電気抵抗測定とX線回折による Mn Bi 薄膜の生成過程の研究*

水谷 宇一郎**・岩間 義郎***

(昭和47年8月1日受理)

Study of the Formation Process of MnBi Thin Films by the Measurement of Electrical Resistivity and X-ray Diffraction.

Uichiro MIZUTANI

(Toyoda Physical and Chemical Research Institute, Nagoya)

and Yoshiro IWAMA

(Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya)

(Received Aug. 1, 1972)

MnBi thin films are prepared by a successive deposition of Bi and Mn layers with a subsequent annealing. It is proved that a marked decrease in electrical resistivity measured during the annealing corresponds to the formation of MnBi compound. Therefore, the measurement of electrical resistivity is useful to monitor the formation of MnBi compound. In addition, it is found that the exposure of the sample to air before annealing disturbs the formation of a good quality film. In this case, a marked decrease in resistivity is no longer observed.

1. まえがき

MnBi 薄膜は硬質磁性薄膜で光磁気効果を利用する高密度記憶素子として、その応用が注目されている材料の1つである。MnBi 化合物の結晶構造(六方晶)をBiのそれ(三方晶)とともに Fig. 1 に示す。良質な光磁気素子の条件は全膜面にわたって磁化容易軸が膜面に垂直になっていることである。Chen はガラス下地に Bi, Mn の順で真空蒸着した二重膜を真空加熱することにより、短時間のうちに良質な多結晶 MnBi 薄膜をうることに成功した¹⁾。

著者らは Chen の方法により MnBi 薄膜を作る際の生成過程を α 線後方散乱の方法などで調べた²⁾。その結果、先に蒸着した Bi は多結晶ではあるが焼鈍前にすでにその c 軸をガラス面に垂直にするような texture をとり、その上に蒸着された Mn は焼鈍(昇温速度 $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$. とした)により約 180°C からその c 軸が整列した

Fig. 1 Crystal structures of MnBi and Bi. The structure of Bi crystal which belongs to the trigonal system is also shown in terms of the hexagonal cell. The lattice parameters are the values at room temperature.

多結晶 Bi の層の中へ拡散し、同じように c 軸の整列した多結晶 MnBi 化合物を生成することを明らかにした。

MnBi 化合物の生成にともない電気抵抗が急激に減少

* 昭和47年3月31日 第19回応用物理学関係連合講演会で講演。

** 財団法人豊田理化学研究所(名古屋市昭和区)

*** 名古屋大学工学部応用物理学教室(名古屋市千種区)

することが知られているので³⁾、電気抵抗の測度は薄膜中の MnBi 化合物の生成過程の進行状態を調べるのに簡便な手段となりうる。そこで、その可能性を確かめるため、電気抵抗の変化と、同じ試料のX線回折図形によって調べられた生成過程の進行状態とを対比する。また蒸着直後、焼鈍する前に空気中にさらした薄膜の生成過程も電気抵抗などの測定結果をもとにして議論する。焼鈍の前に空気中にさらした薄膜では MnBi 化合物の生成が著しく妨げられ、良質な薄膜の得られないことが示される。

2. 実験方法

蒸着装置の概略図を Fig. 2 に示す。帯溶融精製ピスマス (99.9999%) と電解マンガン (99.9%) をそれぞれとなりあったタングステンボート上で加熱し、これから 25cm 上方のステージに銀ペーストではりつけたガラス下地 (10×10mm) に BiMn の順に真空蒸着する。(蒸着時の真空度 $<1 \times 10^{-6}$ Torr) このガラス板には蒸着膜の電気抵抗が測定できるよう、対角線上の両隅にあらかじめ銀ペーストでリード端子をつけておく。端子は約 350°C までの昇温に対しても安定であった。この蒸着装置の特徴は外部から挿入したヒーターによってステージを加熱して薄膜の熱処理が行なえるようにした点である。したがって蒸着後、薄膜を空気中にさらすことなく、ただちに焼鈍ができる。

蒸着前の真空度は $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr で下地温度は室温とした。蒸着速度は $10 \sim 30 \text{Å/sec}$ である。膜厚は水晶発

Fig. 2 The evaporation chamber : (A)heater, (B) thermocouple, (C) lead wire for resistance measurement, (D) glass substrate, (E) heating stage, (F) sensor of thickness monitor, (G) shutter and (H) tungsten boat.

Fig. 3 Relative resistivity as a function of annealing temperature (the heating rate is 12°C/min.).

振型膜厚計の周波数変化で測定した。Bi, Mn の膜厚と周波数変化の関係はくりかえし干渉顕微鏡で較正した。本実験で用いた試料はすべて膜厚を 1200Å (Bi 850Å , Mn 350Å) とした。この場合、Bi の Mn に対する膜厚比は 2.4 で、MnBi 化合物の stoichiometric な組成比 2.9 にくらべると、Mn-rich である。一般に焼鈍は蒸着後空気中にさらすことなくただちに行なう。真空度 $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr で 300°C まで 12°C/min の昇温速度で薄膜を加熱した。室温から 300°C までわずか 30 分たらずでガラス下地に対して垂直な c 軸をもつ MnBi 化合物が膜面全体に生成する。以下、これを“標準処理”と呼ぶことにする。

これに対して蒸着直後焼鈍前に薄膜を空気中にさらすと生成反応は著しく変化する。ここでは焼鈍前に約 15 分間空気中にさらした後、再び真空度を $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr に保ち、前述と同様の焼鈍を行なった。

3. MnBi 化合物の生成過程

3.1 標準処理の場合

この場合の昇温にともなう電気抵抗の変化を Fig. 3 に示す。抵抗値ははじめゆるやかに減少し、 180°C 付近より急激に減少する。約 260°C でその減少はとまり、さらに温度をあげると、ゆるやかに増加し始める。Bi は半金属、Mn は金属であるからいずれも抵抗の温度係数は正で、昇温とともに抵抗は増加するはずである。したがって、最初のゆるやかな抵抗の減少は次のように説明される。蒸着直後の Bi, Mn はともに微結晶あるいは amorphous に近い状態にあるが、加熱とともにそれらはおそらく再結晶するので grain boundary scattering の減少のために抵抗が下ると考えられる。これに対して、 180°C 付近から始まる s 字型の抵抗の減少は Mn

Fig. 4 X-ray diffraction patterns for the film specimens quenched from various stages of annealing. The numbers (1)~(6) refer to the stages shown in Fig. 3.

Fig. 5 Relative intensity of X-ray diffraction lines as a function of annealing temperature. I_{Bi} and I_{MnBi} are the intensities of (003) reflection of Bi and (002) reflection of Mn Bi compound, respectively. The dotted curve shows the relative change in resistivity.

Bi化合物の生成に対応すると考えられる。これを確かめるために、図中(1)~(6)の各温度から quenchした試料について X線解析を試みた。この回折図形を Fig. 4 に示す。Cu K α 線を用いたこの実験では Bi による反射強度が圧倒的に大きく、Mn による反射の寄与はほとんど含まれない。

さて stage(1)および(2)では Bi の (003) 反射のみが観察される。random な方位をもつ多結晶 Bi で最強線となるべき (102) 反射がほとんど認められず、これに代

Fig. 6 The Kerr effect microscopic observation through the glass substrate after magnetizing the samples to saturation. Stages (4) and (5) correspond to the stages shown in Fig. 3. The black spots are MnBi crystals and the white matrix is unreacted Bi.

Fig. 7 The magnetic writing observed by the Kerr effect microscope. After uniformly magnetized, the writing was made by a magnetic needle.

って (003) 反射が圧倒的に強いことは含まれる Bi 結晶の c 軸がほとんど膜面に垂直になっていることを意味する。stage (3) では MnBi 化合物の (002) 反射が現われる。さらに進んで stage (4), (5) では、Mn Bi 化合物の (002) 反射が強くなり、これに対して Bi の (003) 反射は弱くなる。最終の stage (6) では、Mn Bi 化合物の反射のみとなり、MnBi 化合物の生成反応が完了していることが認められる。Fig. 5 には Bi の (003) 反射の相対的な強度の温度変化の様子を示す。これは前述の s 字型の電気抵抗の低下ときわめてよく対応している。したがって、電気抵抗の s 字型の変化は Bi に代って MnBi 化合物が生成することによって生ずると結論できる。電気抵抗の測定は簡単なので生成過程を monitor する手段として便利な方法といえよう。

高い保磁力をもつ強磁性 MnBi 化合物が膜面にその磁化容易軸である c 軸を垂直にして生成する。しかも、MnBi 化合物の Faraday 回転角および Kerr 回転角は大

Fig. 8 The change in relative resistivity during annealing in the case of air-exposure (the heating rate is 12°C/min.).

Fig. 9 The change in relative intensity of X-ray reflection lines during annealing for the specimens exposed to air before annealing.

きいので、MnBi化合物の生成は偏光顕微鏡観察でも容易に確かめることができる。Fig. 6にはKerr効果を利用した反射型偏光顕微鏡でガラス下地を通して観察したMnBi化合物の生成の様子を示す。試料はあらかじめ膜に垂直な強磁場で磁化してある。Stage(4)から(5)に進むにつれて黒い点状のMnBi化合物の大きさと数が増し(6)では一面に黒くなって全面にわたってMnBi化合物が生成されていることが認められる。もちろん偏光子の回転によって黒の部分は白く変化する。これはMnBi化合物の磁気モーメントが膜面に垂直に整列していることを意味する。Fig. 7には磁石針を使って磁気書き込みしたMnBi薄膜の偏光顕微鏡写真を示す。

3.2 空気にさらした場合

Bi, Mnの順に蒸着した後、蒸着膜を空気に15分間さらす。そのあとは標準処理と同様の焼鈍を行なった場合の電気抵抗の温度変化をFig. 8に示す。Fig. 3と比較してわかるように、抵抗の減少はそれ程顕著ではなく300°Cを越えても依然として抵抗は減少しつづける。

Fig. 9はこの場合のBiおよびMnBi化合物の代表的な回折線強度の温度変化を示す。MnBi化合物の(002)

Fig. 10 The Kerr effect microscopic observation for the film exposed to air before annealing. Two pictures were obtained for the different specimens, quenched from the same temperature of 320°.

反射が現われる温度は標準処理の場合にくらべて約100°C程遅れ280°C附近にある。しかもこれと同時にMnBi化合物の(101)反射が認められる。これはrandomな方位をもったMnBi結晶では(002)反射より強い反射として期待されるものである。この事実は生成されたMnBi化合物の多結晶においてc軸を膜面に対して垂直にするようなtextureの発達程度が標準処理にくらべて劣っていることを示唆するものである。これに対してBiでは、蒸着直後は空気にさらした場合でもきわめて強い(003)反射によって顕著なtextureの存在することが認められる。しかし220°Cを越えると、Biの(003)反射は急激に低下し260°C以上ではほとんど消えてしまう。これはBi結晶のc軸の整列度が劣化してくることを意味すると思われる。上述のようにちょうどこの温度付近からMnBi化合物が生成され始めるために、生成されるMnBi化合物の整列度の劣化がもたらされるのかもしれない。320°Cまで昇温しquenchした試料についてガラス下地を通して偏光顕微鏡でMnBi化合物の生成状態を観察した。その写真をFig. 10に示す。Fig. 6, 7の標準処理の場合にくらべてMnBi化合物の生成状況が一樣でないことがわかる。特に左側の写真にみるような花模様は空気にさらした膜でしばしば観察される特長的なものである。このように焼鈍前の蒸着膜を空気にさらすと生成反応が著しく遅くなるのみならず膜面全体にc軸の立ったMnBi化合物を生成させることも困難となる。

4. まとめ

この論文では電気抵抗の測定がMnBi化合物の生成過程の進行状態の簡便なmonitorとなりうることをX線解析の結果と比較することによって明らかにした。また焼鈍前に蒸着膜を空気にさらすと生成反応が著しく遅

くなるのみならず、良質な MnBi 薄膜の得られないことを示した。蒸着膜を空気にさらした場合表面の Mn 層が酸化するか、あるいは Mn 層に酸素が吸着すると考えられる。しかし、その結果何故 MnBi 化合物の生成がこれ程遅くなるのか、また何故良質な薄膜の生成まで妨害されるのかということは未知であり今後の興味ある問題となろう。空気にさらした蒸着膜の生成過程をもっと積極的に論ずるためには空気中の水分の量、空気にさらす時間などを正確に制御する必要がある。

MnBi 薄膜を初めて作ろうと試みる人がなかなか良質の MnBi 薄膜が作れなくて困っているという話をよく聞く。その原因の 1 つは蒸着後、焼鈍ステージに蒸着膜を

セットするとき空気にさらしているからであろう。この小文が役に立てば幸いである。

最後に、この実験にたいし終始御協力いただいた名古屋大学学生竹中正樹氏に感謝いたします。

〔文 献〕

- (1) D.Chen : J. appl. Phys. 42 (1971) 3625.
- (2) Y.Iwama, U.Mizutani and F.B. Humphrey : IEEE Trans. Magnetics (to be published in September, 1972).
- (3) W.K.Unger and M.Stolz : J. appl. Phys. 42 (1971) 1085.

投 稿 案 内

会誌をよりよくするために皆様の積極的な投稿をお願いします。

研究論文 真空科学・技術・応用に関連ある原著論文。

技術報告 主として真空技術上の諸問題、諸現象に関する原著報告で技術的観点より価値あるもの。

寄 書 真空技術上の新しい工夫、考案、討論、コメントあるいは速報的内容をもつ原著論文または最近の話題などで、図、表、その他を含めて原稿用紙 (400字) 5 枚以内を原則とする。ただし速報の原著の場合は 10 枚程度まで可。

綜 説 研究的要素の強い特定分野に関する総合報告、文献が整備されていることが望ましい。

解 説 限られた範囲のテーマに関して、専門外の人にも理解できるように説明したもの。

材料・製品紹介 真空用材料ならびに製品に関する解説記事原稿用紙 5 枚程度。

スペースラボ フィディア、気楽な随想、意見、海外だより、帰国談、研究室紹介など、長さは原稿用紙 5 枚程度。