Zauważa się również, że w porównaniu do metod fizycznych, struktury wytworzone w procesie elektrodepozycji charakteryzują się mniejszymi uzyskiwanymi różnicami rezystancji w ramach zjawiska gigantycznego magnetooporu oraz zwiększoną wartością natężenia saturacji; co przekłada się na zmniejszoną czułość takiej struktury. Kolejny problem stanowi kwestia niedostatecznej odtwarzalności układów otrzymanych metodą elektrodepozycji. Struktury wykonane w takich samych warunkach przez

różnych autorów potrafią różnić się między sobą właściwościami magneto-rezystancyjnymi [68], [124].

### 5.3. Fizyczne metody osadzania z fazy lotnej

Procesy fizycznego osadzania z fazy lotnej (PVD) polegają na tworzeniu warstw materiału poprzez kondensację jego pary na podłożu, przy czym zjawiska te zachodzą bez udziału reakcji chemicznych. W metodach tych wyróżnić można trzy główne etapy: (1) odseparowanie atomów z targetu, a więc źródła materiału, (2) transport wybitych cząstek w kierunku podłoża oraz (3) kondensacja wybitych cząstek na podłożu, skutkująca utworzeniem cienkiej warstwy. Metody PVD, mocno rozpowszechnione w produkcji cienkich warstw, można również podzielić na większe grupy i podgrupy; przedstawione zostały one na rysunku 5.1 [125].



5.1. Ogólny podział metod PVD

Główny podział polega na rozróżnieniu metod ze względu na sposób wybijania cząsteczek ze źródła. W przypadku naparowywania

(ang. *evaporation*) atomy ze źródła osadzanego materiału doprowadzane są do stanu gazowego poprzez dostateczne ogrzanie materiału. Rozpylanie (ang. *sputtering*) charakteryzuje się z kolei wykorzystaniem energii kinetycznej zewnętrznych cząstek w celu wybijania atomów pożądanego materiału z targetu. W metodach polegających na naparowywaniu wyróżnia się kilka rodzajów osobnych procesów:

- parowanie termiczne TE (ang. *thermal evaporation*) – Podstawowa metoda polegająca na ogrzewaniu rezystancyjnym materiału w celu wywołania jego parowania. Powstała para kondensuje się na odpowiednio chłodniejszym podłożu. Metoda ta jest względnie prosta oraz tania, co wiąże się jednak z mniejszymi możliwościami precyzyjnego sterowania procesem. Gdy proces przeprowadzony jest w obniżonej próżni (VTE – ang. *vacuum thermal evaporation*), zwiększana jest droga swobodna cząstek powstającej pary; a to pozwala lepiej kontrolować proces oraz obniża ryzyko potencjalnego utleniania się materiału;
- naparowywanie wiązką elektronów E-Beam (ang. *electron beam evaporation*) – źródło osadzanego materiału ogrzewane jest z wykorzystaniem wiązki elektronów. Metoda ta używana jest w przypadku, gdy materiał charakteryzuje się względnie wysoką temperaturą parowania – ponad 1500 °C. Elektrony z działła przyspieszane w polu elektrycznym wytwarzanym przez wysokie napięcie, a dodatkowe pole magnetyczne zakrzywia ich tor ruchu i skupia na powierzchni targetu. Otrzymywane cienkie warstwy są dobrej jakości oraz wysokiej czystości. Proces ten jest stosowany często w przypadku cienkich warstw optycznych, m.in. w produkcji paneli słonecznych oraz szkła [126], [127];
- epitaksja z wiązek molekularnych MBE (ang. *molecular beam epitaxy*) – jest jedną z metod naparowywania, dzięki której otrzymywane są warstwy monokrystaliczne wzrastające epitaksjalnie. Z tego powodu wybór podłoża pełni dużą rolę w procesie. Metoda ta wymaga również ultra wysokiej próżni. Wymogi specjalistycznego sprzętu oraz złożoność ich obsługi skutkują wysoką ceną techniki, jednakże owocuje dużymi możliwościami sterowania procesem w celu wykonywania złożonych układów warstwowych;
- Impulsowe osadzanie laserowe PLD (ang. *pulsed laser deposition*) – ulepszony proces termiczny służący osadzaniu stopów i materiałów o ściśle określonym składzie chemicznym.

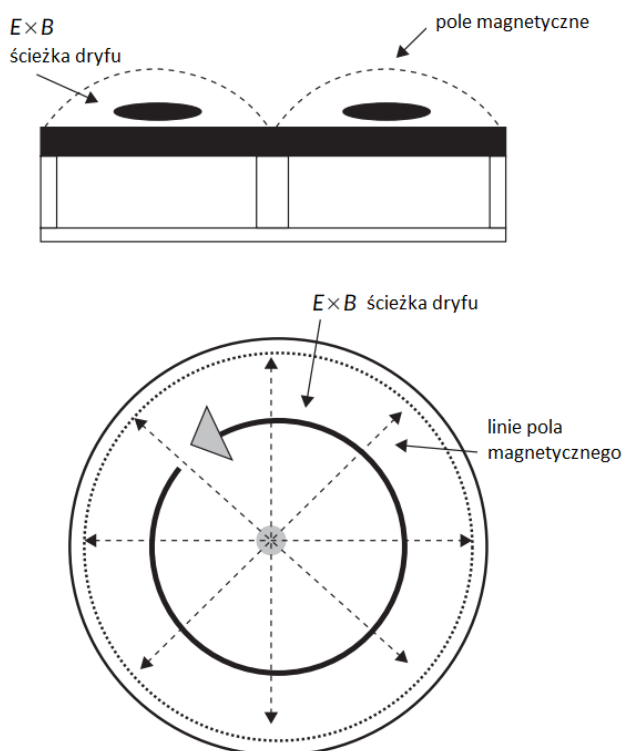
Wykorzystywany laser dużej mocy kieruje wiązkę światła na źródło materiału przez okienko kwarcowe, czego celem jest zwiększenie gęstości mocy lasera na powierzchni targetu. Zaletą tej metody jest łatwa konstrukcja i możliwość zastosowania źródła osadzanego materiału w różnych formach; główną zaś wadę stanowi istnienie ograniczonego obszaru, w którym zachodzi równomierne osadzanie [128].

Procesy rozpylania muszą być przeprowadzane w stanie próżni, jednak nie musi być to bardzo wysoka próżnia – już ciśnienie rzędu  $10^{-3}$  Torr jest wystarczające. Częsteczki materiału są wybijane z targetu dzięki wykorzystaniu jonów gazu szlachetnego, najczęściej argonu, ze względu na jego łatwą dostępność oraz cenę. Dodatkowo, argon posiada porównywalną masę atomową do materiałów powszechnie wykorzystywanych w układach scalonych. W komorze napyłania, między katodą i anodą, atomy gazu szlachetnego jonizują się, a ich dodatni ładunek skutkuje przyciągnięciem ich do katody, którą stanowi źródło osadzanego materiału (lub katoda znajduje się bezpośrednio pod źródłem). Rozpędzone cząsteczki gazu, uderzając w powierzchnię targetu, powodują wybijanie cząsteczek żadanego materiału, które w dalszej kolejności osadzają się w komorze napyłania – m.in. na przygotowywanym podłożu znajdującym się w odpowiedniej odległości od źródła (od kilku do kilkudziesięciu centymetrów).

Potocznie rozpylanie bywa zamiennie określane napyłaniem – choć napyłaniem opisuje się również Ion Plating. Żeby rozróżnić rozpylanie cienkich warstw od innych metod PVD oraz rozpyłań w innych dziedzinach, określa się je jako rozpylanie jonowe (jako, że w procesie wykorzystuje się zjonizowany gaz) lub rozpylanie katodowe (zastosowanie elektrod jonizujących gaz obojętny). Rozpylanie jonowe podzielić można na dwie główne podgrupy: metodę stałoprądową DC (ang. *direct current sputtering*) oraz z zasilaniem o częstotliwości radiowej RF (ang. *radio frequency sputtering*). Różnią się one rodzajem zastosowanego napięcia między elektrodami w komorze rozpylania. Szczególnym rodzajem rozpylania jonowego jest zaś rozpylanie magnetronowe (ang. *magnetron sputtering*), w którym wykorzystywane może być zarówno zasilanie DC, jak i RF. Istnieje również odmiana rozpylania magnetronowego HiPIMS (pierwotnie określane również jako HPPMS) – impulsowe rozpylanie magnetronowe dużej mocy (ang. *high-power impulse magnetron sputtering*), który wyróżnia się jonizacją części cząsteczek wybijanego materiału [70], [129], [130].

## 6. Rozpylanie magnetronowe

Rozpylanie magnetronowe wyróżnia się zastosowaniem pod źródłem dodatkowego pola magnetycznego – w postaci magnesów trwałych lub elektromagnesu. Celem tego zabiegu jest uwięzienie elektronów nad powierzchnią targetu. Ciągła jonizacja gazu skutkuje uwolnieniem się elektronów, które normalnie mogłyby rozprzestrzenić się po całej komorze rozpylania. Dzięki zaaplikowanemu polu magnetycznemu utrzymują się one w ciągłym sąsiedztwie powierzchni targetu, głównie w obszarze określonym na rysunku 6.1 jako ścieżka dryfu  $E \times B$  (będącego wynikiem działania pola elektrycznego o natężeniu  $E$  oraz pola magnetycznego o indukcji  $B$ ). Mechanizm ten intensyfikuje generację elektronów wtórnych. Wynikiem jest powstawanie plazmy dużej gęstości w obszarze pierścienia dryfu, co zwiększa efektywność całego procesu rozpylania.



Rysunek 6.1. Rozkład pola magnetycznego w magnetronie płaskim [131]

Powstała plazma jest widoczna gołym okiem, a jej kolor zależy od użytego gazu obojętnego oraz od osadzanego materiału, co przedstawiono na rysunku 6.2.



**Rysunek 6.2. Obszar gęstej plazmy nad powierzchnią targetu  
(target – Al, gaz szlachetny – Ar)**

Zjawisko dryfu elektronów ma jednak pewne konsekwencje praktyczne. Na targetach wykorzystywanych w procesach rozpylania magnetycznego, zauważalne jest nierównomierne trawienie materiału w obszarze pierścienia powstałej plazmy. Zużycie całego materiału metodą rozpylania magnetronowego jest więc niemożliwe; szybciej nastąpi zniszczenie tarczy źródła poprzez zużycie części materiału, co powoduje rozdzielaniem się krążka targetu na dwie, nieużyteczne już części. Źródła materiałów, na których widoczne są ślady zużycia, przedstawione zostały na rysunku 6.3.



**Rysunek 6.3. Targety miedzi oraz permaloju wykorzystywane w metodzie rozpylania magnetronowego**

Sam magnetron, jako część systemu rozpylania magnetronowego odpowiadająca za produkcję plazmy, może mieć różne realizacje. Główna klasyfikacja opiera się na geometrii źródła osadzanego materiału oraz rozmieszczeniu komponentów w komorze napyłania. Rozróżnia się magnetrony planarne; w których target jest elementem płaskim, w kształcie kolistym lub owalnym, magnetrony typu S-gun (bardziej kompaktowe od magnetronów planarnych) oraz magnetrony cylindryczne – te z kolei dzielą się na magnetrony prętowe oraz wnekowe. Katoda i anoda są w nich elementami cylindrycznymi, które obracają się względem siebie. W klasycznej wersji mogły być one statyczne, jednak to magnetrony cylindryczne rotacyjne są obecnie wykorzystywane w przemyśle. Zaletą takich rozwiązań jest zapewnienie równomiernego rozpylania materiału na podłoże. W magnetronach takich materiał zużywa się równomiernie, a duża powierzchnia targetu pozwala osiągać satysfakcjonującą efektywność procesu w zastosowaniach komercyjnych [69], [132].

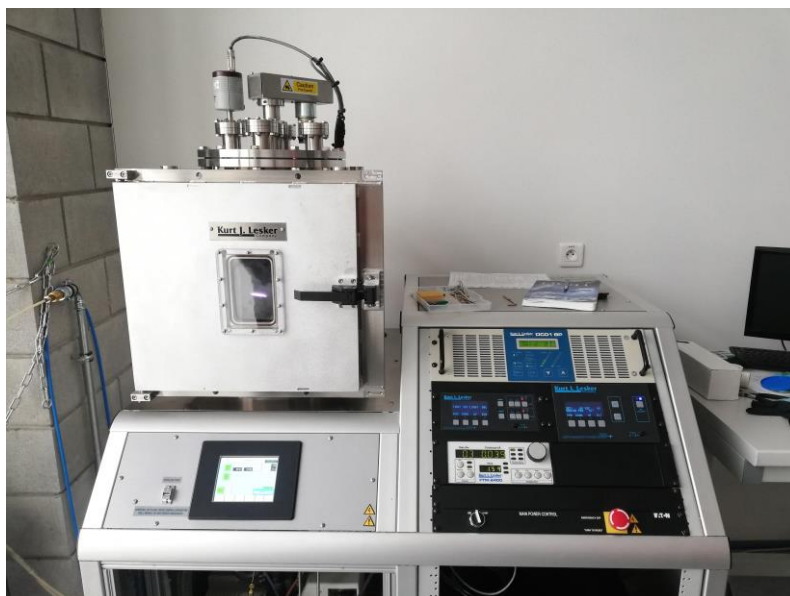
Rozróżnia się także reaktywne rozpylanie magnetronowe. Zakłada ono wprowadzenie do komory napyłania, oprócz gazu szlachetnego, dodatkowego gazu reakcyjnego. Jego zadaniem jest wejście w reakcje z gazem wybitego materiału. W ten sposób wytwarzać można warstwy tlenków i azotków – jako materiał reaktywny wykorzystuje się odpowiednio tlen lub azot. Z kolei impulsowe rozpylanie magnetronowe dużej mocy było odpowiedzią na istniejące ograniczenia wcześniejszych metod. Zasilanie DC stosowane może być do materiałów przewodzących; niemożliwe jest rozpylanie np. ceramiki i izolatorów. W tym celu wykorzystywane są właśnie zasilacze o częstotliwości radiowej RF. Jednak w przypadku dużych powierzchni również zasilanie RF może być niewystarczające. W tym celu, w impulsowym rozpylaniu magnetronowym jako zasilanie wykorzystuje się bardzo krótkie, wysokoenergetyczne impulsy napięcia celem wzbudzenia plazmy. Użycie dużej mocy musi być kontrolowane ze względu na możliwości stopienia targetów. Warstwy wytworzone metodami HPPMS są gęstsze niż przy użyciu innych metod rozpylania magnetronowego [69], [133], [134].

Prosta konstrukcja magnetronów planarnych, łatwość sterowania procesem poprzez regulację szeregu parametrów, średni koszt systemu oraz łatwość integracji z systemami przemysłowymi przemawiają za ich szerszym wykorzystaniem. Rozpylanie zachowuje stechiometrię źródła docelowego, co umożliwia produkowanie struktur o założonym składzie chemicznym. W zależności od zasilania, metoda ta pozwala na rozpylanie

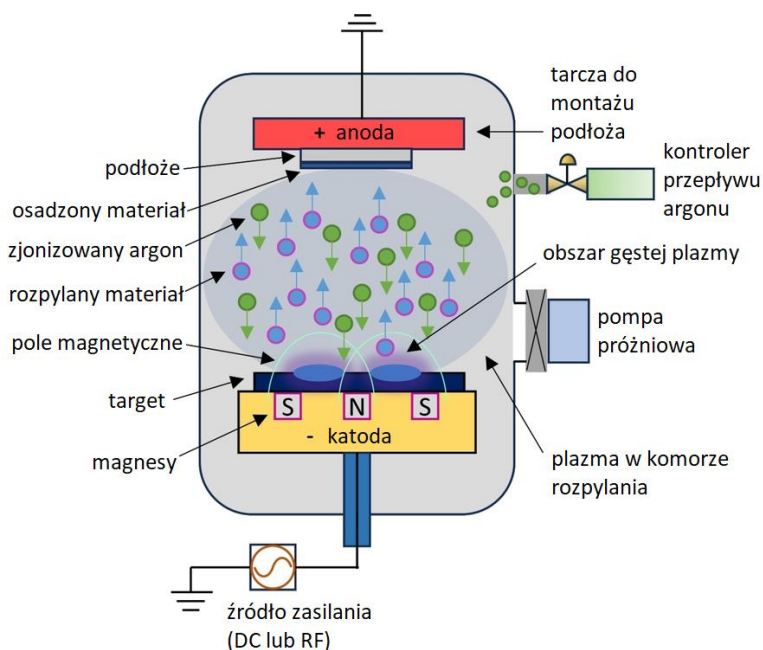
materiałów o zróżnicowanych właściwościach. Ze względu na obojętność elektryczną wybijanych cząstek nie są one przyspieszane w kierunku anody. Osadzają się one na całej powierzchni komory rozpylania, co jest wynikiem ich energii kinetycznej uzyskanej podczas wybijania z materiału. W ograniczonym obszarze, gdzie znajduje się podstawa obrotowa z zamocowanymi podłożami, otrzymuje się najlepsze pokrycie oraz jednorodność warstwy. Z tego powodu rozpylanie magnetronowe ograniczone jest do mniejszych powierzchni. Ciśnienie, przy którym można przeprowadzać proces, jest niskie, ale w teorii można nim regulować, chcąc uzyskać żądany kompromis między jakością warstwy a efektywnością i czasem rozpylania. Rozpylanie magnetronowe jest jednocześnie procesem o względnie niskiej wydajności, biorąc pod uwagę energię niezbędną do dostarczenia w celu wybijania konkretnej liczby cząstek. Wspomniane już niejednorodne zużycie targetu prowadzi do nieefektywnego wykorzystania materiałów [131], [132], [135], [136], [137].

W niniejszej pracy cienkowarstwowe struktury zostały wykonane metodą rozpylania magnetronowego z wykorzystaniem systemu rozpylania NANO 36™ Kurt J. Lesker®, który przedstawiono na rysunku 6.4. Metoda ta została wybrana ze względu na jej dostępność oraz wszechstronność, tj. możliwość wykorzystywania różnych targetów. W przypadku badań prowadzonych w ramach pracy wykorzystywane są jedynie materiały metaliczne (o różnych właściwościach magnetycznych), do których rozpylania wystarcza jedynie zasilanie stałoprądowe DC. Wśród metod, które wykorzystać można do wytwarzania struktur wykazujących zjawisko gigantycznego magnetooporu, tj. MBE, TE i elektrodopozycja, rozpylanie magnetronowe jest jedną z najczęściej wykorzystywanych w przemyśle.

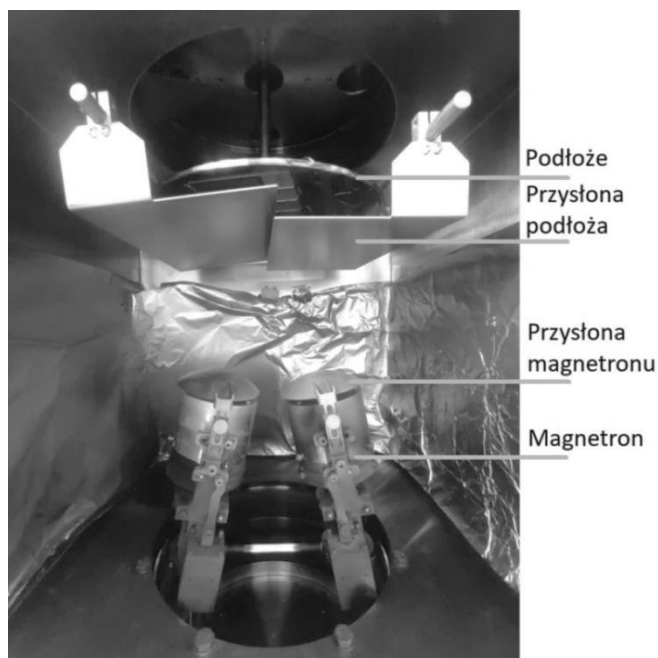
Proces rozpylania magnetronowego przedstawiony został na rysunku 6.5. Do każdego z dwóch magnetronów może być wykorzystane zasilanie DC lub RF – konstrukcja magnetronu nie zależy w tym przypadku od rodzaju zasilania. Rzeczywisty wygląd komory napyłania wykorzystywanego systemu został zaprezentowany na rysunku 6.6.



Rysunek 6.4. System rozpylania magnetronowego NANO 36™ Kurt J. Lesker®



Rysunek 6.5. Proces rozpylania magnetronowego [138]

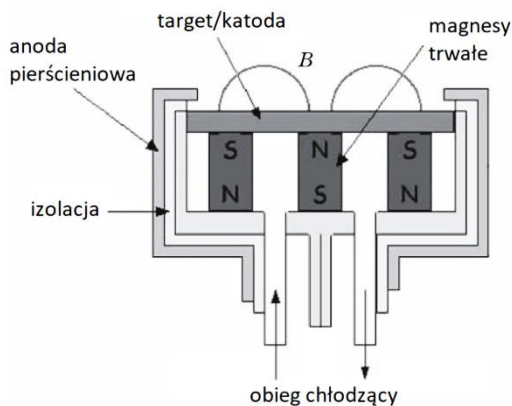


**Rysunek 6.6. Komora rozpylania magnetronowego systemu NANO 36™ Kurt J. Lesker®**

System rozpylania Nano 36 sterowany jest z panelu dotykowego, gdzie możliwe są ustawienia wartości konkretnych parametrów oraz monitorowanie procesów w czasie rzeczywistym. Podłoże montowane jest na dedykowanej podstawie umieszczonej w górnej części komory rozpylania. W używanym systemie znajdują się dwa magnetrony, które pozwalają na rozpylanie z zasilaniem DC oraz RF. Możliwe jest dzięki temu przeprowadzanie rozpylania dwóch materiałów bez konieczności otwierania komory rozpylania po każdym procesie z osobna. Targety o średnicy 2 cali umieszczane są w magnetronach, których pokrywy są zdalnie otwierane i zamykane. Magnes w używanych magnetronach są magnesami trwałymi, dostosowanymi przez producenta do wykorzystania w magnetronie w wersji „zbilansowanej”. Obecność pola magnetycznego magnesów trwałych wiąże się z obowiązkiem zachowania ostrożności w montowaniu oraz zmianie źródeł materiałów o silnych właściwościach magnetycznych. Zastosowanie stałych magnesów uniemożliwia jednak regulację pola magnetycznego pod powierzchnią targetu. W przypadku wykorzystania elektromagnesów możliwe jest uzyskanie tzw. „niezbalansowanego” magnetronu. Jego zalety to m.in. możliwość skierowania części linii pola magnetycznego w kierunku podłoża,

umożliwiają przepływ plazmy ku niemu. To z kolei doprowadza do zwiększenia gęstości powstających warstw i powłok charakteryzujących się także dobrą adhezją. Proces jest wtedy bardziej kontrolowalny oraz ograniczone są straty plazmy do ścian komory rozpylania. Zwiększenie zasięgu plazmy pozwala również na zwiększenie obszaru rozpylania z zachowaniem zadowalającej jakości powstałej warstwy. Z drugiej strony, z wykorzystaniem „niezbalansowanego” magnetronu można celowo kierować plazmę od podłoża, co może skutkować tworzeniem się bardziej porowatych warstw [135], [139].

Katoda zawsze zlokalizowana jest bezpośrednio pod targetem. Anoda jednak znajdować może się różnych miejscach. Na rysunku 6.5 anoda znajduje się bezpośrednio za podłożem. Plazma powstaje wtedy pomiędzy tymi dwoma elektrodami. W pewnych magnetronach w ogóle nie stosuje się drugiej elektrody, a rolę anody rozproszonej pełni cała komora rozpylania. Jednak w stosowanym systemie NANO 36™ Kurt J. Lesker® anoda znajduje się w konstrukcji magnetronu i ma kształt pierścienia, znajdującego się tuż nad powierzchnią targetu – jest to tzw. anoda pierścieniowa (rys. 6.7). Zastosowanie anody w takiej formie pozwala na precyzyjniejszą kontrolę nad gęstością i rozkładem plazmy, co przekłada się na mniejsze ogrzanie próbki. Zastosowanie anody pierścieniowej w magnetronie wpływa na złożoność jego konstrukcji.



**Rysunek 6.7. Magnetron planarny z systemem chłodzącym – anoda pierścieniowa znajduje się wokół katody [132]**

Należy również zaznaczyć, że pomimo braku ogrzewania rezystancyjnego materiału osadzanego w metodach rozpylania, energia cieplna wykorzystywanego źródła wzrasta z powodu ciągłego bombardowania go jonami. W związku z tym, niezbędne jest

prorowadzenie ciągłego chłodzenia, aby materiał nie uległ stopieniu oraz aby zapobiec przenoszeniu ciepła do magnesów trwałych. Chłodzenie to, w wykorzystywanym systemie, realizowane jest poprzez ciągły przepływ wody w magnetronie. Oprogramowanie systemu nie zezwala na rozpoczęcie jakiegokolwiek z procesów bez funkcjonującego systemu chłodzenia magnetronu [131], [140].

Po zamontowaniu źródła materiału w magnetronie oraz podłoża na tarczy w górnej części komory, można zamknąć główne drzwiczki oraz rozpocząć proces odpompowywania komory. Wraz z czynnościami konserwacyjnymi oraz wprowadzaniem nowych elementów do komory, ulega ona bowiem ciągłemu zanieczyszczeniu. W używanym systemie proces może zostać rozpoczęty dopiero po osiągnięciu ciśnienia gazu resztkowego na poziomie  $10^{-5}$  Torra ( $1,3 \cdot 10^{-5}$  mPa). Wykorzystywane są w tym celu dwie pompy – pierwsza z nich doprowadza do spadku ciśnienia do wartości 0,2 Torra; kolejna zaś, w interwałach ponad półgodzinnych, stara się doprowadzić gaz resztkowy do poziomu ciśnienia umożliwiającego przeprowadzenie rozpylania. Czas wymagany do uzyskania satysfakcjonującej wartości ciśnienia zależy od wcześniejszego poziomu zanieczyszczenia komory.

Proces rozpylania poprzedzony musi być szeregiem ustawień parametrów w panelu sterującym. Każdy materiał, z którego wykonany jest target, posiada zdefiniowane parametry, które należy wprowadzić do programu. Głównym parametrem materiału źródła jest jego gęstość  $\rho$ , drugim zaś jest współczynnik Z (Z-ratio) – parametr określający względną szybkość osadzania materiału. Obydwa parametry umożliwiają monitorowanie grubości warstwy powstającej w procesie rozpylania w czasie rzeczywistym. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu czujnika kwarcowego w komorze rozpylania. Podczas procesu tworzenia warstwy osadza się ona również na kryształach kwarcowych, który drga z określoną częstotliwością rezonansową. Powstała warstwa zwiększa masę kryształu, co powoduje zmianę znanej częstotliwości. Na podstawie tych zmian określana jest zmiana grubości osadzonej warstwy. Parametr Z pozwala niwelować błędy obliczeń grubości w przypadku dłuższego wykorzystywania jednego rezonatora kwarcowego. Część materiałów ma określony współczynnik Z, jednak w większości przypadków producent targetów nie podaje jego wartości. W takiej sytuacji zalecane jest empiryczne określenie wartości współczynnika Z metodą określoną przez producenta lub założenie wartości równej 1. Współczynnik ten pełni większą rolę w niwelowaniu błędów w przypadku zużytych już

rezonatorów kwarcowych – dlatego też ważne jest, aby kryształy te były okresowo wymieniane.

Rozpoczęcie procesu rozpylania poprzedzone musi być wypełnieniem komory rozpylania argonem. Prędkość jego przepływu podawana jest w jednostkach sccm (ang. *standard cubic centimeters per minute*) wykorzystywanych w mechanice płynów do określenia prędkości ich przepływu. Oprócz argonu niezbędne jest również dostarczenie zasilania do magnetronu. Ilość mocy dostarczonej w celu wytworzenia plazmy przypadającej na jej objętość określa się parametrem gęstości mocy plazmy. W przypadku rozpylania magnetronowego podaje się tę wielkość w jednostkach  $W/cm^2$  uwzględniając nie objętość plazmy a pole powierzchni targetu, nad którym wytwarzany jest obszar gęstej plazmy. Producenci wykorzystywanych w rozpylaniu magnetronowym źródeł materiału proponują wartości szybkości przepływu argonu oraz gęstości mocy plazmy, przy których zostały one przetestowane. Jednak, na podstawie licznych prób empirycznych, zwrócono uwagę, że nie zawsze są to wartości optymalne. Podczas rozpoczęcia procesu często niezbędne jest podanie większej wartości gęstości mocy plazmy, aby zaobserwować powstanie plazmy. Ma to miejsce szczególnie w przypadku materiałów będącymi izolatorami. Zwiększenie wartości tych parametrów może się również okazać niezbędne w przypadku, gdy target zostanie niedokładnie zamontowany w magnetronie; gdy jego powierzchnia nie przylega dokładnie do powierzchni magnetronu lub, gdy odległości między specyficznymi elementami magnetronu nie umożliwiają wymaganego przepływu gazu szlachetnego.

Powstała plazma, widoczna jako kolorowy pierścień nad powierzchnią targetu, na bieżąco wybija cząsteczki materiału. Osadzają się one na całej powierzchni komory. Z początku proces ten zachodzi mniej intensywnie. Warto przez jakiś czas pozostawić proces bez podejmowania próby osadzania na podłożu, w celu pozbycia się ewentualnych zanieczyszczeń lub warstw tlenkowych powstałych na powierzchni targetu. Przed zamontowaniem w magnetronie nie jest on dodatkowo czyszczony, ale przechowywany jest w warunkach ograniczających możliwości jego zanieczyszczenia. Do czasu rozpoczęcia procesu osadzania, podłoże znajduje się za fizycznymi przysłonami. W celu rozpoczęcia tworzenia się warstwy należy przesłony otworzyć. Pozwala to dokładnie określić początek procesu rozpylania; mając pewność co do poprawności przebiegu całego procesu. Na podstawie pomiarów czujnika kwarcowego wyznaczana jest prędkość rozpylania, a więc możliwe jest stałe

monitorowanie grubości otrzymywanej warstwy. W danym procesie rozpylania wykorzystywany jest jeden z magnetronów. Oba wycelowane są w środek obrotowej tarczy, a więc i podłoża, jednak nie są skierowane wobec niego pod kątem prostym (co widoczne jest na rysunku 6.6). Podczas rozpylania podstawa z podłożem obraca się wokół osi ich zamocowania; celem tego zabiegu jest umożliwienie jednorodnego naniesienia warstwy. Pozwala to uzyskać ciągłość warstwy nie tylko na powierzchniach płaskich, ale również na podłoża z rozbudowaną topografią [141].

Osiągając docelową grubość warstwy, należy zamknąć przysłony, co – przy nadal rozpylającym magnetronie – zapobiega dalszemu tworzeniu się warstwy. Wszelkie parametry są obniżane i pozostaje jedynie wyciągnąć podstawę napyłania wraz z podłożem. W tym celu należy przeprowadzić operację zapowietrzania komory azotem, aby wyrównać różnice ciśnień między komorą a otoczeniem.

### **6.1. Parametry technologiczne rozpylania magnetronowego**

W procesie rozpylania magnetronowego kluczową rolę odgrywa szereg parametrów technologicznych, które bezpośrednio wpływają na jakość, skład oraz właściwości fizyczne otrzymywanych warstw.

Do najważniejszych z nich należą:

- moc wydzielona na targacie – określana przez parametr gęstości mocy plazmy, który bezpośrednio przekłada się na prędkość powstawania warstwy. W przypadku niektórych materiałów widoczna poświata plazmy powstaje już przy wartości  $10 \text{ W/cm}^2$ , ale podczas procesu rozpylania gęstość mocy plazmy wynosić może nawet kilkaset  $\text{W/cm}^2$ ;
- napięcie zasilania – skutkujące wydzieleniem się mocy na targacie;
- częstotliwość zasilania – w przypadku zasilania RF możliwa jest regulacja wartości częstotliwości. Wartości te wynoszą zwykle od kilku do kilkudziesięciu MHz;
- skład chemiczny gazu roboczego – do gazu szlachetnego (zwykle argonu, ale w konkretnych zastosowaniach może być to również ksenon lub neon) możliwe jest dodanie składnika, m.in. tlenu, azotu lub wodoru, co określane jest rozpylaniem magnetronowym reaktywnym;

- ciśnienie gazu roboczego – jest to ciśnienie większe niż ciśnienie gazu resztkowego uzyskiwanego po etapie odpompowywania komory, jednak jest on niezbędny do powstawania plazmy oraz, ze względu na kontrolowany skład chemiczny, nie powinien wprowadzać dodatkowych zanieczyszczeń;
- odległość między targetem a podłożem – ze względu na ograniczony obszar względnie jednorodnego rozpylania oraz jednocześnie ograniczoną energię wybitych cząstek, należy przyjąć optymalną odległość target–podłoże. Może być ona różna dla różnych materiałów, gdyż ważną rolę pełni w tym przypadku średnia droga swobodna danej cząstki. W wykorzystywanym systemie rozpylania nie ma możliwości regulacji tej odległości i nie przekracza ona wartości 20 cm;
- temperatura podłoża – w rozpylaniu magnetronowym podłoże (podobnie jak target) nie jest celowo ogrzewane; nagrzewanie to może wystąpić na skutek bombardowania jonami. W konfiguracji anody pierścieniowej nie zakłada się jednak zmiany temperatury podłoża;
- szybkość rozpylania – jest wynikiem innych parametrów rozpylania, wpływa na rozkład przestrzenny emisji cząstek w objętości komory rozpylania, co przekłada się na rozkład grubości materiału na podłożu. Wpływ ten trudny jest jednak do określenia analitycznie [69].

Podczas procesów rozpylania możliwe jest także przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego przy podłożu. Zabieg ten ma na celu wyindukowanie anizotropii jednoosiowej powstałych warstw. Pole magnetyczne w komorze magnetycznej (oprócz magnesów pod targetem) uzyskać można np. poprzez zastosowanie magnesów polaryzacyjnych [142], [143], [144].

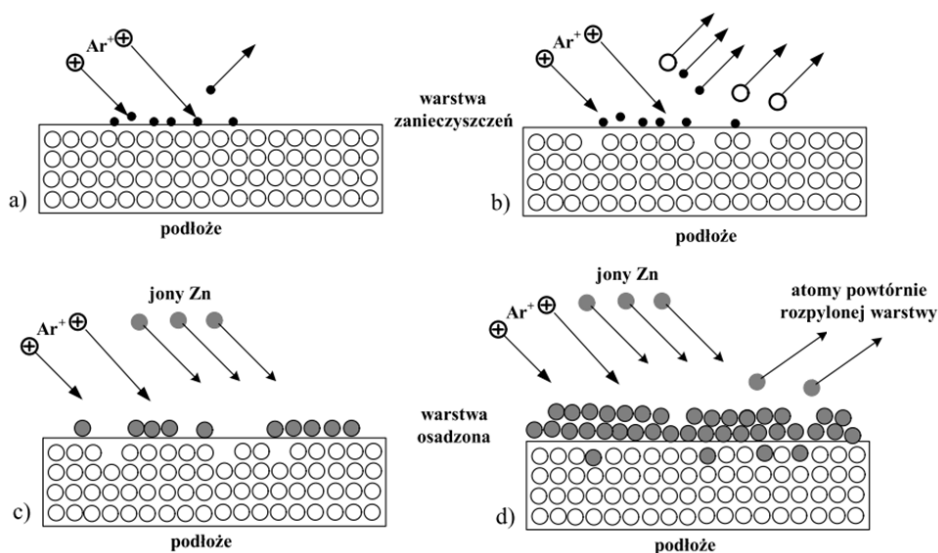
## 6.2. Rozpylanie cienkich warstw

Proces formowania cienkowarstwowych struktur w technologii rozpylania magnetronowego można podzielić na kilka etapów, które zostały przedstawione na rysunku 6.8. Oprócz oczywistego osadzenia warstw, możliwe są również inne procesy:

- usuwanie warstw zanieczyszczeń – podłoże zawierać może niepożądane zanieczyszczenia, nieusunięte podczas przygo-

owania podłoża. Jony argonu wprowadzone do komory mogą dodatkowo doprowadzić do ich usunięcia;

- rozpylenie materiału podłoża – mało prawdopodobne ze względu na dobór materiału podłoża;
- powtórne rozpylenie osadzonej warstwy z podłoża.



#### 6.8. Procesy mające miejsce na powierzchni podłoża (na przykładzie cynku Zn):

- a) usuwanie warstw zanieczyszczeń, b) możliwe rozpylanie materiału podłoża,  
c) powstawanie pierwszych warstw, d) możliwe powtórne rozpylanie osadzonej warstwy [69]

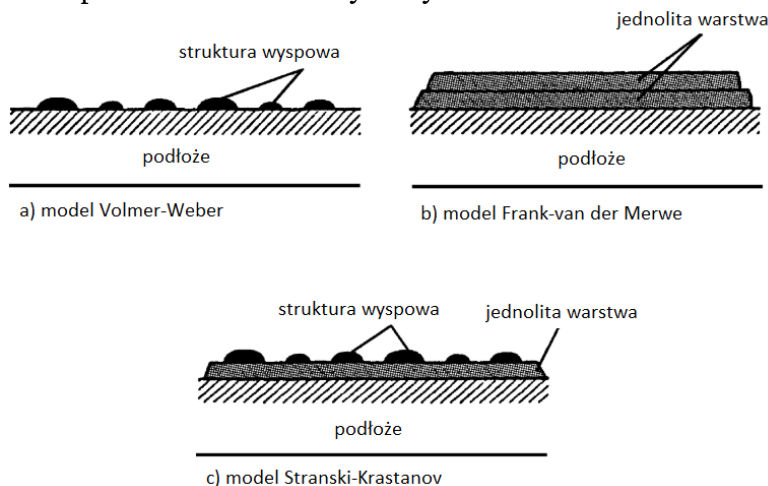
Wszystkie z tych dodatkowych możliwych procesów w przypadku wykorzystywanego w badaniach systemu rozpylania magnetronowego mają małe prawdopodobieństwo wystąpienia, ze względu na umiejscowienie anody w magnetronie. Obszar gęstej plazmy powstaje bezpośrednio nad magnetronem, energia kinetyczna jonów argonu znajdujących się w pobliżu podłoża jest zatem zdecydowanie mniejsza – najpewniej za mała, aby móc wybić ponownie osadzony już materiał a tym bardziej materiał podłoża np. szkła lub krzemu [69], [145].

W zależności od oddziaływań między napylanymi atomami a podłożem, rozróżnia się trzy podstawowe mechanizmy formowania warstw [146]:

- model wyspowy (Volmer-Weber) – ma miejsce, gdy atomy mocno oddziałują na siebie wzajemnie. Na podłożu tworzą się osobne grupy atomów, nazywane wyspami;

- model warstwowy (Frank-van der Merve) – materiał narasta w sposób ciągły. Osadzanie odbywa się warstwa po warstwie, co spowodowane jest silną adhezją podłoża w stosunku do wzajemnych oddziaływań atomów;
- model mieszany (Stranski-Krastanov) – formowanie się materiału warstwowo z możliwościami narastania wysp. Wraz z powstaniem kilku warstw pojawiają się naprężenia, wynikające z dostosowania się warstwy do powierzchni podłoża, co powodować może dalszy wzrost wypowy.

Modele te przedstawione zostały na rysunku 6.9.

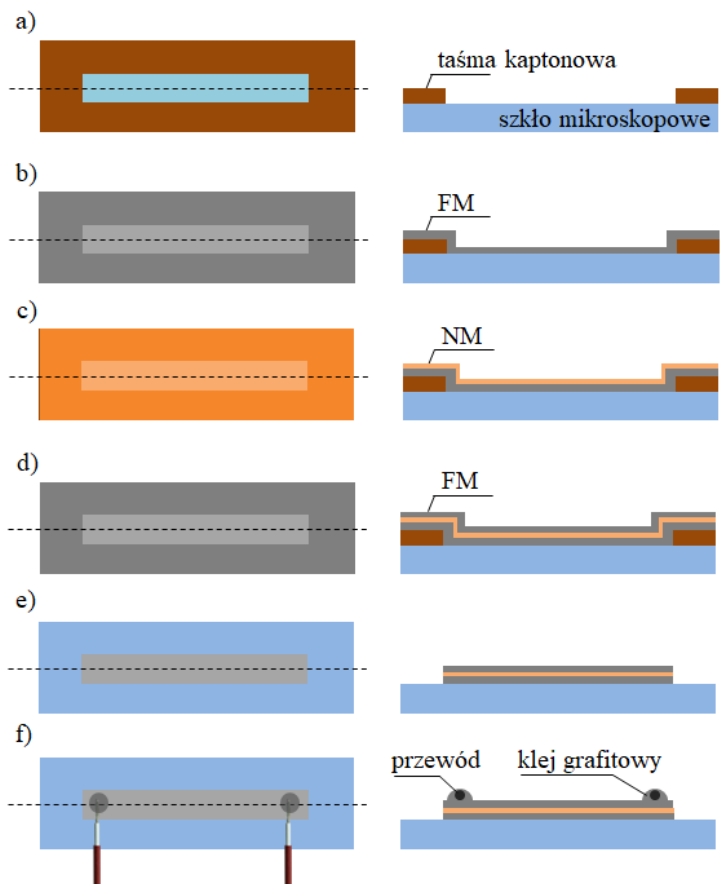


Rysunek 6.9. Trzy główne modele powstawania cienkich warstw:

a) wyspowy, b) warstwowy, c) mieszany [147]

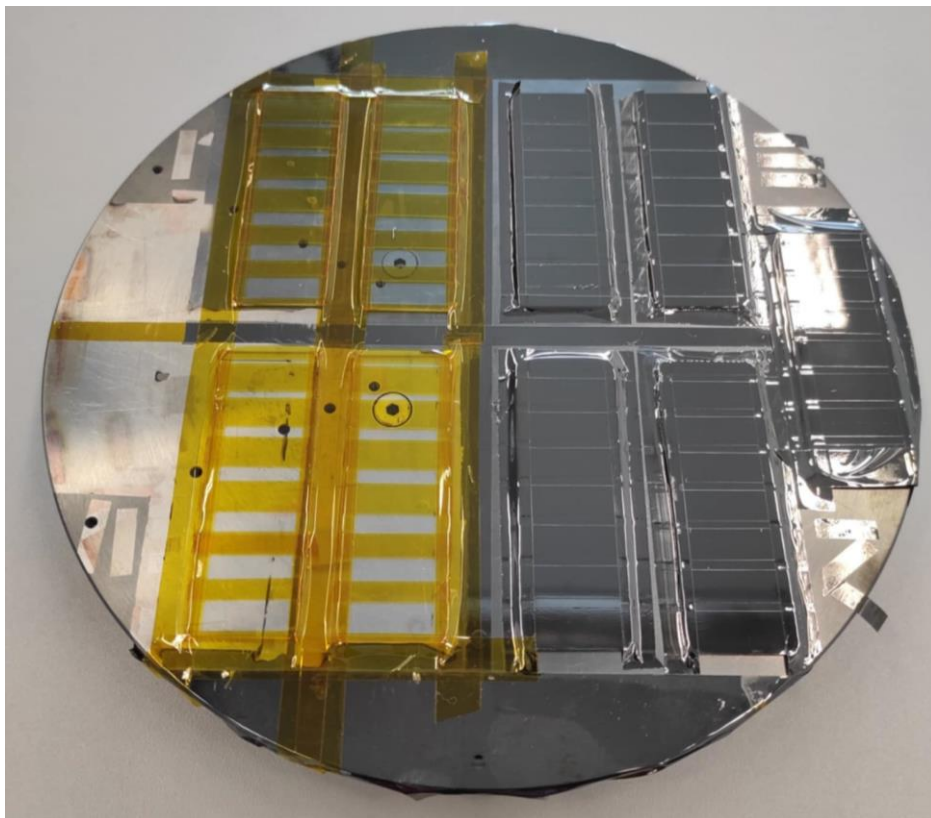
### 6.3. Przygotowanie struktur cienkowarstwowych

Zdefiniowanie kształtu docelowej struktury uzyskiwane jest poprzez naklejenie taśmy kaptonowej na podłożu. Taśma ta wykonana jest z folii poliimidowej i wykorzystywana jest w przemyśle elektronicznym w lutowaniu oraz, jako że jest izolatorem, w celu izolacji ścieżek w płytkach drukowanych (ang. *Printed Circuit Board*, PCB). Jest to taśma wytrzymała fizycznie i odporna chemicznie. Za zastosowaniem jej w postaci swego rodzaju maski technologicznej przemawia fakt, że nie wchodzi ona w żadne reakcje chemiczne, nie pyli, jest prosta w aplikacji oraz nie pozostawia zabrudzeń po jej usunięciu. Tworzenie maski za pomocą taśmy kaptonowej jest jednym z etapów sekwencji technologicznej wytwarzania rezystorów cienkowarstwowych, która przedstawiana została na rysunku 6.10.



**Rysunek 6.10. Sekwencja technologiczna wytwarzania struktury cienkowarstwowej FM/NM/FM: a) naklejenie na podłoże taśmy kaptonowej pełniącej rolę maski technologicznej, b), c) oraz d) – procesy rozpylania poszczególnych warstw, e) usunięcie taśmy kaptonowej, f) montaż przewodów za pomocą kleju grafitowego**

Podstawa obrotowa, na której montowane są podłoża w celu przeprowadzenia osadzania, zaprezentowana została na rysunku 6.11. Taśma kaptonowa ma bursztynowy kolor. Prawa strona talerza, przedstawionego na rysunku 6.11, pozwala zaobserwować podłoża, na których rozpylona została już część warstw.

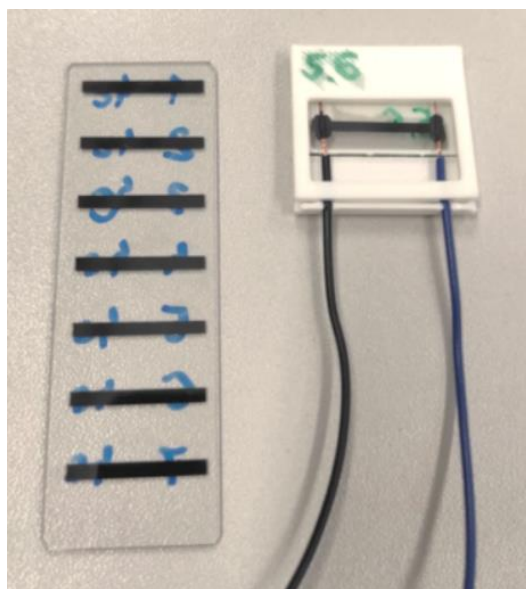


**Rysunek 6.11. Podstawa obrotowa z zamontowanymi podłożami szklanymi**

Po przeprowadzeniu wszystkich zamierzonych procesów osadzania taśma kaptonowa jest usuwana, a więc usuwany jest także materiał na niej osadzony. Dla części serii podłoża przygotowywane były przed umieszczeniem ich na podstawie rozpylania. Dla pozostałych serii zdecydowano się umieszczać na podstawie rozpylania całe szkła mikroskopowe, które cięte były po przeprowadzeniu zamierzonych procesów technologicznych. Oba opisane sposoby przygotowywania podłoży nie miały żadnego wpływu na wytworzone struktury.

Otrzymane pojedyncze struktury na podłożu szklanym montowane były w zaprojektowanej obudowie. Jej zadaniem było ułatwienie montażu przewodów do wyprowadzeń struktury, zabezpieczenie przed zadrapaniem oraz umożliwienie dokonywania pomiarów struktury w różnych pozycjach w stałym polu magnetycznym. Obudowa była cienka oraz, ze względu na wykonanie z polilaktydu, nie wpływała na zmiany pola magnetycznego, którym poddawana była zamocowana niej

struktura. Montaż struktury z przewodami realizowany był poprzez zastosowanie kleju grafitowego. Jego zaletą w tym przypadku jest trwałość oraz ograniczony wpływ na pole magnetyczne wynikające z diamagnetycznych właściwości grafitu. Obudowa, wraz ze zmontowanym finalnym układem, zaprezentowana została na rysunku 6.12 – widoczne jest podłoże szklane z wyprodukowanymi siedmioma strukturami, które zostało pocięte za pomocą noży do szkła, aby ostatecznie umożliwić zamontowanie pojedynczej struktury w obudowie.



**Rysunek 6.12. Podłoże ze strukturami oraz pojedyncza struktura zamontowana w obudowie**

W badaniach przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy wyprodukowano około 300 próbek w 9 seriach. Liczba struktur wytworzona w każdej serii różni się, co wynika ze zmiennego rozkładu podłoży na obrotowym uchwycie w trakcie rozpylania. Wszystkie rezystory cienkowarstwowe wyprodukowane zostały w geometrii CIP. W pierwszej serii wykonano struktury  $\text{NiFe}(30)/\text{Cu}(5)/\text{NiFe}(30)$  o wymiarach  $10 \times 3$  mm, z dodatkową aplikacją pola magnetycznego przy podłożach. W kolejnych seriach wymiary te zmieniono na  $20 \times 2$  mm. Seria 2 i 3 charakteryzują się różnymi grubościami warstwy miedzi (3 nm i 5 nm) oraz wykorzystane zostały w ich przypadku dodatkowe obudowy druku 3D, które również umożliwiały umieszczenie w nich małych magnesów neodymowych. Serie 4 i 5 również różnią się grubościami warstwy miedzi (5 nm i 2,5 nm), a na obrotowym uchwycie

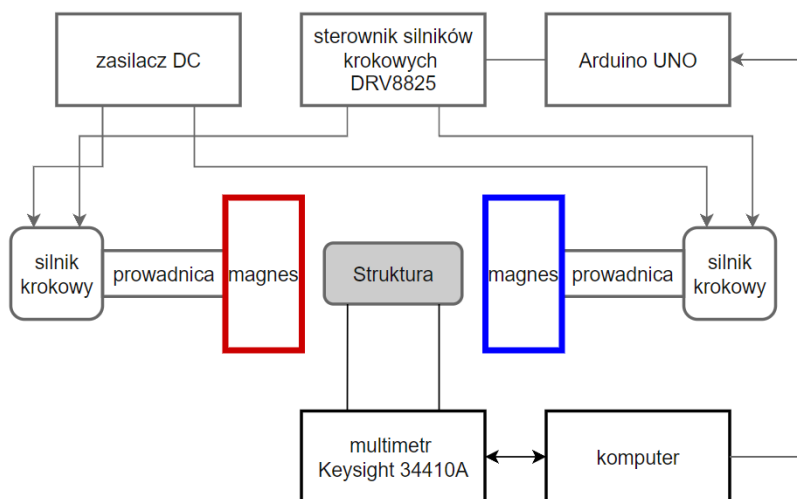
zamontowane zostały magnesy. Wykorzystano również dwa magnetrony, co pozwoliło na rozpylanie dwóch materiałów naprzemiennie bez konieczności otwierania komory rozpylania. Dla serii 6 zastosowano dodatkową warstwę chromu, a wytworzone struktury poddano procesom wygrzewania w polu magnetycznym. Seria 7 o konfiguracji  $\text{Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]}_n$  została podzielona na 4 podserie różniące się liczbą warstw miedzi  $n = \{1, 2, 4, 8\}$ . Serię 8 stanowią struktury o sześciu warstwach miedzi  $[\text{Cu(2)/NiFe(30)}]_6$  (jednak jedna z nich nie pełni funkcji warstwy przedzielającej dla warstw ferromagnetycznych), których szerokość jest zmienna i wynosi od 1 mm do 7 mm. Seria 9  $\text{NiFe(30)/X(5)/NiFe(30)}$  podzielona została na 4 podserie, różniące się materiałem zastosowanej warstwy przedzielającej  $X = \{\text{Ag, Zn, Cr, Cu}\}$ . Uzasadnienia wyboru konfiguracji struktur każdej z serii zostaną przedstawione w dalszej części pracy.

## 7. Metody badawcze

W celu określenia właściwości magnetorezystancyjnych wytworzonych struktur były one poddawane pomiarom rezystancji elektrycznej w zmiennym co do wartości indukcji stałym polu magnetycznym. Dokonując dwóch pomiarów rezystancji (bez pola magnetycznego i w polu magnetycznym o niezerowej indukcji  $B$ ) oraz korzystając z równania (2.3) możliwe jest wyznaczenie współczynnika  $MR$ . Dodatkowo, w celu charakteryzacji struktury oraz zbadania właściwości elektrycznych i magnetorezystancyjnych próbek w powiązaniu z parametrami jakościowymi wyprodukowanych układów, wykorzystano metody analityczne, tj. dyfraktometrię rentgenowską oraz spektroskopię efektu Mössbauera.

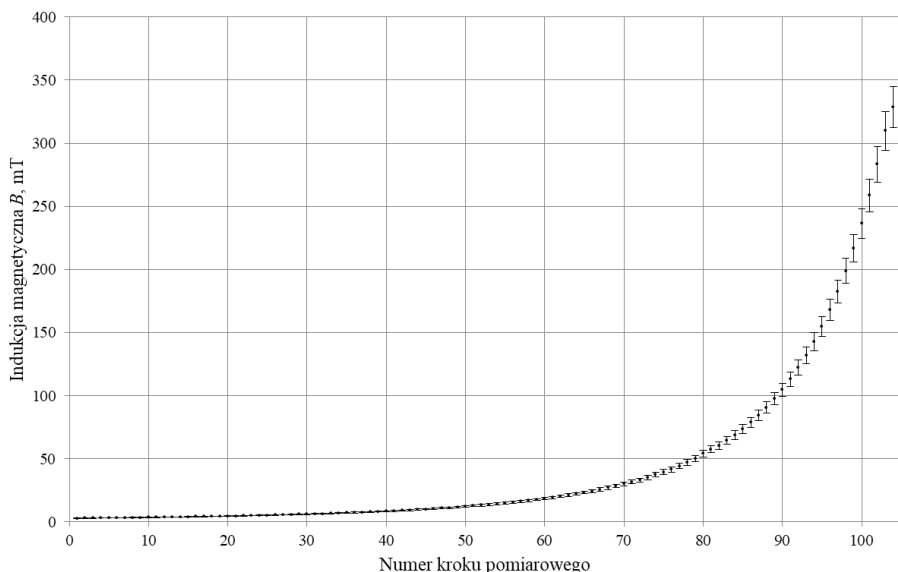
### 7.1. Pomiary rezystancyjne

Główną metodą badawczą zastosowaną w niniejszej pracy były pomiary rezystancyjne. W tym celu zbudowano stanowisko pomiarowe składające się z: multimetru KeySight 34410A, dokonującego pomiarów rezystancji metodą dwupunktową, komputera, zasilacza prądu stałego Rohde & Schwarz HMP4040 oraz układu z magnesami trwałymi. Silne magnesy trwale zamontowane są na dwóch liniowych przewodnicach śrubowych. Wartość indukcji pola magnetycznego, działającego na strukturę umieszczoną w środku układu, zależna jest od odległości magnesów neodymowych od tejże próbki. Manipulowanie wzajemną odległością magnesów neodymowych możliwe jest przy zastosowaniu dwóch silników krokowych zasilanych zewnętrznym zasilaczem, a sterowanych za pomocą sterownika DRV8825 współpracującego z platformą Arduino UNO. Całość stanowiska sterowana jest z jednostki komputerowej oraz programu opracowanego w środowisku Matlab. Zadaniem opracowanego programu jest komunikacja z układem bezpośrednio odpowiadającym za sterowanie położeniem magnesów oraz komunikacja z multimetrem dokonującym pomiarów rezystancji dla określonego położenia magnesów neodymowych. Poprzez komunikację komputera z miernikiem cyfrowym możliwe jest zdalne rozpoczynanie pomiarów oraz automatyczne rejestrowanie otrzymywanych wyników. Schemat skonstruowanego stanowiska został przedstawiony na rysunku 7.1.



**Rysunek 7.1. Schemat stanowiska pomiarowego**

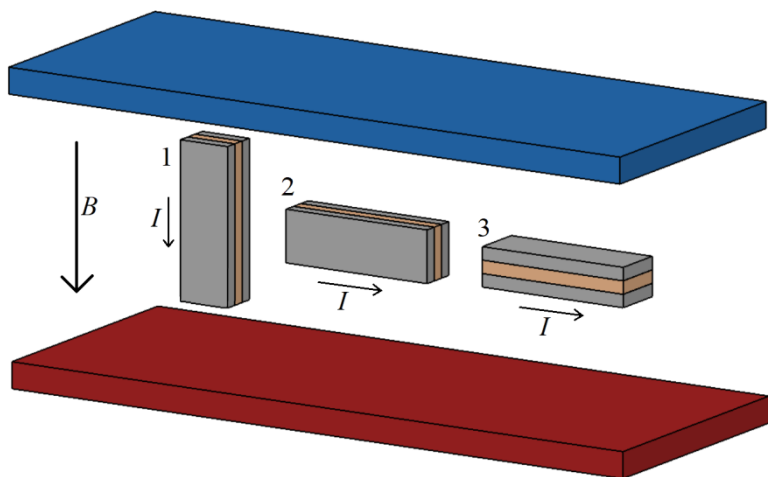
Pole magnetyczne powstałe z wykorzystaniem dwóch silnych magnesów neodymowych nie jest tak jednorodne jak np. przy zastosowaniu cewek Helmholtza. Jednak w przypadku danego stanowiska zależało głównie na osiągnięciu konkretnej wartości indukcji pola magnetycznego w miejscu, w którym znajdować się będzie badana struktura. W badaniach tego typu używane są właśnie układy wykorzystujące cewki Helmholtza, zapewniające stały rozkład pola w ograniczonym obszarze; bardziej skomplikowane układy pozwalają otrzymać pole o indukcji pojedynczych tesli. Główne pomiary z wykorzystaniem stanowiska polegały na krokowym, symetrycznym zmniejszaniu wzajemnej odległości powierzchni magnesów. W celu określenia wartości indukcji pola magnetycznego działającego na próbkę skorzystano z teslometru Tunkia TM5100. Zależność indukcji magnetycznej wytwarzanej przez magnesy od ich względnego położenia przedstawiono na rysunku 7.2. Numer kroku pomiarowego odpowiada zmianie odległości między magnesami i danej wartości indukcji magnetycznej (np. krok 1 – magnesy w maksymalnej odległości od siebie – indukcja magnetyczna 2,53 mT, itd.)



**Rysunek 7.2. Indukcja pola magnetycznego stanowiska w funkcji numeru kroku pomiarowego**

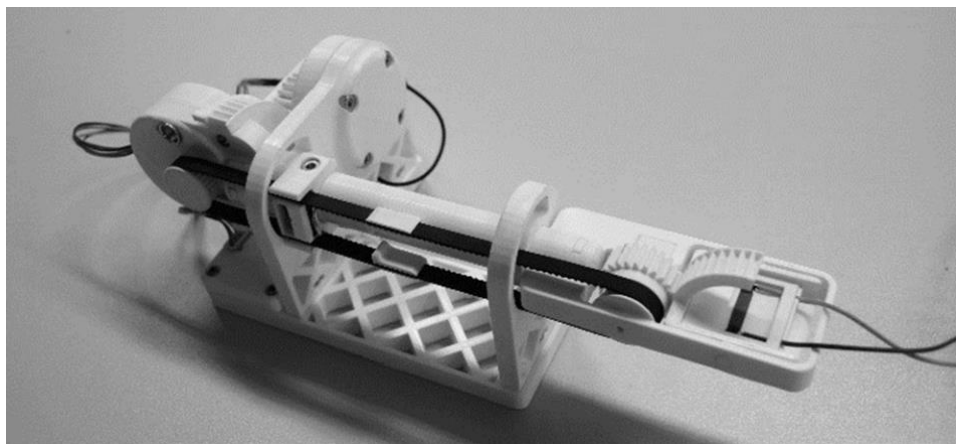
Maksymalna wartość uzyskanej indukcji wynosi ok. 330 mT (magnesy są w możliwie najmniejszej odległości, takiej, aby umiejscowić między nimi badaną próbkę w obudowie). Największe zmiany pola mają miejsce dla końcowych kroków – blisko siebie znajdujące się magnesy wytwarzają silne pole. Charakterystyka przedstawiona na rysunku 7.2 jest uśrednionym wynikiem kilkakrotnie przeprowadzonych pomiarów z wykorzystaniem teslometra. W przypadku dużych wartości indukcji pola wyniki pomiarów dla danego kroku zauważalnie wahają się w zakresie 1 mT. Niepewność pomiaru wykorzystanym teslometrem wynosi 5 %, co na rysunku 7.2 przedstawione zostało w postaci słupków błędów.

Wszystkie badane próbki umieszczane były między magnesami w trzech różnych pozycjach (rys. 7.3). Pozycje te określone są wzajemnymi relacjami kierunku przepływu prądu przez strukturę, kierunku działania zewnętrznego pola magnetycznego oraz powierzchni próbki. Dla pozycji 1 zarówno kierunek przepływu prądu przez strukturę, jak i płaszczyzna warstw, są zgodne z kierunkiem działania pola magnetycznego. Pozycja 2 cechuje się równoległością płaszczyzny warstw do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego oraz jednocześnie prostopadłością kierunku przepływu prądu do kierunku działania pola magnetycznego. Prostopadłość obu z tych relacji charakteryzuje z kolei pozycję 3.



**Rysunek 7.3. Trzy pozycje próbek w zewnętrznym polu magnetycznym: 1, 2 oraz 3, gdzie:  $B$  – indukcja pola magnetycznego wytworzonego przez dwa bieguny magnesów neodymowych,  $I$  – natężenie prądu elektrycznego**

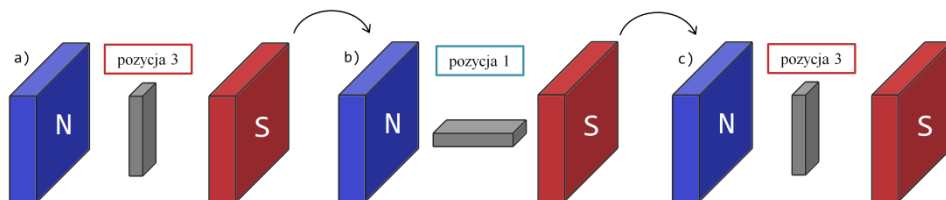
Dodatkowo w badaniach skorzystano ze stołu pozycjonującego, którego zastosowanie umożliwiło określenie właściwości magnetorezystancyjnych próbek w pozycjach przejściowych, między trzema głównymi pozycjami zobrazowanymi na rysunku 7.3. Wykorzystany układ przedstawiono na rysunku 7.4.



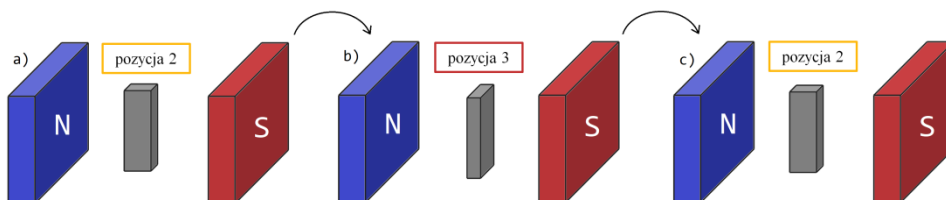
**Rysunek 7.4. Stół pozycjonujący wraz z zamontowaną strukturą**

Konstrukcja stołu pozycjonującego zakłada ograniczenie elementów metalowych w celu nie zaburzania rozkładu pola magnetycznego. Możliwa jest zmiana pozycji badanej próbki w dwóch płaszczyznach, co

realizowane jest poprzez wykorzystanie dwóch silników krokowych i przekładni zębatych oraz pasowej. Ze względu na prototypową konstrukcję urządzenia niepewność ustawienia kąta jest duża i należy ją szacować na około  $5^\circ$ . Zatem pomiary dokonywane z pomocą stolika posłużyć mogą łatwiejszemu ustaleniu konkretnego położenia próbki lub zbadaniu charakteru zmian rezystancji przy płynnej zmianie pozycji próbki. Zaletą stolika pozycjonującego jest również możliwość zautomatyzowania procesu pomiarowego z wykorzystaniem środowiska Matlab. Na rysunkach 7.5 oraz 7.6 zobrazowano dwie sekwencje zmian położenia badanej próbki w polu magnetycznym. Sekwencja 1 polega na zmianie położenia struktury z pozycji 3 do pozycji 1 oraz kolejno do pozycji 3, wykonując tym samym obrót o  $180^\circ$ . Sekwencja 2 również polega na obrocie struktury o  $180^\circ$  między pozycją 2, pozycją 3 oraz ponownie pozycją 2 [148].



Rysunek 7.5. Sekwencja 1 pomiarów rezystancji w stoliku pozycjonującym: pozycja 3, pozycja 1, pozycja 3



Rysunek 7.6. Sekwencja 2 pomiarów rezystancji w stoliku pozycjonującym: pozycja 3, pozycja 2

## 7.2. Badania uzupełniające

Trudno scharakteryzować jest strukturę wykonaną metoda rozpylania magnetronowego bez badań uzupełniających. Posłużyć mogą one określeniu składu chemicznego osadzonych warstw i ich struktury krystalicznej. Dyfraktometria promieniowania rentgenowskiego XRD (ang. *X-ray diffractometry*) jest metodą badawczą, która pozwala przeprowadzić analizę krystaliczną materiału lub badanej warstwy. Za jej pomocą można określić strukturę sieci krystalicznej oraz stałe sieci.

Technika ta opiera się na dyfrakcji promieni rentgenowskich przez materię. Wiązka promieniowania, o określonej długości fali (w przypadku promieniowania X długość fali wynosi od 0,01 do 10 nm), skierowana na badany materiał o określonej strukturze krystalicznej ulega dyfrakcji [149].

W przypadku cienkich warstw, rzędu kilkudziesięciu nanometrów, stosuje się również tzw. dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego metodą GIXRD (ang. *Grazing Incidence X-ray Diffraction*). Wyróżnia się ona zastosowaniem małego kąta padania promieniowania  $\theta < 5^\circ$ . Wzór dyfrakcyjny zawiera informacje o położeniu wierzchołków, pozwalającym wyznaczyć parametry sieciowe i identyfikować poszczególne fazy. Szerokości powstałych refleksów świadczą o rozmiarach kryształitów, deformacjach sieci i potencjalnych mikro-odkształceniach, zaś ich intensywności umożliwiając analizę ilościową poszczególnych faz. Zidentyfikowanie poszczególnych faz możliwe jest poprzez istnienie baz danych krystalicznych [150].

Spektroskopia efektu Mössbauera jest techniką wykorzystywaną do badań oddziaływań nadsztylnych tj. oddziaływań pomiędzy jądrem atomowym a jego otoczeniem (polem magnetycznym i elektrycznym od sąsiednich atomów oraz chmury elektronów). W aspekcie badań struktur cienkowarstwowych wykazujących właściwości magnetyczne metoda ta może być pomocna w określeniu orientacji magnetycznej warstw oraz pozwala ocenić lokalne uporządkowanie strukturalne (krystaliczność) warstw ferromagnetycznych [151], [152], [153].

Technika ta nazwę są zawdzięcza naukowcowi Rudolfowi Mössbauerowi, który dokonał odkrycia zjawiska bezodrzutowej emisji i absorpcji promieniowania  $\gamma$ , na którym spektroskopia Mössbauerowska bazuje. Wyróżniamy dwa stany atomu, podstawowy oraz wzbudzony, przy czym ten drugi jest nietrwały i rzadziej obserwowany. Stan wzbudzony atomu powstaje przy dostarczeniu określonej energii, a chcąc przejść z powrotem do stabilnego, podstawowego stanu, emitowany jest kwant promieniowania gamma  $\gamma$ , a samo jądro ulega, odrzutowi. Energia niesiona przez kwant gamma  $E_\gamma$  wyraża się więc wzorem:

$$E_\gamma = E_w - E_p - E_r, \quad (7.2)$$

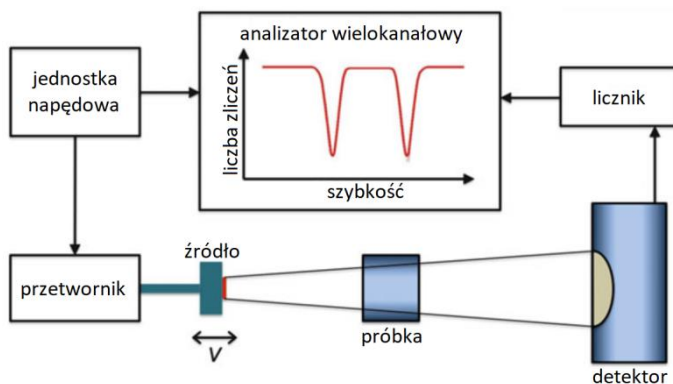
gdzie:

$E_w$  – energia stanu wzbudzonego,

$E_p$  – energia stanu podstawowego,

$E_r$  – energia kinetyczna odrzutu.

Efekt Mössbauera polega na tym że energia odrzutu  $E_r$  jest pomijalnie mała, a dzieje się tak dlatego że wartość energii odrzutu jest mniejsza od wartości pojedynczego fononu. W takiej sytuacji sieć krystaliczna nie może zostać pobudzona do drgań, a energię odrzutu przejmuje cały kryształ a nie pojedynczy atom. Spektrometr efektu Mössbauera oraz odpowiedni tor pomiarowy zobrazony został schematycznie na rysunku 7.7. Składa się on ze źródła promieniowania  $\gamma$ , wibratora (w którym znajduje się źródło), badanej próbki, detektora wraz z licznikiem oraz analizatora wielokanałowego.



Rysunek 7.7. Schemat układu spektrometru efektu Mössbauera [154]

Inną odmianą spektroskopii jest spektroskopia elektronów konwersji wewnętrznej CEMS (ang. *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*). W metodzie tej rejestrowane są elektrony wyemitowane z powierzchni próbki powstające w wyniku zjawiska konwersji wewnętrznej; odpowiedni detektor znajduje się w tym przypadku bezpośrednio przed próbką. Zaletą tej procedury jest możliwość badania widm emisyjnych próbek o znacznej grubości, w przypadku których niemożliwe jest zaobserwowanie widma transmisyjnego. Metoda ta jest jednocześnie bardziej wymagająca m.in. ze względu na konieczność zapewnienia ciągłego przepływu mieszanki gazowej metanu i helu w proporcji 10:90 w celu zapobiegnięcia możliwym przebiegami oraz umożliwienia stabilnego przemieszczania się ładunków w objętości detektora [154], [155], [156].

## 8. Wyniki eksperymentalne

W niniejszym rozdziale zaprezentowano wyniki badań właściwości magnetorezystancyjnych cienkowarstwowych rezystorów wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego, ujęte w porządku chronologicznym. Takie uporządkowanie ma na celu ukazanie modyfikacji różnych serii badanych struktur oraz decyzji podejmowanych w trakcie prowadzenia prac eksperymentalnych. Pozwala ono na odtworzenie przebiegu poszczególnych kroków badawczych, obejmujących zarówno wdrażanie wybranych procesów technologicznych, jak i rezygnację z nich, a także na omówienie napotkanych problemów związanych z wykorzystywaną metodą technologiczną oraz podejmowanych prób ich eliminacji.

### 8.1. Struktury warstwowe NiFe/Cu/NiFe

Materiały, które zostały wybrane jako główne do produkcji struktur cienkowarstwowych, to permaloj oraz miedź. Permaloj jest stopem niklu Ni oraz żelaza Fe. Oba z tych pierwiastków charakteryzują silne właściwości ferromagnetyczne, choć w przypadku niklu są one nieco słabsze. Szczególnie silne właściwości ferromagnetyczne posiada ich stop NiFe, zwany permalojem. Zwykle stosunek niklu do żelaza wynosi w tej grupie stopów 80 % do 20 %; target wykorzystywany w niniejszej pracy stanowi stop w proporcjach 81:19. Za jego zastosowaniami w aplikacjach magnetycznych przemawia jedna z najwyższych wartości przenikalności magnetycznej  $\mu$ , osiągająca wartość kilkudziesięciu tysięcy H/m oraz niskie pole koercji  $H_c$  – co oznacza, że materiał ten ulega łatwemu przemagnesowaniu. Wartości tych parametrów ulegać mogą jednak sporym zmianom w przypadku cienkich warstw. Zaletami permaloju są: szybka reakcja magnetyczna, względnie mała histereza magnetyczna oraz magnetostrykcja bliska zeru. Często domieszkowany jest on dodatkowymi pierwiastkami tj. molibdenem lub manganem. Domieszkowanie to ma na celu poprawienie konkretnych właściwości – zarówno magnetycznych jak i mechanicznych. Średnia droga swoboda  $\lambda$  w permaloju zależy od jego dokładnego składu chemicznego, temperatury oraz grubości warstwy i osiąga wartość od kilku do 10 nanometrów. Czystość wykorzystywanego w badaniach targetu NiFe wynosiła 99,95 % [157], [158], [159], [160].

Miedź Cu jest powszechnie znana jako materiał o wysokiej wartości przewodności, osiągającej wartość  $5,96 \cdot 10^7$  S/m w temperaturze 20 °C.

Z racji tak wysokiej konduktywności oraz niskiej ceny, związanej z jej dużą dostępnością, miedź jest szeroko i powszechnie wykorzystywana w przewodach oraz układach elektrycznych. W strukturach mających wykazywać gigantyczny magnetoopor wykorzystanie miedzi podyktowane jest jej właściwościami nieferromagnetycznymi; miedź jest bowiem diamagnetykiem. Jest to nadal jeden z najczęściej wykorzystywanych metali w strukturach cienkowarstwowych wykazujących magnetoopor. Można spotkać wiele prac badawczych, w których podejmowane są próby wytworzenia struktur, domyślnie mogących posłużyć jako czujniki pola magnetycznego oraz natężenia prądu. Jednocześnie określany jest wpływ poszczególnych parametrów struktur na otrzymywane w nich zmiany magnetooporu; głównie badany jest wpływ grubości warstw (gdyż jest to jedna z kluczowych właściwości). To właśnie w przypadku wykorzystania miedzi jako warstwy niemagnetycznej obserwowany jest w części badań oscylacyjny charakter zjawiska GMR w funkcji grubości warstwy przedzielającej. W niniejszej pracy wykorzystywana jest miedź ze źródła o czystości 99,99 % [68], [124], [161], [162].

Struktury były wytwarzane na szkle mikroskopowym, stanowiącym podłoże. Parametry chropowatości podłoża, wyznaczone z wykorzystaniem profilometru Sutronic S128, przedstawiono w tabeli 8.1 [163].

**Tabela 8.1. Parametry chropowatości podłoża szklanego [163]**

| <b>Parametr</b>                                                                                       | <b>Wartość parametru<br/>[μm]</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b><i>Rp</i></b><br>maksimum nierówności powierzchni                                                  | 0,02                              |
| <b><i>Rv</i></b><br>minimum nierówności powierzchni                                                   | 0,01                              |
| <b><i>Rc</i></b><br>średnia odległość najwyższego punktu profilu<br>do najniższego na badanym odcinku | 0,00                              |
| <b><i>Ra</i></b><br>odchylenie średniokwadratowe profilu chropowatości                                | 0,009                             |

Chropowatość powierzchni podłoża szklanych osiągała wartość rzędu kilkudziesięciu nanometrów. W związku z tym niewykluczone, że w powstających warstwach o grubościach rzędu nanometrów mogą pojawiać się niejednorodności, a nawet ubytki warstwy.

Zbiór możliwych do przebadania parametrów jest tak duży, że należało określić pewne wartości powtarzalne między seriami w celu porównania

uzyskanych wyników. Grubość warstw ferromagnetycznych w każdej serii ustalona została jako wartość stała i wynosząca 30 nm. Wartość ta pozwala z dużym prawdopodobieństwem zakładać powstanie pierwszej warstwy bez ubytków wynikających z potencjalnych lokalnych chropowatości i nierówności podłoża szklanego. Grubość ta nie jest wartością optymalną w celu uzyskania dużego współczynnika GMR, według dotychczasowych badań optimum wynosi około 5 nm. Jednak różnice nawet pojedynczych nanometrów grubości skutkują spadkiem otrzymywanych współczynników *MR*. W przypadku większych grubości warstw ferromagnetycznych zauważalne jest zwiększenie się udziału zjawiska anizotropowego magnetooporu w badanych strukturach [47], [164], [165].

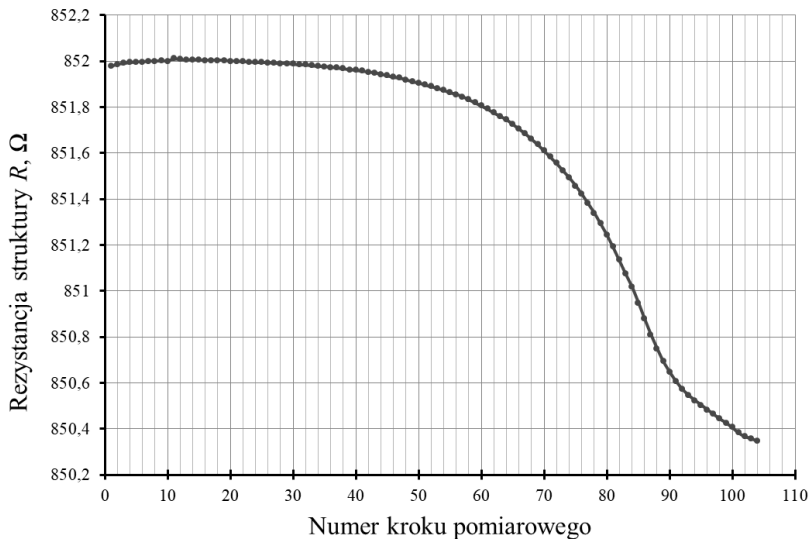
Pierwsza z serii wytworzonych w ramach prowadzonych prac to seria NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30). Założona grubość miedzi 5 nm wynikała głównie z założenia co do możliwości uzyskania jednolitej warstwy, jednocześnie uzyskując warstwę niemagnetyczną na tyle cienką, aby umożliwiony był przez nią transport nośników prądu bez ich rozpraszania w objętości warstwy. Optimum grubości warstwy miedzi w strukturach warstwowych w raportowanych pracach oscyluje wokół wartości 2 nm [46], [166], [167], [168].

Produkcja pierwszych rezystorów miała posłużyć również poznaniu ewentualnych problemów technologicznych, które w ciągu dalszych prac mogłyby zostać uniknięte. Na talerzu do mocowania podłoży w trakcie rozpylania zdecydowano się zamontować przygotowaną blachę z magnesami neodymowymi. Powstałe w ten sposób pole magnetyczne miało działać wzdłuż dłuższej krawędzi struktury; równoległe do kierunku przepływu prądu przez strukturę podczas planowanych pomiarów. Jego celem było wyindukowanie łatwej osi namagnesowania w żądanym kierunku. Indukcja pola magnetycznego działającego przy podłożu wynosiła minimum 12 mT. Struktury miały kształt prostokątów o wymiarach 10 × 3 mm. Parametry rozpylania poszczególnych warstw przedstawione zostały w tabeli 8.2.

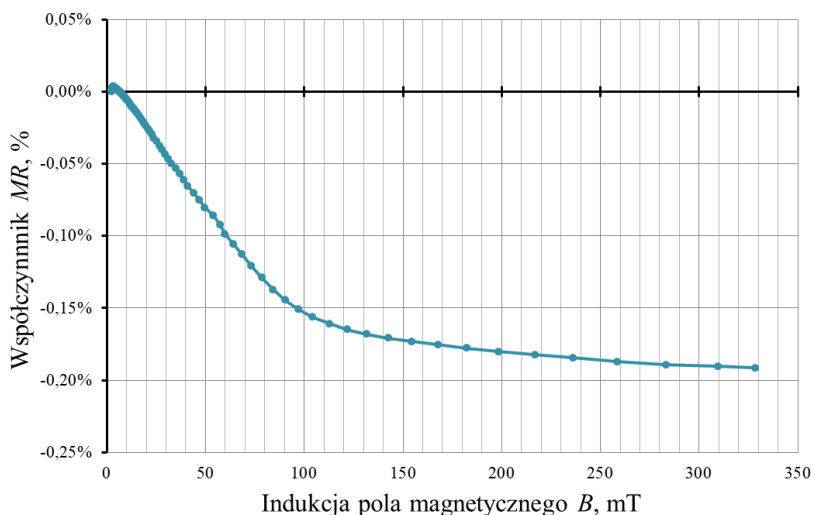
**Tabela 8.2. Parametry rozpylania próbek NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30) – seria 1**

| <b>Material</b> | <b>Grubość [nm]</b> | <b>Gęstość mocy plazmy [W/cm<sup>2</sup>]</b> | <b>Prędkość przepływu argonu [sccm]</b> | <b>Czas rozpylania [min.]</b> |
|-----------------|---------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|
| Ni81Fe19        | 30                  | 90                                            | 85                                      | 15                            |
| Cu              | 5                   | 90                                            | 85                                      | 3,5                           |
| Ni81Fe19        | 30                  | 65                                            | 85                                      | 18                            |

Na rysunku 8.1 przedstawiono wykres zależności zmierzonej rezystancji przykładowej struktury od numeru kroku pomiarowego suwnicy stanowiska, co równoznaczne jest z przybliżeniem się obu magnesów względem próbki umieszczonej na środku stanowiska. Wynik pomiaru jest uśrednieniem 5 pomiarów dokonanych dla danego kroku pomiarowego. Na rysunku 8.2 przedstawiono wykres zależności obliczonego współczynnika magnetorezystancji w funkcji indukcji pola magnetycznego. Wykres 8.2. powstał na podstawie wykresu 8.1 – współczynnik  $MR$  wyznaczony jest z wykorzystaniem pomiarów rezystancji, zaś wykres charakteryzujący zmiany pola na stanowisku pomiarowym (rys. 7.2) pozwala określić indukcję pola dla każdego korku pomiarowego. W celu ujednolicenia sposobu prezentacji danych, dla każdej serii obliczany jest współczynnik  $MR$  zgodnie ze wzorem (3.3). W ten sposób pomiarom poddawane były struktury wszystkich serii.

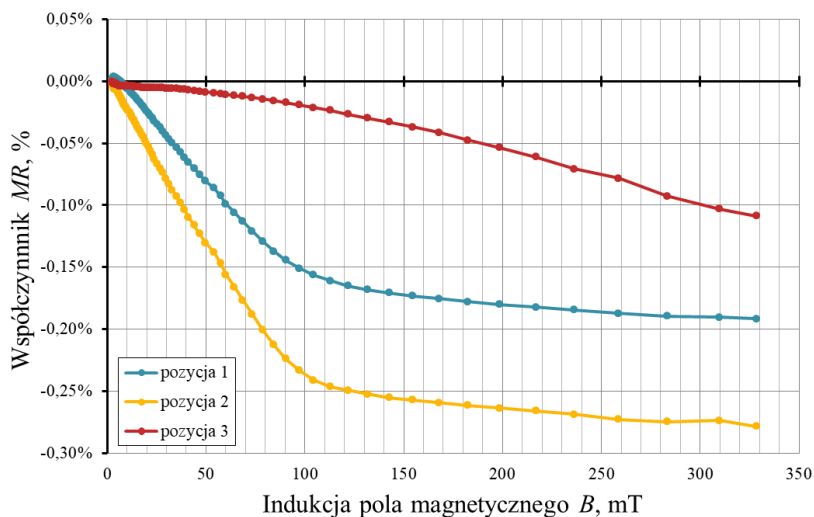


**Rysunek 8.1. Zależność rezystancji struktury od numeru kroku pomiarowego, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30), pozycja 1**

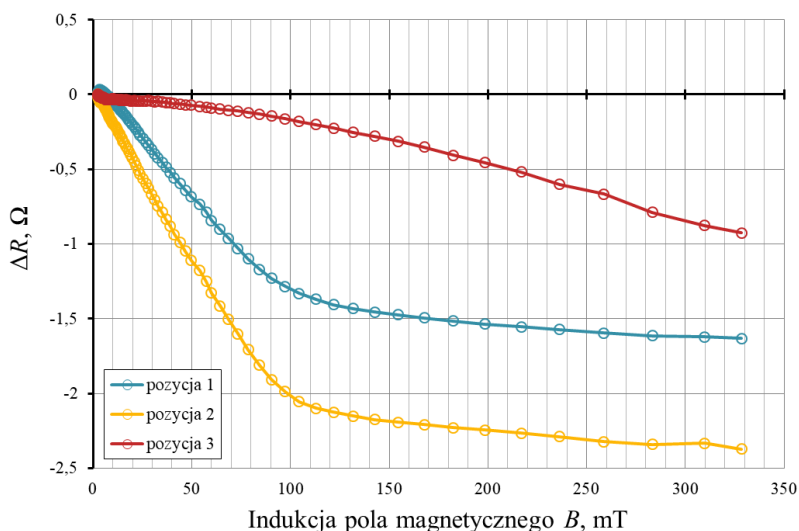


**Rysunek 8.2. Zależność współczynnik  $MR$  struktury od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego działającego na strukturę, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30), pozycja 1**

Ostatecznie, struktury były poddawane pomiarom w trzech różnych pozycjach (rys. 7.3), a wyniki pomiarów przykładowej próbki serii 1 przedstawiono na rysunku 8.3. Współczynnik  $MR$  wyrażony jest w procentach oraz jako wartość ujemna; co informuje o obserwowanym spadku rezystancji struktury. Jak zostało przedstawione na rysunku 8.4, charakter zmian rezystancji jest taki sam jak otrzymywany współczynnik  $MR$  dla zmiennego co do wartości indukcji pola magnetycznego. Jako, że zmiany wartości  $\Delta R$  oraz współczynnika  $MR$  w funkcji indukcji pola  $B$  są proporcjonalne (rys. 8.3 i 8.4), w dalszej części pracy to przedstawiające zmiany współczynnika  $MR$  będą służyć porównaniu struktur każdej kolejnej serii. Jednocześnie w dalszej części pracy odnoszono się do uzyskiwanych zmian rezystancji  $\Delta R$  pomimo braku reprezentowania ich w takiej postaci, jak na rysunku 8.4.



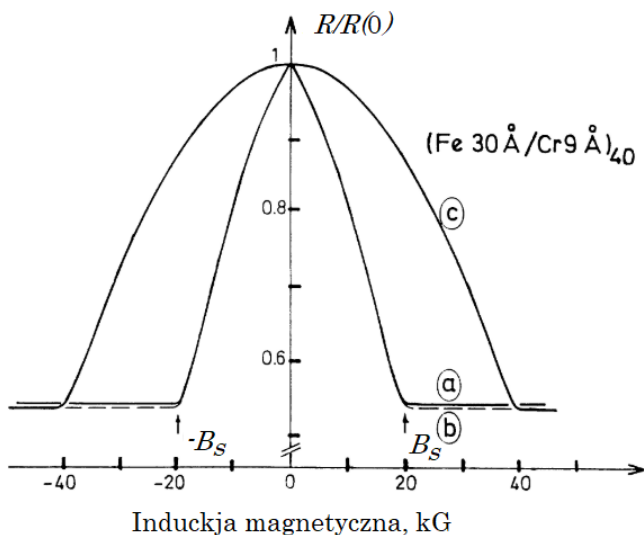
**Rysunek 8.3. Zależność współczynnika MR struktury dla trzech pozycji próbki od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego działającego na strukturę, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)**



**Rysunek 8.4. Zależność zmian rezystancji struktury dla trzech pozycji próbki od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego działającego na strukturę, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)**

Z obu powstałych w ten sposób wykresów (rys. 8.3 i 8.4) można zaobserwować kilka charakterystycznych właściwości wyprodukowanych struktur cienkowarstwowych, które pojawiły się również w przypadku kolejnych serii. Dla pozycji 3 zauważalny jest inny kształt zmian współczynnika MR w zakresie 0–330 mT. W przypadku pozycji 1 oraz 2

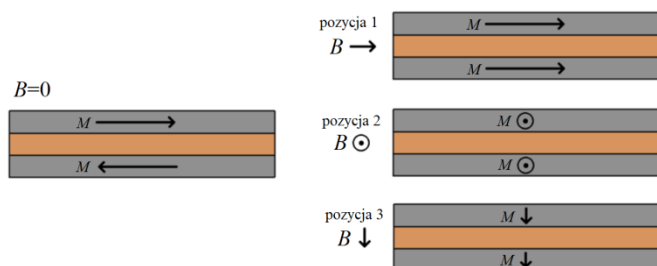
do około 100 mT widoczny jest liniowy wzrost wartości współczynnika magnetorezystancji. Przy dalszym zwiększaniu indukcji pola zauważalne są już mniejsze zmiany rezystancji. Współczynnik ten osiąga maksimum w pozycji 2 i wynosi on 0,23 %. Pozycja 3, charakteryzująca się równoległością powierzchni warstwy do powierzchni okładów magnesów, cechuje się mniejszą podatnością na zmiany pola magnetycznego. Zmiany rezystancji są zdecydowanie mniejsze w tej pozycji i mają ciągły charakter w badanym zakresie indukcji. Otrzymany kształt krzywej ma charakter zbliżony do charakterystyki struktur wykazujących zjawisko gigantycznego magnetooporu (rys. 8.5) [36].



Rysunek 8.5. Magnetorezystancja struktury wielowarstwowej Fe/Cr w funkcji indukcji pola magnetycznego dla 3 położen próbki a, b i c odpowiadającym kolejno położeniom 1, 2 i 3 [36]

Porównanie charakterystyk (rys. 8.3 oraz 8.5) pozwala zauważyć między nimi pewne analogie. Kształt charakterystyk dla pozycji 1 oraz 2 jest podobny. Ponadto można wyróżnić punkt wygładzenia charakterystyki określany jako pole saturacji lub indukcja nasycenia  $B_s$ . W przypadku próbek serii 1 (rys. 8.3) wartość  $B_s$  wynosi około 100 mT, zaś na rysunku 8.5  $B_s$  wynosi 20 kG (co odpowiada indukcji magnetycznej o wartości 2 T). Ewidentnymi różnicami między obiema charakterystykami jest wartość indukcji nasycenia, uzyskana maksymalna wartość współczynnika  $MR$  oraz widoczna różnica uzyskanego współczynnika  $MR$  między pozycją 1 oraz 2 (rys. 8.4). Próbką w pozycji 3 z kolei znacznie trudniej ulega przemagnesowaniu. Tłumaczyć to można tym, że oprócz pokonania sprzężenia antyferromagnetycznego

(powstałego na wskutek przedzielającej warstwy niemagnetycznej), w przypadku tej pozycji niezbędne jest pokonanie występującej anizotropii magnetycznej. Jest kilka mechanizmów powstawania anizotropii magnetycznej w rozpylanych strukturach. W przypadku cienkich warstw o grubości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, oprócz anizotropii wynikających z rodzaju sieci krystalicznej powstałych warstw, wpływ na kierunek łatwej osi namagnesowania może mieć kierunek rozpylania materiału, rodzaj powierzchni podłoża, a także sama grubość powstałej warstwy. Ten ostatni przypadek określany jest anizotropią kształtu. Cienkie warstwy charakteryzują się występowaniem łatwej osi namagnesowania w płaszczyźnie warstwy ze względu na ich bardzo małą grubość w porównaniu z innymi wymiarami przestrzennymi. Ta anizotropia musi zostać przewyższona poprzez przemagnesowywanie warstw ferromagnetycznych w pozycji 3. Procesami, które pozwalają wpływać w pewnym stopniu na kierunek łatwej osi namagnesowania są wspomniane już: aplikacja zewnętrznego pola magnetycznego podczas rozpylania oraz wygrzewanie magnetyczne [63], [169].



**Rysunek 8.6. Kierunek magnetyzacji warstw ferromagnetycznych dla 3 badanych pozycji 1, 2 oraz 3:  $B$  – kierunek indukcji zewnętrznego pola magnetycznego,  $M$  – kierunek wypadkowego namagnesowania warstwy ferromagnetycznej [16]**

Domyślne namagnesowanie warstw przy braku pola magnetycznego oraz dla każdej z trzech badanych pozycji dla  $B > 0$  zostało przedstawione na rysunku 8.6. W przypadku pozycji 3 przemagnesowanie w kierunku działającego zewnętrznego pola wymaga przewyższenia anizotropii magnetycznej kształtu danych warstw. W pozycji 1 oraz 2 przemagnesowanie warstw następuje w płaszczyźnie warstw. W przypadku pozycji 1 przemagnesowaniu o  $180^\circ$  ulega jedynie jedna z warstw ferromagnetycznych, za to w pozycji 2 obie płaszczyzny ulegają przemagnesowaniu o  $90^\circ$ . Wyróżniane są dwa główne modele rotacji wektorów namagnesowania w materiałach ferromagnetycznych: model

Blocha oraz Néela. Z racji małej grubości warstw w wytworzonych strukturach spodziewanym modelem zmiany wypadkowego wektora namagnesowania warstwy jest model Néela, tj. wektor namagnesowania ulega zmianie w płaszczyźnie danej warstwy. W przypadku cienkich warstw często zakłada się również, że dana warstwa ma charakter jednodomenowy; przemagnesowywanie takiego jednodomenowego układu opisuje model Stonera-Wohlfartha [33], [70], [170], [171], [172].

## 8.2. Wykorzystanie elementu odwzorowującego kształt oraz umożliwiającego aplikację pola magnetycznego

W przypadku kolejnych dwóch serii struktur (seria 2 i 3) zdecydowano się wypróbować inną metodę określenia kształtu próbek. Zamiast taśmy kaptonowej wykorzystane zostały obudowy wykonane za pomocą druku filamentowego 3D. Materiałem, z którego wydrukowano obudowy (rys. 8.7) jest PLA, czyli najszerzej wykorzystywany w wydrukach polilaktyd. Na część obudowy definiującą wymiary struktury naklejane było podłoże i tak zmontowane elementy umieszczane były w głównej podstawie. Ta umożliwiała zamontowanie dwóch magnesów neodymowych na dwóch końcach docelowej struktury, w celu wyindukowania łatwej osi namagnesowania wzdłuż danej struktury. Indukcja pola na środku obudowy wynosiła 15 mT. Wymiary struktur to  $20 \times 2$  mm.



Rysunek 8.7. Elementy obudowy druku 3D służące określeniu szerokości i długości struktur serii 2 i 3

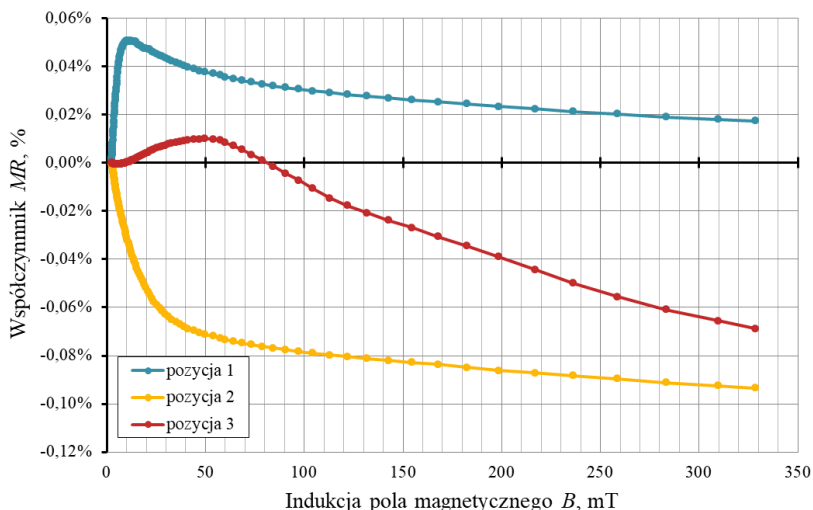
Tabela 8.3. Parametry rozpylania próbek NiFe(30)/Cu(3)/NiFe(30) – seria 2

| Material | Grubość [nm] | Gęstość mocy plazmy [W/cm <sup>2</sup> ] | Prędkość przepływu argonu [sccm] | Czas rozpylania [min.] |
|----------|--------------|------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 50                               | 14                     |
| Cu       | 3            | 50                                       | 40                               | 2                      |
| Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 50                               | 14                     |

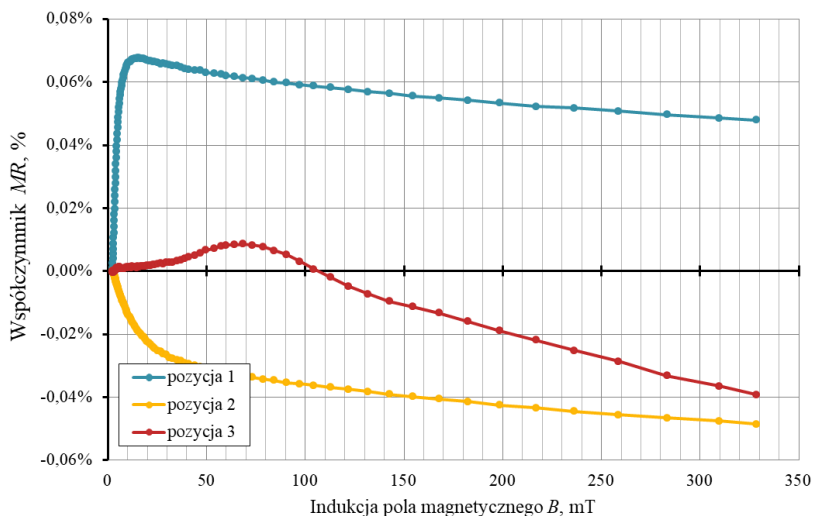
**Tabela 8.4. Parametry rozpylania próbek NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30) – seria 3**

| Material | Grubość [nm] | Gęstość mocy plazmy [W/cm <sup>2</sup> ] | Prędkość przepływu argonu [sccm] | Czas rozpylania [min.] |
|----------|--------------|------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 50                               | 15                     |
| Cu       | 5            | 50                                       | 40                               | 3                      |
| Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 50                               | 15                     |

Parametry przeprowadzonych procesów rozpylania w celu wytworzenia struktur serii 2 i 3 zostały przedstawione w tabelach 8.3 i 8.4. Seria druga charakteryzuje się cieńszą warstwą miedzi (3 nm), w porównaniu do serii 1 i 3, gdzie grubość miedzi wynosi 5 nm. W każdej z serii wykonanych zostało dwanaście struktur. Wyniki pomiarów wybranych próbek serii 2 i 3 przedstawione zostały kolejno na rysunku 8.8 oraz 8.9.

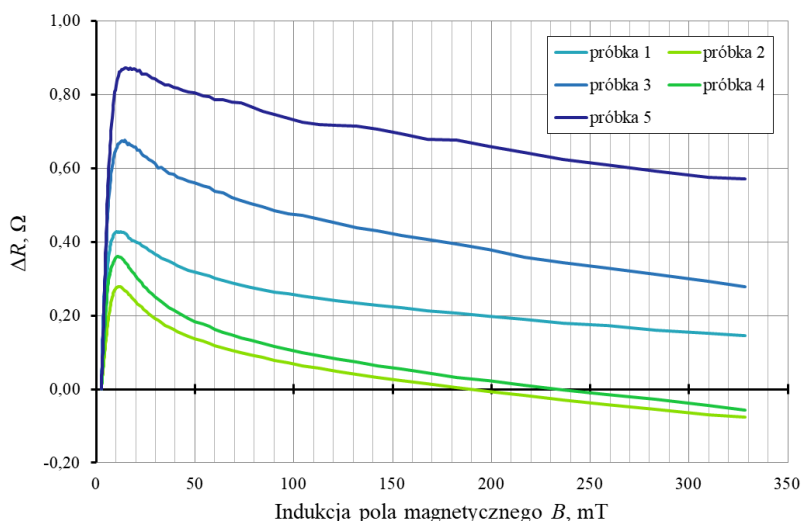


**Rysunek 8.8. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 2, NiFe(30)/Cu(3)/NiFe(30)**



**Rysunek 8.9. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 3, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)**

Dla pozycji 1 obserwowany jest początkowy nagły wzrost rezystancji, który dla wartości indukcji 10–15 mT wygładza się i dla wyższych wartości indukcji ma miejsce systematyczny spadek rezystancji. Struktury obu serii cechują się takim samym zachowaniem dla pozycji 1. W całym zakresie istnieje pozytywny magnetoopór. Zestawienie wyników pomiarów kilku próbek serii 2 przedstawiono na rysunku 8.10. Dzięki temu zestawieniu można zaobserwować, że początkowy wzrost rezystancji w przypadku każdej ze struktur osiąga inne maksymalne wartości. W związku z tym, powtarzalność wyników w ramach jednej serii nie jest zadowalająca, co w tym przypadku może wynikać z wysokości zastosowanych osłon. Od wartości indukcji ok. 15 mT charakter zmian oraz wartość spadku rezystancji są porównywalne w przypadku każdej z przedstawionych struktur (rys. 8.10).

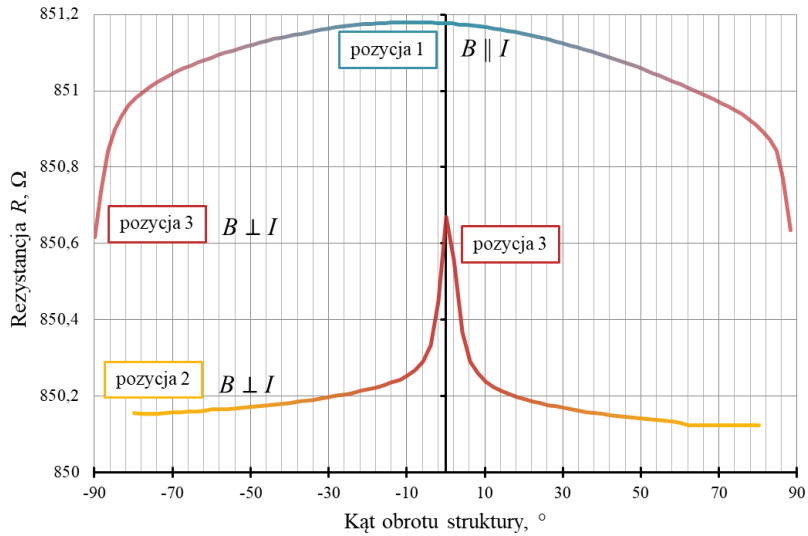


**Rysunek 8.10. Porównanie zależności  $\Delta R = f(B)$  pięciu próbek serii 2, pozycja 1, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)**

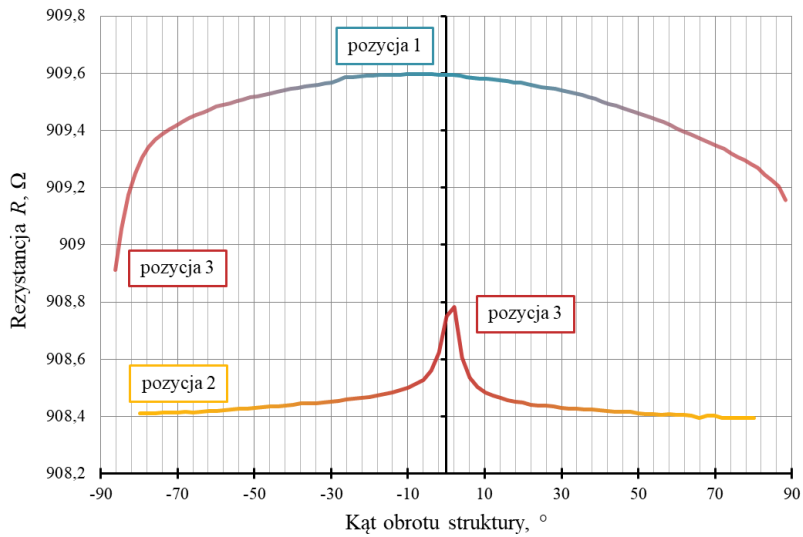
Dla pozycji 2 w seriach 2 i 3 widoczny jest spodziewany charakter zmian współczynnika magnetooporu, jednak maksymalna uzyskana jego wartość nie osiąga nawet 1‰. Struktura w pozycji 3 początkowo nieznacznie zwiększa swoją rezystancję, ale potem następuje jej spadek, znacznie większy w stosunku do pozycji 2, porównując ze strukturą serii 1. Trudno także ocenić, czy przy dalszym zwiększaniu wartości indukcji pola utrzymałby się trend liniowy spadku rezystancji (a więc i współczynnika  $MR$ ) czy charakterystyka ta ulega już wypłaszczeniu.

Zwykły magnetoopór, objawiający się zwiększeniem rezystancji struktury, jest wynikiem zakrzywienia trajektorii nośników prądu w materiale ferromagnetycznym. Jednak siła Lorentza powstaje, gdy kierunek działania pola magnetycznego jest prostopadły do kierunku przepływu prądu – a sytuacja taka ma miejsce dla pozycji 2 i 3. W przypadku pozycji 3 nieznaczny wzrost rezystancji jest zauważalny, jednak nie tak duży jak początkowy wzrost rezystancji dla pozycji 1. W tej pozycji kierunek pola jest zgodny z kierunkiem przepływu prądu przez strukturę, a więc nie występuje zakrzywienie elektronów w zewnętrznym polu magnetycznym. W celu zweryfikowania występowania anizotropowego magnetooporu zostały wykonane dodatkowe pomiary rezystancji próbki przy płynnej zmianie jej pozycji. W tym celu został wykorzystany stolik pozycjonujący, który znajdował się w stałym polu magnetycznym o wartości ok. 250 mT.

Otrzymane wyniki przykładowych próbek serii 2 i 3 przedstawiono na rysunku 8.11 oraz 8.12.



**Rysunek 8.11. Wykres zależności rezystancji próbki od pozycji w polu magnetycznym o stałej wartości 250 mT, seria 2**



**Rysunek 8.12. Wykres zależności rezystancji próbki od pozycji w polu magnetycznym o stałej wartości 250 mT, seria 3**

Dokonane pomiary składały się z dwóch sekwencji, opisanych już i przedstawionych na rysunkach 7.5 i 7.6. Stolik pozwala na płynną zmianę pozycji z 3 na 1 i ponownie w drugim kierunku (sekwencja 1) oraz zmianę z pozycji 2 na 3 i z kolei znów na 2 (sekwencja 2). Powstałe w ten sposób krzywe, wykonane z krokiem kilku stopni, przedstawione są na rysunkach 8.11 i 8.12 jako dwie osobne linie pomiarowe. Krzywe te różnią się od sinusoidalnego przebiegu, którym charakteryzuje się anizotropowy magnetoopór (rys. 3.3). Jednocześnie najmniejsze uzyskiwane wartości rezystancji występują właśnie dla pozycji 2 ( $B \perp I$ ), co wskazywać może na możliwość obserwowania zmian rezystancji oprócz efektu GMR również w ramach zjawiska AMR. Zaobserwować należy również, że dla pozycji 3, przy zmianach pozycji w stałym polu magnetycznym, występuje spadek lub wzrost rezystancji o charakterze przypominający kształt wykładniczy. Wydaje się to dodatkowo potwierdzać fakt, że namagnesowanie warstw prostopadle do ich powierzchni jest niekorzystna, biorąc pod uwagę anizotropię magnetyczną warstwy. Jednocześnie zmiany między pozycjami są widoczne zarówno przy zmianie kąta między kierunkiem przepływu prądu a indukcją pola magnetycznego (sekwencja 1) i gdy, pomimo zmiany pozycji struktury, kąt ten pozostaje stały (sekwencja 2).

Po dokładnym obejrzeniu wytworzonych struktur serii 2 oraz 3 zauważono pewną wadę struktur mogącą mieć duży wpływ na otrzymywane wyniki. Na granicach struktury, określonych przez osłonę druku 3D, stwierdzono zmiany gradientowe grubości na granicy struktury zamiast spodziewanej ostrej krawędzi. Okazuje się, że wydrukowane obudowy nie mogą posłużyć w roli maski struktur cienkowarstwowych z powodu możliwych niedoskonałości jej krawędzi wynikających m.in. z powodu nieściśłego przylegania podłoża do wydrukowanej maski oraz możliwych skurczów filamentu (będących powszechną trudnością druku filamentowego), skutkujących lokalnymi niejednorodnościami maski. W przypadku zastosowanej osłony (rys. 8.7) możliwym jest również wpływ wysokości fizycznych osłon wokół powstającej struktury; materiał mógł nie zostać rozpylony równomiernie na całej powierzchni podłoża, ze względu na obracającą się podstawę obrotową i fizyczne elementy, na których rozpylany materiał mógł się zatrzymać. Dodatkowo zauważono, że (1) wprowadzenie dodatkowego materiału o nieznanym dokładnym składzie do komory rozpylania znacznie wydłuża proces odpompowywania gazu resztkowego oraz (2) komora rozpylania po przeprowadzeniu wszystkich procesów zdawała się być szczególnie

zanieczyszczona. Należy założyć, że możliwe jest zanieczyszczanie cząstkami materiału wydrukowanych obudów, które mogą mieć wpływ na jakość osadzanych warstw (rys. 6.8d). Z tego powodu, przy porównaniu struktur obu serii nie dokonano oceny wpływu grubości wewnętrznej warstwy miedzi (o grubościach 3 nm i 5 nm). W związku z zaistniałymi problemami w dalszych badaniach zdecydowano się na zaprzestanie korzystania z wydrukowanych elementów i powrócono do stosowanej już taśmy kaptonowej w celu określenia rozmiarów struktury na podłożu.

### 8.3. Wykorzystanie dwóch magnetronów

Parametry dwóch kolejnych serii struktur 4 oraz 5 zostały przedstawione w tabelach 8.5 oraz 8.6. W celu zwiększenia efektywności procesu, zmniejszenia potencjalnych zanieczyszczeń między warstwami oraz zmniejszenia niezbędnego czasu do obsługi systemu rozpylania zdecydowano się wykorzystać dwa magnetrony w komorze rozpylania. W tym celu w jednym z nich umieszczono target permaloju, zaś w drugim target miedzi. Rozpylanie kolejnej warstwy nie wymagało każdorazowego uzyskiwania próżni w komorze rozpylania. W obu seriach wytworzono po 30 struktur.

**Tabela 8.5. Parametry rozpylania próbek NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30) – seria 4**

| Material | Grubość [nm] | Gęstość mocy plazmy [W/cm <sup>2</sup> ] | Prędkość przepływu argonu [sccm] | Czas rozpylania [min.] |
|----------|--------------|------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 90                               | -                      |
| Cu       | 5            | 40                                       | 50                               | 3,5                    |
| Ni81Fe19 | 30           | 100                                      | 90                               | -                      |

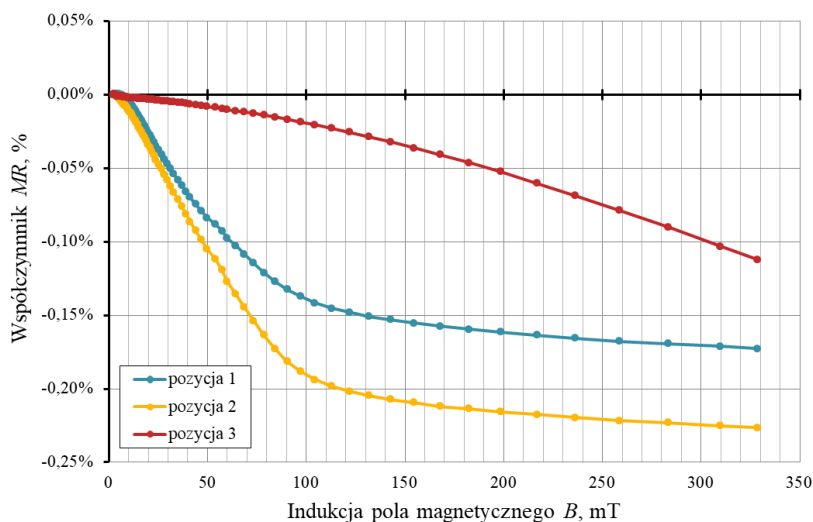
**Tabela 8.6. Parametry rozpylania próbek NiFe(30)/Cu(2,5)/NiFe(30) – seria 5**

| Material | Grubość [nm] | Gęstość mocy plazmy [W/cm <sup>2</sup> ] | Prędkość przepływu argonu [sccm] | Czas rozpylania [min.] |
|----------|--------------|------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 90                               | 18                     |
| Cu       | 2,5          | 50                                       | 75                               | 2,5                    |
| Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 90                               | 18                     |

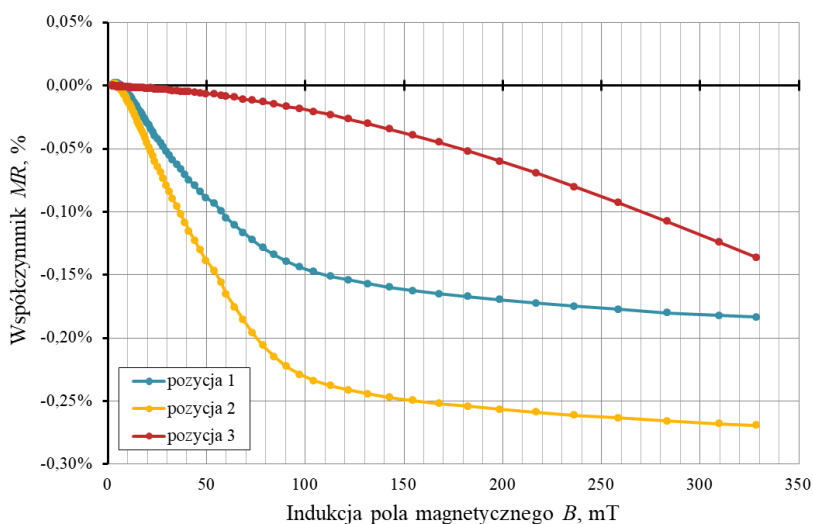
Próbki serii 4 oraz 5 również różnią się między sobą grubością warstwy miedzi. W przypadku obydwu tych serii na talerzu zamontowane zostały magnesy neodymowe odpowiednio zorientowane dzięki dodatkowemu zastosowaniu dodatkowej blachy. Wartość indukcji pola

magnetycznego działającego przy podłożu wynosiła minimum 15 mT. Zdecydowano się w tych i kolejnych seriach zachować wymiary struktur wynoszące 20 mm długości i 2 mm szerokości. Czas trwania dwóch z procesów rozpylania nie został zarejestrowany, dlatego nie pojawiła się odpowiednia informacja w tabeli 8.5. Również w przypadku jednej z warstw serii 1 parametry rozpylania NiFe różnią się od innych gęstością mocy plazmy. Fakt ten jest spowodowany tym, że przy mniejszej gęstości w przypadku tego konkretnego procesu nie uzyskiwano spodziewanej prędkości rozpylania. Może być to wynikiem m.in. ciśnienia panującego w komorze rozpylania oraz składu chemicznego gazu w komorze, co z kolei wynika z przeprowadzanych wcześniej procesów technologicznych, a nawet odstępów czasowych między nimi. Konkludując, idealne odwzorowanie i powielenie warunków procesów jest bardzo trudne; już nawet inne zamocowanie targetu w magnetronie potrafi skutkować niezbędną zmianą parametrów procesu, aby osiągnąć efektywny proces rozpylania.

Wykresy zmian współczynnika  $MR$  w funkcji indukcji pola magnetycznego przykładowych struktur znajdujących się w tych samych miejscach na talerzu rozpylania przedstawione zostały na rysunkach 8.13 i 8.14. Uzyskane charakterystyki przypominają te uzyskane już dla 1 serii struktur. Dla pozycji 3 spodziewane jest najtrudniejsze przemagnesowanie warstw zgodnie z kierunkiem działającego pola, co skutkuje uzyskaniem w badanym przedziale najmniejszych zmian rezystancji. Próbkę w pozycji 2 i 3 cechuje się podobnym zachowaniem tj. większym spadkiem rezystancji do około 100 mT, potem zaś znacznym wypłaszczeniem charakterystyki  $MR = f(B)$ .



**Rysunek 8.13. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 4, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)**



**Rysunek 8.14. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 5, NiFe(30)/Cu(2,5)/NiFe(30)**

Dla każdej z pozycji współczynnik magnetorezystancji jest w przypadku struktury serii 5 większy niż dla odpowiadającej jej próbki z serii 4. Największy współczynnik  $MR$  osiągnięty został dla obu próbek dla pozycji 2 i wynosił kolejno: dla próbki serii 4 – 0,23 %, dla próbki serii 5 – 0,27 %. W tabeli 8.7 przedstawione zostały średnie wartości maksymalnych uzyskanych współczynników 30 struktur każdej z serii dla każdej pozycji.

**Tabela 8.7. Średnie wartości maksymalnych współczynników  $MR$  próbek serii 4 oraz 5 w 3 pozycjach oraz odchylenia standardowe populacji o liczności  $N = 30$**

|                                             |               | Pozycja 1 | Pozycja 2 | Pozycja 3 |
|---------------------------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Seria 4</b><br>NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)   | max. $MR$ [%] | 0,15      | 0,20      | 0,11      |
|                                             | $\sigma$ [%]  | 0,024     | 0,034     | 0,021     |
| <b>Seria 5</b><br>NiFe(30)/Cu(2,5)/NiFe(30) | max. $MR$ [%] | 0,17      | 0,23      | 0,15      |
|                                             | $\sigma$ [%]  | 0,023     | 0,033     | 0,014     |

Średnia wartość uzyskiwanego współczynnika  $MR$  jest o kilka punktów procentowych większa w przypadku zastosowania cieńszej warstwy miedzi (2,5 nm). Analiza wyników wskazuje, że wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy niemagnetycznej powinien następować wzrost obserwowanych współczynników magnetorezystancji. Jednak jednoznaczna weryfikacja tej zależności w wyprodukowanych próbkach jest utrudniona ze względu na znaczny rozrzut zarówno wartości rezystancji, jak i maksymalnych współczynników  $MR$  w strukturach należących do jednej serii. Różnice w wartościach rezystancji próbek z tej samej serii oraz w uzyskanych współczynnikach magnetorezystancji skorelowano z położeniem struktur na uchwycie w trakcie procesu rozpylania. Problem ten przedstawiony został w tabeli 8.8 zestawiającej rezystancję struktur, różnicę rezystancji  $\Delta R$  oraz wyznaczony współczynnik  $MR$  siedmiu struktur serii 5 w pozycji 1 znajdujących się w jednej linii na podstawie rozpylania. W miarę zwiększania się numeru próbki (2–8) znajduje się ona dalej od środka okrągłej podstawy talerza.

**Tabela 8.8. Zestawienie wartości rezystancji,  $\Delta R$  oraz współczynnika  $MR$  (dla  $B = 330$  mT) siedmiu próbek serii 5 znajdujących się w jednej linii na podstawie rozpylania**

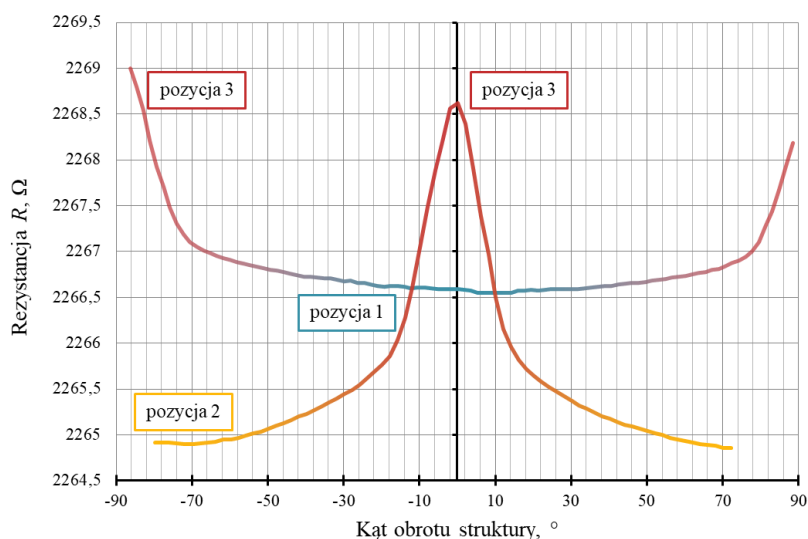
| Numer próbki | $R(0)$ [ $\Omega$ ] | $\Delta R$ [ $\Omega$ ] | $MR$ [%] |
|--------------|---------------------|-------------------------|----------|
| 2            | 2447                | 5                       | 0,2      |
| 3            | 2264,5              | 4,5                     | 0,2      |
| 4            | 2431,5              | 4,5                     | 0,19     |
| 5            | 3080                | 6                       | 0,19     |
| 6            | 3465,3              | 6,1                     | 0,18     |
| 7            | 4691,5              | 8                       | 0,17     |
| 8            | 8483                | 13                      | 0,15     |

Wraz ze zwiększeniem odległości próbki od osi obrotu (centrum) podstawy, która ma kształt koła, jej rezystancja rośnie. Spadek rezystancji w silnym polu magnetycznym również jest większy im większa jest odległość położenia próbki od centrum. Wzrosty te jednak nie są

proporcjonalne, gdyż współczynnik  $MR$  dla bardziej oddalonych próbek jest mniejszy; zmienia się on od 0,20 % do 0,15 %. Analizując położenie każdego z podłoży na podstawie obrotowej ocenić można, że struktury znajdujące się bliżej centrum charakteryzują się mniejszymi wartościami rezystancji, przy jednoczesnym osiąganiu większych wartości współczynnika  $MR$ . Wykorzystanie blachy łączącej magnesy przysłańało część struktur podczas obrotu podstawy, co mogło wpłynąć na powstanie warstw niejednorodnych, o ubytkach znacznie wpływających na ostateczną grubość warstw. Również pole magnetyczne wytworzone przez magnesy neodymowe umieszczone przy podłożach mogło wpływać na niejednorodność osadzania się na nich cząsteczek wybitego materiału. Jednak w przypadku rozpylania magnetronowego z zasilaniem DC zdecydowana większość cząsteczek wybitych z targetu i osadzających się na podłożu jest obojętna elektrostatycznie. Znaczną jonizację cząstek osadzanego materiału obserwuje się w przypadku impulsowego rozpylania dużej mocy HiPMS [173], [174].

Wynioskowano, że zauważalny wzorec zmian rezystancji wytłumaczyć należy nierównomiernym rozpylaniem na powierzchni podstawy obrotowej. Obracający się talerz z podłożami ma na celu zapewnienie równomiernego rozkładu warstw na całej powierzchni oraz zapewnienie ciągłej zmiany kąta, pod którym materiał rozpylany jest na podłoże. W założeniach powstająca warstwa powinna być więc jednorodna, zatem potencjalną możliwość zależności grubości warstwy od położenia na talerzu należałoby przyjąć jako niepożądaną wadę wykorzystywanej technologii. Dodatkowo należy zauważyć, że jeśli przewidywania te są prawdziwe, to grubość zarówno warstw ferromagnetycznych, jak i warstwy niemagnetycznej ulegają zmianie w funkcji odległości od osi obrotu podstawy, na której znajdują się podłoża. Nawet małe zmiany grubości warstwy niemagnetycznej znacznie wpływają na uzyskiwane zmiany w ramach gigantycznego magnetooporu. Zatem, zakładając gradientowy rozkład grubości w funkcji odległości od osi obrotu podstawy, w wytworzonych próbkach również powinno dać się zaobserwować różne wartości współczynników  $MR$ , świadczące o wystąpieniu różnych grubości warstw miedzi. Brak zaistnienia takiej obserwacji, połączony z osiąganymi bardzo małymi wartościami zmian rezystancji, każe wątpić, czy pomimo odpowiedniego zaprojektowania struktury, gigantyczny magnetoopór w wytworzonych próbkach jest obserwowany.

Dodatkowo, na rysunku 8.15 przedstawiony został przykładowy pomiar jednej z próbek serii 5 z wykorzystaniem stolika pozycjonującego. Od pomiarów struktur serii 2 i 3 (rys. 8.11 i 8.12) próbka ta różni się tym, że dla pozycji 1 obserwowany jest przebieg zmian rezystancji podobny do tego występującego dla pozycji 2 (jednak o mniejszej wartości). W związku z tym, w obu przejściach między pozycjami to dla pozycji 3 rezystancja struktury jest największa dla stałego pola magnetycznego (ok. 250 mT). Co więcej, ponownie obserwowana jest tendencja do namagnesowania w płaszczyźnie warstwy (pozycja 1 i 2), zaś pik odpowiadający pozycji 3 zawiera się w przedziale ok.  $\pm 15\text{--}20^\circ$ .



**Rysunek 8.15. Wykres zależności rezystancji próbki od pozycji w polu magnetycznym o stałej wartości 250 mT, seria 5, próbka 3**

Należy również w tym momencie zwrócić uwagę na różnice wartości rezystancji próbki 3 serii 5 przedstawionych w tabeli 8.8 oraz na rysunku 8.15. Wytworzone próbki montowane są z pomocą kleju grafitowego do przewodów miedzianych, dzięki czemu możliwe jest przeprowadzenie zaplanowanych pomiarów. Po wytworzeniu struktury przez pewien czas obserwowane są zmiany rezystancji danej struktury. Wydrukowane osłony chronią strukturę przed potencjalnym zarysowaniem, ale nie została zastosowana żadna dodatkowa warstwa na powierzchni próbki w celu chemicznego zabezpieczenia jej przed czynnikami zewnętrznymi m.in. utlenianiem. Klej grafitowy, na przestrzeni czasu, podczas poddawania struktury pomiarom, może ulegać mikropęknięciom, które

również wpływać mogą w nieznaczny sposób na mierzoną wartość rezystancji. Przewody miedziane przymocowane do struktury za każdym razem łączone są z przewodami pomiarowymi z wykorzystaniem szybkozłącza. Są one również wyginane w celu umieszczenia próbki między okładami magnesów w 3 różnych pozycjach. Wszystkie te operacje mogą wpłynąć na różnice rezystancji struktury między pomiarami wykonanymi często w dużym odstępie czasu. Ostatecznie zmiany rezystancji struktury mogą być spowodowane także namagnesowaniem szczątkowym struktury, która była wcześniej poddana badaniom w silnym polu magnetycznym.

#### 8.4. Wygrzewanie magnetyczne

W kolejnej serii struktur została zastosowana dodatkowa warstwa chromu Cr o grubości 30 nm jako pierwsza warstwa na podłożu. Parametry technologiczne przedstawiono w tabeli 8.9. W przypadku tej warstwy zastosowano większą wartość gęstości mocy plazmy, a sam proces trwał dłużej niż w przypadku warstwy ferromagnetycznej NiFe.

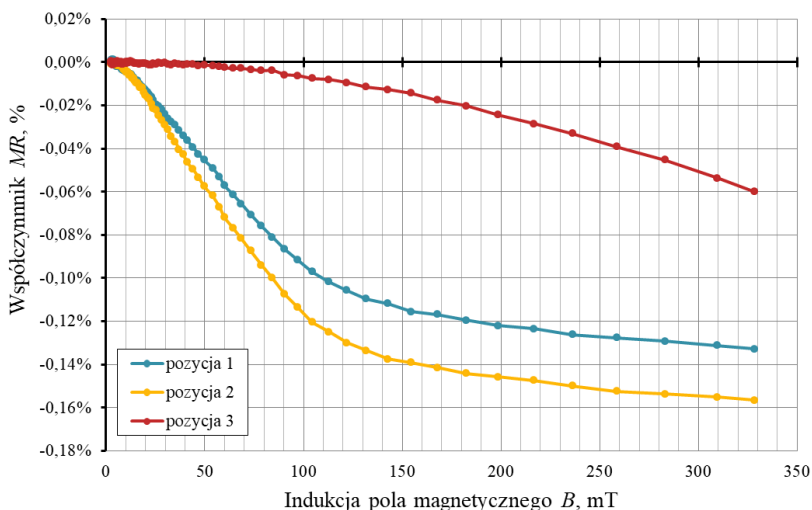
Tabela 8.9. Parametry rozpylania próbek serii 6

| Material | Grubość [nm] | Gęstość mocy plazmy [W/cm <sup>2</sup> ] | Prędkość przepływu argonu [sccm] | Czas rozpylania [min.] |
|----------|--------------|------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Cr       | 30           | 150                                      | 175                              | 28                     |
| Ni81Fe19 | 30           | 100                                      | 125                              | 23                     |
| Cu       | 2            | 75                                       | 139                              | 2                      |
| Ni81Fe19 | 30           | 100                                      | 125                              | 18                     |

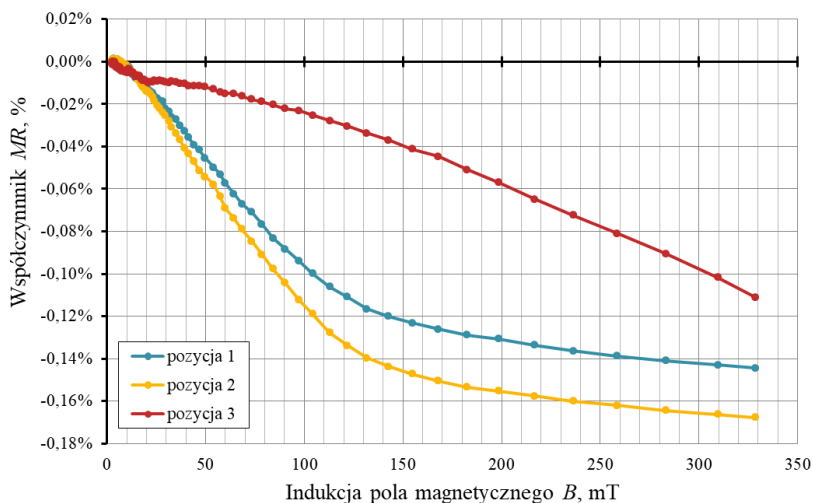
Zastosowanie chromu ma na celu magnetyczne zamocowanie jednej z warstw ferromagnetycznych, co wykorzystywane jest w zaworach spinowych. Chrom jest antyferromagnetykiem, a jego temperatura Néela wynosi 311 K (38 °C). Powyżej tej wartości chrom przechodzi w stan paramagnetyczny. W przypadku cienkich warstw, temperatura Néela może mieć inną wartość niż dla materiału objętościowego. W pierwszych badaniach nad gigantycznym magnetooporem to właśnie chrom wykorzystany był jako warstwa przedzielająca ferromagnetyczne warstwy żelaza. Głównie w celach pinowania magnetycznego warstwy ferromagnetycznej wykorzystywane są stopu manganu tj. FeMn oraz IrMn ze względu na znacznie większe możliwości mocowania magnetycznego. Jednak w przeprowadzonych badaniach zdecydowano się skorzystać z chromu z racji na dostępność tego targetu, doświadczenie

rozpylania tego materiału oraz niską wartość temperatury Néela [36], [37], [175], [176], [177].

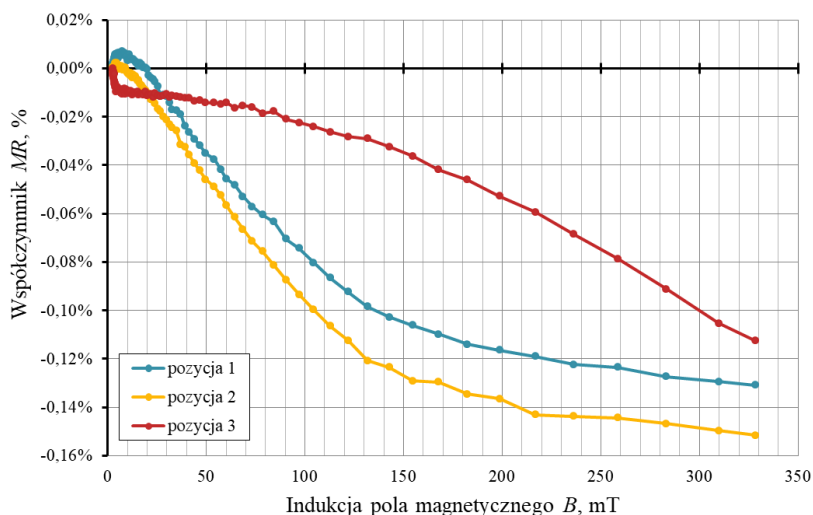
Na rysunkach 8.16, 8.17 oraz 8.18 przedstawiono wyniki pomiarów struktury znajdującej się na środku podstawy obrotowej poddanej dwóm etapom wygrzewania magnetycznego (rys. 4.10). Na rysunku 8.16 przedstawiono pomiary struktury nie poddawanej dodatkowym procesom technologicznym. Na rysunku 8.17 przedstawiono pomiary struktury poddanej ogrzewaniu w temperaturze 90 °C przez 2,5 h oraz późniejszemu ochładzaniu w powietrzu (procesy przeprowadzone w obecności pola magnetycznego o minimalnej wartości 25 mT działającego wzdłuż długości próbki). Na rysunku 8.18 przedstawiono pomiary struktury poddanej ponownemu ogrzewaniu w temperaturze 90 °C przez 2,5 h oraz późniejszemu ochładzaniu w powietrzu (procesy przeprowadzone w obecności pola magnetycznego o minimalnej wartości 15 mT działającego wzdłuż długości próbki). Wygrzanie w temperaturze 90 °C zostało przeprowadzone z powodu niskiej temperatury Néela dla chromu. Później przeprowadzono jednak dodatkowy proces wygrzewania w temperaturze 300 °C, co podyktowane jest faktem aplikowania tak wysokich temperatur w innych tego typu badaniach [178], [179], [180].



**Rysunek 8.16. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura 1 serii 6, NiFe(30)/Cu(2)/NiFe(30), przed wygrzewaniem**



**Rysunek 8.17.** Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura 1 serii 6, NiFe(30)/Cu(2)/NiFe(30), po wygrzewaniu 90 °C, 2,5 h i schładzaniu w polu magnetycznym min. 25 mT



**Rysunek 8.18.** Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura 1 serii 6, NiFe(30)/Cu(2)/NiFe(30), po wygrzewaniu 300 °C, 2,5 h i schładzaniu w polu magnetycznym min. 15 mT

Próbka serii 6 przed wygrzaniem cechuje się zmianami rezystancji podobnymi jak w przypadku wcześniejszych serii. Maksymalny uzyskany współczynnik  $MR$  dla pozycji 2 wynosi prawie 0,16 %. Spodziewanym jest, że część elektronów przemieszczać się będzie w warstwie chromu nie ulegając rozproszeniom w zależności od ich spinu, jednak z charakterystyk dla każdej pozycji (rys. 8.16) trudno jest potwierdzić ten

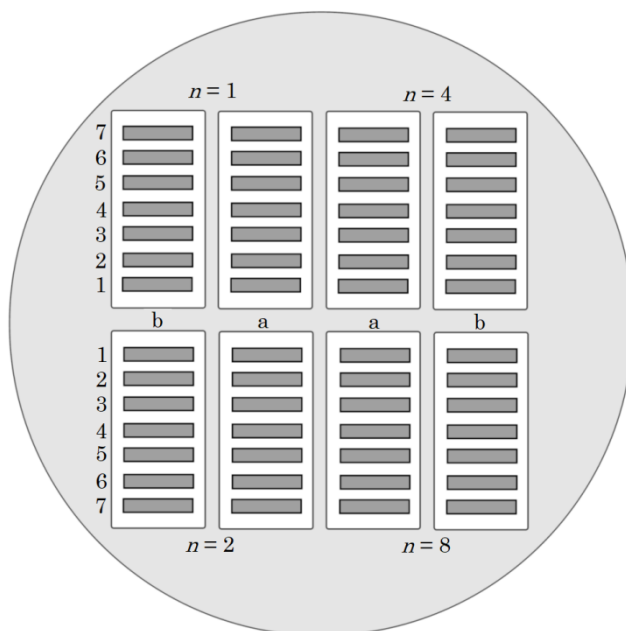
proces. Świadczyć o tym może jedynie fakt uzyskania mniejszych współczynników  $MR$  niż w przypadku próbek serii 4 i 5. Po wygrzaniu próbki w temperaturze  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  widoczny jest nieznaczny wzrost współczynników  $MR$  dla każdej pozycji; szczególnie dla pozycji płaskiej, gdzie osiągane są prawie dwukrotnie większe zmiany rezystancji. Rezystancja próbki przed i po wygrzewaniu wynosiły kolejno  $2015,5\text{ }\Omega$  oraz  $2081\text{ }\Omega$ . Jednak rezystancja układu znacznie wzrosła po kolejnym procesie wygrzewania w  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  i osiągnęła wartość  $3620\text{ }\Omega$ . Początkowo spodziewano się, że znacznym uszkodzeniom uległy mocowania kleju grafitowego, jednak wyniki przedstawione na rysunku 8.18 nie potwierdzają tych podejrzeń. Uzyskano bowiem dla każdej z badanych pozycji próbki w polu porównywalne kształty krzywych zmian współczynnika  $MR$  – przy czym wartości te dla pozycji 1 i 2 uległy nieznacznemu zmniejszeniu. Zauważalne są także drobne fluktuacje zmian rezystancji, a więc i współczynnika  $MR$ , co świadczyć może o nieustabilizowaniu magnetycznym próbki po przeprowadzonym procesie wygrzewania. Dla pozycji 1 oraz 2 widoczny jest nieznaczny początkowy wzrost rezystancji, a w pozycji 3 – nagły spadek o wartości  $0,01\text{ }\%$ . Te drobne zmiany oraz różne wartości rezystancji próbki po przeprowadzonych procesach rozpylania tłumaczyć można rekrytalizacją i wzrostem ziaren w warstwach permaloju oraz chromu, a także potencjalną dyfuzją międzywarstwową – jednak rozmycie interfejsów, mające miejsce w takim przypadku, powinno być możliwe do odnotowania poprzez zmianę charakterystyk zmian rezystancji próbki w polu magnetycznym.

## 8.5. Struktury wielowarstwowe

W przypadku kolejnych produkowanych rezystorów cienko-warstwowych postanowiono podzielić serię na 4 podserie, z których każda cechowała się różną liczbą warstw składających się na strukturę. Cztery podserie różnią się zatem liczbą zastosowanych warstw Cu, które wynoszą dla każdej z serii kolejno 1, 2, 4 oraz 8. Wytworzone układy warstwowe mają postać  $\text{Cr}(30)/\text{NiFe}(30)/[\text{Cu}(2,5)/\text{NiFe}(30)]_n$ , gdzie  $n = \{1, 2, 4, 8\}$ . Grubość  $2,5\text{ nm}$  została dobrana na podstawie pomiarów serii 5, gdzie uzyskano dotychczas największe względne zmiany rezystancji. Parametry rozpylania warstw przedstawione zostały w tabeli 8.10, zaś rozkład struktur na podstawie rozpylania przedstawiony został na rysunku 8.19. Wytworzonych zostało 56 struktur; po 14 struktur każdej z podserii.

**Tabela 8.10. Parametry rozpylania próbek Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]<sub>n</sub>,  
gdzie  $n = \{1, 2, 4, 8\}$  – seria 7**

| Material | Grubość [nm] | Gęstość mocy plazmy [W/cm <sup>2</sup> ] | Prędkość przepływu argonu [sccm] | Czas rozpylania [min.] | Liczba powtórzeń procesów |
|----------|--------------|------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------|
| Cr       | 30           | 150                                      | 175                              | 26                     | 1                         |
| Ni81Fe19 | 30           | 100                                      | 125                              | 25                     | 1                         |
| Cu       | 2,5          | 50                                       | 100                              | 2,5                    | 8                         |
| Ni81Fe19 | 30           | 100                                      | 125                              | 20–25                  |                           |



**Rysunek 8.19. Rozmieszczenie struktur serii 7 na obrotowej podstawie, gdzie liczby od 1 do 7 oznaczają numer próbki, a wraz z większą wartością liczbowa zwiększa się odległość struktury od środka talerza**

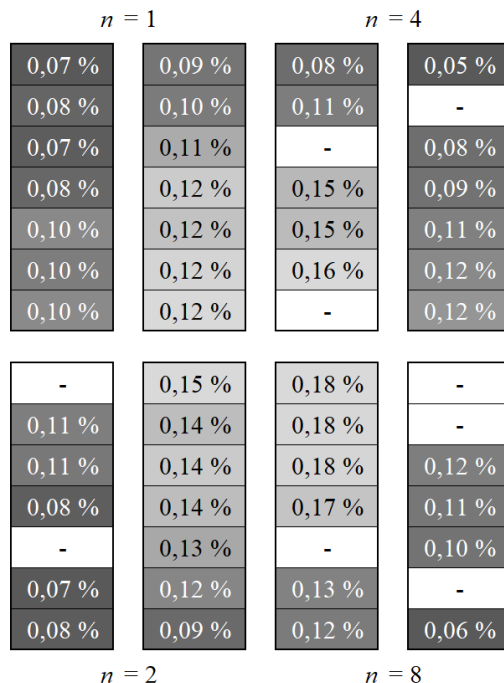
Procesy rozpylania warstw NiFe oraz Cu przeprowadzone zostały z wykorzystaniem dwóch magnetronów. Ograniczyło to liczbę otwarć komory tym samym uzyskiwania próżni, znacznie skracając niezbędny czas przeprowadzenia sekwencji procesów rozpylania. Komora rozpylania musiała jednak zostać kilkakrotnie otwarta z konieczności usunięcia części struktur o docelowo mniejszej liczbie warstw. Oznacza to, że po rozpyleniu czterech warstw (Cr, NiFe, Cu oraz NiFe) podłoża z jednej ćwiartki talerza zostały usunięte, zaś podstawa z pozostałą

częścią podłoża umieszczona została z powrotem w komorze celem poddania kolejnym procesom rozpylania. Gdy na talerzu obrotowym pozostała połowa początkowych podłoży, zdecydowano się umieścić na pustej połowie nowe podłoża (co zauważyć można na rys. 6.11); w ten sposób wyprodukowana została seria 8 –  $[\text{Cu}(2,5)/\text{NiFe}(30)]_6$  – a parametry rozpylania warstw na nią się składających przedstawione zostały już w tabeli 8.10.

Z racji na podział podstawy obrotowej serii 7 na 4 ćwiartki możliwe jest zweryfikowanie zależności współczynnika  $MR$  od położenia struktury na obrotowej tarczy rozpylania jak również porównanie struktur kolejnych podserii znajdujących się w analogicznych miejscach na podstawie. Na rysunkach 8.20 i 8.21 przedstawione zostały wartości rezystancji oraz wartości współczynnika  $MR$  dla  $B = 300$  mT dla pozycji 1. Zastosowana została na nich skala szarości, gdzie wartości od minimum do maksimum (w ramach określonej wartości  $n$ ) zostały przedstawione jako od jasnoszarego do ciemnoszarego.

| $n = 1$       |               | $n = 4$       |                |
|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 9609 $\Omega$ | 4452 $\Omega$ | 3752 $\Omega$ | 11723 $\Omega$ |
| 6120 $\Omega$ | 3973 $\Omega$ | 3046 $\Omega$ | -              |
| 4800 $\Omega$ | 2732 $\Omega$ | -             | 4725 $\Omega$  |
| 4401 $\Omega$ | 2558 $\Omega$ | 1654 $\Omega$ | 3870 $\Omega$  |
| 3303 $\Omega$ | 2089 $\Omega$ | 1499 $\Omega$ | 2775 $\Omega$  |
| 3259 $\Omega$ | 2000 $\Omega$ | 1403 $\Omega$ | 2473 $\Omega$  |
| 3240 $\Omega$ | 1957 $\Omega$ | -             | 2338 $\Omega$  |
| -             | 1652 $\Omega$ | 713 $\Omega$  | -              |
| 2736 $\Omega$ | 1702 $\Omega$ | 884 $\Omega$  | -              |
| 2904 $\Omega$ | 1842 $\Omega$ | 913 $\Omega$  | 2058 $\Omega$  |
| 3740 $\Omega$ | 2110 $\Omega$ | 1008 $\Omega$ | 2495 $\Omega$  |
| -             | 2249 $\Omega$ |               | 3865 $\Omega$  |
| 5674 $\Omega$ | 2914 $\Omega$ | 1736 $\Omega$ | -              |
| 9523 $\Omega$ | 3985 $\Omega$ | 2794 $\Omega$ | 9364 $\Omega$  |
| $n = 2$       |               | $n = 8$       |                |

Rysunek 8.20. Rozkład wartości rezystancji struktur czterech podserii ( $n = \{1,2,4,8\}$ ) serii 7



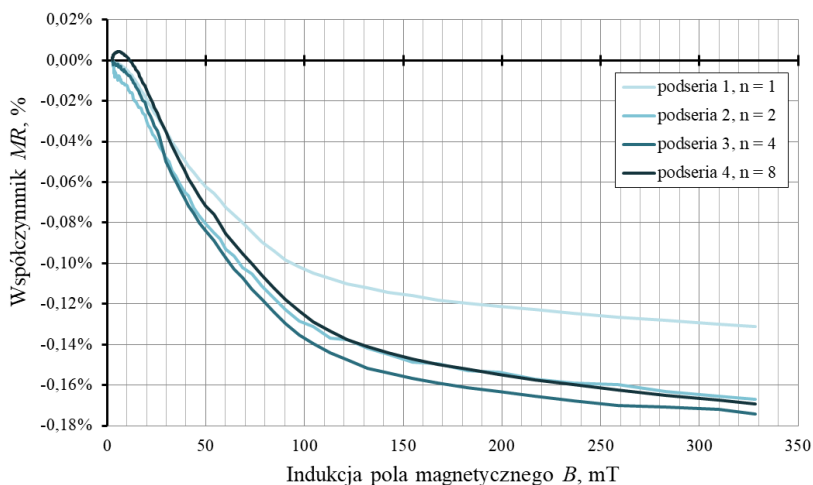
Rysunek 8.21. Rozkład wartości współczynnika  $MR$  struktur czterech podserii ( $n = \{1,2,4,8\}$ ) serii 7 w polu magnetycznym o indukcji  $B = 300$  mT w pozycji 1

Część struktur uległa uszkodzeniu na różnym etapie badań, z czego wynika brak wartości rezystancji dla poszczególnych z nich. W celu wizualizacji zaobserwowanego rozkładu na obu rysunkach struktury każdej z czterech podserii oznaczone zostały skalą szarości. Zabieg ten pozwala zaobserwować prawidłowość, że im większa odległość podłoża od środka podstawy obrotowej, tym większa jest rezystancja badanej próbki przy jednoczesnym zmniejszeniu się współczynnika  $MR$  (w przedziale 0,07 %–0,18 %). W tabeli 8.11 zestawione zostały również główne parametry porównywanych struktur.

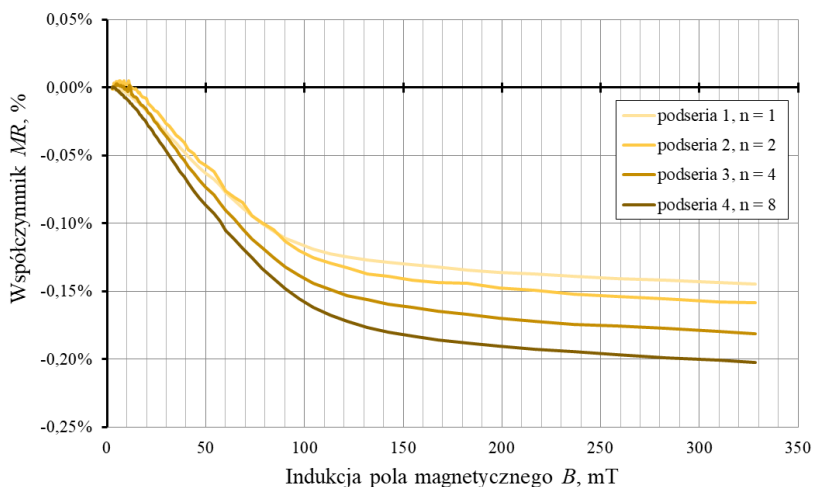
Tabela 8.11. Cztery podserie różniące się liczbą warstw miedzi  $Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_n$ , gdzie  $n = \{1, 2, 4, 8\}$  – seria 7

| Numer podserii | Liczba warstw miedzi $n$ | Konfiguracja struktur                  | Rezystancja struktury $R(0)$ [ $\Omega$ ] | Grubość struktury $d$ [nm] |
|----------------|--------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| 1              | 1                        | $Cr(30)/NiFe(30)/Cu(2,5)/NiFe(30)$     | 2162,9                                    | 92,5                       |
| 2              | 2                        | $Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_2$ | 1944,8                                    | 125                        |
| 3              | 4                        | $Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_4$ | 1580,7                                    | 190                        |
| 4              | 8                        | $Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_8$ | 954,15                                    | 340                        |

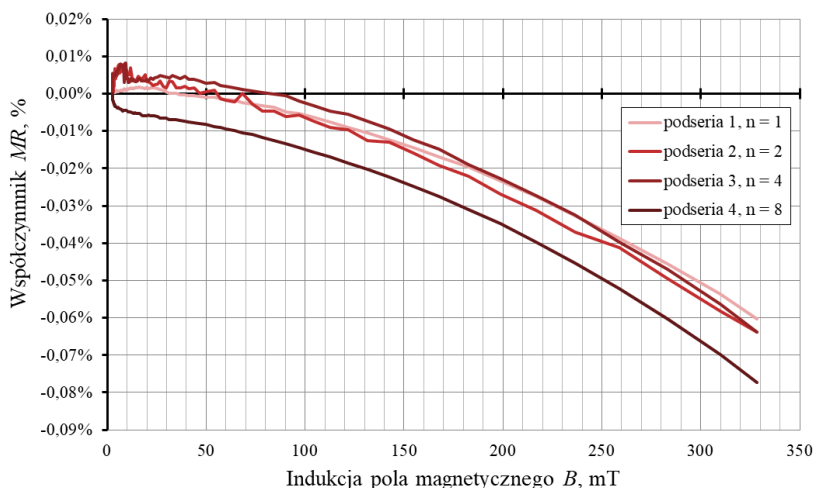
Na rysunkach 8.22–8.24 zestawione zostały wyniki pomiarów współczynnika  $MR$  jeden próbki każdej z podserii, które znajdowały się w tym samych miejscach względem osi obrotu podstawy (na rys. 8.19 są to próbki o oznaczeniu „a3”).



**Rysunek 8.22. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura „a3” czterech podserii serii 7,  $Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_n$ , pozycja 1**



**Rysunek 8.23. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura „a3” czterech podserii serii 7,  $Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_n$ , pozycja 2**

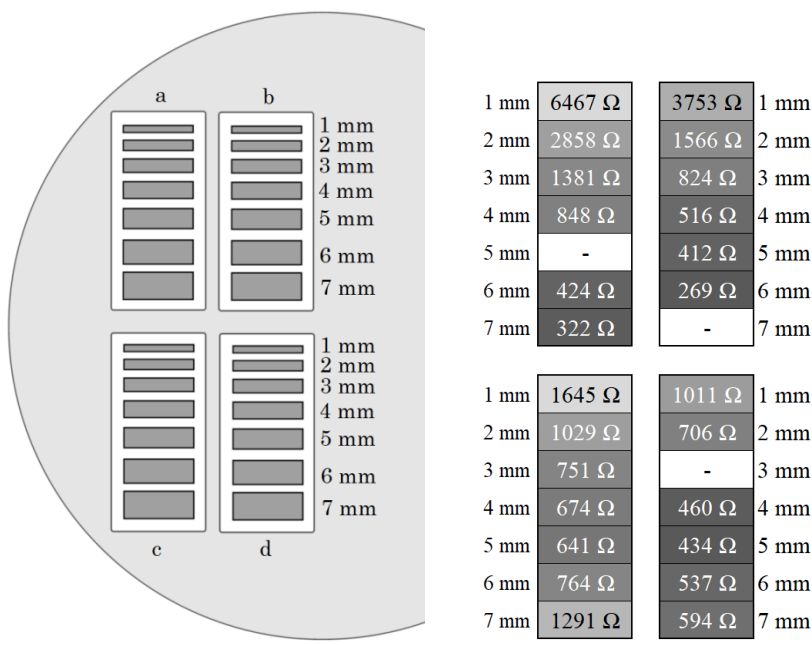


**Rysunek 8.24. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura „a3” czterech podserii serii 7,  $Cr(30)/NiFe(30)/[Cu(2,5)/NiFe(30)]_n$ , pozycja 3**

W przypadku struktury każdej podserii charakter zmian w ramach określonej pozycji jest porównywalny. We wszystkich strukturach obserwowany jest spadek rezystancji w funkcji indukcji pola magnetycznego, a więc i wzrost wartości współczynnika  $MR$ . W pozycji 1 najmniejszy współczynnik  $MR$  uzyskany został w najcieńszej próbce. Dla reszty próbek w tej pozycji uzyskane zostały podobne wartości maksymalne współczynnika  $MR$  wynoszące ok. 0,17 %. Najbardziej klarowne rozdzielanie wartości badanego współczynnika widoczne jest dla pomiarów w pozycji 2. Obserwowana jest zależność zwiększenia się współczynnika  $MR$  dla struktur o większej liczbie przekładek niemagnetycznych, jednak różnice pomiędzy kolejnymi podseriami wynoszą jedynie 0,02 %. Dla pozycji 3 widoczny jest niemal równomierny spadek współczynnika dla każdej z podserii, przy czym dla podserii 4 ( $n = 8$ ) widoczny jest początkowy skokowy spadek, widoczny już w przypadku próbki serii 6 (rys. 8.18). Może być on związany z nagłym przemagnesowaniem próbki poddawanej kilku pomiarom z rzędu. Dla struktur o mniejszej grubości całkowitej próbki widoczny jest początkowy nieznaczny wzrost rezystancji. Struktura podserii 2 ( $n = 2$ ) w każdej z pozycji cechuje się drobnymi fluktuacjami podczas pomiarów rezystancji, co świadczyć może o drobnym niezidentyfikowanym defekcie próbki. Rezystancja próbki spada wraz ze zwiększeniem się liczby warstw (a tym samym grubości danej próbki), co widoczne jest w tabeli 8.11. Jednak zmiany rezystancji nie są liniowo

proporcjonalne do zmian grubości, co najprawdopodobniej wynika z zastosowania początkowej warstwy chromu, w której dochodzi do bocznikowania przepływu prądu elektronowego. Również z tego powodu osiągnięte największe wartości współczynnika  $MR$  w serii 7 (ok. 0,2 %) są mniejsze niż te uzyskane w serii 5 (ok. 0,27 %). Kształt zmian rezystancji struktur serii 7 przy płynnych przejściach między pozycjami jest taki sam, jak dla serii 5 (rys. 8.15).

W przypadku serii 8 struktur  $[Cu(2,5)/NiFe(30)]_6$  jedna z warstw miedzi rozpylona została jako pierwsza; a więc w rzeczywistości to 5 warstw miedzi stanowi warstwę przedzielającą dla warstw ferromagnetycznych. Łącznie, w ramach serii 8, wytworzonych zostało w 28 struktur. Zdecydowano się jednak zdywersyfikować struktury i zmodyfikowano ich szerokość. Szerokości próbek wynoszą kolejno od 1 do 7 mm; dokładnie 4 struktury mają taką samą grubość. Podłoża zostały rozmieszczone w 4 kolumnach opisanych jako a, b, c i d; rozkład struktur na podstawie wraz ze zmierzonymi wartościami rezystancji w zerowym polu magnetycznym przedstawione zostały na rysunku 8.25.



Rysunek 8.25. Rozmieszczenie struktur serii 8 na obrotowej podstawie oraz zmierzone wartości rezystancji

Maksymalne uzyskane współczynniki *MR* zaprezentowano na rysunku 8.26. W tabeli 8.11 przedstawione zostały średnie wartości maksymalnych uzyskanych współczynników 25 struktur serii 8 dla każdej z badanych pozycji.

| Pozycja 1 |        |        | Pozycja 2 |        |        | Pozycja 3 |        |        |
|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| 1 mm      | 0,15 % | 0,16 % | 1 mm      | 0,19 % | 0,22 % | 1 mm      | 0,11 % | 0,11 % |
| 2 mm      | 0,15 % | 0,18 % | 2 mm      | 0,22 % | 0,25 % | 2 mm      | 0,12 % | 0,11 % |
| 3 mm      | 0,17 % | 0,18 % | 3 mm      | 0,24 % | 0,27 % | 3 mm      | 0,13 % | 0,10 % |
| 4 mm      | 0,19 % | 0,18 % | 4 mm      | 0,25 % | 0,27 % | 4 mm      | 0,11 % | 0,10 % |
| 5 mm      | -      | 0,19 % | 5 mm      | -      | 0,28 % | 5 mm      | -      | 0,09 % |
| 6 mm      | 0,19 % | 0,22 % | 6 mm      | 0,28 % | 0,29 % | 6 mm      | 0,10 % | 0,09 % |
| 7 mm      | 0,19 % | -      | 7 mm      | 0,26 % | -      | 7 mm      | 0,10 % | -      |

|      |        |        |      |        |        |      |        |        |
|------|--------|--------|------|--------|--------|------|--------|--------|
| 1 mm | 0,21 % | 0,22 % | 1 mm | 0,26 % | 0,31 % | 1 mm | 0,10 % | 0,10 % |
| 2 mm | 0,21 % | 0,22 % | 2 mm | 0,27 % | 0,31 % | 2 mm | 0,11 % | 0,09 % |
| 3 mm | 0,19 % | -      | 3 mm | 0,27 % | -      | 3 mm | 0,10 % | -      |
| 4 mm | 0,20 % | 0,22 % | 4 mm | 0,27 % | 0,29 % | 4 mm | 0,10 % | 0,11 % |
| 5 mm | 0,17 % | 0,20 % | 5 mm | 0,24 % | 0,29 % | 5 mm | 0,11 % | 0,12 % |
| 6 mm | 0,18 % | 0,19 % | 6 mm | 0,23 % | 0,25 % | 6 mm | 0,12 % | 0,11 % |
| 7 mm | 0,16 % | 0,18 % | 7 mm | 0,21 % | 0,24 % | 7 mm | 0,11 % | 0,11 % |

Rysunek 8.26. Współczynniki *MR* struktur serii 8 dla trzech badanych pozycji

Tabela 8.11. Średnie wartości maksymalnych współczynników *MR* próbek serii 8 w 3 pozycjach oraz odchylenia standardowe populacji o licznosci N = 25

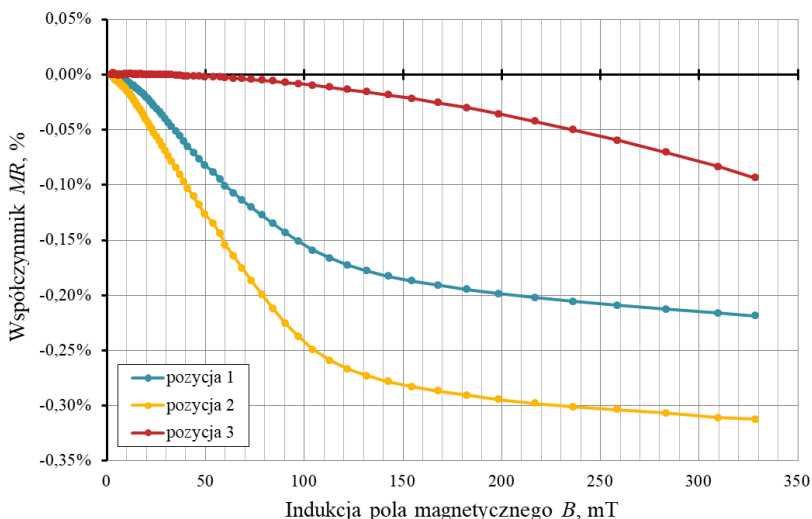
|                                            |                    | Pozycja 1 | Pozycja 2 | Pozycja 3 |
|--------------------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Seria 8<br>[Cu(2,5)/NiFe(30)] <sub>6</sub> | max. <i>MR</i> [%] | 0,188     | 0,258     | 0,107     |
|                                            | $\sigma$ [%]       | 0,061     | 0,085     | 0,034     |

Zastosowana wizualizacja wyników pozwala porównać wiele struktur jednocześnie. Rezystancje struktur zależne są od zdefiniowanej szerokości oraz od odległości od osi obrotu podstawy obrotowej. W związku z tym, próbki w górnej części talerza (kolumny a i b) im dalej znajdują się od środka talerza tym są węższe – a więc oba te efekty nakładają się i np. w przypadku szerokości 4 mm i 2 mm widoczny jest ponad dwukrotny wzrost rezystancji. W przypadku próbek w dolnej części talerza (kolumny c i d) zwiększenie szerokości skutkuje otrzymaniem mniejszej rezystancji, jednocześnie zwiększanie się

odległości od osi obrotu podstawy wpływa na finalną grubość próbki, co przekłada się na zwiększanie się rezystancji. Ostatecznie, minimalna rezystancja w kolumnach c i d uzyskiwana jest w próbkach znajdujących się bliżej środka danej kolumny podłoża – a dokładnie dla struktury o szerokości 5 mm (rys. 8.25).

Współczynniki *MR* tak umieszczonych próbek również wskazują na pewną prawidłowość. Położenie podłoża bliżej osi obrotu podstawy skutkuje uzyskaniem większego współczynnika *MR*; wraz z oddalaniem się w kierunku krawędzi podstawy uzyskiwane względne zmiany rezystancji są coraz mniejsze. Właściwość ta dotyczy pozycji 1 i 2; w przypadku ostatniej z badanych pozycji zależność ta jest mniej widoczna i, jeśli występuje, jest odwrotna; nieco większy współczynnik *MR* odnotowywany jest dla struktur znajdujących się bliżej krawędzi podstawy.

Pomiary jednej ze struktur serii 8 (kolumna d, szerokość 1 mm) przedstawione zostały na rysunku 8.27. Wartość współczynnika tej próbki jest największa z otrzymanych dotąd próbek wszystkich serii i wynosi dla pozycji 2 ponad 0,31 %. Parametrami, które składać mogą się na ten fakt są grubość dobranej warstwy miedzi, niezastosowanie warstwy chromu (mogącej służyć jako bocznik dla płynącego przez strukturę prądu), zwiększenie liczby przekładek niemagnetycznych (a także warstw ferromagnetycznych) oraz ograniczenie otwarć komory rozpylania, co mogło pozytywnie wpłynąć na czystość uzyskanych warstw oraz ograniczyć niepożądane reakcje chemiczne z otoczeniem.



Rysunek 8.27. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 8,  $[Cu(2,5)/NiFe(30)]_6$

Ze względu na wykrytą zależność grubości struktury (a więc i poszczególnych jej warstw) od pozycji podłoża na podstawie rozpylania, zasadnym wydaje się zastanowienie nad tym, jakie zmiany magnetorezystancyjne uzyskiwane są w badaniach. Struktury zaprojektowane, aby móc obserwować w nich gigantyczny magnetoopór, cechują się starannie dobraną grubością warstwy niemagnetycznej. W sytuacji, gdy uzyskiwana grubość miedzi na powierzchni podstawy rozpylania jest zmienna, w wynikach pomiarów powinno się obserwować zmienne właściwości magnetorezystancyjne tj. różne współczynniki  $MR$ . Jedną z możliwości uzyskiwania porównywalnych oraz niskich współczynników magnetorezystancji wytworzonych próbek jest fizyczne połączenie między warstwami ferromagnetycznymi. Klej grafitowy, ze względu na charakter diamagnetyczny, takiego kontaktu nie powinien zapewniać. Niewykluczone, że obecnie żądana grubość miedzi rzędu pojedynczych nanometrów jest za mała, aby wykorzystywanym systemem rozpylania możliwe było uzyskanie jednorodnej warstwy.

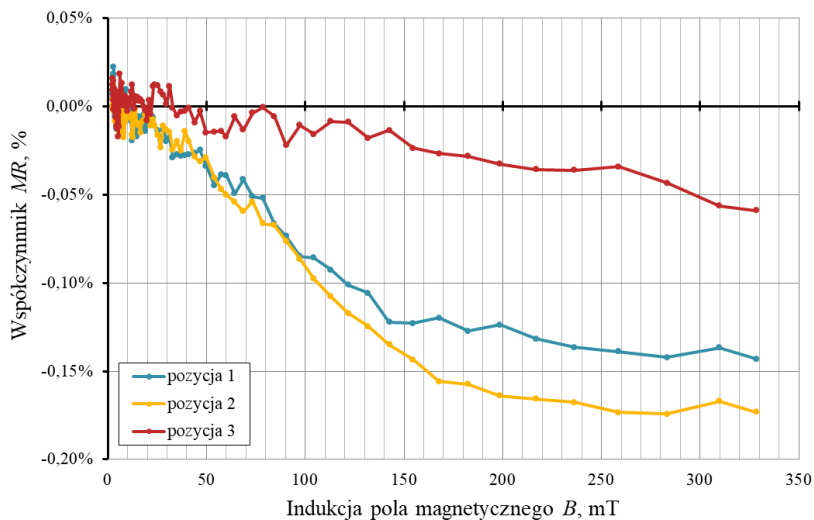
## **8.6. Różne materiały niemagnetyczne**

Celem zweryfikowania użyteczności innych materiałów w roli warstwy niemagnetycznej podjęto próbę wyprodukowania serii struktur z wykorzystaniem srebra Ag, cynku Zn, chromu Cr oraz ponownie miedzi Cu. Srebro ma wyższą przewodność elektryczną od miedzi, jednak ze względu na stosunkowo duży koszt nie jest tak powszechnie wykorzystywane; choć materiał ten stosowany jest w elementach, od których wymagana jest duża odporność na zużycie np. w przełącznikach, jak również istnieją pasty oraz złącza elektryczne wykonywane ze srebra. Srebro posiada też bardzo dużą odporność na utlenianie. Cynk, nie tak szeroko wykorzystywany jako materiał dystansujący w strukturach warstwowych, również posiada dobrą przewodność elektryczną. W celu zdywersyfikowania struktur w ramach jednej serii wykorzystano folię jako przesłonę zasłaniającą podczas pojedynczego procesu 3/4 powierzchni talerza. Parametry rozpylania każdej z warstw przedstawione zostały w tabeli 8.12.

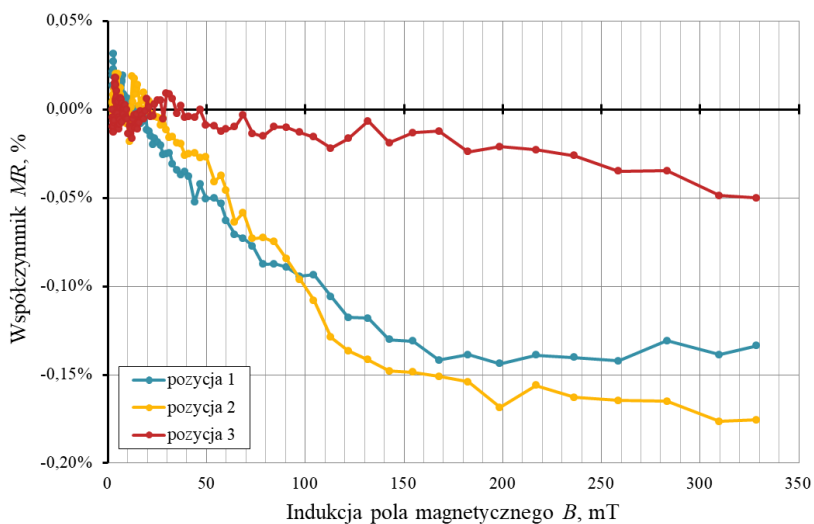
**Tabela 8.12. Parametry rozpylania próbek NiFe(30)/X(5)/NiFe(30),  
gdzie X = {Ag, Zn, Cr, Cu} – seria 9**

| Wariant | Material | Grubość [nm] | Gęstość mocy plazmy [W/cm <sup>2</sup> ] | Prędkość przepływu argonu [sccm] | Czas rozpylania [min.] |
|---------|----------|--------------|------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
|         | Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 60                               | 46                     |
| 1       | Ag       | 5            | 40                                       | 60                               | 32                     |
| 2       | Zn       | 5            | 40                                       | 60                               | 21                     |
| 3       | Cr       | 5            | 50                                       | 80                               | 10,5                   |
| 4       | Cu       | 5            | 35                                       | 60                               | 5,5                    |
|         | Ni81Fe19 | 30           | 75                                       | 60                               | 42                     |

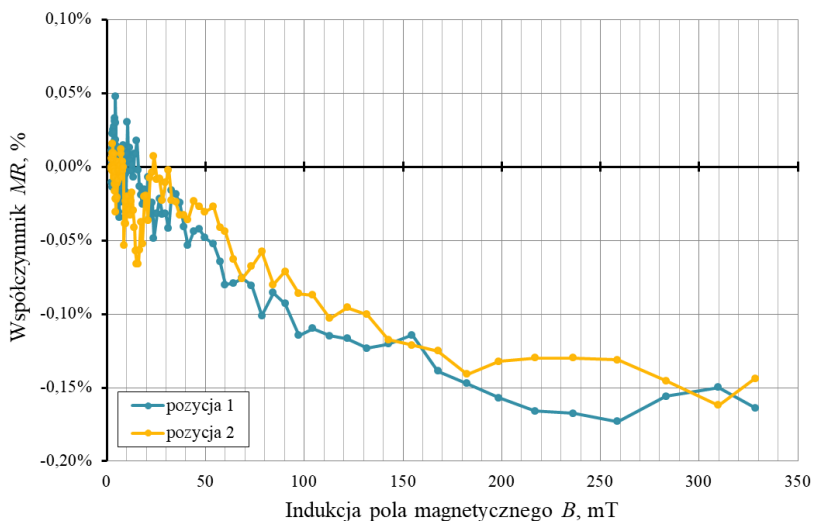
Trudnością, jaka pojawiła się podczas pomiarów rezystancji, okazała się duża fluktuacja wartości rezystancji wytworzonych struktur. Każda z wyprodukowanych struktur umieszczona poza polem magnetycznym wykazywała, podczas ciągłego pomiaru, nieprzewidywalne zmiany rezystancji. Zachowanie próbek weryfikowane było na przestrzeni kilku miesięcy, jednak struktury nie zdawały się ulegać poprawie w kwestii stabilności ciągłych pomiarów rezystancji. Fluktuacje rezystancji utrudniają wyznaczenie oporu struktury w zerowym polu magnetycznym. Na podstawie spodziewanego kształtu charakterystyk wcześniejszych serii udało się zaobserwować spadek rezystancji w silnym polu magnetycznym. Pomiary współczynnika *MR* dla kilku struktur znajdujących się na środku podstawy rozpylania przedstawione zostały na rysunkach 8.28 (cynk), 8.29 (chrom) oraz 8.30 (miedź). Żadna ze struktur zawierających warstwę srebra nie wykazywała tendencji świadczących o wystąpieniu zjawiska magnetooporu.



Rysunek 8.28. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 9, NiFe(30)/Zn(5)/NiFe(30)



Rysunek 8.29. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 9, NiFe(30)/Cr(5)/NiFe(30)



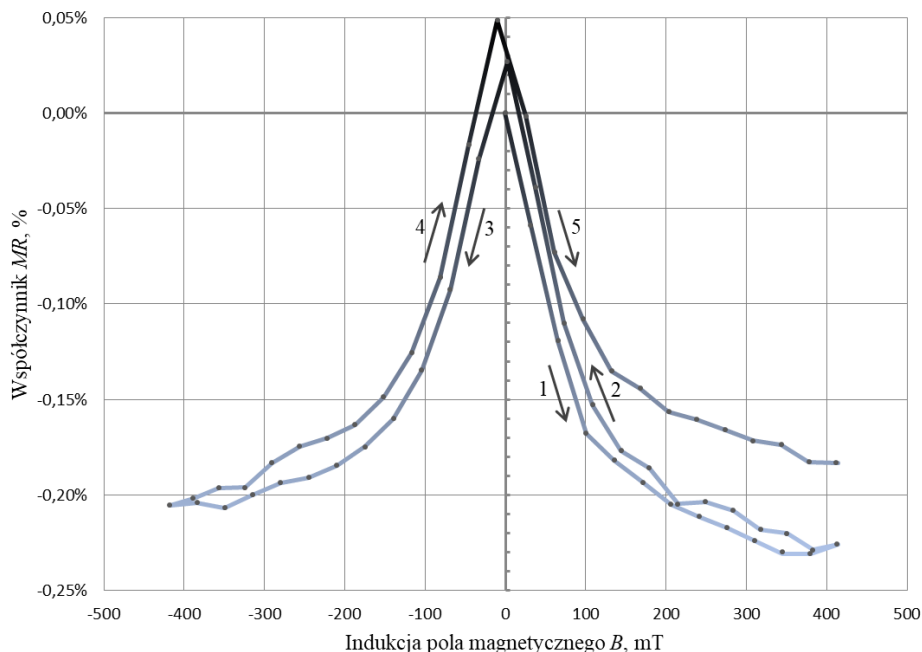
**Rysunek 8.30. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 9, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)**

Jak wynika z przykładowych pomiarów struktur, zaobserwować można podobny kształt charakterystyk jak we wcześniejszych wytworzonych seriach. Jednak nieustanne wahania rezystancji nie pozwalają wyciągnąć głębszych wniosków. W przypadku żadnej z badanych próbek nie wychwycono szczególnych spadków rezystancji świadczących o zaobserwowaniu wysokiego współczynnika  $MR$ . Niestabilność struktur może wynikać ulegającej podczas pomiarów struktury krystalicznej warstw, istnienia potencjalnych szumów np. pochodzenia termicznego, spontanicznych przeskoków domenowych, a także z istnienia potencjalnych tzw. pin holes czyli niejednorodności warstwy niemagnetycznej skutkujące powstaniem kontaktów między warstwami ferromagnetycznymi.

## 8.7. Pomiary uzupełniające

Wykonane zostały dodatkowe pomiary zmian rezystancji w polu magnetycznym struktury  $[Cu(2,5)/NiFe(30)]_6$  serii 8 (dla której wyniki pomiarów przeprowadzonych na skonstruowanym stanowisku zostały przedstawione wcześniej na rysunku 8.27). Wykonanie tych badań możliwe było, dzięki wykorzystaniu innego stanowiska, w którym pole magnetyczne wytwarzane jest przez dwa elektromagnesy. Wyniki przeprowadzonej sekwencji pomiarowej przedstawione zostały na rysunku 8.31. Dany rezystor cienkowarstwowy został poddany pomiarom w stałym polu zmieniającym wartość indukcji z 0 T do ok. 415 mT

(krok 1), następnie zmniejszając się do 0 oraz zmieniając polaryzację (a więc do wartości -415 mT – krok 2 i 3) i z powrotem powracając do wartości 415 mT (krok 4 i 5).

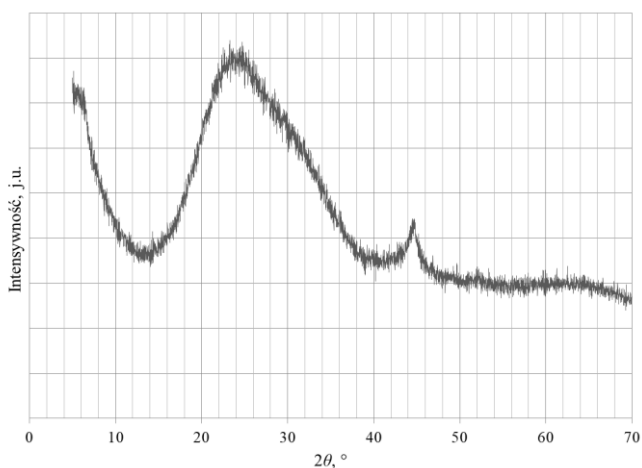


**Rysunek 8.31. Wykres zależności  $MR = f(B)$ , struktura serii 8,  $[Cu(2,5)/NiFe(30)]_6$ , stanowisko z wykorzystaniem dwóch elektromagnesów, pozycja 1**

Z wyników przeprowadzonych pomiarów można zaobserwować kilka dodatkowych właściwości badanej próbki. Uzyskiwany jest porównywalny współczynnik  $MR$  dla  $B \approx 330$  mT jak na rysunku 8.27 dla pozycji 1. Obserwowane jest także spodziewane spłaszczenie uzyskiwanej charakterystyki zmian współczynnika magnetorezystancji. Widoczne są również nieznaczne zmiany rezystancji struktury dla danej wartości indukcji w ramach danej serii pomiarów. Fakt ten może wynikać ze szczątkowej magnetyzacji warstw ferromagnetycznych. Pomimo tych drobnych różnic, widoczny jest podobny charakter zmian w przypadku obu polaryzacji zewnętrznego pola magnetycznego. Podobna tendencja obserwowana była w przypadku wcześniej prowadzonych pomiarów struktur różnych serii; kierunek polaryzacji pola magnetycznego nie miał wpływu na wielkość obserwowanych zmian rezystancji.

Dla wybranych próbek przeprowadzono badanie za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD oraz spektroskopii efektu Mössbauera.

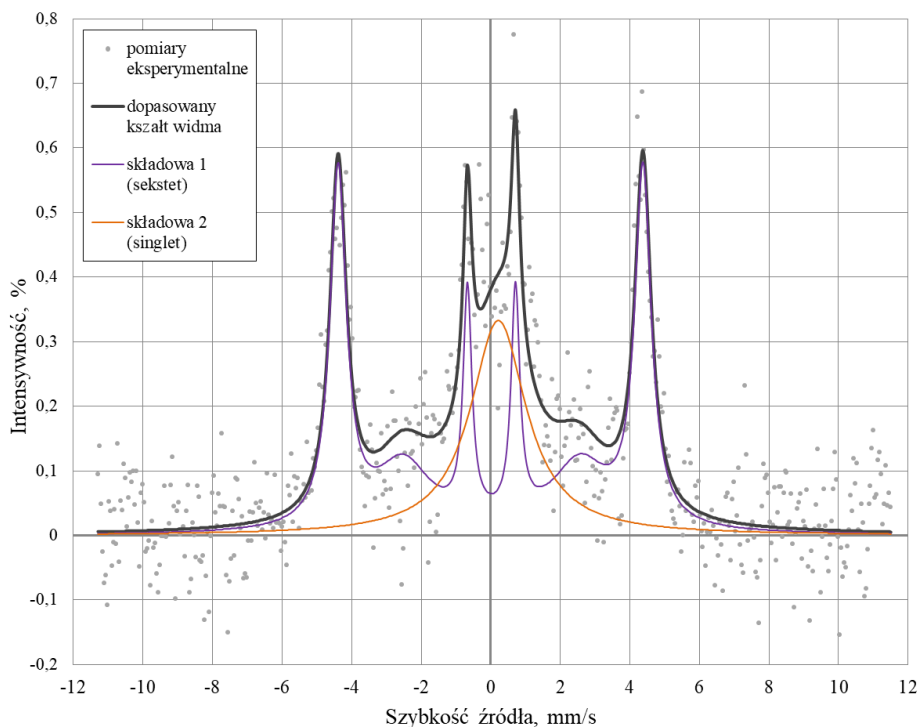
Dyfraktogram jednej z próbek serii 5 NiFe(30)/Cu(2)/NiFe(30) (rys. 8.32) przedstawia w zakresie  $15^{\circ}$ – $40^{\circ}$  rozmyty wierzchołek dyfrakcyjny charakterystyczny dla amorficznego podłoża szklanego. Jeden z refleksów dla  $2\theta \approx 45^{\circ}$  odpowiada permalojowi w strukturze fcc. Obecność refleksów pochodzących od permaloju była spodziewana, jako, że materiał ten stanowi niemal całość badanej próbki. Nie zaobserwowano natomiast refleksu, który można by przypisać miedzi, co najprawdopodobniej wynika z jej niewielkiej grubości (2 nm) [181].



**Rysunek 8.32.** Dyfraktogram przykładowej struktury NiFe(30)/Cu(2)/NiFe(30) serii 5

Jedna ze struktur serii 9, NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30), przygotowana została w celu poddania jej badaniom za pomocą spektroskopii efektu Mössbauera (szerokość próbki została zwiększona do wartości 9 mm). Początkowo zastosowano metodę transmisyjną. Pomiary były codziennie monitorowane. Po ponad tygodniu zdecydowano się przerwać pomiary ze względu na brak zarysowującego się oczekiwanego widma. W związku z tym, zdecydowano się zastosować metodę pomiarową CEMS.

W tym celu próbka musiała zostać zmniejszona do wymiarów umożliwiających umieszczenie jej w detektorze. Podłoże wraz z częścią struktury zostały przycięte, aby umieścić dany układ w miejscu absorbentu, zwykle mającego kształt koła. Wyniki pomiarów struktury, poddanej pomiarom przez 30 dni, oraz powstałe widmo przedstawione zostały na rysunku 8.33.



**Rysunek 8.33. Wyniki pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej (CEMS) struktury NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30) serii 9**

Za pomocą punktów na rysunku 8.33 przedstawiono intensywność zliczeń przypadającą na każdy z kanałów pomiarowych (512) odniesioną procentowo do bazy. Dzięki wcześniejszej przeprowadzonej kalibracji możliwe jest przyporządkowanie każdemu kanałowi wartości prędkości źródła promieniowania gamma. Pozwala to na zarejestrowanie widma, które dla wybranej próbki NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30) zawiera kilka składowych. Składowe te można określić na podstawie kształtu widma, choć w przypadku większej ich liczby stanowi to spore wyzwanie i wymaga znajomości składu fazowego i struktury krystalicznej próbki.

Można zaobserwować, że – pomimo miesięcznego okresu pomiarowego – nie uzyskano dla większych szybkości źródła wypłaszczenia się linii bazowej powstałego widma (intensywność zliczeń wykazuje fluktuacje statystyczne w zakresie  $\pm 0,2\%$ ). Jednak pomimo tak dużych oscylacji możliwe było dopasowanie proponowanego kształtu widma będącego wynikiem nałożenia się dwóch składowych – sextetu oraz singletu. Odległość między 1 i 6 linią widmową sextetu dla danego materiału jest charakterystyczna. Jest ona wynikiem wartości indukcji

nadsubtelnego pola magnetycznego, które wyrażone w teslach wynosi w przypadku dokonanych pomiarów ok. 27 T. Wartość ta wahać się może w pewnym przedziale, jednak otrzymane wyniki zgadzają się z typowymi badaniami dotyczącymi permaloju. Nieduża wartość przesunięcia izomerycznego (przesunięcie symetrycznego widma wobec osi odciętych) wynosząca 0,005 mm/s również jest parametrem wskazującym na zaobserwowanie w próbce spodziewanego permaloju. Druga składowa dodana została jako niezbędna, aby jak najdokładniej dopasować kształt odpowiadający NiFe do otrzymanych wyników eksperymentalnych. Singlet może stanowić niezidentyfikowane widmo o bardzo niskiej wartości pola nadsubtelnego przy jednoczesnej dużej szerokości poszczególnych linii widmowych. Może to być wynikiem m.in. mieszania się faz na interfejsach warstw lub istnienia dodatkowych zanieczyszczeń [182], [183].

W przypadku oczekiwanego namagnesowania w płaszczyźnie warstwy kształt widma powinien charakteryzować się stosunkiem pola powierzchni powstałych symetrycznych pików kolejno 3:4:1 (stosunek ich wysokości). W składowej 1 (w sekstecie) widocznej na rysunku 8.33 pik 2 oraz 4 jest nieznacznie zarysowany. Jest on bardzo wypłaszczony lub wręcz nieobserwowalny – to jednak świadczyłoby o namagnesowaniu warstw równoległe do kierunku padania promieniowania na próbkę (a więc prostopadle do płaszczyzny warstw). Nie zgadza się to z przypuszczeniami dotyczącymi namagnesowania w płaszczyźnie warstw wynikającego z konfiguracji struktury oraz grubości warstw permaloju. Możliwe, że na otrzymany wynik miał wpływ sposób przygotowania próbki do pomiarów tj. ingerencja w strukturę na jej krawędziach [184], [185].

## **8.8. Podsumowanie wyników**

W ramach badań nad właściwościami magnetorezystancyjnymi rezystorów cienkowarstwowych metodą rozpylania magnetronowego wytworzono 9 serii struktur w geometrii CIP, których główne parametry zostały zestawione w tabeli 9.1.

**Tabela 9.1. Zestawienie wyprodukowanych serii oraz ich cech**

| Numer serii | Konfiguracja struktur                                                            | Charakterystyczne cechy serii                                                                                                             |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1           | NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)                                                          | Aplikacja zewnętrznego pola magnetycznego podczas rozpylania o wartości min. 12 mT, wymiary $10 \times 3$ mm                              |
| 2           | NiFe(30)/Cu(3)/NiFe(30)                                                          | Aplikacja zewnętrznego pola magnetycznego podczas rozpylania o wartości min. 15 mT, zastosowanie obudów druku 3D zamiast taśmy kaptonowej |
| 3           | NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)                                                          | Aplikacja zewnętrznego pola magnetycznego podczas rozpylania o wartości min. 15 mT, zastosowanie obudów druku 3D zamiast taśmy kaptonowej |
| 4           | NiFe(30)/Cu(5)/NiFe(30)                                                          | Aplikacja zewnętrznego pola magnetycznego podczas rozpylania o wartości min. 15 mT                                                        |
| 5           | NiFe(30)/Cu(2,5)/NiFe(30)                                                        | Aplikacja zewnętrznego pola magnetycznego podczas rozpylania o wartości min. 15 mT                                                        |
| 6           | Cr(30)/NiFe(30)/<br>Cu(2)/NiFe(30)                                               | Zastosowanie dodatkowej warstwy chromu, przeprowadzenie procesów wygrzewania magnetycznego w temperaturach 90 °C i 300 °C                 |
| 7           | Cr(30)/NiFe(30)/<br>[Cu(2,5)/NiFe(30)] <sub>n</sub> ,<br>gdzie $n = \{1,2,4,8\}$ | Podział na 4 podserie o różnej liczbie warstw                                                                                             |
| 8           | [Cu(2,5)/NiFe(30)] <sub>6</sub>                                                  | Podział na 7 podserie o różnej szerokości struktury (od 1 do 7 mm)                                                                        |
| 9           | NiFe(30)/X(5)/NiFe(30),<br>gdzie $X = \{Ag, Zn, Cr, Cu\}$                        | Podział na 4 podserie wykorzystujące różne materiały niemagnetyczne: srebro, cynk, chrom oraz miedź                                       |

Wszystkie wytworzone serie cechowały się wykorzystaniem jako materiału ferromagnetycznego permaloju Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> oraz stałą grubością tej warstwy wynoszącą 30 nm. Wybrane zmienne parametry pozwoliły oszacować i określić ich wpływ na efekt magnetooporu w rezystorach cienkowarstwowych.

Wśród wybranych parametrów należy wymienić:

1. Parametry technologiczne:

- Aplikacja zewnętrznego pola magnetycznego – celem przyłożenia zewnętrznego pola podczas procesu rozpylania było

wyindukowanie łatwej osi namagnesowania. Zastosowano różne sposoby zamocowania magnesów neodymowych przy podłożu, jednak wpływ tego zabiegu jest trudny do określenia. Zmiany w ramach zjawiska magnetooporu występują zarówno w seriach, w których magnesy były wykorzystywane, jak i w tych, których zabieg ten nie został zaaplikowany.

- Wygrzewanie w polu magnetycznym – poddanie struktury wysokiej temperaturze w polu magnetycznym wpłynęło na próbkę m.in. poprzez zwiększenie się współczynnika *MR* dla pozycji 3, co może oznaczać dyfuzję materiałów na interfejsach warstw. Po wygrzewaniu w temperaturze 300 °C zaobserwowano również inne reakcje struktury na niskie pole magnetyczne, jednak dla większych wartości pola badana struktura ulegała spodziewanym zmianom. Jednocześnie proces wygrzewania skutkował znacznym zwiększeniem się wartości rezystancji danej struktury, przy zachowaniu podobnych współczynników *MR*.
- Zastosowanie obudów plastikowych – zabieg będący alternatywą dla taśmy kaptonowej, okazał się jednak generować szereg problemów: wprowadzenie nieczystości, trudności z montażem oraz niejednorodność krawędzi obudów, skutkujące rozmytymi krawędziami powstałych warstw.
- Wykorzystanie dwóch magnetronów – trudno jednoznacznie ocenić wpływ zabiegu: z jednej strony ograniczony został wpływ dodatkowych zanieczyszczeń na powstające warstwy oraz zwiększona została efektywność procesu, z drugiej strony zabieg ten wymagał niewygodnych manipulacji nieprzewidzianych przez producenta systemu rozpylania oraz możliwe było zanieczyszczenie kolejnych warstw materiałem wcześniej rozpylanym (z powodu braku odpompowywania gazu resztkowego po każdym z procesów).

## 2. Parametry konstrukcyjne:

- Zmienna grubość miedzi – w przypadku struktur serii o różnych grubościach miedzi obserwowane były nieznaczne różnice otrzymywanych współczynników *MR* w każdej z badanych pozycji. Parametr ten ma zatem wpływ, choć nie tak duży jak się spodziewano. Największe uzyskane zmiany współczynnika *MR* uzyskano dla grubości miedzi wynoszącej  $d = 2,5$  nm.
- Zmienna liczba warstw – zaobserwowano, że dla większej liczby przedzielonych warstw ferromagnetycznych uzyskiwane

współczynniki  $MR$  utrzymują tendencję nieznacznego wzrostu, nie ma on jednak charakteru liniowego.

- Zastosowanie warstwy chromu – zastosowanie dodatkowej warstwy chromu zdaje się negatywnie wpływać na obserwowane zmiany w ramach zjawisk magnetooporu, co spowodowane może być bocznikowaniem prądu elektrycznego w tej warstwie. Dodatkowo, nie zauważono asymetrii zmian rezystancji struktury, zarówno przed wygrzaniem, jak i po procesach wygrzewania magnetycznego, dla pola magnetycznego o różnej polaryzacji.
- Różna szerokość struktur – w przypadku zmian szerokości rezystorów cienkowarstwowych zauważono spodziewany wzrost rezystancji, jednak uzyskiwane zmiany rezystancji były do tego wzrostu proporcjonalne – co skutkowało uzyskaniem porównywalnych współczynników  $MR$  dla różnych szerokości struktur.

### 3. Parametry materiałowe:

- Wykorzystanie różnych materiałów niemagnetycznych – przy grubości warstwy niemagnetycznej wynoszącej 5 nm w przypadku zastosowania chromu, cynku oraz miedzi nie zauważalne są różnice między uzyskiwanym współczynnikiem  $MR$  dla każdej z badanych pozycji.

Dodatkowo określono pozycję, dla której uzyskiwany współczynnik  $MR$  wytworzonych rezystorów cienkowarstwowych jest największy – jest to pozycja 2, charakteryzująca się równoległością powierzchni warstw oraz prostopadłością kierunku przepływu prądu przez strukturę do kierunku działania zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji  $B$ .

Ostatecznie określono, że największe zmiany rezystancyjne uzyskane zostały w strukturze serii 8  $[Cu(2,5)/NiFe(30)]_6$ , a więc w serii, w której użyto taśmy kaptonowej do określenia wymiarów próbki, nie zastosowano dodatkowych procesów technologicznych oraz warstwy chromu, procesy rozpylania warstw FM oraz NM dokonywano z wykorzystaniem dwóch osobnych magnetronów oraz zastosowano 5 warstw miedzi o grubości 2,5 nm (służących jako warstwy przedzielające). Największy uzyskany współczynnik  $MR$  wśród próbek serii 8 wynosił 0,31 % dla pozycji 2.

## 9. Wnioski

Badania przedstawione w pracy skupiały się na określeniu właściwości magnetorezystancyjnych struktur cienkowarstwowych wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego. Wyniki badań eksperymentalnych dziewięciu wytworzonych serii struktur, przedstawionych w 8 rozdziale, pozwalają wyciągnąć wniosek, że wybrane zmienne parametry materiałowe, konstrukcyjne i technologiczne rezystorów cienkowarstwowych w różnym stopniu wpływają na ich zmiany rezystancji w zewnętrznym polu magnetycznym, a więc obserwowany jest współczynnik magnetorezystancji o różnej wartości. Tym samym osiągnięto założony cel pracy. Dodatkowo, przeanalizowano charakter zmian współczynnika magnetorezystancji w zależności od pozycji rezystora w polu magnetycznym. W pracy skupiono się na aspektach technologicznych oraz określeniu właściwości magnetorezystancyjnych; otwartą kwestią pozostaje wciąż dokładna identyfikacja zjawisk fizycznych obserwowanych w wytworzonych układach.

Wśród najważniejszych uzyskanych dotychczasowych rezultatów niniejszej pracy należy wymienić:

- Opracowanie sekwencji technologicznej produkcji rezystorów cienkowarstwowych metodą rozpylania magnetronowego z możliwością wytworzenia kilku zróżnicowanych podserii na obrotowej podstawie rozpylania.
- Wytworzenie dziewięciu serii rezystorów cienkowarstwowych o zmiennych wybranych parametrach tj. grubości warstwy niemagnetycznej, wykorzystanie różnych sposobów w celu określenia wymiarów struktury, zastosowanie dodatkowego pola magnetycznego podczas procesu rozpylania, zastosowanie procesu wygrzewania magnetycznego, równoległe wykorzystanie dwóch magnetronów oraz zastosowanie zmiennej liczby warstw niemagnetycznych.
- Opracowanie i konfiguracja stanowiska współpracującego z przygotowanym oprogramowaniem, umożliwiające dokonywanie zautomatyzowanych pomiarów rezystancji w zewnętrznym polu magnetycznym z wykorzystaniem silnych magnesów neodymowych.
- Przeprowadzenie pomiarów rezystancyjnych wytworzonych rezystorów cienkowarstwowych w trzech charakterystycznych

pozycjach, jak również dodatkowych pomiarów zmian rezystancji w pozycjach przejściowych.

Pomimo niskich wartości współczynnika MR uzyskanych dla wytworzonych próbek można zauważyć, że technologia rozpylania magnetronowego pozwoliła osiągnąć struktury wykazujące efekt magnetorezystancji o charakterze podobnym jak dla układów wielowarstwowych przygotowywanych za pomocą bardziej zaawansowanych technik CVD czy PVD. Ponadto największe zmiany rezystancji wytworzonych rezystorów występują w pozycji 2, tj. kiedy warstwy ferromagnetyczne są równoległe do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego zaś prąd przepływający przez próbkę ma kierunek prostopadły do kierunku działania pola magnetycznego. Tego rodzaju ustawienie może być wykorzystane w konstrukcji czujników pola magnetycznego opartych na zjawisku magnetooporu.

## Bibliografia

- [1] Yang X., Liu H., Wang Y., Wang Y., Dong G., Zhao Z., A giant magnetoresistive (GMR) effect based current sensor with a toroidal magnetic core as flux concentrator and closed-loop configuration, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 24, 2014, 9000204.
- [2] Tumański S., Handbook of Magnetic Measurements, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [3] Khan M. A., Sun J., Li B., Przybysz A., Kosel J., Magnetic sensors – A review and recent technologies, *Engineering Research Express*, 3, 2021, 022005.
- [4] Sreekantan A. C., George B., Magnetic sensors and industrial sensing applications, *Smart Sensors and MEMS: Intelligent Sensing Devices and Microsystems for Industrial Applications: Second Edition*, Woodhead Publishing, 2018, 131–150.
- [5] Carvou E., Le Bihan F., Rogel R., Bonnaud O., Hall effect magnetic sensors based on polysilicon TFTs, *IEEE Sensors Journal*, 4, 2004, 597–602.
- [6] Lenz J., Edelstein A. S., Magnetic sensors and their applications, *IEEE Sensors Journal*, 6, 2006, 631–649.
- [7] Tumański S., Thin Film Magnetoresistive Sensors, IOP Publishing, Bristol, Philadelphia, 2001.
- [8] **Kisala J.**, Czarnacka K., Gęca M., Kociubiński A., Technology and Measurements of Magnetoresistance in Thin-Layered Ferromagnetic Structures, *Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska*, 10, 2020, 44–47.
- [9] **Kisala J.**, Badania właściwości ferromagnetycznych rezystorów cienkowarstwowych, *Problemy Współczesnej Inżynierii – Wybrane zagadnienia elektrotechniki i elektroniki przemysłowej*, Politechnika Lubelska, Lublin, 2020, 107–118.
- [10] **Kisala J.**, Technologia struktur wykazujących zjawisko gigantycznego magnetooporu, *Problemy Współczesnej Inżynierii – Wybrane zagadnienia z zakresu elektrotechniki stosowanej*, Politechnika Lubelska, Lublin, 2021, 68–79.
- [11] **Kisala J.**, Wpływ dodatkowego pola magnetycznego podczas napyłania magnetronowego na efekt GMR w strukturach cienkowarstwowych, *Przegląd Elektrotechniczny*, 98, 2022, 199–201.
- [12] Czarnacka K., **Kisala J.**, Kociubiński A., Gęca M., Technology and measurements of three-layer NiFeCuMo/Ti/NiFeCuMo structures exhibiting the giant magnetoresistance phenomenon, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*, 40, 2022, 012806.
- [13] **Kisala J.**, Kociubiński A., Czarnacka K., Gęca M., Duk J., Badania wpływu grubości warstwy miedzi na efekt gigantycznego magnetooporu w cienkowarstwowych strukturach NiFe/Cu/NiFe, *Przegląd Elektrotechniczny*, 98, 2022, 199–201.

- [14] **Kisala J.**, Kociubiński A., Czarnacka K., Gęca M., Giant magnetoresistance observed in thin film NiFe/Cu/NiFe structures, *Informatyka, Automatyka, Pomiar w Gospodarce i Ochronie Środowiska*, 3, 2022, 12–15.
- [15] **Kisala J.**, Technologia i badania struktur cienkowarstwowych wykazujących zjawisko gigantycznego magnetooporu, *Kola naukowe etapem rozwoju kompetencji zawodowych i naukowych*, red. Buraczy B., Politechnika Lubelska, Lublin, 2023, 73–85.
- [16] **Kisala J.**, Kociubiński A., Jartych E., Influence of the NiFe/Cu/NiFe Structure Dimensions and Position in External Magnetic Field on Resistance Changes under the Magnetoresistance Effect, *Materials*, 2023, 16, 4810.
- [17] **Kisala, J.**, Kociubiński A., Analysis of the scatter of parameters of magnetoresistive structures obtained by magnetron sputtering, *Przegląd Elektrotechniczny*, 2, 2025, 292–295.
- [18] Ustinov V. V., Milyaev M. A., Naumova L. I., Giant magnetoresistance of metallic exchange-coupled multilayers and spin valves, *Physics of Metals and Metallography*, 118, 2017, 1300–1359.
- [19] Szewczyk A., Wiśniewski A., Puźniak R., Szymczak H., Magnetyzm i nadprzewodnictwo, PWN, Warszawa, 2012.
- [20] William D. C. Jr., Rethwisch D. G., Materials science and engineering: an introduction. 9th ed., Wiley, Hoboken, New Jersey, 2015.
- [21] Kasap S., Koughia C., Ruda H.E., Electrical Conduction in Metals and Semiconductors, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials (2<sup>nd</sup> edition)*, Springer, Cham, 2017, 19–46.
- [22] Bulusu A., Walker D. G., Review of electronic transport models for thermoelectric materials, *Superlattices and Microstructures*, 44, 2008, 1–36.
- [23] Schwerer F. C., Conroy J. W., Aaraj S., Matthiessen's rule and the electrical resistivity of iron-silicon solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30, 1969, 1513–1525.
- [24] Balandin A. A., Nika D. L., Phononics in low-dimensional materials, *Materials Today*, 15, 2012, 266–275.
- [25] Wandelt Klaus, Surface and Interface Science, Wiley-VCH, Berlin, 2016.
- [26] Gerlach W., Stern O., Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld, *Zeitschrift für Physik*, 9, 1922, 349–352.
- [27] Sridharan K., Chapter 2 - Electronic Spectroscopy, *Spectral Methods in Transition Metal Complexes*, Elsevier, Waltham, 2016, 13–67.
- [28] Levy P. M., Zhang S., Fert A., Electrical conductivity of magnetic multilayered structures, *Physical Review Letters*, 65, 1990, 1643–1646.
- [29] Coey J. M. D., Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.
- [30] Ornes S., Giant magnetoresistance, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 110, 2013, 3710.
- [31] Inoue J., GMR, TMR and BMR, *Nanomagnetism and Spintronics*, Elsevier, Waltham, 2009, 15–92.
- [32] Kalappattil V. S., Antiferromagnets for advanced spintronics, *Encyclopedia of Materials: Electronics*, Academic Press, 2023, 666–677.
- [33] Johnson A., Spin valve systems for angle sensor applications, PhD thesis, Technical University of Darmstadt, 2004.

- [34] Singh J. P., Bhardwaj R., Sharma A., Kaur B., Won S.O., Gautam S., Chae K. H., Fabrication of magnetic tunnel junctions, *Advanced Applications in Manufacturing Engineering*, Woodhead Publishing, Duxford, 2018.
- [35] Gerstner E., Nobel Prize 2007: Fert and Grünberg, *Nature Physics*, 3, 2007, 754.
- [36] Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J., Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, *Physical Review Letters*, 61, 1988, 2472–2475.
- [37] Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W., Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Physical. Review B*, 39, 1989, 4828–4830.
- [38] Yufeng T., Shishen Y., Giant magnetoresistance: history, development and beyond, *Science China Physics Mechanics and Astronomy*, 56, 2013, 2–14.
- [39] Prinz G. A., Magnetoelectronics, *Science*, 282, 1998, 1660–1663.
- [40] Maekawa S., Spin Dependent Transport in Magnetic Nanostructures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272–276, 2004, E1459–E1463.
- [41] Fert A., Van Dau F. N., Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators, *Comptes Rendus Physique*, 20, 2019, 817–831.
- [42] Ennen I., Kappe D., Rempel T., Glenske C., Hütten A., Giant Magnetoresistance: Basic Concepts, Microstructure, Magnetic Interactions and Applications, *Sensors*, 16, 2016, 904.
- [43] Jungwirth T., Wunderlich J., Novák V., Olejník K., Gallagher B. L., Campion R. P., Edmonds K. W., Rushforth A. W., Ferguson A. J., Spin-dependent phenomena and device concepts explored in (Ga,Mn)As, *Reviews of Modern Physics*, 86, 2014, 855–896.
- [44] Hirohata A., Yamada K., Nakatani Y., Prejbeanu I. L., Diény B., Pirro P., Hillebrands B., Review on spintronics: Principles and device applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509, 2020, 166711.
- [45] Žutić I., Fabian J., Das Sarma S., Spintronics: Fundamentals and applications, *Reviews of Modern Physics*, 76, 2004, 323–410.
- [46] 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*, 6, 2013, 1–30.
- [47] Kuru H., Kockar H., Alper M., Giant magnetoresistance (GMR) behavior of electrodeposited NiFe/Cu multilayers: Dependence of non-magnetic and magnetic layer thicknesses, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 444, 2017, 132–139.
- [48] Djamal M., Ramli R., Giant Magnetoresistance Sensors Based on Ferrite Material and Its Applications, *Magnetic Sensors: Development Trends and Applications*, 2017, 111–132.
- [49] Diao Z., Chapline M., Zheng Y., Kaiser C., Ghosh Roy, A., Chien C. J., Shang C., Ding Y., Yang C., Mauri D., Leng Q., Pakala M., Oogane M., Ando Y.,

- Half-metal CPP GMR sensor for magnetic recording, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356, 2014, 73–81.
- [50] Chappert C., Fert A., Van Dau F. N., The emergence of spin electronics in data storage, *Nature Materials*, 6, 2007, 813–823.
- [51] Sharko S. A., Morozovsky N. V., Ketsko V. A., Dyachenko A. G., Multilayer spin-valve CoFeP/Cu nanowires with giant magnetoresistance, *Journal of Alloys and Compounds*, 846, 2020, 156474.
- [52] Peng X., Morrone A., Nikolaev K., Kief M., Ostrowski M., Effect of material selection and background impurity on interface property and resulted CIP-GMR performance, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 2009, 2902–2910.
- [53] Asano Y., Oguri A., Maekawa S., Parallel and perpendicular transport in multilayered structures, *Physical Review B*, 48, 1993, 6192–6198.
- [54] Barnaś J., Spin w elektronice, *Materiały XXXVI Zjazdu Fizyków Polskich*, Toruń, 2001, 78–84.
- [55] Mott N. F., The electrical conductivity of transition metals, *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 153, 699–717.
- [56] Jin Z., Tkach A., Casper F., Brown V., Crowell P. A., Accessing the fundamentals of magnetotransport in metals with terahertz probes, *Nature Physics*, 11, 2015, 761–766.
- [57] Barnaś J., Fuss A., Camley R. E., Grünberg P., Zinn W., Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment, *Physical Review B*, 42, 1990, 8110–8120.
- [58] Camley R. E., Barnaś J., Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling, *Physical Review Letters*, 63, 1989, 664–667.
- [59] Pratt W. P., Yang Q., Henry L. L., Holody P., Chiang W.C., Schroeder P. A., Bass J., How predictable is the current perpendicular to plane magnetoresistance?, *Journal of Applied Physics*, 79, 1996, 5811–5813.
- [60] Kubota T., Wen Z., Takanashi K., Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance effects using Heusler alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 492, 2019, 165667.
- [61] Tsymbal E. Y., Pettifor D. G., Perspectives of Giant Magnetoresistance, *Solid State Physics*, 56, 2001, 113–237.
- [62] Ranjbar M., Sbiaa R., Dumas R. K., Åkerman J., Piramanayagam S. N., Spin reorientation via antiferromagnetic coupling, *Journal of Applied Physics*, 115, 2014, 17C103.
- [63] Rizal C., Moa B., Niraula B. B., Ferromagnetic multilayers: Magnetoresistance, magnetic anisotropy, and beyond, *Magnetochemistry*, 2, 2016, 1–32.
- [64] Reig C., Cubells-Beltrán M. D., Muñoz D. R., Magnetic field sensors based on Giant Magnetoresistance (GMR) technology: Applications in electrical current sensing, *Sensors*, 9, 2009, 7919–7942.
- [65] Wang H., Zhu X., Yang C., Zhang X., Fabrication and magnetotransport properties of ordered sub-100nm pseudo-spin-valve element arrays, *Nanotechnology*, 17, 2006, 1651–1654.

- [66] Hecker M., Tietjen D., Wendrock H., Schneider C. M., Cramer N., Malkinski L., Camley R. E., Celinski Z., Annealing effects and degradation mechanism of NiFe/Cu GMR multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 247, 2002, 62–69.
- [67] Chen J., Yamamoto Y., Sukegawa H., Mitani S., Inomata K., Fully epitaxial giant magnetoresistive devices with half-metallic Heusler alloy fabricated on poly-crystalline electrode using three-dimensional integration technology, *Acta Materialia*, 200, 2020, 1038–1045.
- [68] Leitao D. C., Amaral J. P., Cardoso S., Reig C., Microfabrication Techniques, *Giant Magnetoresistance (GMR) Sensors: From Basis to State-of-the-Art Applications*, *Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*, 6, 2013, 31–46.
- [69] Ziaja J., Cienkowarstwowe struktury metaliczne i tlenkowe. Właściwości, technologia, zastosowanie w elektrotechnice, *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2012.
- [70] Stobiecki T., Urządzenia elektroniki spinowej, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2012.
- [71] Kurlyanskaya G. V., Levit V. I., Sanchez M. L., Hernando B., Flexible thin film magnetoimpedance sensors, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 415, 2016, 91–96.
- [72] Ha M., Cañón B. G. S., Kosub T., Mönch I., Zabala Y., Oliveros M. E. S., Illing R., Wang Y., Fassbender J., Makarov D., Printable and Stretchable Giant Magnetoresistive Sensors for Highly Compliant and Skin-Conformal Electronics, *Advanced Materials*, 33, 2021, 2005521.
- [73] Cubells-Beltrán M. D., Reig C., Madrenas J., De Marcellis A., Santos J., Cardoso S., Freitas P. P., Integration of GMR sensors with different technologies, *Sensors*, 16, 2016, 939.
- [74] Carvajal R. G., Galan J., Torralba A., Low-current sensing with specular spin valve structures, *IEE Proceedings - Circuits Devices and Systems*, 152, 2005, 307–311.
- [75] Uhrmann T., Dimopoulos T., Brückl H., Magnetostrictive GMR sensor on flexible polyimide substrates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 307, 2006, 209–211.
- [76] Veloso A., Freitas P. P., Wei P., Barradas N. P., Soares J. C., Magnetoresistance enhancement in specular, bottom-pinned, Mn83Ir17 spin valves with nano-oxide layers, *Applied Physics Letters*, 77, 2000, 1020–1022.
- [77] Ding L., Yu G., Chong-jun Z., Teng J., Xiang D., Effects of annealing temperature on the magnetoresistance in Ta/NiFe/Ta films by ZnO intercalations, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 389, 2015, 1–4.
- [78] Swagten H. J. M., Strijkers G. J., Bloemen P. J. H., Enhanced giant magnetoresistance in spin-valves sandwiched between insulating NiO, *Physical Review B*, 53, 1996, 9108–9114.
- [79] Parkin S. S. P., Origin of enhanced magnetoresistance of magnetic multilayers: Spin-dependent scattering from magnetic interface states, *Physical Review Letters*, 71, 1993, 1641–1644.
- [80] Getzlaff M., Fundamentals of Magnetism, Springer, Berlin, 2008.

- [81] Tumański S., Spintronika i jej zastosowania pomiarowe w konstrukcji czujników, *Przegląd Elektrotechniczny*, 85, 2009, 93–98.
- [82] Dieny B., Speriosu V. S., Parkin S. S. P., Gurney B. A., Wilhoit D. R., Mauri D., Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures, *Journal of Applied Physics*, 69, 1991, 4774–4779.
- [83] Daughton J. M., GMR applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192, 1999, 334–342.
- [84] Leitão D. C., Borme J., Orozco A., Cardoso S., Freitas P. P., Magnetoresistive Sensors for Surface Scanning, *Giant Magnetoresistance (GMR) Sensors: From Basis to State-of-the-Art Applications*, *Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*, 6, 2013, 275–299.
- [85] Podlaha E. J., He M., Rong C., Electrodeposition of Serpentine CoCu/Cu Multilayered GMR Micro-device, *ECS Transactions*, 2, 2019, 379–385.
- [86] Kapser K., Weinberger M., Granig W., Slama P., GMR Sensors in Automotive Applications, *Giant Magnetoresistance (GMR) Sensors: From Basis to State-of-the-Art Applications*, *Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*, 6, 2013, 133–156.
- [87] Rajasekaran N., Mohan S., Giant magnetoresistance in electrodeposited films: Current status and the influence of parameters, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 37, 2012, 158–180.
- [88] Albisetti E., Petti D., Cantoni M., Bertacco R., Temperature dependence of the magnetic properties of IrMn/CoFeB/Ru/CoFeB exchange biased synthetic antiferromagnets, *Materials (Basel)*, 13, 2020, 387–395.
- [89] Morrish A. H., Fizyczne podstawy magnetyzmu, PWN, Warszawa, 1970.
- [90] Moritz J., Garcia F., Toussaint J. C., Dieny B., Nozières J. P., Orange peel coupling in multilayers with perpendicular magnetic anisotropy: Application to (Co/Pt)-based exchange-biased spin-valves, *Europhysics Letters*, 65, 2004, 123–129.
- [91] Hasegawa H., Theory of the temperature-dependent giant magnetoresistance in magnetic multilayers, *Physical Review B*, 47, 1993, 80–85.
- [92] Gijb M. A. M., Lenczowski S. K. J., Giesbers J. B., Perpendicular giant magnetoresistance of microstructured Fe/Cr magnetic multilayers from 4.2 to 300 K, *Physical Review Letters*, 70, 1993, 3343–3346.
- [93] Idzikowski B., Nenkov K., Handstein A., Hütten A., Composition and temperature dependence of giant magnetoresistance in melt-spun CoxCu100-x ribbons, *Acta Physica Polonica A*, 92, 1997, 307–310.
- [94] Fert A., Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics, *Reviews of Modern Physics*, 80, 2008, 1517–1530.
- [95] Tudu B., Tiwari A., Recent Developments in Perpendicular Magnetic Anisotropy Thin Films for Data Storage Applications, *Vacuum*, 146, 2017, 329–341.
- [96] Ouyang Y., He J., Hu J., Liu Y., Current sensors based on GMR effect for smart grid applications, *Sensors and Actuators A: Physical*, 294, 2019, 8–16.
- [97] Luong V. S., Nguyen A. T., Hoang Q. K., Nguyen T. N., Nguyen A. T., Nguyen T. A., Giap V. C., Magnetoresistive performances in exchange-biased spin valves and their roles in low-field magnetic sensing applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3, 2018, 399–405.

- [98] Pannetier-Lecoeur M., Fermon C., de Vismes A., Kerr E., Vieux-Rochaz L., Low noise magnetoresistive sensors for current measurement and compasses, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, 2007, e246–e248.
- [99] Romero-Arismendi N. O., Pérez-Benítez J. A., Ramírez-Pacheco E., Espina-Hernández J. H., Design method for a GMR-based eddy current sensor with optimal sensitivity, *Sensors and Actuators A: Physical*, 314, 2020, 112348.
- [100] Kondalkara V. V., Lia X., Yanga S., Leea K., Current Sensor Based on Nanocrystalline NiFe/Cu/NiFe Thin Film, *Procedia Engineering*, 168, 2016, 675–679.
- [101] Ripka P., Kubik J., Duffy M., Hurley W. G., O'Reilly S., Current sensor in PCB technology, *IEEE Sensors Journal*, 5, 2005, 433–438.
- [102] Vacher F., Gilles-Pascaud C., Decitre J. M., Fermon C., Pannetier M., Cattiaux G., Non-destructive testing with GMR magnetic sensor arrays, *Proceedings 9th European Conference on NDT*, Berlin, 2006.
- [103] Yashan A., Bisle W., Meier T., Inspection of hidden defects in metal-metal joints of aircraft structures using eddy current technique with GMR sensor array, *Proceedings 9th European Conference on NDT*, Berlin, 2006.
- [104] Postolache O., Ribeiro A. L., Ramos H. G., GMR array uniform eddy current probe for defect detection in conductive specimens, *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 46, 2013, 4369–4378.
- [105] Gao H., Jiang Z., Zhang L., Research on vibration sensor based on giant magnetoresistance effect, *Review of Scientific Instruments*, 90, 2019, 105001.
- [106] Borole U. P., Kulkarni P. P., Datar S., Highly sensitive giant magnetoresistance (GMR) based ultra low differential pressure sensor, *Sensors Actuators A: Physical*, 280, 2018, 125–131.
- [107] Lopez-Martin A. J., Carlosena A., Performance tradeoffs of three novel GMR contactless angle detectors, *IEEE Sensors Journal*, 9, 2009, 191–198.
- [108] Gijs M. A. M., Magnetic bead handling on-chip: New opportunities for analytical applications, *Microfluidics and Nanofluidics*, 1, 2004, 22–40.
- [109] Gupta S., Kakkar V., DARPIn based GMR Biosensor for the detection of ESAT-6 Tuberculosis Protein, *Tuberculosis*, 118, 2019, 101852.
- [110] Ren C., Wang Z., Wang H., Biomarkers detection with magnetoresistance-based sensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 165, 2020, 112340.
- [111] Krishna V. D., Wu K., Perez A. M., Wang J. P., Giant magnetoresistance-based biosensor for detection of influenza A virus, *Frontiers in Microbiology*, 7, 2016, 1–8.
- [112] Xu L., Yu H., Han S. J., Osterfeld S., White R. L., Pourmand N., Giant magnetoresistive sensors for DNA microarray, *IEEE Transactions on Magnetics*, 44, 2008, 3989–3991.
- [113] Choi J. G., Rhee J. R., Lee S. S., Use of a GMR-SV Device Below a Single Coil and Channel to Detect the Deformation Properties of Red Blood Cell Membranes, *Journal of Electronic Materials*, 48, 2019, 1467–1471.
- [114] Gooneratne C.P., Chomsuwan K., Kakikawa M., Yamada S., High-Spatial Resolution Giant Magnetoresistive Sensors – Part II: Application in Biomedicine, *Giant Magnetoresistance (GMR) Sensors: From Basis to State-*

- of-the-Art Applications, Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*, 6, 2013, 243–273.
- [115] Fotovvati B., Namdari N., Dehghanghadikolaei A., On Coating Techniques for Surface Protection: A Review, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 3, 2019, 28.
  - [116] Fermon C., Micro- and Nanofabrication Techniques, *Spin Electronics, Lecture Notes in Physics*, 569, 2000, 379–395.
  - [117] Pierson H. O., Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) – Principles, Technology and Applications, William Andrew Publishing, Norwich, New York, 1999.
  - [118] Abdul Rashid S., Zamir M., Musa M., Comparison of Horizontal and Vertical Chemical Vapour Deposition Reactor for the Production of Hierarchical Carbon Fibres, *Proceedings of the 12th International Conference on Quality in Research*, Bali, 2012.
  - [119] Cao G., Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications, Imperial College Press, London, 2004.
  - [120] Pikula T., Szumiata T., Siedliska K., Mitiuk V. I., Panek R., The Influence of Annealing Temperature on the Structure and Magnetic Properties of Nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub> Prepared by Sol-Gel Method, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 53, 2022, 470–483.
  - [121] Birnie D. P., Spin Coating Technique, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Springer, Boston, 2004, 91–98.
  - [122] Gamburg Y. D., Zangari G., Introduction to Electrodeposition: Basic Terms and Fundamental Concepts, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, New York, 2011, 1–12.
  - [123] Kazeminezhad I., Schwarzacher W., Giant magnetoresistance in electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers and anisotropic magnetoresistance in pulse-plated Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> alloy films, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8, 2004, 187–189.
  - [124] Bakonyi I., Péter L., Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): progress and problems, *Progress in Materials Science*, 55, 2010, 107–245.
  - [125] Nazabal V., Němec P., Amorphous Thin Film Deposition, *Springer Handbook of Glass*, Springer, Cham, 2019, 1229–1260.
  - [126] Klein L. C., Sol-Gel Glasses, *Springer Handbook of Glass*, Springer, Cham, 2019, 1261–1284.
  - [127] Chaudhari M. N., Thin Film Deposition Methods: A Critical Review, *International journal for research in applied science and engineering technology*, 9, 2021, 5215–5232.
  - [128] Freund L. B., Suresh S., Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
  - [129] Beck R., Technologia krzemowa, PWN, Warszawa, 1991.
  - [130] Mattox D. M., Physical Sputtering and Sputter Deposition, *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, William Andrew Publishing, Duxford, 2018, 87–149.
  - [131] Simon A. H., Sputter Processing, *Handbook of Thin Film Deposition*, 4th ed., William Andrew Publishing, Duxford, 2018, 233–274.

- [132] Waite M. M., Chester W., Glocker D. A., Sputtering Sources, the *Society of Vacuum Coaters*, 2010, 42–50.
- [133] Bräuer G., Szyszka B., Vergöhl M., Bandorf R., Magnetron sputtering - Milestones of 30 years, *Vacuum*, 84, 2010, 1354–1359.
- [134] Li J., Zhang K., Wang Y., Facilitating Complex Thin Film Deposition by Using Magnetron Sputtering: A Review, *Two-Dimensional (2D) Materials, Devices, and Sensors*, 74, 2022, 3069–3081.
- [135] Kelly P. J., Arnell R. D., Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications, *Vacuum*, 56, 2000, 159–172.
- [136] Gudmundsson J. T., Physics and technology of magnetron sputtering discharges, *Plasma Sources Science and Technology*, 29, 2020, 113001.
- [137] Adachi H., Wasa K., Thin Films and Nanomaterials, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS (2nd ed.)*, William Andrew Publishing, Waltham, 2012, 3–39.
- [138] Öztürk O., Gür E., Layered Transition Metal Sulfides for Supercapacitor Applications, *ChemElectroChem*, 11, 2024, e202300575.
- [139] Solov'ev A. A., Sochugov N. S., Oskomov K. V., Rabotkin S. V., Investigation of plasma characteristics in an unbalanced magnetron sputtering system, *Plasma Physics Reports*, 35, 2009, 399–408.
- [140] Petroski K. A., Sagás J. C., Alternative anode geometry for magnetron sputtering, *Vacuum*, 182, 2020, 109692.
- [141] Karabacak T., Lu T. M., Enhanced step coverage by oblique angle physical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, 97, 2005, 124504.
- [142] Reig C., Ramirez D., Silva F., Bernardo J., Freitas P. P., Design, fabrication, and analysis of a spin-valve based current sensor, *Sensors and Actuators A: Physical*, 115, 2004, 259–266.
- [143] Matthes P., Albrecht M., Pseudo spin valve thin films with crossed magnetic anisotropies, *Sensors and Actuators A: Physical*, 233, 2015, 275–278.
- [144] Wu Y. P., Han G. C., Kong L. B., Fabrication and magnetotransport permeability of FeCo thin films with Co underlayer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 2010, 3223–3226.
- [145] Burakowski T., Wierchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa, 1995, 449–549.
- [146] Sakthinathan S., Meenakshi G. A., Vinothini S., Yu C. L., Chen C. L., Chiu T. W., Vittayakorn N. A., A Review of Thin-Film Growth, Properties, Applications, and Future Prospects, *Processes*, 13, 2025, 587.
- [147] Wasa K., Kitabatake M., Adachi H., Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials, William Andrew Publishing, Springer, 2004.
- [148] Duk J., Kociubiński A., Duk M., Czarnacka K., Automatic Setup for Characterizing Structures Exhibiting Magnetoresistive Effects, *Przegląd Elektrotechniczny*, 2024, 5–8.
- [149] Atkins P., de Paula J., Keeler J., *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2018.

- [150] Epp J., X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing, Duxford, 2016, 81–124.
- [151] Urbaniak M., Stobiecki F., Szymański B., Kopcewicz M., Mössbauer and giant magnetoresistance effect study of magnetic structure in NiFe/Au/Co/Au multilayers with perpendicular anisotropy of the Co layers, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 2008, 255207.
- [152] Shinjo T., Mibu K., Mössbauer studies on magnetic multilayers, *Hyperfine Interaction*, 136, 2001, 253–262.
- [153] Jartych E., Oddziaływania nadsubtelne w materiałach nanokrystalicznych, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2003.
- [154] Clémancey M., Blondin G., Latour J.-M., Garcia-Serres R., Mössbauer Spectroscopy, *Metalloproteins, Methods in Molecular Biology*, Humana Press, 1122, 2014, 153–170.
- [155] Stanek J., Spektroskopia Mössbauerowska, *Komplementarne metody badań przemian fazowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2006, 205–228.
- [156] Gütlich P., Bill E., Trautwein A. X., Basic Physical Concepts, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer, Berlin, 2011, 7–24.
- [157] Dastagir T., Xu W., Sinha S., Wu H., Cao Y., Yu H., Tuning the permeability of permalloy films for on-chip inductor applications, *Applied Physics Letters*, 97, 2010, 10–13.
- [158] Altmann K. N., Gilman N., Hayoz J., Willis R. F., Himpsel F. J., Effect of magnetic doping on the electronic states of Ni, *Physical Reviews Letters*, 87, 2001, 13–16.
- [159] Haidar M., Bailleul M., Thickness dependence of degree of spin polarization of electrical current in permalloy thin films, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88, 2013, 1–11.
- [160] Akhter M. A., Mapps D. J., Ma Tan Y. Q., Petford-Long A., Doole R., Thickness and grain-size dependence of the coercivity in permalloy thin films, *Journal of Applied Physics*, 81, 1997, 4122–4124.
- [161] Kondalkar V. V., Li X., Yang S. S., Lee K., Highly efficient current sensor built on a chip based on nanocrystalline NiFe/Cu/NiFe thin film, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 2017, 416–424.
- [162] Iskandar F., Abdillah O.B., Stavila E., Aimon A.H., The influence of copper addition on the electrical conductivity and charge transfer resistance of reduced graphene oxide (rGO), *New Journal of Chemistry*, 42, 2018, 16362–16371.
- [163] Wilczyńska A., The influence of construction parameters and the type of substrate on the conductivity value of multilayer structures made of NiFe and SiO<sub>2</sub>, *International Journal of Electronics and Telecommunications*, 71, 2025, 123–129.
- [164] Kuru H., Aytekin N. Ç., Köçkar H., Hacıismailoğlu M., Alper M., Effect of NiFe layer thickness on properties of NiFe/Cu superlattices electrodeposited on titanium substrate, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 2019, 17879–17889.

- [165] Qu B. J., Ren T. L., Liu H. R., Liu L. T., Li Z. J., Dependence of GMR on NiFe layer thickness in high sensitive simple spin valve, *IEEE Sensors Journal*, 5, 2005, 5, 905–908.
- [166] Rajasekaran N., Pogány L., Révész Á., Tóth B. G., Mohan S., Péter L. and Bakonyi I., Structure and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co/Cu Multilayers Prepared by Two-Pulse (G/P) and Three-Pulse (G/P/G) Plating, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, 2014, D339–D348.
- [167] Tóth B. G., Péter L., Pogány L., Révész Á., Bakonyi I., Preparation, Structure and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Fe-Co/Cu Multilayers, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, 2014, D154–D162.
- [168] Zsurzsa S., El-Tahawy M., Péter L., Kiss L. F., Gubicza J., Molnár G., Bakonyi I., Spacer Layer Thickness Dependence of the Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Ni-Co/Cu Multilayers, *Nanomaterials*, 12, 2022, 4276.
- [169] Guo Y., Deng Y., Wang S. X., Multilayer anisotropic magnetoresistive angle sensor, *Sensors and Actuators, A: Physical* 263, 2017, 159–165.
- [170] Werner-Malento K., Właściwości transportowe i magnetyczne elektronów silnie skorelowanych w heterostrukturach nadprzewodnik – ferromagnetyk, Praca doktorska, Instytut Fizyki Polskie Akademii Nauk, 2011.
- [171] Schumacher H. W., Magnetic Random Access Memory (MRAM), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Waltham, 2007, 1–6.
- [172] Trunk T., Redjda M., Kákay A., Ruane M. F., Humphrey F. B. Domain wall structure in Permalloy films with decreasing thickness at the Bloch to Néel transition, *Journal of Applied Physics*, 89, 2001, 7606–7608.
- [173] Bohlmark J., Alami J., Christou C., Ehiasarian A. P., Helmersson U., Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering, *Journal of vacuum science & technology. A. Vacuum, surfaces, and films*, 23, 2025, 18–22.
- [174] Christie D. J., Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering, *Journal of vacuum science & technology. A. Vacuum, surfaces, and films*, 23, 2025, 330–335.
- [175] Grünberg P., Layered Magnetic Structures: Interlayer Exchange Coupling and Giant Magnetoresistance, *Magnetic multilayers and giant magnetoresistance: Fundamentals and industrial applications*, Springer, Berlin, 2000, 49–64.
- [176] Stobiecki F., Stobiecki T., Multilayer Structures with Giant Magnetoresistance, *Acta Physica Polonica A*, 102, 2002, 95–108.
- [177] Gubbiotti G., Tacchi S., Del Bianco L., Bonfiglioli E., Giovannini L., Tamisari M., Spizzo F., Zivieri R., Role of the antiferromagnetic pinning layer on spin wave properties in IrMn/NiFe based spin-valves, *Journal of Applied Physics*, 117, 2015, 17D150.
- [178] Uhlemann M., Gebert A., Herrich M., Krause A., Cziraki A., Schultz L., Electrochemical deposition and modification of Cu/Co-Cu multilayer, *Electrochimica Acta*, 48, 2003, 3005–3011.
- [179] Pietambaram S. V., Janesky J., Dave R. W., Sun J. J., Steiner G., Slaughter J. M., Exchange coupling control and thermal endurance of synthetic antiferromagnet structures for MRAM, *IEEE Transactions on Magnetics*, 40, 2004, 2619–2621.

- [180] Moritz J., Bacher P., Auffret S., Dieny B., Interlayer coupling between out-of-plane magnetized multilayers across a thin antiferromagnetic spacer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2011, 2391–2397.
- [181] Chen Y. T., Lin S. H., Lin, Y. C., Effect of low-frequency alternative-current magnetic susceptibility in Ni 80 Fe 20 thin films, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012, 186138.
- [182] Raimundo R. A., Silva V. D., Ferreira L. S. Loureiro F. J.A., Fagg D. P., Macedo D. A., Gomes U. U. Soares M. M. Gomes R. M., Morales M. A., NiFe Alloy Nanoparticles Tuning the Structure, Magnetism, and Application for Oxygen Evolution Reaction Catalysis, *Magnetochemistry*, 9, 2023, 201.
- [183] Prieto P., Camarero, J., Marco, J. F., Jiménez, E., Benayas, J. M., Sanz, J. M., Characterization of nanocrystalline permalloy thin films obtained by nitrogen IBAD, *IEEE Transactions on Magnetics*, 44, 2018, 3913–3916.
- [184] Hutchings A., Thomas F., Sinclair G. J., Grundy P. J., Mössbauer investigation of anisotropy in Fe/Cu/NiFe multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 181, 1998, 1201–1202.
- [185] Pires M. J. M., de Oliveira R. B., Martins M. D., Ardisson J. D., Macedo W. A. A., In-plane magnetic anisotropies in Ni/FeMn and Ni<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>/FeMn exchange biased bilayers, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 2007, 2398–2404.
  
- [I] Urbaniak M., Giant Magnetoresistance, *Quantum electronics*, Politechnika Poznańska, 2017, online: [https://www.ifmpan.poznan.pl/~urbaniak/Wyklady2017\\_8/urbaniakPolitechnika2017\\_wy8\\_5.pdf](https://www.ifmpan.poznan.pl/~urbaniak/Wyklady2017_8/urbaniakPolitechnika2017_wy8_5.pdf), dostęp: 23.09.2025.
- [II] Gottlieb J. M., Introduction To The Physics Of D-Wave and Comparison To Gate Model, 2018, online: <https://arcb.csc.ncsu.edu/~mueller/qc/qc18/readings/gottlieb2.pdf>, dostęp: 23.09.2025.