MnSb/PtSb 人工格子薄膜の作製と磁気光学特性

Preparation and Magneto-Optical Properties of MnSb/PtSb Multilayers

阿武俊彦*・新庄輝也

京都大学化学研究所, 京都府宇治市五ヶ庄 (〒611)

T. Anno* and T. Shinjo

Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Uji, Kyoto 611

Multilayered films of MnSb/PtSb were prepared by alternately depositing Sb/Mn and Sb/Pt in ultrahigh vacuum, and structural, magnetic and magneto-optical properties were investigated. *c*-oriented epitaxial multilayers were obtained when the Sb/Pt layer is less than 2 monolayer thick ($\sim 12\text{\AA}$) and the substrate temperature is between 110 and 125°C .

Key words: multilayer, ultrahigh vacuum, MnSb, PtSb, *c*-oriented epitaxial multilayer, magneto-optical property

1. はじめに

異なる金属を組み合わせた人工格子薄膜を作製し、その磁性の検討が多く行なわれている。しかし、ほとんどの組み合わせが単金属同士または、その合金系であり、金属間化合物同士の人工格子の作製についての研究はごくわずかである。スパッタリング法による PtMnSb 系の報告があるが¹⁾、蒸着法では報告されていない。金属間化合物は単金属と異なり、複雑なバンド構造を持つので、人工格子が可能であれば、さまざまな新しい効果が期待できる。また、一方の金属間化合物として強磁性体を用いると新たな磁気特性を示す人工格子が生成される可能性がある。しかも、人工格子化の特長を引き出すためには、エピタキシャル成長する系により興味もたれる。

本研究では、強磁性体金属化合物の MnSb を基本として MnSb/PtSb 人工格子を作製してその構造を調べ、金属間化合物の人工格子薄膜作製の可能性を検討するとともに、得られた膜の磁気特性と光磁気特性を調べた。Pt を選んだのは、PtSb が MnSb と同一の結晶構造で、面内の格子定数がほとんど同じであることおよび Co/Pt 系で見られるような光磁気特性の改善を期待し

たためである。

2. 実験方法

超高真空蒸着装置を使用し、 1×10^{-8} Torr 以下に排気後、 1×10^{-8} Torr 以下の真空度で Sb 膜を下地層として堆積後、Mn (99.9%), Sb (99.9999%) および Pt (99.9%) のインゴットを用いてシャッターコントロールにより $(\text{Sb} \rightarrow \text{Mn}) \times m \rightarrow (\text{Sb} \rightarrow \text{Pt}) \times n$ の順で各層を 15 回堆積して人工格子薄膜を作製した。設計周期の表記として以下 $\{[(\text{Sb}(a)\text{Mn}(b))]_m[\text{Sb}(c)\text{Pt}(d)]_n\}_{15}$ と表す。ここで a, b, c, d はそれぞれ膜厚、 m, n は繰り返しの回数を表す。本実験では、 $a=13\text{\AA}$, $b=5\text{\AA}$ および $c=4\text{\AA}$, $d=2\text{\AA}$ を一定とした。Mn の厚さは、Sb/Mn 積層膜で飽和磁化の値が MnSb のバルク値 (710 emu/cc)²⁾ と一致するには、この厚さまで薄くする必要があった。この厚さは MnSb 3 ユニットに相当する。Sb の厚さは、Mn, Pt に対し原子比が 1:1 となるように選んだ。これらの膜厚により、一定の厚さの MnSb 中に PtSb を単位格子ずつ挿入できることになる。基板は、ポリイミドを用いた。人工周期および結晶構造については X 線回折 (XRD) より、また磁化の測定は、振動試料型磁力計 (VSM) により評価した。極カー回転角は、偏光面変調法を用いて、印加磁場約 10 kOe, $\lambda=400\sim 800 \text{ nm}$ の波長で測定した。

3. 結果および考察

3.1 MnSb, PtSb 膜の構造

NiAs 型では成長方位において *c* 面配向が可能であれば Fig. 1 に示すように Sb/Mn/Sb/Mn ... となり、MnSb の Mn 面のみを周期的に Pt で置き換えることが可能となる。*c* 面配向した NiAs 型の人工格子を得るためには下地膜が必要で、MnSb がエピタキシャル成長する下地として Sb が知られている³⁾。Sb 下地層は、アモルファス基板上で室温 $\sim 90^\circ\text{C}$ の基板温度の範囲で強く *c* 面配向したものが得られる。本実験では、Si など通常用いられる単結晶基板は、格子定数が小さいため MnSb

* Permanent address: Ube Lab., Ube Ind., Ltd., 1978-5 Kogushi, Ube 755

Fig. 1 Schematic structures for MnSb and MnSb/PtSb multilayered film.

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of [Sb(13)-Mn(5)]₃₀ multilayered film at $T_s = 125^\circ\text{C}$.

が c 軸以外の方位に成長してしまうので用いることはできなかった。また、ガラス基板上よりもポリイミド基板の方が Sb の結晶性の良いものが得られたのでポリイミドを用いた。下地の Sb 膜の膜厚は 400Å、基板温度は 75°C とした。

Fig. 2 に設計周期 [Sb(13Å)Mn(5Å)]₃₀、基板温度 125°C で作製した試料の XRD パターンを示す。MnSb (001) の回折ピークが観測され、 c 面配向した Sb 上に MnSb が強く c 面配向して成長していることがわかる。PtSb 膜については、この化合物⁴⁾の薄膜に関する報告がほとんどないので幾つかの膜厚、基板温度で製膜をした結果、製膜条件として PtSb 1 ユニットに相当する周期の [Sb(4Å)Pt(2Å)]₂₀、基板温度 150°C を選ぶとよいことがわかった。この膜の XRD パターンを Fig. 3 に示す。PtSb の (002), (004) からの回折ピークのみが観測され、ほぼ層全体が反応して NiAs 型 PtSb が生成していると考えられた。

3.2 MnSb/PtSb 人工格子薄膜

3.2.1 結晶構造 小角域の XRD パターンのピークより得た実際の膜の周期と設計周期との関係を Fig. 4 に示す。この図より結晶化による格子定数の変化を含めると、ほぼ設計どおりの周期の膜ができていることが確

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of [Sb(4)-Pt(2)]₃₀ multilayered film at $T_s = 150^\circ\text{C}$.

Fig. 4 Comparison between the observed multilayer periods estimated from X-ray diffraction and designed periods.

認できた。

$n=1$ として基板温度を 75°C から 200°C まで変化させて作製した試料の MnSb(002) 周辺の XRD パターンを Fig. 5 に示す。この図より基板温度 110°C より 125°C の間でのみサテライトピークが確認された。100°C 以下では結晶化せず、また 150°C 以上では層間での混合が起こるため、サテライトピークの位置も変化しており、人工周期が短くなることがわかった。しかし、基板温度 110°C より 125°C の間でも、Mn や Pt を蒸着した後 30 秒の間隔をおいて蒸着をしないと MnSb の c 面配向は観測されなかった。Mn や Pt が Sb 中を拡散して NiAs 型の構造を作るのにはある程度の時間が必要であると考えられた。

Sb/Mn 層厚を一定として Sb/Pt 層厚を変えて作製した試料の MnSb の (004) 周辺の XRD 回折パターンを Fig. 6 に示す。 $n=2$ まではサテライトピークが観測されるが、 $n=3$ 以上ではアモルファスとなり、 $n=3$ 以上では容易には作製できないことがわかった。 $n=1$ ではわずかに MnSb(004) のピークも観測され、PtSb が完全には挿入されず上下の MnSb が繋がった部分が存在しているが、 $n=2$ では $-2 \sim +4$ 次まで観測され、相当急峻な界面が形成されており、MnSb の構造中に 2 ユニッ

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $[\text{Sb(13)Mn(5)}]_2[\text{Sb(4)Pt(2)}]_n$ multilayered films as a function of substrate temperature.

ト程度の PtSb を挿入できることがわかった。さらに面内方向についても透過 XRD パターンを調べた結果、得られた膜は NiAs 型結晶構造のエピタキシャル成長した人工格子であり、成長した方位は下地 Sb も含めて

$\text{Sb}(001) \parallel \text{MnSb}(001) \parallel \text{PtSb}(001)$

$\text{Sb}[110] \parallel \text{MnSb}[110] \parallel \text{PtSb}[110]$

であった。しかし、 $n=2$ では MnSb 単層膜よりも a 軸長が 1% 程度短くなっており膜に歪が生じていることがわかった。歪の無いものを作製できれば $n=3$ 以上でも配向した膜が得られる可能性があると考えられる。MnSb 厚の依存性は省略するが $[\text{Sb(13)Mn(5)}]_2[\text{Sb(13)Pt(5)}]_2$ の短い周期でもエピタキシャル成長することが確認できた。

3.2.2 磁気および光磁気特性 Sb/Pt の積層回数 n と MnSb 堆積当たりの飽和磁化 $M_{s, \text{MnSb}}$ の関係を Fig. 7 に示す。ここで $M_{s, \text{MnSb}}$ は、VSM により求めた磁化モーメントを Sb/Mn 層の全体積で割ったものである。全体積は、XRD より求めた Sb/Mn の厚さ ($=39\text{\AA}$)、試料面積および積層回数の積を用いた。なお、いずれの膜も容易軸は面内であった。図より Sb/Pt を挿入しないときは、バルク値の 710 emu/cc と一致した値が得られた。Sb/Pt 層を挿入するとエピタキシャルな人工格子が作製できる $n=1$ と 2 では急激に磁化が減少していくが、 $n=3$ 以上では再び増加しており、配向性の有無と磁化の増減には何らかの関係があると考えられた。しかし、別の化合物が界面部で生成していることも考えられるので非常に短い周期で試料を作製した。この試料は完全に反応して PtMnSb となり、 $M_{s, \text{MnSb}}$ は約 600 emu/cc

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of multilayers as a function of number n in a multilayer, $[\text{Sb(13)Mn(5)}]_2[\text{Sb(4)Pt(2)}]_n$.

Fig. 7 $M_{s, \text{MnSb}}$ as function of number n in a multilayer, $[\text{Sb(13)Mn(5)}]_2[\text{Sb(4)Pt(2)}]_n$.

で、界面にこれと同じ化合物層が存在していると、磁化の減少はもっと小さいと考えられる。さらに $n=2$ の試料について 200°C で 2 時間熱処理を施したが、磁化の値はほとんど変化しなかった。この試料でも結晶構造は保たれており、 c 面配向の得られない他の周期のものが熱処理により一様に磁化が増加することとは異なっていた。界面の Sb-Mn-Sb-Pt-Sb の構造での Mn は磁化は持たないことも考えられるが、MnSb 厚を半分にした試料でもほとんど同じ飽和磁化の値であることから、界面ではなく MnSb 層全体で磁化が減少していると考えられる。面内方向の XRD パターンは、 a 軸方向が縮んでいることを示しており、 c 面配向した試料では Fig. 1 に示した Mn 面の Mn-Mn 距離が短くなることにより磁化が全体的に減少したことが原因の一つと考えられる。

次に $n=0, 2$ および 3 の周期の膜のカーン回転角の波長依存性を Fig. 8 に示す。大きな変化は認められないが、 $n=0$ すなわち MnSb 膜および結晶化していない $n=3$

Fig. 8 The Kerr rotation spectra in multilayers ($[\text{Sb}(13)\text{Mn}(5)]_2[\text{Sb}(4)\text{Pt}(2)]_n$)₁₅, with $n=0, 2$ and 3 .

ではいずれも 600~700 nm 辺りで幅の広いピークをもつ単調な波長依存性を示すが、 $n=2$ では 500 nm 辺りに幅の広いピークがシフトしており、Co/Pt の人工格子に見られるような短波長側の増加が若干見られる。また、短い周期で作製した試料のカー回転角の波長依存性では、PtMnSb に起因する⁵⁾と思われる 600~700 nm での幅の広いピークを示し、500 nm 以下で急激に減少しており、 $n=2$ のエピタキシャル人工格子のものは異なっていた。Pt/Co とは全く異なる系であるにも関わらず、Pt を導入することで短波長側でカー回転角が増加することは興味を持たれる。これらにより金属間化合物の人工格子でも光磁気特性を変化できる可能性があると考えられた。

4. ま と め

金属間化合物の MnSb を基本として NiAs 型同士の人工格子薄膜を検討した結果、PtSb が MnSb(001) 上にエピタキシャルに成長することがわかったので以下にまとめる。

(1) 設計周期 $[\text{Sb}(13)\text{Mn}(5)]_2[\text{Sb}(4)\text{Pt}(2)]_n$ ₁₅ において、基板温度 110~125°C、 $n=1\sim 2$ のときに NiAs 型の MnSb と PtSb がエピタキシャルに成長した人工格子が得られた。最も短い周期として $[\text{Sb}(13)\text{Mn}(5)]_1[\text{Sb}(4)\text{Pt}(2)]_2$ まで観測でき、MnSb 3 ユニット、PtSb 2 ユニットずつの構造の人工格子が作製できることがわかった。

(2) 飽和磁化の値は、エピタキシャル成長が確認できる領域で急激に減少したが、エピタキシャルな成長が認められなくなると減少の割合は小さくなった。これは、界面での PtMnSb の生成や非磁性化と考えるよりも、MnSb 層の磁化そのものが面内の格子定数の減少から小さくなっていると考えられた。

(3) 得られた膜のカー回転角の波長依存性では、大きな増加は認められなかったが、エピタキシャル成長した $n=2$ の人工格子薄膜は MnSb や $n=3$ のものと比べて幅の広いピークが短波長側にシフトしていることがわかった。短い周期の試料で見られる PtMnSb に起因すると思われる波長依存性とも異なることから、界面での異なる化合物によるものではないと考えられた。

最後に光磁気特性を測定して頂いた、新日本製鐵(株)の堂野前 等氏に感謝致します。

文 献

- 1) 渡辺, 高梨, 藤森: 日本応用磁気学会誌, **14**, 371 (1990).
- 2) T. Okita and Y. Makino: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25**, 120 (1968).
- 3) N. Nakayama, I. Maritani and T. Shinjo: *Phil. Mag. A*, **59**, 547 (1989).
- 4) A. Kjekshus: *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3883 (1971).
- 5) K. H. J. Buschow, P. G. van Engen and R. Jongebreur: *J. Magn. Magn. Mat.*, **38**, 1 (1983).

1991 年 11 月 12 日受理, 1992 年 1 月 30 日採録