MnSbPt 薄膜の微細構造と磁気光学効果

Microstructure and Magneto-Optical Effect for MnSbPt Films

荘司弘樹・渡辺 誠・斉藤 伸・高橋 研

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-8579)

H. Shoji, M. Watanabe, S. Saito, and M. Takahashi

Dept. of Electronics Engineering, Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

The magneto-optical (MO) Kerr effect for MnSbPt films with a giant magnetic Kerr rotation was investigated in connection with the microstructure. The results revealed that (1) the PtMnSb phase with fcc structure coherently precipitated at the grain-boundary of the matrix MnSb phase with hcp structure after annealing in the range from 200°C to 300°C, (2) both the MnSb phase and the PtMnSb phase were recrystallized after annealing in the range from 300°C to 400°C, (3) the PtSb₂ phases nucleated and grew to be dendrite as a result of the diffusion of Pt atoms from the PtMnSb phase after annealing at over 400°C, and (4) the change in the MO Kerr effect for MnSbPt films annealed at over 300°C corresponded to the decrease in the volume-ratio of the PtMnSb phase to the MnSb phase, owing to the formation and growth of the PtSb₂ phase.

Key words: Mn₅₀Sb₄₄Pt₆ film, microstructure, coherent precipitation, dendrite with the PtSb₂ phase, incoherent nucleation, MO Kerr rotation

1. はじめに

筆者らは、一軸磁気異方性が得られる可能性がある六方晶の NiAs 型構造と、可視光領域で巨大磁気光学効果を示す Cl_b 型 PtMnSb に着目し、巨大磁気光学効果を有しかつ一軸磁気異方性を示す材料の開発を目的とし、NiAs 型 MnSb に Pt を微量添加した Mn-Sb-Pt 三元系薄膜について研究を行った。その結果、300°C 熱処理後の Mn(50 at%)Sb(44 at%)Pt(6 at%) 組成近傍の RF スパッタリング薄膜 (以下 MnSbPt 薄膜と略記) が基板側から測定した場合、波長 530 nm で約 1.0° の巨大磁気カー回転角を示すことを報告した¹⁾。MnSbPt 薄膜の磁気カー回転角スペクトルは、成膜直後から熱処理温度 300°C までは、波長 530 nm 近傍での極大値が増大するように変化するが、400°C の熱処理を施すと、波長に対して平坦なスペクトルへと変化する。成膜直後から 300°C までの熱処理温度の上昇に対する磁気光学効果の増大は、六方晶 MnSbPt 相が、六方晶 MnSb 相と立方晶 PtMnSb 相とに相分離する構造の変化に対応する²⁾。しかしながら、400°C 以上の熱処理を薄膜に施した場合の磁気光学効果の減少に対応する構造の変化については未だ明らかではない。

そこで本論文では、300°C の熱処理後に 530 nm において巨大磁気カー回転角を示す MnSbPt 薄膜に形成される相および微細構造の熱処理に伴う変化を電子顕微鏡により観察し、微細構造と磁気光学効果との対応関係を明らかにした。

2. 実験方法

Mn-Sb-Pt 薄膜は MnSb 合金ターゲット上に扇形の Pt シートを対称性よく配置した複合ターゲットを用いて RF マグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に作製した。保護膜として 50Å の SiO₂ 層を設けた。薄膜の構造解析は、Co-K_α 線を用いた X 線回折法 (XRD) で行った。また、透過電子顕微鏡を用いたマイクロビームディフラクト法により電子線回折図形の撮影と組成分析とを行い、局所領域ごとに結晶構造を決定した。微細組織の観察には、低倍率の場合は走査電子顕微鏡 (SEM)、高分解能の場合は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用い、反射電子による組成像を撮影した。磁気カー回転角は、偏光面変調法を用いて印加磁場 17 kOe の下、保護膜側から測定した。薄膜の熱処理は、 4.0×10^{-6} Torr 以下の真空中で行い、昇降温速度は 200°C/時間、保持時間は 10 時間、保持温度は 100°C~500°C とした。熱処理手順は、目的によって 2 種類の方法を採用した (Fig. 1)。各微細組織の成長を観察する場合には、多段階熱処理 (以下多段階熱処理と略記) を行った。これは、同一試料に対して保持温度を 100°C ずつ上昇させた熱処理である。また、核生成の温度依存性を検討する場合は、一段昇温による熱処理 (以下一段熱処理と略記) を行った。これは成膜直後の試料に対して直接指定の保持温度まで昇温する熱処理である。なお、Fig. 1 には一例として保持温度が 300°C の場合の多段階熱処理と一段熱処理の手順を示した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理による形成相および微細構造変化

Mn-Sb-Pt 三元系には、平衡相として六方晶 NiAs 型構造を有する MnSb および、立方晶 Cl_b 型構造を有する PtMnSb が存在する。これらの規則相を考慮しながら、MnSb に Pt を微

Fig. 1 Annealing procedures.

量添加した MnSbPt 薄膜の構造解析を行った。

Fig. 2 には、MnSbPt 薄膜の多段階熱処理に伴う X 線回折プロファイルの変化を示す。図中には比較のために、400°C 熱処理後の六方晶構造を有する MnSb 組成近傍の薄膜（以下 MnSb 薄膜と略記）および立方晶構造を有する PtMnSb 組成近傍の薄膜（以下 PtMnSb 薄膜と略記）の X 線回折プロファイルも示す。成膜直後から 200°C 熱処理後までの MnSbPt 薄膜では、回折角 $2\theta = 50.5^\circ$ 近傍に回折線が観測されている。300°C 熱処理後では、この回折線は、 $2\theta = 51.5^\circ$ にシフトする。さらに 400°C 以上の熱処理を施した場合には、回折角にはほとんど変化はみられないが、熱処理温度の上昇とともに回折線強度が増加している様子がわかる。また、200°C 熱処理後の薄膜では、 $2\theta = 49.0^\circ$ 近傍に緩慢な回折線が観測され始める。この回折線は、300°C 熱処理後で $2\theta = 48.3^\circ$ にシフトする。さらに高温の熱処理を施すと、熱処理温度の上昇とともに回折線強度が減少している。さらに 300°C 熱処理後の薄膜では、 $2\theta = 29.0^\circ$ 近傍にも回折線が観測され始める。この回折線は、400°C 熱処理によりその強度を増加させるが、500°C 熱処理を施すと、その強度を減少させることがわかる。回折角に着目すると、 $2\theta = 51.5^\circ$ 近傍の回折線は、MnSb 薄膜で観測される NiAs 型 (110) 面からの回折線と一致し、 $2\theta = 29.0, 48.3^\circ$ の回折線は、それぞれ PtMnSb 薄膜で観測される立方晶 (111), (220) 面からの回折線と一致する。300°C 以上の熱処理により、六方晶 (110) 面からの回折線のシフトが観測されなくなると同時に、立方晶相からの回折線が観測され始めている。このことは、MnSbPt 薄膜では、200°C から 300°C の熱処理温度間で、成膜直後に単相で生成していた六方晶 MnSbPt 相が NiAs 型 MnSb 相と立方晶 PtMnSb 相へと急速に相分離することを示す。立方晶相に着目すると、300°C から 400°C の間で回折線強度が (220) 面と (111) 面とで逆転している。この

Fig. 2 Changes in XRD patterns for MnSbPt film vs. the multi-step annealing temperature.

ような X 線回折プロファイルの変化は、計算によると、原子サイトの規則化では説明することができない。したがって、PtMnSb 相は 300°C から 400°C の間で主配向面を (220) 面から (111) 面へと変化させていることがわかる。さらに 500°C 熱処理後では、PtMnSb 相 (111), (220) 面からの回折線強度がともに減少することから、PtMnSb 相の体積が減少していることが予想される。このように MnSbPt 薄膜では、熱処理による MnSb 相と PtMnSb 相への相分離や、PtMnSb 相の配向面の変化が生じるため、薄膜中の微細組織は大きく変化していることが予想される。

Fig. 3 に多段階熱処理後の MnSbPt 薄膜の反射電子像を熱処理温度ごとに示す。左段には低倍率 (500 倍) の反射電子像、右段には各々の白色組織の寸法に応じた倍率の反射電子像を示した。成膜直後および 100°C 熱処理後の薄膜の反射電子像においては、顕著な白黒のコントラストは観測できなかった。200°C 熱処理後の薄膜には、細い折れ線状の白色組織が一樣に観測されている。さらに 300°C 熱処理後では、細い折れ線状の白色組織は、部分的に丸みを帯び、数 100 Å の大きさに成長している様子がわかる。400°C 熱処理後の薄膜の反射電子像では、数 μm サイズの放射状に成長したデンドライト状の白色組織が観察される。また、デンドライト状組織の周囲には黒色のみの組織が存在しており、さらにその周囲には、数 100 ~ 1000 Å 程度の白色の微細組織が黒色組織中に均一に分散している。500°C の熱処理後では、デンドライト状組織は数 10 μm 、白色の分散組織は最大で数 1000 Å 程度に成長している様

Fig. 3 Backscattered electron images obtained by SEM for MnSbPt film after multi-step annealing at (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, and (d) 500°C.

子がわかる。500℃ 熱処理後の MnSbPt 薄膜について透過電子顕微鏡を用いた構造解析を行った結果、反射電子像で黒色に観測された組織は (110) 面配向の MnSb 結晶粒からなり、均一分散白色組織は主として (111) 面配向の PtMnSb 結晶粒であることがわかった。またデンドライト状組織は、単純立方晶の PtSb₂ 非磁性相の単結晶であり、薄膜中の他の形成相とは特定の方位関係を有していないことが確認された。

以上の結果をもとに、Fig. 4 には、MnSbPt 薄膜における微細組織像と形成されている結晶構造を、成膜直後、300℃ 熱処理後、400℃ 熱処理後について模式的に示した。成膜直後では、薄膜内には Pt 原子が強制的に固溶した六方晶相が単相で形成されているため、Pt の組成偏析はほとんど観測されなかったと考えられる。200℃ および 300℃ 熱処理後では、細長い折れ線状の白色組織が観測される。X 線回折プロファイルの結果を考慮すると、この組織は、母相である六方晶相と整合性

(001)_{六方晶}// (111)_{立方晶}, [100]_{六方晶}// [110]_{立方晶}

を有する立方晶 PtMnSb 相であると考えられる。また、その折れ線状組織の析出形態は、PtMnSb 相が母相である六方晶相の結晶粒界に偏析していることを示唆している。六方晶相および立方晶相の整合に関わる格子の長さが異なるため、両結晶構造の界面には相当な歪みエネルギーが蓄えられ、析出が進むとともに整合界面に転位が生じていることが予想される。さらに 400℃ の熱処理を施すと、母相および析出 PtMnSb 相は再結晶を起こし、結晶粒径は 1000Å 程度まで急激に増大する。その際、析出 PtMnSb 相は配向面を (220) 面から (111) 面へと変化させている。このことは、析出相の寸法の増大に伴い、表面エネルギーが系の自由エネルギーの支配的要因となるた

め、析出 PtMnSb 相が表面エネルギーにおいて有利な (111) 面に配向を変化させたことに対応する。400℃ 以上の熱処理後では、放射状に成長したデンドライト状の PtSb₂ 非磁性相の単結晶が観測される。Fig. 3 に示すように、400℃ から 500℃ へと多段熱処理することによりデンドライト状組織は成長し、デンドライト状組織をとりまく黒色のみの領域は拡大している。このことは、400℃ から 500℃ の熱処理により、デンドライト状組織は組織先端部から至近距離にある PtMnSb 相の Pt 原子を粒界拡散により取り込みながら成長を続けていることを示唆している。したがって、500℃ 熱処理後の PtMnSb 相からの X 線回折強度の減少は、PtSb₂ 相の形成に伴う PtMnSb 相の減少に対応していると考えられる。

3.2 PtSb₂ 相の核生成

デンドライト状 PtSb₂ 相は、薄膜中の他の形成相である MnSb 相、PtMnSb 相とは特定の方位関係を有していないことから、不整合核生成により析出し始めることが予想される。このような PtSb₂ 相の組織制御を行う場合、組織の成長様式だけではなく、核生成条件をも把握する必要がある。そこで以下では、PtSb₂ 相の核生成条件について検討した。

Fig. 5 に一段熱処理後の MnSbPt 薄膜の反射電子像を熱処理温度ごとに示す。像の撮影の際、デンドライト状 PtSb₂ 相に着目し、PtMnSb 相は黒色になるようにコントラストをつけている。300℃ 以下の熱処理後では、PtSb₂ 相は、視野倍率によらず確認できなかった。400℃ 熱処理後では、像の視野には多数の PtSb₂ 相が観察され、核発生密度は、32 個/mm² 程度であることがわかる。しかしながら、500℃ の熱処理後では、数個程度の PtSb₂ 相しか観察されておらず、核発生密度は、0.5 個/mm² 程度であることがわかる。不整合核のように格子歪を伴わない核の場合、準安定なクラスター状の初期核寸法は、体積自由エネルギーと表面自由エネルギーの兼ね合い

Fig. 4 Change in the microstructure caused by multi-step annealing for MnSbPt film.

Fig. 5 Backscattered electron images obtained by SEM for MnSbPt films after one-step annealing at (a) 300℃, (b) 400℃, and (c) 500℃.

Fig. 6 Spectra of the magneto-optical Kerr rotation after annealing at (A) 300°C (one-step), (B) 500°C (one-step), and (C) 500°C (multi-step) for MnSbPt film.

で決定される寸法以上にならなければ、核として安定に存在できない。この安定に存在できる最小の寸法の核を臨界核と呼ぶ。相の形成には、臨界核以上の寸法を有する初期核が薄膜中に存在することが必要である。一般に、融点以下での臨界核の寸法は、試料温度が融点に近づくにつれ増大することが知られている³⁾。MnSbPt 薄膜における PtSb₂ 相の核生成の場合、300°C 程度の低い熱処理温度では原子の移動度が低く、PtSb₂ 相の初期核の寸法が臨界核の寸法に達しなかったため、核はほとんど生成しなかったと考えられる（移動度律速）。比較的高温の 500°C 熱処理中では、300°C の場合よりも原子の移動度は増大するため、大きな初期核が薄膜中に存在することが予想される。しかしながら、臨界核の寸法も熱処理温度の上昇とともに急激に増大するため、臨界核寸法に達する初期核はあまり存在せず、PtSb₂ 相の核生成は顕著には行われなかったと考えられる（臨界核律速）。以上のように、熱処理温度が 300°C 以下の場合では移動度が、500°C 以上の場合では臨界核が制限要因となるため、PtSb₂ 相の核生成は、熱処理温度 400°C 付近で最も顕著に行われたと考えられる。

3.3 微細構造と磁気光学効果との相関

前節までで、デンドライト状 PtSb₂ 相の核生成条件や成長様式が明らかになった。そこで、熱処理条件で PtSb₂ 相の面密度を制御し、MnSbPt 薄膜の磁気光学効果に及ぼす PtSb₂ 相の影響について検討した。Fig. 6 中段に 300°C 一段熱処理後 (A)、500°C 一段熱処理後 (B)、および 500°C 多段熱処理後 (C) の MnSbPt 薄膜の磁気カー回転角スペクトルと各薄膜のデンドライト状組織を示す。図中には比較のため、400°C 熱処理後の MnSb 薄膜（下段）および PtMnSb 薄膜（上段）の磁

気カー回転角スペクトルもそれぞれ示した。デンドライト状組織では、A, B, C の順に面密度が増加していることがわかる。これらの薄膜の磁気カー回転角スペクトルを比較すると、2.0 eV 近傍の極大値は A, B, C の順に減少している。また、B, C の薄膜の磁気カー回転角スペクトルでは、3.4 eV 付近に明瞭に極大が観測されている。2.0 eV 近傍には、PtMnSb 相に特徴的な磁気光学構造が存在し⁴⁾、3.4 eV 近傍には、MnSb 相に特有の磁気光学構造が存在する。このことを考慮すると、MnSbPt 薄膜の磁気カー回転角スペクトルの変化は、PtSb₂ 相の面密度の増加に伴う PtMnSb 相の寄与の減少および MnSb 相の寄与の増加に対応することがわかる。このことは、非磁性のデンドライト状 PtSb₂ 相の形成により PtMnSb 相の MnSb 相に対する相対比が減少したことに対応すると考えられる。

4. ま と め

巨大磁気光学効果を示す MnSbPt 薄膜の微細構造を電子顕微鏡により観察し、微細構造と磁気光学効果との対応関係を検討した結果、以下のことが明らかになった。

①200°C から 300°C の熱処理により、立方晶 PtMnSb 相は母相である六方晶相と整合性を有しながら結晶粒界に析出する。

②300°C から 400°C の間で MnSb 相、PtMnSb 相は再結晶を起こし、それぞれ 1000 Å 程度の結晶粒となる。この際、PtMnSb 相は母相との整合性を失い、配向面を変化させる。

③400°C 近傍で PtSb₂ 相の核生成密度が最も高い。また PtSb₂ 相は、界面拡散により PtMnSb 相から Pt 原子をとりこみながら放射状にデンドライト状に成長する。

④300°C 以上の熱処理による磁気光学効果の減少は、デンドライト状の PtSb₂ 相の成長に伴い、PtMnSb 相の MnSb 相に対する相対比が減少することに対応する。

謝 辞 透過電子顕微鏡による微細組織観察に御協力いただきました日本電子ハイテック(株)応用部 吉岡忠則氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 例えば M. Takahashi, H. Shoji, Y. Hozumi, T. Wakiyama, Y. Takeda, and Y. Itakura: *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 4449 (1994).
- 2) 齊藤 伸, 渡辺 誠, 荏司弘樹, 高橋 研: 日本応用磁気学会誌, **21**, 345 (1997).
- 3) 例えば J. Burke: 金属相変態速度論入門, p. 116 (共立出版, 東京, 1972).
- 4) P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman: *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 202 (1983).

1997 年 10 月 29 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録