(110) 磁性ガーネット膜へのイオン注入による 磁気異方性の変化

Magnetic Anisotropy Changes Induced by Ion Implantation into (110) Garnet Films

牧野弘史 日本電気(株)マイクロエレクトロニクス研究所,
神奈川県川崎市宮前区宮崎 4-1-1 (〒213)

Hiroshi Makino Microelectronics Res. Lab, NEC Corporation,
1-1, Miyazaki 4-chome, Miyamae-ku, Kawasaki, 213

Magnetic anisotropy changes due to He^+ ion implantation into (110) oriented garnet films have been studied. The induced magnetic anisotropy changes, which were measured by ferromagnetic resonance, are related to the two magnetostriction coefficients, λ_{100} and λ_{111} , and also to the degree of suppression of growth induced anisotropy. The two kinds of (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films, with and without growth induced anisotropy, were studied in detail from the viewpoint of implantation damage level. For small damage level, the implantation induced change of orthorhombic anisotropy parameters A and B agrees for both films with and without growth induced anisotropy. However, there are clearly significant differences between the both films for heavier damage levels. He^+ ion implantation effects were also investigated for various garnet compositions, such as YSmLuBiCaGe , YTmBiGa , GdSmTmCaGe , etc.

1. はじめに

イオン注入・コンティギュアス・ディスク (CD)・磁気バブルデバイスの研究にはもっぱら (111) ガーネット膜が用いられている。(111) 膜へのイオン注入に伴う磁気異方性の変化は、(1) 磁歪定数 λ_{111} とイオン注入によって生ずる応力 σ との積 ($\sigma \cdot \lambda_{111}$) に比例する歪み誘導磁気異方性、(2) 成長誘導磁気異方性の崩壊現象、更には、(3) H_2^+ イオン注入に特異な磁気異方性の変化、の三つの効果の重ね合わせで説明される^{1),2)}。しかし、実際の CD 転送路に沿ったバブルの転送メカニズムを考察すると、転送パターン近傍での歪み解放³⁾に関連して、上述の λ_{111} 以外に、もう一つの磁歪定数 λ_{100} の寄与を考慮すべきことが指摘されている⁴⁾。

これまで、イオン注入された磁性ガーネット薄膜の強磁性共鳴 (FMR) 測定には (111) 膜が用いられており、(110) 膜についての報告は知られていない。しかし (110) 膜に対するイオン注入効果を今回 FMR で測定したところ、CD 転送に密接に関連する λ_{111} と λ_{100} の両方の磁歪定数を同時に評価できるとともに、更に上述の成長誘導磁気異方性の崩壊現象とダメージレベルとの関連についての知見が得られ、CD 材料の設計及びイオン注入条件の選定に重要な情報が得られることがわかった。

また、元来 (110) 磁性ガーネット膜はオルソロンビッ

ク (斜方晶対称) 磁気異方性を示し、面内磁気異方性の存在のため、磁壁動特性が通常の (111) 膜と異なる点から興味をもたれている。イオン注入することによって、このオルソロンビック磁気異方性を変化させることができることも大きい特徴である。

2. (110) 膜の磁気異方性と FMR 条件

Fig. 1 のように座標系を定めると、(110) 膜の磁気異方性はオルソロンビック異方性、形状異方性、結晶磁気異方性の和として、

$$E = - \left(\frac{A}{2} + \frac{B}{4} \right) \sin^2 \theta + \left(\frac{A}{2} - \frac{B}{4} \right) \times \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 2\pi M_s^2 \cos^2 \theta + f(K_1) \quad (1)$$

で与えられる。ここで A, B は Gyorgy の現象論的²⁾パラメータ²⁾とよばれる磁気異方性エネルギー定数である。 A, B はそれぞれ成長誘導成分 A_g, B_g と歪誘導成分 A_σ, B_σ から成り、

$$A = A_g + A_\sigma = A_g + \frac{3}{2} \sigma \lambda_{100} \quad (2)$$

Fig. 1 Coordinate system for (110) oriented film.

Table 1. Ferromagnetic resonance conditions for (110) garnet films.

① $H \parallel (110)$ film normal
$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left\{ H - \frac{A+B/2}{M_s} - 4\pi M_s + \frac{K_1}{M_s} \right\} \left\{ H - \frac{B}{M_s} - 4\pi M_s + \frac{2K_1}{M_s} \right\}$
② $H \parallel (001)$ in plane
$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left\{ H - \frac{A+B/2}{M_s} + 4\pi M_s + \frac{2K_1}{M_s} \right\} \left\{ H + \frac{A-B/2}{M_s} + \frac{2K_1}{M_s} \right\}$
③ $H \parallel (1\bar{1}0)$ in plane
$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left\{ H + \frac{B}{M_s} + 4\pi M_s + \frac{2K_1}{M_s} \right\} \left\{ H - \frac{A-B/2}{M_s} + \frac{K_1}{M_s} \right\}$

Fig. 2 Ferromagnetic resonance field orientation dependence for $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/(110)\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. (a) As-grown film. (b) Annealed at 1000°C for 1.5 hr in air.

$$B = B_g + B_o = B_g + 3\sigma\lambda_{111} \quad (3)$$

で表されるから、 A 、 B と二つの磁歪定数 λ_{100} 、 λ_{111} と結びつけることができる。

$f(K_1)$ は結晶磁気異方性によるエネルギー項であり、

$$f(K_1) = \frac{K_1}{4} \left\{ \cos 4\theta \left(-\frac{3}{64} \cos 4\phi - \frac{7}{16} \cos 2\phi + \frac{7}{64} \right) + \cos 2\theta \left(\frac{3}{16} \cos 4\phi + \frac{1}{4} \cos 2\phi + \frac{1}{16} \right) - \frac{9}{64} \cos 4\phi + \frac{3}{16} \cos 2\phi + \frac{53}{64} \right\} \quad (4)$$

で表される⁶⁾。

外部静磁界が膜面に垂直な $[110]$ 方向のとき、及び膜面内の $[001]$ と $[1\bar{1}0]$ 方向の 3 主軸方向のときの FMR 条件⁷⁾を Table 1 に示す。

試料にイオン注入やベンディングなどで応力を与えると、(2)、(3) 式を通じて (1) 式の A 、 B の値が変化するため Table 1 の FMR 条件がずれてくる。すなわち、 A の変化量を λ_{100} に、 B の変化量を λ_{111} に帰着させることができる。

K_1 の値は外部静磁界を (001) 面内、及び $(1\bar{1}0)$ 面内で変化させたときの FMR 角度変化を解析する⁶⁾ことによって決定できる。

Fig. 3

Ferromagnetic resonance spectra for He^+ ion implanted (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ film. Before implantation, the film was annealed at 1000°C for 1.5 hr in air.

Fig. 4 Changes in A and B parameters induced by He^+ ion implantation for (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

3. (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の磁気異方性とイオン注入による変化

3.1 (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の磁気異方性のアニール効果

(110) $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 基板 (格子定数 $12,509\text{\AA}$) に $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ フラックス系から $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ガーネット膜を成長させた。融液組成は Eu_2O_3 0.48 mol%, Fe_2O_3 9.52 mol%, PbO 84.58 mol% 及び B_2O_3 5.42 mol% である。 $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の文献値⁸⁾での格子定数は $12.498\text{\AA}$ であるが、実際に得られた LPE 膜の格子定数ミスマッチは $0.002\text{\AA}$ 以下であった。この値は後述の 1000°C アニール後も不変であった。

Fig. 2(a) は成長温度 876°C で育成した厚さ $1.2\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ as-grown 膜の FMR 角度変化である。この膜を 1000°C 1.5 時間空气中でアニールしたあとの FMR 角度変化は (b) のように変化した。 $4\pi M_s$ の値は VSM で実測したが変化は認められず、また K_1 も不変であり、結局これは as-grown 膜で $A = 7.2 \times 10^4$, $B = -9.9 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ の値をもっていた成長誘導磁気異方性が、アニールによりその大半を消失し、 $A = 2.0 \times 10^4$,

$B = -2.5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ へと変化してしまったためと説明される。以下の実験には as-grown 膜と 1000°C にてアニールした膜の 2 種類の $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を用いた。

3.2 (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ガーネット膜への He^+ イオン注入

Fig. 3 は (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ガーネット膜 (1000°C アニール済) に He^+ をイオン注入した試料の FMR スペクトルの例である。イオン注入条件は $100 \text{ keV } 4.25 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2 + 40 \text{ keV } 2.0 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ の二重注入であり、ダメージレベルは $1.1 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ に相当する。as-grown 膜厚 $1.2 \mu\text{m}$ に対し、イオン注入深さは約 $0.4 \mu\text{m}$ である。注入されていないバルク層の大きなシグナルに加えて、イオン注入したあと新たに低磁場側 ($H//[110]$ のとき、及び $H//[1\bar{1}0]$ のとき) もしくは高磁場側 ($H//[001]$ のとき) にスピン波を伴う共鳴吸収が観測された。Fig. 3 の 3 方向の FMR 共鳴磁場を Table 1 に代入 ($4\pi M_s = 1200 \text{ G}$, $K_1 = -3 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ を用いた) することにより、イオン注入前後の A , B パラメータの値を決定することができる。この例では注入前は $A = +1.8 \times 10^4$, $B = -2.8 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ であったが注入後は $A = -32.5 \times 10^4$, $B = +3.3 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ になった。特に A の値の著しい変化が注目される。

前述のように 1000°C アニールを行ったものと同じでないものの 2 種類の $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 膜に、Fig. 3 のイオン注入条件の他、ダメージレベルが $0.7 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ ($100 \text{ keV } 2.75 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2 + 40 \text{ keV } 1.25 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$) と $0.3 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ ($100 \text{ keV } 1.25 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2 + 40 \text{ keV } 0.5 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$) としたものを合計 6 点について FMR で A , B パラメータのイオン注入による変化を調べた。その結果をまとめて Fig. 4 に示す。

ダメージレベルと格子歪 ($\Delta a/a$; X 線二結晶法ロッキングカーブから求めた) は比例関係にある。実測の結果を Fig. 4 の中に示してある。

ダメージレベルが $0.3 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ 程度と小さいとき、 B の変化はほとんど 0 であったのに対し、 A のみが大きく負の方向に変化している。格子歪の実測値から $\lambda_{100} = +20 \times 10^{-3}$ と求まり、文献値⁹⁾ ($+21 \times 10^{-3}$) と一致した。一方 λ_{111} は B の変化がほぼ 0 であることから本方法では $\lambda_{111} \cong 0$ と求まる。文献値⁹⁾ では $\lambda_{111} = +1.8 \times 10^{-3}$ であり、一致していない。これは LPE 膜では Pb^{2+} などの不純物を含有するためと考えられる。(111) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ への H_2^+ , He^+ イオン注入実験¹⁰⁾ からも $\lambda_{111} \cong 0$ またはわずかに負と推定されている。

ダメージレベルを $0.7 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ に増加させると、 A も変化するが同時に B も変化するようになった。また注

Fig. 5 Changes in A and B parameters by annealing of implanted (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. As-implanted damage level is $1.1 \text{ eV}/\text{\AA}^3$.

目すべき点は、as-grown 膜とアニールした膜とで、同じダメージレベルの He^+ 注入でも A , B 値の変化の仕方が異なることである。すなわち A - B マップ上でイオン注入前後の A , B 変化のベクトルが両者で平行でなくなっていることである。この傾向は、更にダメージレベルを $1.1 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ にまで増加させることで、より顕著になる。この現象は as-grown 膜とアニール膜とで磁歪定数が異なるためではなく、as-grown 膜で元々存在していた、 A , B で表される成長誘導オルソロンビク磁気異方性が、大きいイオン注入ダメージのために崩壊してきたためと説明される。Vella-Coleiro ら²⁾ が (111) ガーネット膜で見いだした成長誘導磁気異方性のイオン注入による崩壊現象が (110) 膜のイオン注入を検討することにより明瞭に証拠づけられた。

更に、 A , B の変化量の大きさ、すなわち矢印の長さがダメージレベル増加とともに格子歪に比例しなくなるのはイオン注入層の $4\pi M_s$, A (交換定数), 磁歪定数がいずれもイオン注入していない膜の値と異なってしまうためと説明される。

一方、元来 (110) 磁性ガーネット膜はオルソロンビク磁気異方性をもち、磁壁動特性の観点で興味をもたれているが、(110) 膜に多重イオン注入し膜全体を深さ方向に均一にイオン注入層を形成することで、as-grown 膜は膜面に垂直な方向が磁化容易軸でなくても、イオン注入後は膜面に垂直な方向に磁化容易軸であるような (110) オルソロンビク・バブル材料が得られる可能性がある。例えば $0.3 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ ダメージレベルの He^+ 注入で $B < 0$ かつ $2A + B < 0$ を同時に満たす膜が得られることを示唆している。ただしこの膜では $4\pi M_s$ が大きく、また $|K_1|$ も大きいため厳密には膜面垂直方向が容易軸にはなっていないが Ga 置換などで $4\pi M_s$ を低減させると $Q > 1$ の材料になりうる。

3.3 イオン注入された (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の磁気異方性 のアニールによる回復

Fig. 5 は $1.1 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ のダメージレベルで He^+ を注入された 2 種の (110) $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ガーネット膜を $300 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で各 1 時間アニールし、イオン注入前の磁気異方性への回復プロセスを調べた結果を示す。as-implanted の状態から、アニールしていくと、 A - B マップ上をほぼ直線的に出発点に戻っていく様子がわかる。成長誘導磁気異方性が徐々に回復していくとともに、格子歪の減少によって歪み誘導磁気異方性も減少していくためと説明される。同じ格子歪でも、Fig. 4 のダメージレベルを変えた場合と異なる A , B 値を示すことは、成長誘導異方性の崩壊と回復の程度が格子歪の大きさに直接比例しているのではないためと考えられる。

4. 種々の組成の (110) 磁性ガーネット膜へのイオン注入

上述の $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の他、種々の組成の (110) 膜へ同様に He^+ をイオン注入して A , B パラメータの変化を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。 $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 以外は、基板はすべて (110) $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ である。§2 で説明したように、 A - B マップ上横軸 (A 軸) の変化は λ_{100} と、縦軸 (B 軸) の変化は λ_{111} と結びついている。いずれも正の方向への変化は磁歪定数の符号では負に対応する。Fig. 6 において、 $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 以外の組成のガーネット膜ではイオン注入による変化は B 軸の正方向への変化が主体であり、 $\lambda_{111} < 0$ かつ $\lambda_{100} \cong 0$ が裏づけられた。このような組成系に対してもダメージレベル依存やイオン種 (例えば He^+ と H_2^+ の差) の比較を検討することによって更に新たな知見が得られると考えられる。

Fig. 6 Changes in A and B parameters induced by He^+ ion implantation for various garnet compositions grown on (110) substrates.

5. ま と め

イオン注入コンティギュアス・ディスク・バブルデバイス用材料を設計するに当たっては λ_{111} と λ_{100} の二つの磁歪定数を評価することが重要である。(110) 非磁性ガーネット基板に成長させた種々の磁性ガーネット膜へ He^+ をイオン注入することによって生じた磁気異方性の変化を FMR で測定し、Gyorgy の 2 パラメータ (A , B) の変化の観点でとらえ、二つの磁歪定数 λ_{111} と λ_{100} の符号と大きさを同時に評価できた。更に A , B の変化の仕方とイオン注入ダメージレベルとの関係から、ダメージレベルが大きいときに成長誘導磁気異方性が崩壊することが証拠づけられた。

本研究を遂行するに当たり、常に貴重な助言をいただく当社マイクロエレクトロニクス研究所記憶研究部の松海紘一郎長に、また有意義な議論をしていただいた吉見幸一課長、檜高靖治課長に深謝申し上げます。また日比谷孟俊主任、松寺久雄主任、岡田修氏、本田ひろ子氏には成長・評価・イオン注入等に際し協力と討議を賜った。あわせて感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. Hirko and K. Ju: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 958 (1980).
- 2) G.P. Vella-Coleiro, R. Wolfe, S.L. Blank, R. Caruso, T.J. Nelson, and V.V.S. Rana: *J. Appl. Phys.*, **52**, 2355 (1981).
- 3) Y. Hidaka and H. Matsutera: *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 116 (1981).
- 4) A. Hubert, International Conf. on Magnetism (Kyoto) 2B2-4 (1982).
- 5) E.M. Gyorgy, A. Rosencwaig, E.I. Blount, W.J. Tabor and M.E. Lines: *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 479 (1971)*.
- 6) H. Makino and Y. Hidaka: *Mater. Res., Bull.*, **16**, 957 (1981).
- 7) R.C. LeCraw, R.D. Pierce, S.L. Blank and R. Wolfe, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 1092 (1977).
- 8) G.P. Espinosa: *J. Chem. Phys.*, **37**, 2344 (1962).
- 9) S. Iida: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 1201 (1967).
- 10) H. Makino, Y. Hidaka and H. Matsutera: *J. Mag. & Mag. Mater.*, **35**, 311 (1983).

* ref. 5) の (4) 式は $E_{(110)} = A/2 \cdot (\alpha_x^2 + \alpha_y^2) + B/2 \times (\alpha_x \alpha_y)$ の誤り。

1982 年 12 月 17 日受理, 1983 年 2 月 17 日採録