

MnBi_xTe_y 薄膜の磁気光学特性と磁性

Magnetic and magneto-optical properties of MnBi_xTe_y thin films

松 田 哲

Satoshi MATSUDA

abstract

Mn-Bi_x-Te_y ternary thin films were produced by sequential evaporation, followed by an anneal at 350°C. The composition dependence of the Kerr rotation angle, reflectivity, and the Hall effect were measured. The Kerr rotation angle at Te_{0.4} changed from positive to negative. In order to investigate of this origin, X-ray diffraction and magnetization were measured.

1. はじめに

MnBi化合物は磁気光学特性が大きく、応用面も含めて注目を集めてきた。しかしながら応用面からは粒状性が強く（反射率が悪く）、また構造的に不安定なため実際に応用される事が少なかった。近年になってCu⁽¹⁾、Al⁽²⁾、Si⁽³⁾等をdopeして、MnBiと同程度の、またはそれ以上のKerr回転角を持つ化合物が見つかった。しかしながら、これらの化合物薄膜の物理的性質についてはまだ研究が少ない⁽⁴⁾のが現状である。

本報告ではMn, Bi, Teの比をstoichiometricな化合比になるように、原子量比を決め薄膜を作成した。まずMnの蒸着量を一定にし、Biの原子量比をx、Teの原子量比をyとしてそれぞれ0.1から1.0まで変えて蒸着した。ついで、この薄膜試料のKerr回転角、反射率、磁化、Hall効果、X線回折、電気抵抗の測定をした。Kerr効果の測定ではKerr回転角がBiの原子量比に関わらず、Teの原子量比y=0.4で回転角が正から負に変化する事を見いだした。これらの測定結果を踏まえて、この正負の変化の原因を考察する。

2. 実験方法

MnBi_xTe_y薄膜は次のような方法で作成した。十分に洗浄したガラスを基盤にし、電子線加熱法により試料を蒸発させ薄膜を作成した。真空度はチャンバー内を 2×10^{-7} Torrまで真空に引き、蒸着を開始する。蒸着時での真空度は 4×10^{-7} Torr \sim 1×10^{-6} Torrに保持した。Bi, Mn, Teの順にガラス基盤上に多層膜を作り、この上に保護膜としてSiO₂を蒸着した。蒸着速度はBiが約0.3 Å/s、Mnが約0.1 Å/s、Teが約0.2 Å/sであった。Bi, Mn, Te多層膜の厚さは蒸着比率によって異なるが、800~1000 Åである。またSiO₂の膜厚は150 Åであった。蒸着終了後直ちに、真空加熱炉でアニールをした。この時の真空度は 5×10^{-7} Torrであった。またアニール温度と時間は350°Cで2時間（昇温、降温時間を入れると1試料について4時間）であった。

アニール後、室温でKerr効果の測定を行った。測定に使用した光の波長は780nm、外部磁場は13.5KOeまでかけ測定した。磁化の測定は磁気天秤を用い、外部磁場を20KOeまで加え測定した。次いでX線回折により膜の構造を調べた。装置は薄膜回折用の装置を用いて、 $\theta = 2^\circ$ に固定し、 2θ 軸をゴニオメータにより回転させ回折線を測定した。これらの測定後、薄膜試料に電極を付けHall効果の測定、電気抵抗の測定を行った。Hall効果の測定では測定のための主電流を1 mA（定電流）にし、外部磁場を20 KOeまでかけ測定した。また電気抵抗の温度変化測定では1 mAの定電流を流し、液体窒素温度77 K から273 Kまでの抵抗変化を4端子法で測定した。

3. 実験結果と考察

Fig.1 はBiの原子量比 x を $x=0.9\sim 0.0$ まで0.1きざみで変え、各々でTeの原子量比 y を $y=0.1\sim 1.0$ まで変えた薄膜試料のKerr回転角のグラフである。MnBi (Mn:Bi=1:1) の場合Kerr回転角は約0.7度、反射率約40%を持ち、化学量論的原子量比からずれると強磁性体が現れなくなり、Kerr効果も見られなくなる。Fig. 1よりBi x が0.9, 0.8でTe y が0.1, 0.2とdopeされると回転角はMnBiの回転角より大きくなり、約0.9度に達している。Te y が0.2以上になると回転角は減少し、0.4で回転角が正から負に変わっている。 y が0.6で負側で最大値を示した後減少し、0になっている。Bi x が0.9, 0.8以外では正側で y が大きくなるにつれて小さくなる。また、Bi x が0.4, 0.3では負側で最大値を示す。0.3以下では回転角は0であった。

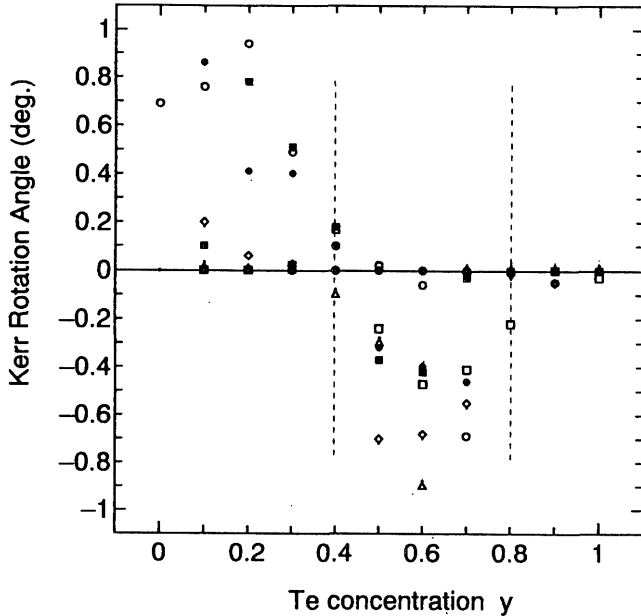


Fig.1 Bi x ○ $x=0.9$, ● $x=0.8$, ■ $x=0.7$, □ $x=0.6$, ◇ $x=0.5$, △ $x=0.4$, ⊙ $x=0.3$

Te concentration dependence of saturation Kerr rotation angle at room temperature

これらの現象がどのような原因によるのかを調べるために、磁化の測定を行った。Fig. 2はFig. 1と同一試料の磁化測定グラフである。Kerr回転角と磁化を同一試料で対応させてみると、回転角が大きい試料程磁化が大きいことがわかる。またBi 0.3以下ではKerr回転がみられなかったのと同様に、磁化も出なくなった。これらのことから、Kerr回転は磁化が存在しないと現れず、回転角が負であっても強磁性体による磁化が存在していることがわかる。このことをより明確に示したのがFig. 3である。Fig. 3はBi $x=0.8$ のKerr回転角と磁化をFig. 1, Fig. 2から抜き出したものである。磁化が減少するにつれてKerr回転角も小さくなり、また回転角が負になっても強磁性磁化が存在するのがわかる。このことから強磁性体の存在がKerr回転をもたらしめていることが分かるが、これが負になる原因は磁性体だけでなく他の理由をも考えなくてはならない。Fig. 4はこれらの試料の反射率を示したグラフである。Te y が0.1~0.7まで変化したグラフと0.8以降のグラフとは異なっている。すなわち0.1~0.7では磁化の強さと同様に単調に減少しているが、0.7と0.8の間で大きな変化があり、磁化の消失した0.8以降とは異なったグラフと考えるべきであろう。すなわち、Kerr回転角と同様に反射率も磁化の強さに依存し、強磁性体の消失とともに反射機構が全く別のものになっていると考えられる。これらのことを調べるために、X線回折による構造解析を行った。Fig. 5はMnBi強磁性体 (NiAs-type, hcp) の(002)面と磁化のグラフである。ほぼ両者は同一の傾向を持っていることが分かる。他の面についても同様のことを調べたが、相関する面はなかった。このことから、この(002)面が強磁性体の指標として使え、またこの薄膜の強磁性相をもたら

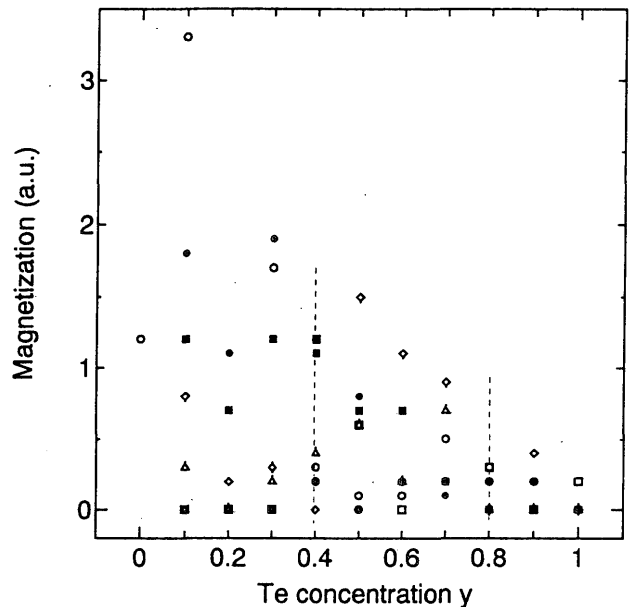


Fig.2 Bi x ○ $x=0.9$, ● $x=0.8$, ■ $x=0.7$, □ $x=0.6$, ◇ $x=0.5$, △ $x=0.4$, ⊙ $x=0.3$

Te concentration dependence of saturation magnetization

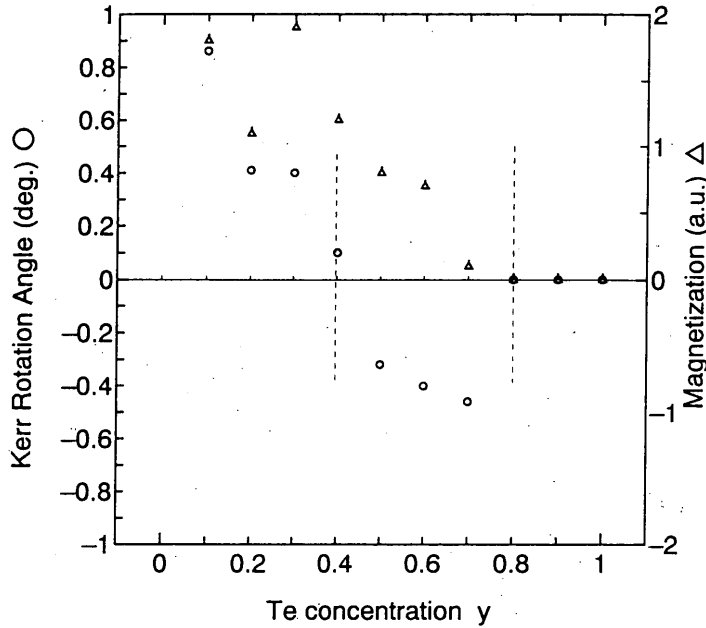


Fig. 3 Te concentration dependence of Kerr rotation angle and magnetization of MnBi_{0.8}Te_y thin films

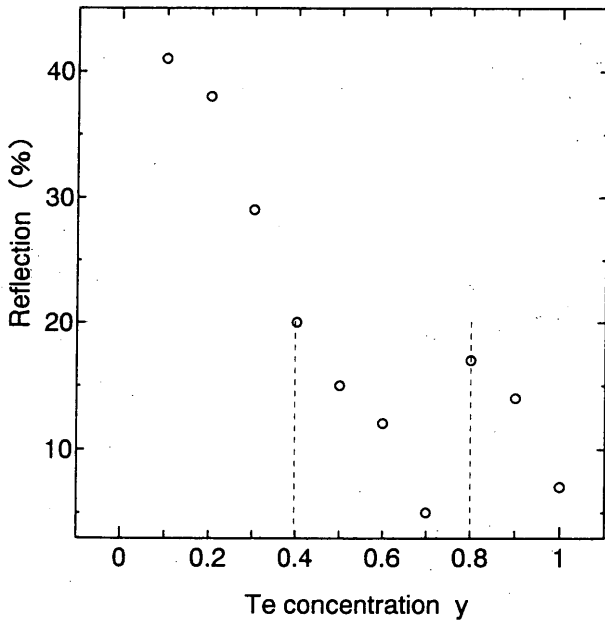


Fig. 4 Te concentration dependence of reflectivity of MnBi_{0.8}Te_y films

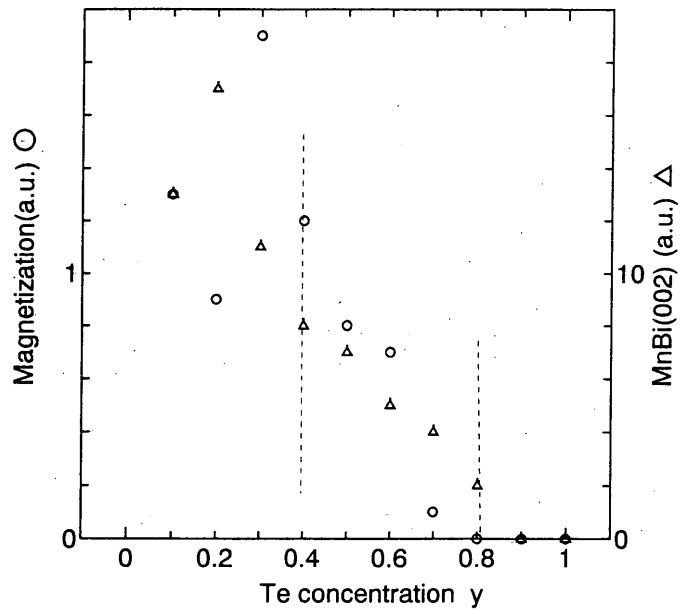


Fig. 5 Te concentration dependence of magnetization and MnBi (002) plane of MnBi_{0.8}Te_y thin films

す構造がMnBiのhcp構造であることを示している。すなわち、Teがdopeされることによる新しい強磁性構造は合成されていないことが分かる。Teが加わることによって磁化が減少する原因はMnBiの構造が変化していくことによると考えられる。MnBi (002)面に注目して回折ピークの強度と 2θ 角のずれを調べると、Teの増加につれてピークが小さくなり、また 2θ 角は $0.1^\circ \sim 0.3^\circ$ 大きくなっていった。これはAl⁽¹⁾の場合と同様にTe原子がMnBi結晶の中に入り込むことにより、MnBi結晶が変形していくものと考えられる。このX線回折の詳細は別紙で検討する予定である。

Fig. 6はMnBi_{0.8}にTeを加えたときのHall効果の測定である。異常Hall係数はFig. 5の磁化曲線と同様にTe 0.8まで減少し0.8で消失する。これは磁性体の消失によるものである。正常Hall係数はKerr回転角の反転するTe 0.4

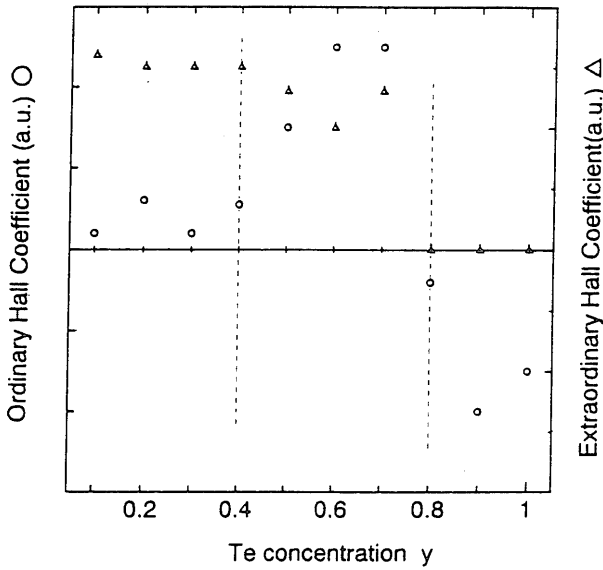


Fig. 6 Te concentration dependence of Hall effect of $MnBi_{0.8}Te_{\nu}$ thin films

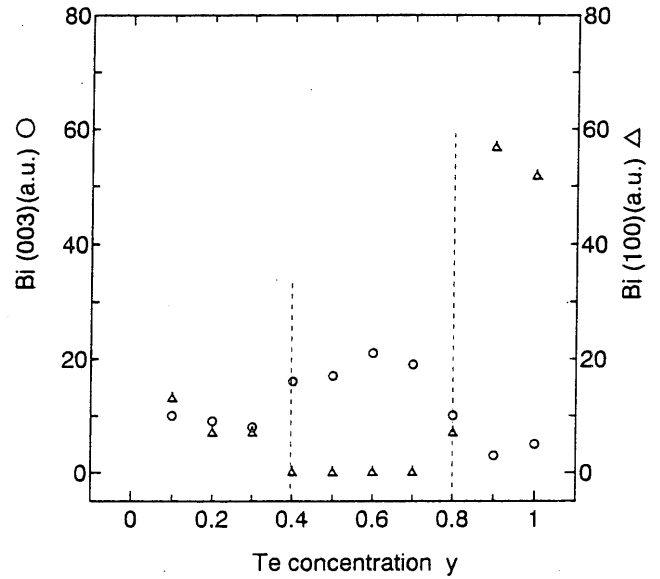


Fig. 7 Te concentration dependence of X ray diffraction plane Bi (003) and Bi (100)

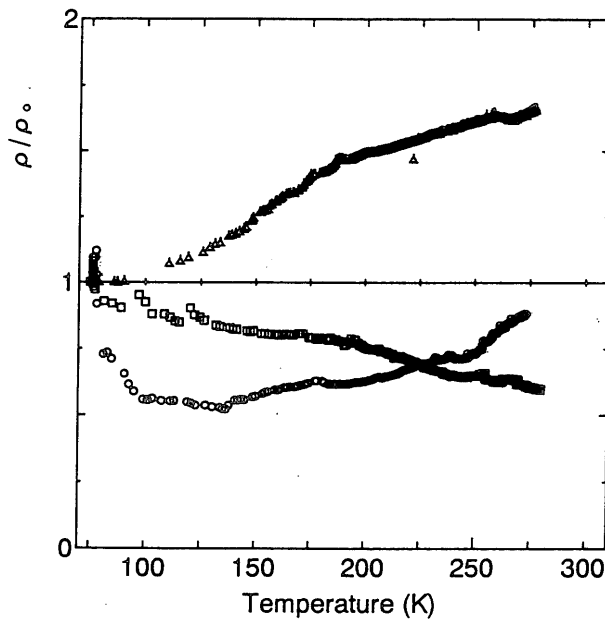


Fig. 8 Δ $MnBi_{0.8}Te_{0.2}$, \circ $MnBi_{0.8}Te_{0.6}$, \square $MnBi_{0.8}Te_{0.9}$

Temperature dependence of electrical resistance for $MnBi_{0.8}Te_{0.2}$, $MnBi_{0.8}Te_{0.6}$ and $MnBi_{0.8}Te_{0.9}$

から増加し、磁化およびKerr回転角の消失するTe 0.8で急激に減少し負に変化している。これはFig. 7のBi (003)面とBi (100)面のX線回折線の違いを比較するとはっきりする。Biは菱面体構造(六方晶形、ヒ素型構造)を持ち、MnBiの最密六方格子(hcp構造)とよく似た構造である。強磁性体MnBiを作るときBiは結晶格子の中にMn原子を取り込み、hcp構造の結晶形を作る。すなわちBi (003)面が比較的強く現れることになる。Bi (100)面が強く出る場合はhcp構造が崩れて、菱面体構造が多くなりMnBiのhcp構造が現れにくくなる。この構造変化が正常Hall係数すなわち、電気伝導機構に影響を与えている。Fig. 8は液体窒素温度(77K)から室温までの電気抵抗の変化を測定したグラフである。Te_{0.2}では温度上昇につれて抵抗値が増加している。すなわち強磁性体による金属の性質が現れている。Te_{0.6}では一旦減少し、130Kあたりから増加していることからBiによる半金属的性質と強

磁性体による金属的性質が混在していることがわかる。またTe_{0.9}では金属的性質が見られず、半金属Biの性質が現れている。これはFig. 6のX線回折線からBi (100)が大きく現れていることから分かる。

4. 結 論

MnBi強磁性体はstoichiometricな比である、Mn/Bi=1の原子量比でしか存在せず、これからずれると強磁性MnBi化合物を作ることができない事が分かっている。本研究ではMnに対して、Bi, Teの混合比を変えた時のKerr回転角の正から負への変化、このときの強磁性の変化、電気抵抗変化、そしてX線回折の測定を行いこれらの原因を調べた。

Biの比率が化学量論的比からずれても、Teを加えることにより強磁性体薄膜を作ることができるとともに、Kerr回転角についてもMnBiと同程度以上の回転角を持つ薄膜試料を作ることができた。またKerr回転角がBiの比に関わらずTeの比が0.4の原子量比のところから正から負に変化した。このTe 0.4から正常Hall係数が急激に大きくなり (Fig. 6)、このときBi (003) 面がBi (100) 面より大きくなる (Fig. 7)。すなわち、試料の結晶構造が変化し、それにより電気伝導機構が変化していることになる (Fig. 8)。これは、この結晶構造の変化により、バンド構造が変化していることを意味する。このバンド構造の変化が、Kerr回転角の正負の反転をもたらしていると考えられる。

現在、これらを定量的に調べるために、光の波長を変えKerr回転角を測定することを計画している。

References

- (1) A.Katsui, J. Appl. Phys. **47**, 3609 (1976)
- (2) J. X. Shen, R. D. Kirby, D. J. Sellmyer and Y. J. Wang, J. Appl. Phys. **69**, 5984 (1991)
- (3) Y. J. Wang, J. Magn. Mater. **84**, 39 (1990)
- (4) R. F. Sabiryanov, S. S. Jaswal, Phys. Rev. **B 53**, 313 (1996)