ホイスラー合金 PtMnSb における磁気カー効果の 強磁場特性と組成依存性

High Magnetic Field Effect and Composition Dependence of Magneto-Optical
Kerr Rotation for the Heusler Compound PtMnSb

高梨弘毅・渡部 順・木戸義勇・藤森啓安

東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980)

K. Takanashi, J. Watanabe, G. Kido and H. Fujimori

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 1-1, Katahira 2-chome, Aoba-ku, Sendai 980

The magneto-optical Kerr rotation angle θ_K for a polished surface of bulk PtMnSb was measured at 632.8 nm in high magnetic fields. The saturation value of θ_K for the stoichiometric sample was 1.42° in the as-polished state, and it was enhanced to 1.75° by annealing at temperatures higher than 400°C . It is suggested that the enhancement of θ_K is caused by the decrease in the imaginary part of the diagonal element of dielectric constant. It was also found that θ_K depends strongly on the composition in the Pt-Mn-Sb ternary system and takes a maximum at the stoichiometric composition.

Key words: PtMnSb, magneto-optical Kerr rotation, high magnetic field, annealing effect, composition dependence

1. はじめに

Cl_b 型ホイスラー合金の一つである PtMnSb の磁気光学効果に関する研究は、すでに薄膜において数多くなされている^{1)~3)}。我々は、薄膜研究の基礎となるべきバルクの PtMnSb の詳細な研究を続けている。そしてこれまでに、バルクの PtMnSb の研磨表面における磁気カー回転角 θ_K がアニールによって著しく増大し van Engen らの報告値⁴⁾の2倍近い値を示すことを発表した⁵⁾。またさまざまな表面分析の結果からその増大が表面酸化に起因するものではないことを明らかにし、PtMnSb が本来アニール後に示すような大きな θ_K を持っている可能性を指摘した^{5), 6)}。しかし θ_K のアニールによる増大の原因を考察するに当たって重要な課題が残されていた。すなわち、研磨したままの表面における θ_K は 1 T 程度の磁場では飽和が十分でなく、そのためにこれまでに測定された θ_K は過小評価されているおそれがあった⁶⁾。そこで本論文ではまず、最大 15 T の強磁場の下で θ_K を測定し飽和値を決定したのでその結果を報告

する。そして θ_K のアニールによる増大に対して、誘電率の変化という観点から考察を行う。次に、PtMnSb の組成を化学量論的組成からずらしたときの θ_K について報告し、X 線回折や磁化のデータと比較してその結果を議論する。

2. 実験方法

PtMnSb のバルク試料は高周波熔解で作製され、鏡面仕上げはダイヤモンドペースト研磨により行われた。研磨された試料のアニールは、 10^{-6} Torr 台の真空下で 100°C から 600°C の範囲で2時間行った。強磁場下における θ_K の測定は最大磁場 15 T まで印加することのできる東北大金属超伝導材料開発施設の水冷マグネットを利用し、波長 632.8 nm の下で行った。 θ_K のスペクトルは、通常の電磁石を使い磁場 1 T で波長 400 nm から 1000 nm の範囲で測定した。磁化は VSM を用いて測定され、構造は通常の X 線回折により調べられた。組成分析は、誘導結合プラズマ発光法 (ICP) によって行われた。

3. 実験結果および考察

3.1 強磁場下における磁気カー効果

Fig. 1 に、化学量論組成の PtMnSb バルク試料の研磨したままの状態と、研磨後 500°C でアニールした状態における強磁場下での θ_K の磁場依存性を示す (文献 7 より再録)。実際には、磁場は 15 T まで印加されたが、 θ_K の飽和のようすを見やすくするために 4 T までのデータを示してある。アニールした状態での θ_K は 1 T の磁場で飽和しているのに対し、研磨したままの状態での θ_K を飽和させるには約 2 T の磁場が必要である。 θ_K の飽和値は研磨したままの状態では 1.42° 、アニール後で 1.75° であり、どちらも van Engen らの報告値 0.93° よ

Fig. 1 Magnetic field dependence of the Kerr rotation angle θ_K at 632.8 nm in bulk samples of PtMnSb; as-polished (solid line) and annealed at 500°C after polishing (dashed line).

Fig. 2 Spectra of the Kerr rotation angle θ_K in PtMnSb samples; as-polished (solid circles) and annealed at 500°C after polishing (open circles).

りもかなり大きい値となっている。さらに重要なことは、飽和値で見てもアニール後の θ_K は研磨したままの状態の θ_K に比べて増大していることである。また θ_K のアニール温度依存性を調べることで、 θ_K は400°C以上のアニールで顕著な増大を示すことが分かった⁷⁾。我々はこの原因として、機械研磨によって生じた表面における歪などの構造的乱れが θ_K を減少させており、ア

Fig. 3 Real (ϵ'_{xx}) and imaginary (ϵ''_{xx}) parts of diagonal dielectric constants in PtMnSb samples; as-polished (solid line) and annealed at 500°C after polishing (dashed line).

ニールによる乱れの緩和が θ_K の値を本来の値に回復させると考えている⁷⁾。

本論文ではさらに、 θ_K と誘電率との関係という観点から θ_K のアニールによる増大について考察を加えておく。Fig. 2は、アニール前後における θ_K のスペクトルを示す。ただし、研磨したままの状態のスペクトルは磁場1 Tでの θ_K の値から、波長632.8 nmにおける強磁場下でのデータを用いて飽和値に換算したものである。Fig. 2より θ_K の増大はピークを取る波長700 nm (1.77 eV)付近で顕著に見られることが分かる。Fig. 3は反射率のスペクトル⁵⁾からクラマース・クローニッヒの関係によって導出されたアニール前後での誘電率の対角成分 ϵ'_{xx} と ϵ''_{xx} のスペクトルである。ただし ϵ'_{xx} は実数成分、 ϵ''_{xx} は虚数成分を表している。Fig. 2とFig. 3を比較すると、 θ_K のピークとなる波長の近傍で ϵ'_{xx} が0および1を横切り、その波長はアニール前後でほとんど変わっていないことが分かる。一方、 ϵ''_{xx} はアニール前に比べアニール後の方が値が小さくなっている。 θ_K はよく知られているように磁気光学効果の原因となる誘電率の非対角成分である ϵ_{xy} のほかに対角成分 ϵ_{xx} にも関係し、次のように表される。

$$\theta_K = \text{Re} \left(\frac{\epsilon_{xy}}{\sqrt{\epsilon_{xx}(1 - \epsilon_{xx})}} \right) \quad (1)$$

ここに、 $\epsilon_{xx} = \epsilon'_{xx} + i\epsilon''_{xx}$ 、 $\epsilon_{xy} = \epsilon'_{xy} + i\epsilon''_{xy}$ であり、 $\text{Re}(\dots)$ は括弧内の実数成分を意味している。式(1)は、 ϵ'_{xx} が0および1のとき θ_K は増大し、さらに光の損失を与える ϵ''_{xx} が小さいほど増大の度合いが大きいことを示している⁸⁾。いま、PtMnSbでは ϵ_{xy} がアニール前後であまり変化しないと仮定しても、Fig. 3に示されているアニール後の ϵ''_{xx} の減少から式(1)を使って θ_K の増大を評価すると約

20%に達し、実験結果 (Fig. 2) をほぼ説明できる。したがって、PtMnSbにおける θ_K のアニールによる増大には ϵ_{xx}' の減少が大きく寄与していることが示唆される。

3.2 磁気カー回転角 θ_K の組成依存性

Fig. 4は、本研究において作製されたPtMnSbバルク試料の分析によって得られた組成を3元相図上に示したものである。すべての試料に番号 (No.) が付してある。化学量論組成 (No. 1) を中心に Pt, Mn, Sb 各々の組成を

Fig. 4 Compositions of the prepared samples in the Pt-Mn-Sb ternary system. All samples are numbered from one to ten. © (No. 1) indicates the stoichiometric sample.

増減させた試料が計 10 個作製された。Table 1 に、作製されたすべての試料の X 線回折、室温での磁化測定、 θ_K の結果をまとめて示す。 θ_K の値は 500°C でアニールした状態での 632.8 nm における値を記してある。Table 1 より、 $C1_b$ 単相となる領域は化学量論組成を含めて Mn 過剰側に広がっており、その他の組成では $C2$ 相 ($PtSb_2$), $L1_0$ 相 ($PtMn$), $B8_1$ 相 ($MnSb$) などの別の相と共存状態になっていることが分かる。この結果は増本らの報告⁹⁾とほぼ一致している。一方、磁化および θ_K は化学量論組成 (No. 1) で最大となり、それより組成がずれると減少する傾向が見られる。Fig. 5 に、Pt と Sb の組成比をほぼ一定にして Mn 組成を変化させた試料 (No. 1~No. 6) の θ_K のスペクトルを示す。No. 5, No. 6 の試料は非磁性体である $PtSb_2$ との共存状態であるため、 θ_K の値は化学量論組成 (No. 1) の試料に比べ全体的に小さいが θ_K のピーク位置は変化していない。一方、Mn 過剰である No. 2, No. 3 の試料では θ_K のピーク位置が長波長側にシフトしている。この領域では $C1_b$ 単相状態であり、したがって $C1_b$ 型結晶構造の中に過剰の Mn 原子が入り込むことで電子のバンド構造に変化が生じた可能性もあると考えている。

4. ま と め

我々はバルクの PtMnSb の研磨表面の θ_K を、波長 632.8 nm において強磁場下で測定した。 θ_K の飽和値

Table 1 Structure, magnetization (M) and magneto-optical Kerr rotation angle (θ_K) for the Pt-Mn-Sb ternary system

Sample Number	Composition (at.%)			Structure type	M (emu/g)	θ_K (degree)
	Pt	Mn	Sb			
1	33.5	33.4	33.1	$C1_b$	54.3	1.75
2	32.2	35.1	32.7	$C1_b$	52.3	1.34
3	31.9	37.2	30.9	$C1_b$	50.5	0.73
4	29.9	40.2	29.9	$C1_b$	47.5	0.64
5	34.4	31.8	33.8	$C1_b+C2(w)$	46.0	1.38
6	36.0	30.2	33.8	$C1_b+C2(w)+L1_0(w)$	37.5	1.07
7	37.5	31.1	31.4	$C1_b+C2(w)+L1_0(w)$	28.7	0.78
8	30.2	35.1	34.7	$C1_b+C2(vw)+B8_1(w)+L1_0(vw)$	51.6	1.39
9	32.0	31.6	36.4	$C1_b+C2(w)$	49.5	0.82
10	35.3	34.7	30.0	$C1_b+L1_0(w)$	44.8	1.48

w: weak vw: very weak

Fig. 5 Spectra of the Kerr rotation angle θ_K for the samples in the Pt-Mn-Sb ternary system, (a) No. 1, No. 2, No. 3 and (b) No. 1, No. 5, No. 6. The composition for each sample number is shown in Table 1.

は、研磨したままの状態では 1.42° 、アニール後で 1.75° であり、両者とも van Engen らの報告値⁴⁾に比べればかなり大きな値となった。また θ_K の飽和値においてもアニール前後で差異が存在するが、この原因として研磨したままの状態では研磨によって生じた表面での構造的な乱れのために θ_K が減少していることが考えられる。クラマース・クローニッヒの解析によって、 θ_K のアニールによる増大が ϵ''_{xx} の減少によっても説明されることが示唆された。ただし、これはあくまで ϵ_{xy} がアニール前後で変化しないことを仮定した上での議論であり、より明確にするためには θ_K と同時に磁気カー楕円率を測定しアニールによる ϵ_{xy} の変化を調べる必要がある。また構造的な乱れと ϵ''_{xx} とを関係づけるメカニズムについてはまだ明らかでなく、将来の課題である。

化学量論組成から組成をさまざまに変化させた PtMnSb のバルク試料も作製された。そして θ_K はかなり組成に敏感であり、化学量論組成で最大となることが分かった。

謝 辞 強磁場下における θ_K 測定に協力して下さった東北大金研超伝導材料開発施設の方々に感謝いたします。 θ_K のスペクトル測定の便宜を供して下さった電磁研・渡辺清博士に謝意を表します。また、組成を変化さ

せたさまざまな PtMnSb のバルクの試料の作製と θ_K 測定に協力して下さった東北大学工学部学生・松永植樹氏（現三菱銀行）に感謝します。最後に、本研究全体を通じて有益な助言を下された農工大・佐藤勝昭博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) K. Takanashi, H. Fujimori, M. Watanabe, M. Shoji and A. Nagai: in Proceedings of the MRS Int'l Mtg. on Adv. Mater., Tokyo, 1988, ed. by M. Dohyama, S. Somiya and R. P. H. Chang, Vol. 10, pp. 397~402, MRS, Pittsburgh (1989).
- 2) R. Ohya, T. Koyanagi and K. Matsubara: *J. Appl. Phys.*, **61**, 2347 (1987).
- 3) T. Inukai, K. Matsuoka and K. Ono: *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 52 (1986).
- 4) P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman: *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 202 (1983).
- 5) K. Takanashi, H. Fujimori, J. Watanabe, M. Shoji and A. Nagai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2351 (1988).
- 6) 高梨弘毅, 藤森啓安, 渡部 順, 庄司益宏, 永井愛作: 日本応用磁気学会誌, **13**, 179 (1989).
- 7) K. Takanashi, J. Watanabe, G. Kido and H. Fujimori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, to be published.
- 8) H. Feil and C. Haas: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 65 (1987).
- 9) H. Masumoto and K. Watanabe: *Trans. JIM*, **11**, 386 (1970).

1990年1月8日受理, 1990年3月13日採録