

不純物を添加した PtMnSb 薄膜の磁気光学特性

今村 正文**・小山 政洋**・小柳 剛*・松原 覚衛*

Magneto-Optical Properties of Impurity-Doped PtMnSb Films

Masafumi IMAMURA, Masahiro KOYAMA, Tsuyoshi KOYANAGI
and Kakuei MATSUBARA

Abstract

Magnetic and magneto-optical properties of the $\text{Pt}_{0.1-x}\text{Y}_x(\text{MnSb})$ film, where an element Y of Tb, Si or Ge was substituted for Pt, have been investigated to aim at developing a PtMnSb film with a perpendicular magnetization and a large Kerr rotation. $\text{Pt}_{0.1-x}\text{Y}_x(\text{MnSb})$ films were prepared by an rf-sputtering using a MnSb sintered target, on which Pt and Y sheets placed. The crystalline structure of a $\text{Pt}_{0.1-x}\text{Y}_x\text{MnSb}$ films prepared was found to be considerably lowered from the Cl_b phase of a stoichiometric PtMnSb with increasing x. For Y=Tb, Ge, the anisotropy constant K_u of the films was found to increase with increasing the value of the content of Y up to $-4.5 \times 10^5 \text{erg/cc}$, which was about 3 times as large as that of a PtMnSb film, and for Y=Si, the value of K_u decreased. The coercive force H_c for Y=Tb was greater than that of a PtMnSb film, and the polar Kerr rotation angle was found to decrease monotonously with increasing x.

1. はじめに

現在の磁気記録方式では、主として記録媒体の長手方向あるいは面内方向の残留磁化を用いて記録再生を行っている。しかしこの方式では残留磁極面に作用する強い減磁作用の影響のために、高密度記録が得られていない。そのために、これまで大きな垂直磁気異方性をもついくつかの光磁気媒体について研究がなされている。例えば、すでに実用の段階に入っている TbFeCo 系のアモルファス垂直磁化膜はカー回転角 θ_K が 0.5° 程度と小さく、さらに表面の酸化等による構造不安定性という欠点があるなどの問題がある。

PtMnSb ホイスラー合金 (Cl_b 型構造) は 1970 年に K. Watanabe¹⁾ により結晶構造、磁気特性について研究され、1983 年に P. G. van Engen²⁾ らにより、これまで知られていた光磁気材料の中でもっとも大きい磁気光学効果 ($\theta_K = -1.27 \text{deg.}$; $\lambda = 720 \text{nm}$) をもつ材料として報告された新しい光磁気材料である。このカー回転角は TbFeCo の約 2~3 倍と大きく、この巨大な磁気光学効果について、半金属的なバンド構造での選択的な電気双極子遷移によるものであると説明されている³⁾。また、キュリー温度を超えて数 100° に過熱しても安定であり、有望な光磁気材料となる可能性がある。

著者らは、すでに rf スパッタ法^{4),5),6)} を用いてこの合金薄膜の作製を行い、カー回転角 $\theta_K = -2^\circ$ (印加磁界 $H = 5 \text{ KOe}$) の値を得ている。その後、電子ビーム蒸着法⁷⁾ などによって作製され、磁気および磁気光学的特性についても報告がなされている。しかし垂直磁気異

*電子工学科

**大学院電子工学専攻

方性エネルギーが小さいために磁化容易軸が面内方向で、保磁力 H_c が小さいという欠点がある。これを改善するために、Pt サイトにおける置換 (Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Au), Mn サイトにおける置換 (Cr, Fe, Co) が行われているが、カー回転角は約 1/2 以下に減少し、垂直磁化膜にはなっていない⁹⁾。また多層構造薄膜⁹⁾や微細加工¹⁰⁾による試みもなされているが、垂直磁化膜は作られていない。

本研究では、Pt サイトを希土類元素の Tb, および 4 族元素の Si, Ge で置換し、それらの薄膜の垂直磁気異方性と磁気光学特性に及ぼす効果について検討した。

2. 実験方法

薄膜の作製には rf スパッタリング装置を用い、ターゲットは直径 80mm ϕ の MnSb 焼結体ディスク上に Pt シートおよび添加物シートを置く複合ターゲットを使用した。試料はターゲットと添加物のシートの面積比を変化させて作製した。ここで、面積比 x は Pt, 添加物 Y のチップおよび MnSb ディスクの表面積をそれぞれ S_{Pt} , S_Y , S_{MnSb} とすると

$$x = \frac{S_Y}{S_{Pt} + S_Y + S_{MnSb}} \quad (1)$$

で与えられるものとし、その面積比で作製した薄膜を $Pt_{(0.1-x)}Y_x(MnSb)$ で表わす。 $x = 0$ の $Pt_{0.1}(MnSb)$ 薄膜の実際の組成比は Pt=31at.%, Mn=36at.%, Sb=33at.% であり、わずかに Mn が過剰である。本実験では、面積比 x を 0~0.1 の間で変化させた。作製条件は、rf パワーを 100W, スパッタガスとして Ar (99.99%) を用い、全ガス圧を 1.0×10^{-2} Torr とした。基板はソーグライムガラスを使用し、基板温度は 300°C とした。

結晶構造の解析には、X線回折装置を用い、磁気特性の測定には振動試料型磁力計 (VSM) を使用して室温における磁化曲線より飽和磁化 M_s , 保磁力 H_c , 垂直磁気異方性 K_u を求めた。 K_u は磁化曲線を用いて計算する面積法により垂直磁気異方性エネルギー K を求め、次式で K_u を求めた。

$$K_u = K - 2 \pi M_s^2 \quad (2)$$

ここで、 $2 \pi M_s^2$ は反磁界エネルギーである。この式で定義される K_u により、その値が正であれば磁化容易軸は膜面に垂直であり、負の場合は膜面内方向ということが判断できる。

磁気光学効果としては極カー効果 (カー回転角) を印加磁界 5 kOe, 測定波長 λ は 440~800nm の範囲で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ 薄膜

3.1.1 $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ 薄膜の結晶学的性質

Fig. 1 に Tb の添加量が異なる $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ 薄膜の X線回折パターンを示す。Tb の添加量の増加に伴い PtMnSb の (111), (220), (311) 面の各回折ピーク強度が減少し、PtMnSb 相の結晶性が悪化している。面積比 $x = 0.026$ 以下では $PtSb_2$ 等の不純物相も結晶化しているが、それ以上の添加量では不純物相からのピーク強度も減少しており、アモルファス構造に近づいていることがわかる。この原因として、Tb の原子半径は他の構成元素に比べて大きく、Tb が結晶中の格子位置に置換されず格子点以外に入るために、薄膜の結晶化が阻害され、アモルファス構造となると考えられる。

3.1.2 $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ 薄膜の磁気特性

Fig. 2 (b) は VSM により測定した Tb 添加薄膜の磁化曲線の一例を示す。比較のために図 (a) に $Pt_{0.1}MnSb$ 薄膜の磁化曲線もあわせて示す。これらの結果から明らかのように、Tb 添加の場合 M_s が低下し、垂直方向の保磁力 H_c が増加している。また垂直磁化成分が増加しており、 $Pt_{0.1}MnSb$ 薄膜と比べて磁気特性が改善されている。

これらの磁化曲線から求めた飽和磁化 M_s および磁気異方性定数 K_u の面積比 x に対する変化を Fig. 3, Fig. 4 に示す。飽和磁化 M_s は $x = 0.026$ までは、ほぼ 420~440 emu/cc の値をとり、Tb を含まない $Pt_{0.1}MnSb$ 薄膜の M_s とほぼ同じ値であるが、Tb の添加量がそれ以上となると M_s は急激に減少している。これは、この面積比以上では Fig. 1 に示すようにアモルファス構造となることに関係しているものと考えられる。また、磁気異方性定数 K_u は Tb 添加量と共に増加しており、 $x = 0.0455$ では、 -4.21×10^5 erg/cc と $Pt_{0.1}MnSb$ 薄膜の約 2.5 倍の大きさとなっている。これは (2) 式から明らかのように、 M_s の低下と大きな垂直磁気異方性をもつ Tb の磁気特性¹¹⁾ のために、磁気特性が改善されたと考えられる。

3.1.3 $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ 薄膜の磁気光学効果

カー回転角の波長分散特性を Fig. 5 に示す。不純物を添加していない $Pt_{0.1}MnSb$ 薄膜の分散特性については、波長のピーク ($\lambda = 675$ nm) が、バルク多結晶の $\lambda = 720$ nm と異なるのは、本研究で作製した $Pt_{0.1}MnSb$ 薄膜は化学量論的組成から Mn 過剰になっているため

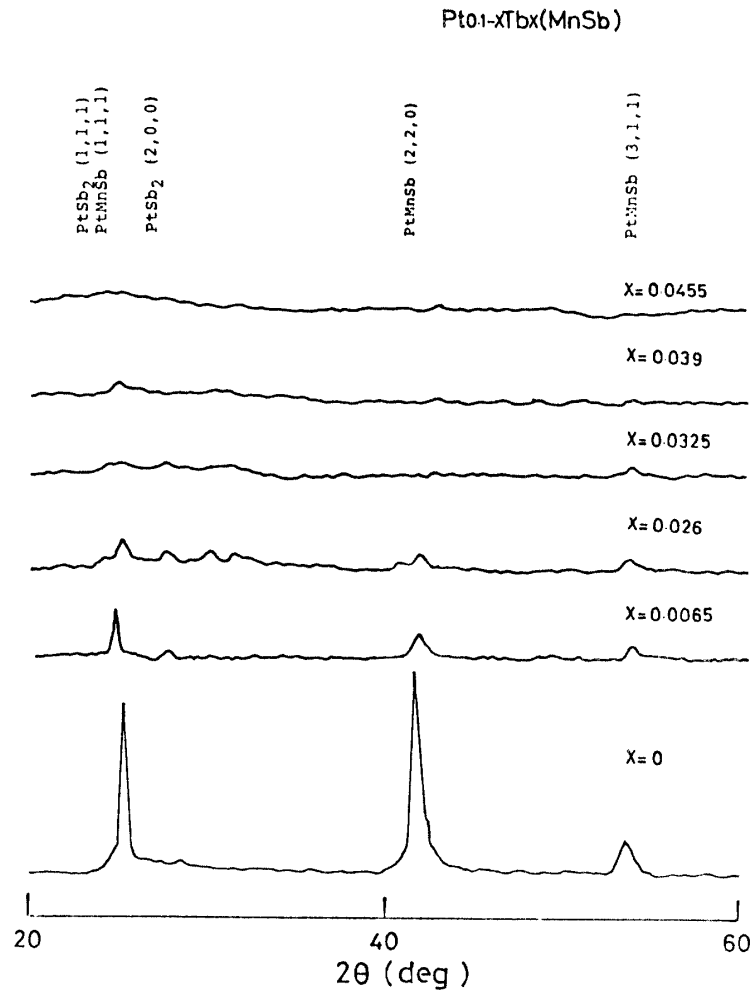


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ films.

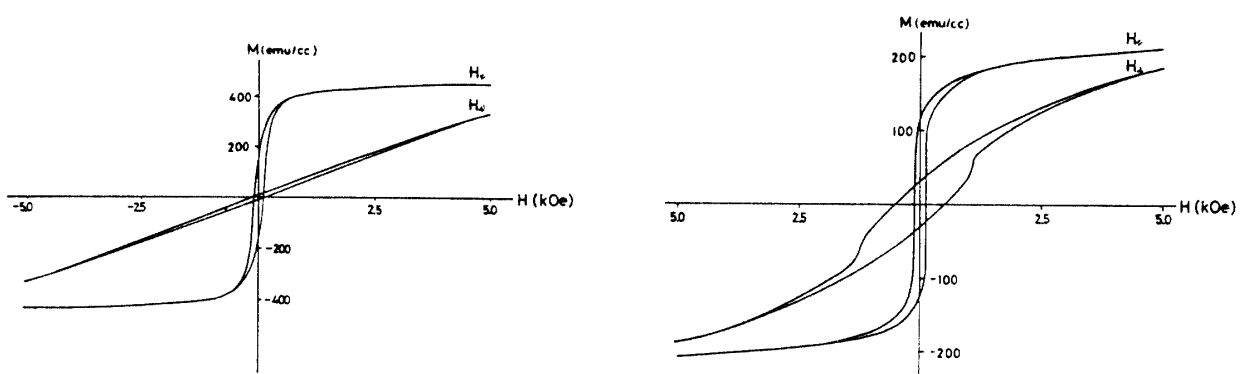


Fig. 2 M-H hysteresis curves for (a) the $Pt_{0.1}MnSb$ and (b) $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ films.

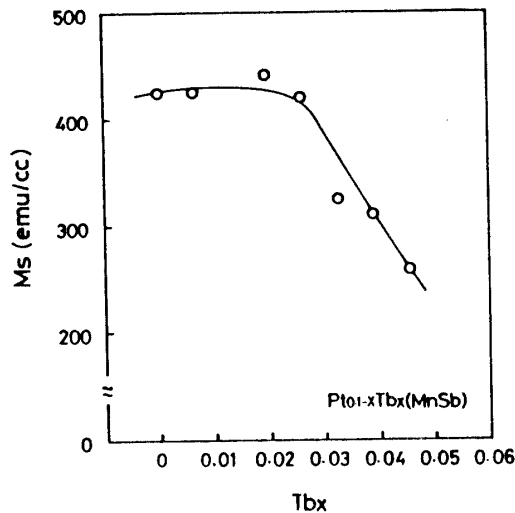


Fig. 3 Tb area ratio dependence of saturation magnetization M_s for $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ films.

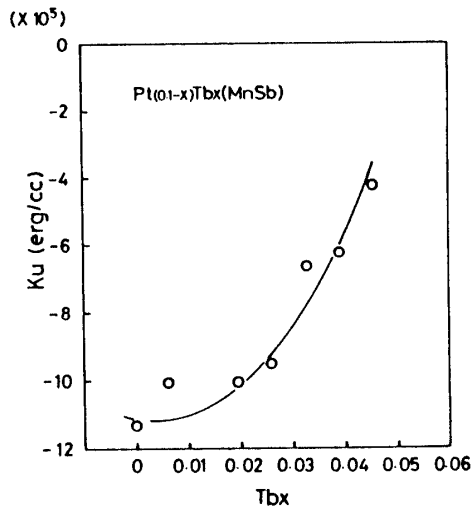


Fig. 4 Tb area ratio dependence of anisotropy constant K_u for $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ films.

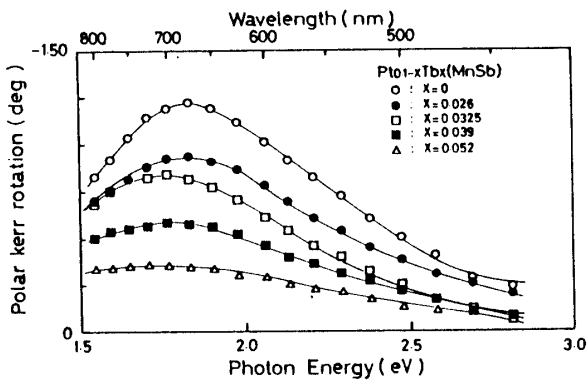


Fig. 5 Polar Kerr rotation θ_k spectra for $Pt_{(0.1-x)}Tb_x(MnSb)$ films.

あると考えられる。カー回転角のピーク値は添加量の増加と共に単調に小さくなっている。この原因は、Tbの添加量が増加するにつれて結晶性が悪くなったためと考えられる。すなわち、大きな磁気光学効果の原因はPtMnSbの $C1_b$ 構造に由来するバンド構造であり⁹⁾、Tbの添加量が増加するにつれて $C1_b$ 構造がくずれるために、カー回転角が減少すると考えられる。また、分散特性のピーク位置は675nmから700nmへと次第に低エネルギー側へシフトしており、Tb添加によりバンド構造が変化したものと考えられる。

3.2 $Pt_{(0.1-x)}Si_x(MnSb)$ 薄膜

3.2.1 $Pt_{(0.1-x)}Si_x(MnSb)$ 薄膜の結晶学的性質

Fig. 6に $Pt_{(0.1-x)}Si_x(MnSb)$ 薄膜のX線回折パターンの面積比 x に対する変化を示す。Si添加量の増加に伴い、PtMnSbの各相のピーク強度は弱くなり、それに反してMnSb相、Sb相の不純物相が析出してくる。これはSiが不純物として膜中に入り込むためにPtMnSb結晶の形成を妨げ、その結果他の相が析出したと考えられる。しかし、SiあるいはSi化合物の析出は見られなかった。

3.2.2 $Pt_{(0.1-x)}Si_x(MnSb)$ 薄膜の磁気的性質

飽和磁化 M_s の面積比 x に対する変化の割合をFig. 7に示す。面積比 $x=0.0195$ までは約420~430emu/ccとはほぼ一定の値を示しているが、それ以上の割合となるとSiの添加量に伴って M_s は増加の傾向を見せている。この増加の原因としてはFig. 6に見られるMnSbの結晶化が強く作用しているものと思われる。MnSbのバルクは約500emu/ccという大きな飽和磁化を持つ強磁性体である¹²⁾。このMnSb相からの回折ピークは $x=0.039$ 以上になると、大きくなっており M_s の変化と対応がつく。Fig. 8は磁化曲線から計算し求めた磁気異方性定数 K_u の変化を示したものである。反磁界エネルギー $2\pi M_s^2$ が $Pt_{0.1}MnSb$ 薄膜に比べ大きくなるために K_u はより小さくなり、容易軸が面内方向へ強く向き、磁気特性の改善は得られなかった。

3.2.3 $Pt_{(0.1-x)}Si_x(MnSb)$ 薄膜の磁気光学的性質

Fig. 9に $Pt_{(0.1-x)}Si_x(MnSb)$ 薄膜におけるカー回転角の波長分散特性を示す。Si添加における場合も、Tb添加の場合と同様に添加量が増加するとカー回転角は低下している。このカー回転角の低下の原因はX線回折パターンよりPtMnSb相($C1_b$ 相)の減少によるものと考えられる。また、分散ピークは $Pt_{0.1}MnSb$ 薄膜の1.84eVから1.94eVへと高エネルギー側へシフトし

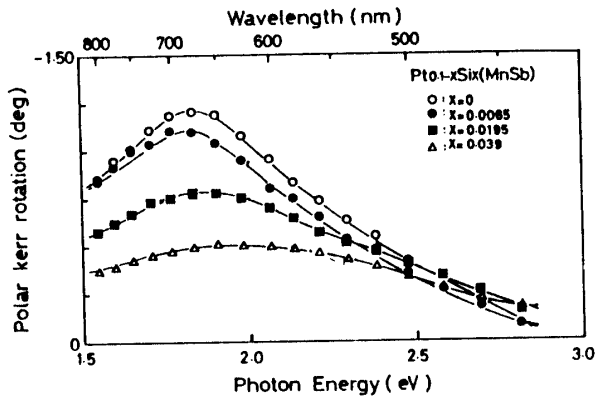


Fig. 9 Polar Kerr rotation θ_k spectra for $Pt_{(0.1-x)}Si_x(MnSb)$ films.

ており、これは MnSb 相の析出と関係しているものと考えられる。

3.3 $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ 薄膜

3.3.1 $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ 薄膜の結晶学的性質

Fig. 10 に $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ 薄膜の X 線回折パターンを示す。Si の場合と異なって面積比 $x = 0.0325$ 以下でも、不純物相はほとんど見られず $PtMnSb$ の $C1_b$ 相のみの回折ピークが得られた。それ以上の添加量では $C1_b$ 相のピークが弱くなり、MnSb 相、およびに六方晶系の結晶構造をもつ Mn_5Ge_3 の相が析出してきている。また MnSb 相が析出したために余剰となった Pt と Ge の化合物である $GePt_3$ 相も結晶化している。

3.3.2 $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ 薄膜の磁気特性

飽和磁化 M_s の x に対する変化を Fig. 11 に示す。面

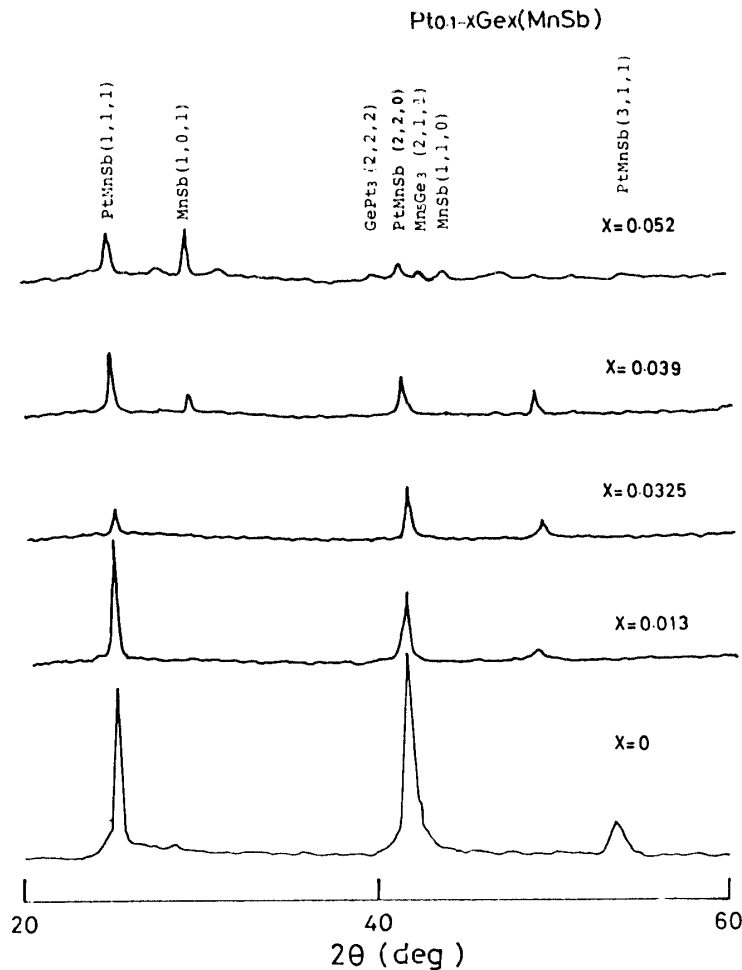


Fig. 10 X-ray diffraction patterns for $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ films.

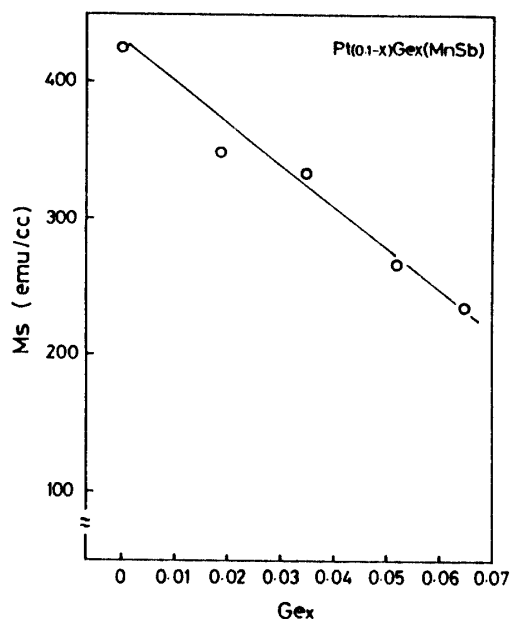


Fig. 11 Ge area ratio dependence of saturation magnetization M_s for $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ films.

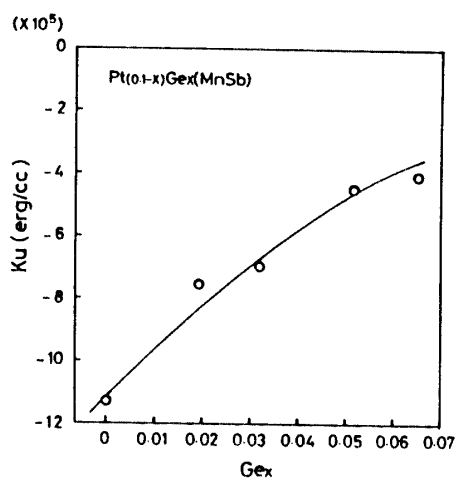


Fig. 12 Ge area ratio dependence of anisotropy constant K_u for $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ films.

積比 x の増加に対して M_s はほぼ単調に減少しており、 $x = 0.065$ で約 250 emu/cc となっている。垂直磁気異方性定数 K_u も Fig. 12 に示すように大幅な増加が見られ、特性の改善がはかられている。この理由としては、 M_s の減少と強磁性化合物の Mn_5Ge_3 の垂直磁気異方性¹¹⁾ の影響が強いと思われる。

この Ge 添加と先に述べた同じ 4 族の Si 添加との結

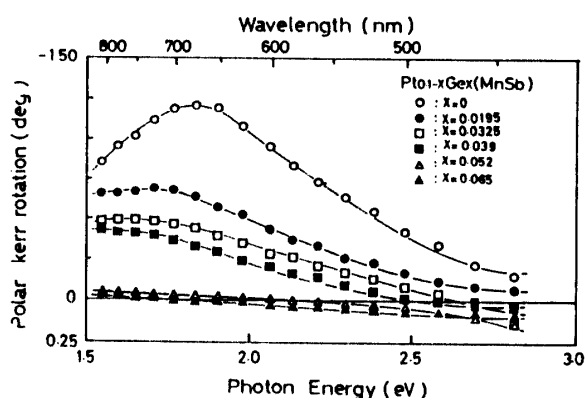


Fig. 13 Polar Kerr rotation θ_k spectra for $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ films.

果を比べて全く異なる結果となり、磁気特性は添加元素と構成元素との化合物の作りやすさに依存している。

3.3.3 $Pt_{(0.1-x)}Ge_x(MnSb)$ 薄膜の磁気光学特性

Fig. 13 にカー回転角の波長分散特性を示す。カー回転角は結晶構造の変化に伴って低下している。 $x = 0.039$ までは長波長側におけるカー回転角が徐々に低下しているが、 $x = 0.052$ 以上になると、カー回転は急激に減少し、測定波長全範囲に渡り $0 \sim 0.1^\circ$ 程の小さな値となっている。また高エネルギー側でカー回転角が正となっているのは Mn_5Ge_3 等の不純物相によるものと考えられる。

4. まとめ

rf スパッタ法により、Tb, Si, Ge を添加した PtMnSb 薄膜を作製し、その結晶性、磁気特性、および磁気光学特性を調べた。

添加量の増加に伴い、PtMnSb ホイスラー合金の $C1_b$ 相はくずれていき MnSb 相、Sb 相や添加元素との化合物相等の不純物相が析出してくることがわかった。これは、添加した Tb, Si, Ge が Pt 格子サイトに完全に置換できず、その結果 $C1_b$ 型の結晶構造が歪むとして説明した。

置換化合物の磁気特性の結果は、Tb 添加と Ge 添加では垂直磁気異方性定数 K_u が増加し、いずれも PtMnSb の約 2.5 倍の $-4.5 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ の値をもつ。これは、置換化合物の飽和磁化 M_s が減少したこと、Tb および析出した Mn_5Ge_3 の生成によって垂直軸方向での磁気異方性エネルギーが増加したことによるものとして説明した。

一方置換化合物のカー回転角は PtMnSb 薄膜より減

少しした。これはPtMnSbの巨大なカー効果があるが、この材料がもつ特異なバンド構造とスピン-軌道相互作用によるものであり³⁾、不純物を添加することによりバンド構造が変化し、スピン遷移確率が減少したためである。また波長分散特性のピーク位置のシフトが見られたが、これは不純物を添加することによるバンド構造の変化により定性的に説明できる。

参 考 文 献

- 1) K. Watanabe: J. Phy. Soc. Jpn. 28, 308 (1970) .
- 2) P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman: Appl. Phys. Lett. 42 (2) 202 (1983) .
- 3) R. A. de Groot, F. M. Meuller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow: J. Appl. Phys. 55 (6) 2151 (1984) .
- 4) 大山隆治・阿部順一・松原覚衛, 日本応用磁気学会誌, 9, 145 (1984) .
- 5) R. Ohyama, T. Koyanagi, and K. Matsubara: J. Appl. Phys. 61, 2347 (1987) .
- 6) 庄司・永井・村山・小野・藤森, 日本応用磁気学会誌, 10, 191 (1986) .
- 7) T. Inukai, M. Matsuoka, and K. Ono: Appl. Phys. Lett. 49, 52 (1986) .
- 8) T. Inukai, N. Sugimoto, M. Matsuoka, and K. Ono: Advances In Magneto-Optics 217 (1987) .
- 9) K. Matsubara, M. Koyama, T. Koyanagi, Y. Watanabe, and T. Yoshitomi: Advances In Magneto-Optics 213 (1987) .
- 10) 八田・塩野・足立, 日本応用磁気学会予稿集 1 pD-7 (1987) .
- 11) 近角・太田・安達・津屋・石川 編, 磁性体ハンドブック 朝倉書店.
- 12) 大山隆治, 山口大学大学院修士論文 (1986) .
(昭和63年4月15日受理)