水素雰囲気アニールによるイオン注入ガーネット膜の異方性磁界変化増強効果

Enhancement Effect of Hydrogen Atmosphere Annealing on Anisotropy Field Change in Ion Implanted Garnet Films

岡田 修 日本電気 (株) マイクロエレクトロニクス研究所,
川崎市宮前区宮崎 4-1-1 (〒213)
O. Okada Microelectronics Res. Lab., NEC Corporation,
1-1, Miyazaki 4-chome, Miyamae-ku, Kawasaki, 213

Annealing of ion-implanted garnet films in hydrogen atmosphere has been studied. It was found that the anisotropy field change, $\Delta(H_k - 4\pi M_s)$, for He^+ implanted films was enhanced after the annealing. $\Delta(H_k - 4\pi M_s)$ for H_2^+ implanted films annealed in hydrogen atmosphere was kept larger than for samples annealed in air. Since there was little effect on $H_k - 4\pi M_s$ for unimplanted bubble layers after the annealing, this enhancement arises from implanted layers. Lattice strain, $\Delta a/a$, was nearly equal to that for samples annealed in air. The enhancement of $\Delta(H_k - 4\pi M_s)$ disappeared with annealing in air above 350°C . It is well known that H^+ implantation shows excess contribution to ΔH_k which is not attributable to simple magnetostriction but rather to the chemical effect. The enhancement $\Delta(H_k - 4\pi M_s)$ by hydrogen atmosphere annealing was similar to this "hydrogen chemical effect". $0.5\ \mu\text{m}$ bubble propagation was studied using He^+ implanted films ($1.8\ \text{eV}/\text{\AA}^3$ damage level) annealed in hydrogen gas for one hour at 300°C . The propagation margins were measured around $2.5\ \mu\text{m}$ pitch "good" loops. The minimum rotating field was 50 Oe and bias margin was 40 Oe at 65 Oe rotating field.

1. はじめに

イオン注入された磁性ガーネット膜の性質は、イオン注入パルス素子の基礎となるものであるので、多方面からの研究が活発になされている¹⁾。なかでも水素イオンを多量に注入したときに大きな異方性磁場変化 ΔH_k が現れる「水素効果」²⁾はサブミクロンパルプを用いた高密度パルス素子には不可欠と考えられ広く関心をもたれている。水素効果には、また「カバー効果」³⁾とよばれる現象が知られている。すなわち、アニール時に SiO_2 膜などによってガーネット膜を覆うことにより、アニール時の ΔH_k の減少をおさえることができる。

一方、GaAs などのアニールに関しては、ストイキオ

メトリのずれをさけるために「キャップアニール」とよばれる保護膜で覆ったアニール方法がよく知られており、また、それと同等の効果のある「キャップレスアニール」の方法として As などの雰囲気アニールの方法が知られている⁴⁾。

そこで我々は、水素注入されたガーネット膜に対しても、保護膜で覆ってアニールするかわりに、水素雰囲気アニールすることで同様の効果が得られるかを調べた。また同時にヘリウム注入されたガーネット膜の水素雰囲気アニール効果を調べた。その結果、水素注入膜に対し

Table 1 Film compositions and properties.

Film composition	h (μm)	l (μm)	$4\pi M_s$ (G)	K_u (erg/cm ³)
(SmLuBiCa) ₃ (FeSi) ₈ O ₁₂	0.6	0.05	1450	15×10^4
(YSmLuBiCa) ₃ (FeSi) ₈ O ₁₂	0.65	0.07	1230	12×10^4
(YSmLuBiCa) ₃ (FeGe) ₈ O ₁₂	1.2	0.12	670	4.5×10^4
(SmLuTmBiCa) ₃ (FeGe) ₈ O ₁₂	1.1	0.12	700	5.2×10^4

Table 2 Ion-implantation conditions

Dose ion	Damage level (eV/ $\text{\AA}^3$)	Implantation condition
He^+	1.8	$50\text{kV}/5.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2 + 25\text{kV}/1.0 \times 10^{15}$
	1.5	$70/5.6 \times 10^{15} + 30/1 \times 10^{15}$
	1.2	$70/4.5 \times 10^{15} + 30/0.8 \times 10^{15}$
	1.0	$100/3.8 \times 10^{15} + 40/1.8 \times 10^{15}$
	0.9	$100/3.1 \times 10^{15} + 40/1.6 \times 10^{15}$
H_2^+	2.4	$60/4 \times 10^{15} + 30/1.6 \times 10^{15}$
	3.6	$40/5.3 \times 10^{15} + 25/1.3 \times 10^{15}$

Fig. 1 Annealing condition dependence of anisotropy field $H_k-4\pi M_s$ for He^+ implanted films. Samples No. 1 and 2 are $(\text{SmLuBiCa})_3(\text{FeSi})_5\text{O}_{12}$ films and sample No. 3 is $(\text{YSmLuBiCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ film.

で水素雰囲気アニールは ΔH_k の減少を抑制するという結果が得られるとともに、ヘリウム注入膜に対しては、 ΔH_k の増大という新しい現象が見いだされた。さらにサブミクロンバブル材料にヘリウム注入、水素雰囲気アニールという方法で転送路を形成することにより、サブミクロンバブルを転送させることができることをみいだした。

2. 実験方法

最初に、この実験に用いた LPE ガーネット膜の材料特性およびイオン注入条件を Table 1, 2 に示す。材料はバブル径 $1\mu\text{m}$ または $0.5\mu\text{m}$ のビスマス置換ガーネット⁶⁾であり、イオン注入はすべて二重注入を行っている。

水素雰囲気アニールは次の手順で行った。試料を石英ガラス上にイオン注入面が上面となるようにおき、炉室内を純水素に置換した後昇温した。250°C または 300°C で 60 分間アニールし、150°C まで温度を下げてから試料をとりだした。昇温には約 30 分間、降温には約 3 時間を要した。

異方性磁場変化 ΔH_k は X-band ESR 装置を用い、FMR 法により測定した。格子歪 Δa は $\text{CuK}\alpha_1$ 特性 X 線を用い、第一結晶に GGG (444) 反射を用い、二結晶法 X 線回折により測定した。

3. 実験結果

FMR による有効異方性磁場 $H_k-4\pi M_s$ のデータを Fig. 1, 2 に示す。図の線分の長さが異方性磁場変化 ΔH_k であるが、正確にいえば、イオン注入による $4\pi M_s$ の変化分を取り込んだ量である。Fig. 1 からあきらかなように、

Fig. 2 Annealing condition dependence of $H_k-4\pi M_s$ for H_2^+ implanted films. Samples are both $(\text{SmLuBiCa})_3(\text{FeSi})_5\text{O}_{12}$ films.

ヘリウム注入の場合には、水素雰囲気アニール膜の ΔH_k の方が、空气中アニール膜の ΔH_k よりも大きい。またアニール前の ΔH_k よりも大きい。この現象は、ダメージレベルの小さい No. 3 サンプルに対してはあまり顕著ではないことから、ダメージレベル依存性があるものと思われる。水素注入膜に対しては、Fig. 2 に示すように、水素雰囲気アニールの方が、空气中アニールよりも ΔH_k を大きく保つ傾向がみられる。No. 4 サンプルでは、空气中アニールにより、保護膜がないので水素の放出が起これり ΔH_k の急激な低下が起これているが、水素雰囲気 250°C アニールでは、空气中 200°C アニールに近い ΔH_k が保たれている。No. 5 サンプルでは、イオン注入層のダメージが大きいため、空气中 200°C, 300°C アニールの ΔH_k は No. 4 より小さい。またアニールによるダメージの回復により空气中 400°C アニールの ΔH_k は No. 4 の 400°C にはほぼ等しい。(より高温で空气中アニールした場合には歪の減少により ΔH_k は再び低下する。) 水素

Fig. 3 Anisotropy field change $\Delta(H_k-4\pi M_s)$ vs. lattice strain $\Delta a/a$. Samples are the same as in Figs. 1 and 2.

Fig. 4 Material dependence of $\Delta(H_K - 4\pi M_S)$.

雰囲気 250°C アニール膜の ΔH_K は、これらの空气中アニール膜の ΔH_K よりも大きい。しかし、 ΔH_K の大きさは、No. 4 の方が No. 5 よりも大きい。

これらの試料のいくつかの $\Delta H_K - \Delta a/a$ のグラフを Fig. 3 に示す。空气中アニールに比べ、水素雰囲気アニール試料は縦軸で上方にあり、 ΔH_K が大きくなっていることがわかる。それに対して格子歪には雰囲気による大きな差はないようである。

材料組成による差異を見るため Tm を含み $|\lambda_{III}|$ のやや大きな材料と、Tm を含まない材料とを比較した結果を、Fig. 4 に示す。それぞれの ΔH_K の比をとると、イオン注入による $4\pi M_S$ の変化を無視し、 ΔH_K が磁歪によるとすれば、材料の磁歪定数の比となる。水素雰囲気アニールの場合も、空气中アニールの場合とはほぼ同じ比の値となっている点が注目される。これは、磁歪定数の

Fig. 5 Temperature dependence of anisotropy field change.

異なる（したがってガーネットの希土類イオンの組成の異なる）場合には、それに応じて、水素雰囲気アニール効果にも差が現れ、しかも、水素雰囲気アニールによるそれぞれの ΔH_K の増加分が、それぞれの磁歪定数に比例しているということを意味している。

Fig. 5 に、水素雰囲気中と空气中とで、それぞれ 300°C のアニールをした He^+ 注入膜の ΔH_K の温度変化を示す。2つの ΔH_K の差（これを δH_K で表す）は、水素雰囲気アニールによる ΔH_K の増加分であることが出来るであろう。この δH_K の温度変化に着目すれば、空气中アニール膜の ΔH_K の温度変化とは定性的に異なっており、この温度範囲では変化が小さい特徴をもっている。これは δH_K は、主に磁歪効果によると考えられている He^+ 注入膜の ΔH_K とは異なったメカニズムによって生じていることを示唆している。

Fig. 6 に、水素雰囲気アニールにより増加した ΔH_K の熱的な安定性についてのデータを示す。空气中の 400°C 以上のアニールで、水素雰囲気アニール効果が消失してしまうことがわかる。水素注入膜の場合にも、水素雰囲気アニールのあと、空气中でアニールされた場合には、 He^+ 注入膜とほとんど同じ ΔH_K の値を示す。

4. 議 論

水素雰囲気アニールは還元性であるから酸化物であるガーネット LPE 膜自体にも変化が起こっている可能性がある。700°C 以上の高温での還元雰囲気アニールでは

Fig. 6 Thermal stability of $\Delta(H_K - 4\pi M_S)$ for annealing in air.

ガーネットは還元され黒く変化してしまう⁶⁾。またより低温であっても Ca^{2+} をドーピングして Fe^{4+} をつくった YIG では還元雰囲気中で酸素の空孔が形成されて Fe^{4+} は Fe^{3+} となるという現象があることなどが知られている⁷⁾。ここで検討した水素雰囲気アニールでは LPE 膜表面は鏡面に保たれており、また FMR で測定されるバルク層の $H_k - 4\pi M_s$ にも顕著な変化はないが、詳細な変化はまだ明らかではない。

現在考えられる仮説として、イオン注入されたガーネットは水素に対して大きな拡散係数をもっており、水素は容易に注入層内に入り、適当な欠陥または結晶のサイトにトラップされ、注入層にケミカルな効果を与えているのではないかと考えている。その意味で、水素注入膜とヘリウム注入膜を水素雰囲気アニールしたものは基本的に同じようなものと考えられる。

Ku が $12 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$, $4\pi M_s$ が 1200 G の $0.5 \mu\text{m}$ バブル材料 YSmLuBiCaSi LPE 膜に、 $1.8 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ のダメージレベルのヘリウム注入を行い、 300°C で水素雰囲気アニールしたものでは、 $2.5 \mu\text{m}$ 周期の“グッドループ”の転送が、最小駆動磁界 50 Oe で得られた。駆動磁界 65 Oe でのマージン幅は 40 Oe であった。同じ注入条件で、単に空気中アニールした場合には、孤立円を周回させることはできるが、転送ループを周回させることはできない。このことから水素雰囲気アニール法は、微小バブルを用いた高密度バブル素子に適用することができる技術となる可能性が示された。

5. ま と め

イオン注入されたガーネット LPE 膜を、 250°C または 300°C の比較的低温で水素雰囲気アニールすることにより、ヘリウム注入膜では ΔH_k が増大し、水素注入膜では空気中アニールにくらべて ΔH_k が大きくたもたれるという特異な効果が見いだされた。この現象はダメージレベルが小さい場合には顕著でなくなる傾向があり、また磁歪定数 $|\lambda_{111}|$ の大きい材料の方が大きく現れる。この ΔH_k の水素雰囲気アニールによって助長された量

(δH_k) の温度変化を調べると、主に磁歪効果によると考えられている ΔH_k とは異なった温度変化をする。また空気中で 350°C 以上のアニールをすることにより、 ΔH_k の、助長されていた分は消失する。これらの現象は、水素注入膜にみられる水素による化学的な効果によるといわれている、いわゆる「水素効果」と同じものと思われる。またこの現象を利用して、ヘリウム注入と水素雰囲気アニールというプロセスで $0.5 \mu\text{m}$ バブルを転送できることを示した。

本研究をすすめるに当たり、研究の機会を与えていただいた松海紘一記憶研究部部長、励ましと議論をいただいた吉見幸一課長、牧野弘史課長、檜高靖治課長に感謝いたします。イオン注入には松寺久雄主任に、水素雰囲気アニールには三上雅生課長に、材料評価には本田ひろ子さんにお世話になりました。併せて感謝いたします。

文 献

- 1) たとえば V. S. Sperious and C. H. Wilts: *J. Appl. Phys.*, **54**, (6) 3325 (1983). この論文の references には多くの関連論文がリストアップされている。
- 2) R. Hirko and K. Ju: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 958 (1980).
H. Makino, Y. Hidaka, and H. Matsutera: *J. Magn. Magn. Mat.*, **35**, 311 (1983).
- 3) 井村 亮, 池田 整, 梅崎 宏, 杉田 恒: 昭和 58 年度電子通信学会総合全国大会, (仙台) 1-238.
- 4) 伊藤糾次ほか: 「イオン・インプランテーション, 理論と応用」, 昭晃堂 (昭和 51 年)
- 5) 岡田 修, 牧野弘史: 昭和 58 年度電子通信学会総合全国大会 (仙台) 1-235.
- 6) Masao Mikami: *Mat. Res. Bull.*, **13**, 681 (1987).
- 7) B. Antonini et al.: *J. Appl. Phys.*, **53**, 2495 (1982).

1983 年 12 月 12 日受理, 1984 年 2 月 14 日採録