

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 186 531
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85402149.0

(51) Int. Cl.⁴: **H 01 F 41/14**
H 01 F 10/24

(22) Date de dépôt: 07.11.85

(30) Priorité: 12.11.84 FR 8417200

(43) Date de publication de la demande:
02.07.86 Bulletin 86/27

(84) Etats contractants désignés:
DE GB NL

(71) Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et
Industriel
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris(FR)

(72) Inventeur: Capra, Thierry
48, rue de la Viabert
F-69006 Lyon(FR)

(72) Inventeur: Gerard, Philippe
406, route du Rozat
F-38330 St Ismier(FR)

(74) Mandataire: Mongrédien, André et al,
c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris(FR)

(54) Procédé de fabrication d'une couche ayant une forte anisotropie magnétique dans un grenat ferrimagnétique.

(57) Dans le cadre de l'élaboration d'une mémoire à bulles, le procédé de l'invention consiste à former une couche de grenat ferrimagnétique par épitaxie à partir du substrat amagnétique, à implanter des ions dans la partie supérieure de la couche de grenat ferrimagnétique afin de créer des défauts dans ladite partie et de former les motifs de propagation, et à chauffer l'ensemble, en présence d'un agent réducteur à une température comprise entre 250 et 450°C.

EP 0 186 531 A1

Procédé de fabrication d'une couche ayant une forte anisotropie magnétique dans un grenat ferrimagnétique.

La présente invention a pour objet un
5 procédé de fabrication d'une couche ayant une forte anisotropie magnétique plane dans un grenat ferrimagnétique. Elle s'applique en particulier dans le domaine de l'élaboration des mémoires à bulles magné-
tiques et notamment dans l'élaboration des mémoires
10 à bulles à disques non implantés, mais aussi dans le domaine de l'élaboration de matériau semi-conducteur ou magnéto-optique.

De façon générale, l'élaboration d'une mémoire à bulles consiste, tout d'abord, à épitaxier une
15 couche de grenat ferrimagnétique à anisotropie de croissance perpendiculaire à la couche sur un substrat amagnétique, principalement un grenat. On rappelle que les bulles magnétiques sont des petits domaines magnétiques dont l'aimantation, dirigée perpendiculai-
20 rement à sa surface, est inversée par rapport à celle du matériau contenant les bulles. Ensuite, on plante des ions dans la couche épitaxiée.

Cette implantation ionique permet la création en surface de la couche de grenat ferrimagnétique,
25 d'une couche à aimantation plane, c'est-à-dire, d'une couche dont l'aimantation est parallèle à la surface de ladite couche. Cette couche à aimantation plane a notamment pour but d'augmenter la stabilité des bulles magnétiques. Cette implantation ionique permet de
30 réaliser des couches à aimantation plane sur une épaisseur de l'ordre de 0,5 μm .

En utilisant un masque d'implantation approprié, on peut par ailleurs définir, dans le cas de mémoires à bulles à motifs non implantés, les motifs
35 de propagation, qui sont des motifs contigus, ayant la

forme de disque, de losange, etc. ; étant donné que l'implantation ionique n'est effectuée qu'autour de ces motifs, ces motifs sont appelés des motifs non implantés.

5 Dans le cas de mémoires à bulles à motifs à base de fer et de nickel, l'implantation ionique sert, en plus de la formation de la couche superficielle à aimantation plane, à supprimer les bulles "dures", c'est-à-dire les bulles ayant des structures de parois
10 complexes.

La propagation des bulles magnétiques le long des motifs de propagation est réalisée en appliquant un champ continu tournant suivant une direction parallèle à la surface de la couche ferrimagnétique.
15 Les bulles se trouvant au-dessous de la couche superficielle à aimantation plane sont collées aux motifs de propagation non implantés par l'intermédiaire d'un puits de potentiel dû au champ des contraintes entre les zones implantées et non implantées.

20 Le déplacement des bulles magnétiques le long des motifs de propagation provient de l'action du champ tournant qui crée une paroi chargée mobile entraînant les bulles.

Pendant longtemps, on a utilisé les propriétés
25 de magnétostriction des couches de grenat ferrimagnétique pour obtenir cette anisotropie magnétique de la couche superficielle. En effet, le bombardement ionique crée à la surface de la couche de grenat épitaxiée des défauts entraînant ainsi une déformation du paramètre
30 de maille dans la direction perpendiculaire à ladite couche de grenat ferrimagnétique. Ces défauts introduisent dans la couche de grenat de fortes contraintes mécaniques, orientées parallèlement à la surface de ladite couche ; il a été prouvé qu'une dilatation du
35 paramètre de maille ne pouvait se faire parallèlement

à la surface de la couche ferrimagnétique.

Les couches de grenat ferrimagnétique sont fabriquées de manière à présenter un coefficient de magnétostriction négatif. Dans ce cas, une contrainte
5 en compression, obtenue par l'implantation ionique, induit une anisotropie magnétique dans le plan de la couche superficielle implantée qui est supérieure à l'anisotropie de croissance du matériau de départ, c'est-à-dire du matériau non implanté.

10 Malheureusement, ce mécanisme de magnétostriction a ses limites qui dépendent de l'importance de l'anisotropie de croissance du matériau (croissance par épitaxie) ainsi que de son coefficient négatif de magnétostriction. En effet, on ne peut pas augmenter
15 la dose d'ions implantés indéfiniment, car au-delà d'un certain seuil de défauts, le magnétisme de la couche superficielle implantée s'annule et on ne peut plus déplacer les bulles le long des motifs de propagation notamment non implantés.

20 Or, étant donné que les nouvelles générations de mémoires à bulles magnétiques et en particulier de mémoires à motifs non implantés, tendent à mémoriser des densités d'informations de plus en plus élevées, il est nécessaire que les bulles magnétiques soient
25 de plus en plus petites, ce qui ne peut être réalisé qu'au moyen d'un matériau ayant une grande anisotropie de croissance. Malheureusement, avec de tels matériaux, il n'est plus possible d'obtenir une aimantation plane dans la couche implantée par un simple mécanisme de
30 magnétostriction.

Afin d'augmenter l'anisotropie magnétique de la couche implantée et ce, quelle que soit l'anisotropie de croissance du matériau de départ, il a été récemment envisagé d'effectuer dans cette couche implantée
35 une pulvérisation inverse d'ions d'argon. Celle-ci

est réalisée en soumettant l'échantillon et à un chauffage supérieur à 100°C. Ce procédé a été décrit dans un article intitulé "Magnetic and crystalline properties of ion-implanted garnet fibers with plasma exposure" de K. Betsui et al., paru à la Conférence "Intermag" 5
Hambourg (1984).

La présente invention a justement pour objet un autre procédé de fabrication d'une couche ayant une forte anisotropie magnétique plane dans un grenat 10
ferrimagnétique permettant de remédier aux différents inconvénients donnés précédemment.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une couche de grenat ferrimagnétique, présentant une forte anisotropie plane 15
magnétique, sur un substrat amagnétique, se caractérisant en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- formation d'au moins une couche de grenat ferrimagnétique par épitaxie à partir du substrat amagnétique,
- 20 - implantation d'ions à forte dose dans la couche de grenat ferrimagnétique afin de créer des défauts dans ladite couche, et
- chauffage de l'ensemble, en présence d'un agent réducteur, à une température comprise entre 25 250 et 450°C.

Conformément à l'invention, l'étape de chauffage de l'ensemble de la structure, en présence d'un agent réducteur, permet d'augmenter très fortement l'anisotropie magnétique de la couche de grenat 30
ferrimagnétique.

Cette augmentation de l'anisotropie magnétique peut semble-t-il s'expliquer par une réduction en surface de la couche ferrimagnétique implantée.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du 35
procédé selon l'invention, l'agent réducteur est un

gaz. De préférence, ce gaz est de l'hydrogène.

Selon un autre mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, les ions implantés sont des ions de néon.

5 Le procédé de fabrication d'une couche de grenat ferrimagnétique de forte anisotropie magnétique plane conformément à l'invention s'applique avantageusement à la fabrication d'une mémoire à bulles à motifs de propagation non implantés.

10 Dans une telle application, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- formation d'une couche de grenat ferrimagnétique par épitaxie à partir du substrat amagnétique,
 - implantation d'ions dans la partie supérieure de la couche de grenat ferrimagnétique afin de créer des défauts dans ladite partie et de former les motifs de propagation, et
 - chauffage de l'ensemble, en présence d'un agent réducteur, à une température comprise entre
- 20 250 et 450°C.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif mais nullement limitatif.

25 Cette description est faite dans le cadre de la fabrication des mémoires à bulles à disques non implantés, mais bien entendu, comme on l'a indiqué plus haut, l'invention est d'application beaucoup plus générale.

30 La première étape du procédé consiste à former de façon connue par épitaxie sur un substrat amagnétique, tel que du gallate de gadolinium ($Gd_3 Ga_5 O_{12}$) une couche de grenat ferrimagnétique dont le vecteur aimantation est orienté perpendiculairement à la

35 surface de ladite couche. Dans cette couche ferrima-

gnétique, d'une épaisseur de l'ordre de 1 000 nm, pourront exister des bulles magnétiques, en présence d'un champ polarisant.

Comme grenat ferrimagnétique, on peut utiliser
5 un matériau bien connu de l'homme du métier, répondant à la formule suivante $(\text{YSmLuCa})_3 (\text{FeGe})_5 \text{O}_{12}$.

L'orientation des vecteurs aimantation dans la couche de grenat ferrimagnétique est due à une anisotropie de croissance des matériaux, anisotropie
10 obtenue par un choix judicieux des conditions opératoires de l'épitaxie. Ces conditions opératoires sont bien connues de l'homme du métier.

L'étape suivante du procédé consiste à réaliser une implantation ionique dans la couche supérieure ferrimagnétique afin de former des défauts
15 dans la partie supérieure de ladite couche sur une épaisseur de l'ordre de 300 nm. Cette implantation ionique peut être réalisée avec différents types d'ions tels que des ions d'hydrogène, de néon, d'azote, d'oxygène, d'argon, etc. à une forte dose sans pour autant
20 rendre amorphe le matériau ferrimagnétique constituant la partie implantée de la couche épitaxiée, c'est-à-dire démunir ce matériau de ses propriétés magnétiques. Par exemple, on peut effectuer une implantation d'ions
25 de néon à une dose inférieure ou égale à 10^{15} atomes/cm² et à une énergie de 200 keV.

L'implantation ionique en plus de la création des défauts dans la partie supérieure de la couche ferrimagnétique permet la formation dans ladite partie,
30 en utilisant un masque approprié, des motifs de propagation non implantés des bulles magnétiques.

Après cette implantation ionique, on soumet l'ensemble de la structure à un chauffage en présence d'un agent réducteur. Cet agent réducteur peut être un
35 solide, un liquide ou un gaz. De préférence, on utilisera

un réducteur gazeux tel que du sulfure d'hydrogène (H_2S), du phosphure d'hydrogène (PH_3), de l'antimoniure d'hydrogène (SbH_3), de l'arséniure d'hydrogène (AsH_3) et de l'hydrogène. De façon avantageuse, on utilisera
5 de l'hydrogène.

Le chauffage en présence de l'agent réducteur est effectué à une température comprise entre 250 et 450°C. L'utilisation d'une température inférieure à 250°C entraînerait une durée trop longue de chauffage
10 et une température au-dessus de 450°C serait néfaste à l'obtention d'une forte anisotropie magnétique plane dans la partie supérieure de la couche de grenat ferrimagnétique.

En effet, une température trop élevée entraînerait la guérison des défauts créés dans cette couche
15 lors de l'implantation ionique.

La durée de chauffage est fonction de la température de chauffage. En effet, plus la température de chauffage est élevée, plus la durée de ce chauffage
20 sera courte.

Le chauffage de la structure, en présence de l'agent réducteur peut être effectué en une ou plusieurs étapes.

La réduction de la partie implantée entraîne
25 une forte variation d'anisotropie magnétique, ce qui se traduit par la formation d'une couche à aimantation plane dans ladite couche implantée. Cette couche à aimantation plane sert notamment à stabiliser les bulles sous-jacentes.

L'exemple de mise en oeuvre du procédé de
30 l'invention ci-dessous va permettre d'illustrer l'augmentation obtenue de façon importante de l'anisotropie magnétique de la partie de la couche ferrimagnétique implantée, contenant notamment les motifs de
35 propagation non implantés, des bulles magnétiques.

Après avoir implanté dans une couche de grenat ferrimagnétique en $(\text{YSmLuCa})_3 (\text{FeGe})_5 \text{O}_{12}$, des ions de néon à une dose de 10^{15} atomes/cm² et à une énergie de 200 keV, on a déterminé la variation d'anisotropie entre l'anisotropie du matériau ferrimagnétique vierge et du matériau ferrimagnétique implanté, par mesure de la variation du champ magnétique d'anisotropie ΔH_K (en A/m). Ensuite, on a effectué un premier chauffage de la structure en présence d'hydrogène pendant 28 heures à une température de 292°C, dans un four, la pression d'hydrogène étant de l'ordre de 1 atm. (10^5 Pa). On a alors effectué une seconde mesure de la variation d'anisotropie magnétique entre l'anisotropie de la couche magnétique implantée et recuite et l'anisotropie de la couche vierge.

On a ensuite effectué un deuxième chauffage de la structure en présence d'hydrogène à une température de 292°C pendant une durée de 95 heures, la pression d'hydrogène étant de l'ordre de 1 atm., puis on a mesuré encore une fois la variation du champ d'anisotropie magnétique entre le champ d'anisotropie de la couche ferrimagnétique vierge implantée et le champ d'anisotropie de la couche ainsi traitée.

Enfin, un troisième chauffage sous vide à une température de 200°C pendant environ 1 heure, a été effectué. On a à nouveau mesuré la variation du champ d'anisotropie magnétique ainsi que déterminé par réactions nucléaires avec des ions de bore, la quantité d'hydrogène ayant pu diffuser à l'intérieur de la couche supérieure implantée.

Les résultats des différentes mesures sont donnés dans le tableau ci-après.

Comme le montre ce tableau, l'anisotropie magnétique de la couche ferrimagnétique implantée, grâce au procédé de l'invention, a fait plus que doubler.

Cette variation d'anisotropie ne peut être due qu'à une réduction de la couche superficielle de la couche implantée entraînant semble-t-il une migration vers la surface de cette couche de l'oxygène, entrant dans la composition de cette couche, cet oxygène provenant des défauts causés lors de l'implantation ionique. La migration de l'oxygène vers la surface de la couche magnétique implantée provoque un appauvrissement en oxygène de celle-ci, entraînant une réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} responsable de l'anisotropie magnétique.

Le troisième chauffage sous vide a pour but de montrer que l'augmentation de l'anisotropie magnétique n'est pas due à une diffusion d'hydrogène à l'intérieur de la couche ferrimagnétique supérieure. En effet, si tel était le cas, on devrait observer une diminution de la variation d'anisotropie magnétique, lors de ce recuit sous vide ; l'hydrogène étant très mobile à cette température sortirait partiellement de la structure. Or, on observe plutôt une augmentation de la variation d'anisotropie magnétique, ce qui tendrait à penser qu'une migration d'oxygène vers la surface de la couche implantée a encore eu lieu.

Il est à noter que la partie de la couche ferrimagnétique non implantée, contenant les bulles magnétiques, n'est nullement modifiée par les étapes de chauffage, en présence d'un agent réducteur, de la structure.

10

B 8423.3 LC

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche de grenat ferrimagnétique présentant une forte anisotropie magnétique, sur un substrat amagnétique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- formation d'au moins une couche de grenat ferrimagnétique par épitaxie à partir du substrat amagnétique,
 - implantation d'ions à forte dose dans la couche de grenat ferrimagnétique afin de créer des défauts dans ladite couche, et
 - chauffage de l'ensemble, en présence d'un agent réducteur, à une température comprise entre 250 et 450°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur est un gaz.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent réducteur est de l'hydrogène.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les ions implantés sont des ions de néon.
5. Procédé de fabrication d'une couche de grenat ferrimagnétique, présentant une forte anisotropie magnétique plane sur un substrat amagnétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, appliqué à la fabrication d'une mémoire à bulles à motifs de propagation non implantés, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- formation d'une couche de grenat ferrimagnétique par épitaxie à partir du substrat amagnétique,
 - implantation d'ions dans la partie supérieure de la couche de grenat ferrimagnétique afin de créer des défauts dans ladite partie et de former les motifs de propagation, et
 - chauffage de l'ensemble, en présence d'un agent réducteur, à une température comprise entre 250 et 450°C.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0186531

Numero de la demande

EP 85 40 2149

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS															
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)												
A	GB-A-2 100 079 (HITACHI LTD.) * Revendication 1; page 3, lignes 29-34 *	1,5	H 01 F 41/14 H 01 F 10/24												
A	--- JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 43, no. 6, juin 1972, pages 2883-2885; A.J. KURTZIG et al.: "Control of the magnetization of bubble garnets by annealing" * Page 2884, colonne de gauche, alinéa 2 * -----	1													
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)												
			H 01 F C 30 B												
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications															
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-02-1986	Examineur VAN DEN BULCKE E.												
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T theorie ou principe à la base de l'invention</td></tr><tr><td>X particulièrement pertinent à lui seul</td><td>E document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</td></tr><tr><td>Y particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</td><td>D cité dans la demande</td></tr><tr><td>A arrière-plan technologique</td><td>L cité pour d'autres raisons</td></tr><tr><td>O divulgation non-écrite</td><td></td></tr><tr><td>P document intercalaire</td><td>& membre de la même famille document correspondant</td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T theorie ou principe à la base de l'invention	X particulièrement pertinent à lui seul	E document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	Y particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D cité dans la demande	A arrière-plan technologique	L cité pour d'autres raisons	O divulgation non-écrite		P document intercalaire	& membre de la même famille document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T theorie ou principe à la base de l'invention														
X particulièrement pertinent à lui seul	E document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date														
Y particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D cité dans la demande														
A arrière-plan technologique	L cité pour d'autres raisons														
O divulgation non-écrite															
P document intercalaire	& membre de la même famille document correspondant														

OFB1 norm 1503 03 82