

## Pt 添加 MnSb バルク結晶の磁気光学スペクトル

### Magneto-Optical Spectra of Pt-Doped MnSb Bulk Crystals

登坂保弘・池亀 弘・近藤 剛・菊池文男・佐藤勝昭  
東京農工大学工学部, 東京都小金井市中町 2-24-16 (☎184)

Y. Tosaka, H. Ikekame, T. Kondoh, F. Kikuchi, and K. Sato

Faculty of Technology, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, 2-24-16, Nakacho, Koganei, Tokyo 184

Polycrystalline bulk crystals of MnSb were prepared by the normal freezing method, while single crystals of MnSb and bulk crystals of Pt-doped MnSb were prepared by the Bridgman technique. The magneto-optical (MO) spectra of these samples were measured between 1.24 and 6.35 eV. The Kerr rotation spectra of polycrystalline MnSb showed a new peak around 6 eV, which is larger than for lower energies. The spectra of single crystals of MnSb were strongly dependence on their crystal orientation. XRD measurement and an area analysis of EPMA revealed that Pt-doped MnSb grown in the equilibrium condition was characterized by a phase separation into MnSb and PtMnSb. The shape of the MO spectra of Pt-doped MnSb was slightly different from that of undoped MnSb.

**Key words:** MnSb, MnSbPt, Bridgman technique, magneto-optical Kerr spectra, phase separation, plasma edge

#### 1. はじめに

光磁気記録媒体のさらなる高密度化を実現するためには、短波長で大きな磁気光学効果を示す材料の開発が必要である。PtMnSb は、巨大なカー回転角を示すことがバルク結晶や薄膜による研究で良く知られているが、そのピーク波長が 700 nm 付近であるため、短波長用記録材料としては適当ではなかった。しかし、近年、同じ Pt と Mn と Sb からなる化合物で Pt の組成が微量の  $Mn_{49.1}Sb_{44.6}Pt_{6.3}$  薄膜において、波長 500 nm でのカー回転角が  $1^\circ$  以上を示すことが報告され、短波長用記録材料として注目を集めている<sup>1)</sup>。この物質は、結晶構造が PtMnSb の Clb 型構造とは異なり、NiAs 型構造の MnSb が主体である点が特徴的である。しかしながら、数%の Pt 原子がどのような状態で結晶中に存在し、磁気光学効果に寄与しているのか未だ説明されていない。

筆者らは、以前バルク結晶を用いて PtMnSb の磁気光学効果の起源の解析を行った<sup>2)</sup>。その結果、波長 700 nm 付近の巨大なカー回転角はプラズマ端でのエンハンス効果であることを明らかにした。同様に、 $Mn_{49.1}Sb_{44.6}Pt_{6.3}$  薄膜でみられた巨大な磁気光学効果の起源を詳細に検討するためには、薄膜ではなくバルク結晶による解析の必要性があると考えられる。そこで本研究では、まず初めに Pt を添加する母体となる MnSb の磁気光学的な基礎データが少ないため、研究の出発点として MnSb 多結晶および MnSb 単結晶の作製を行い、その磁気光学特性

について調べた。その後、MnSb に対して 6 at% の Pt を添加した MnSb:Pt バルク結晶について、同様に作製し評価を行った。

#### 2. 実験方法

MnSb 多結晶はノーマルフリージング法により作製した。原料の Mn(4N) と Sb(5N) は、粉末にして化学量論組成に秤量した後、石英管にさらにカーボンコートした石英管を入れた二重管に、約  $10^{-6}$  Torr で真空封入した。温度は  $850^\circ\text{C}$  一定で 3 日間焼成し、その後、自然冷却した。

MnSb 単結晶はブリッジマン法により作製した。原料には上記の方法で作製した MnSb 多結晶を用い、融点以上で原料を溶融した後、温度勾配  $-13^\circ\text{C}/\text{cm}$ ・速度 2 mm/h で坩堝を降下させ、単結晶成長を行った。

MnSb:Pt 結晶は、MnSb 単結晶と同様の条件でブリッジマン法により作製した。Pt の組成は、MnSb に対して 6 at% に秤量した。

以上の得られた結晶に対して、結晶の構造評価には XRD (理学電機: RAD-IIC;  $\text{Cu-K}\alpha$ )、組成評価には EPMA (日本電子: JXA-8900) を用いた。

磁気光学スペクトル  $\theta_K$  および  $\eta_K$  は、円偏光変調法<sup>3)</sup>により 1.24~6.35 eV の範囲を印加磁界 17 kOe にて測定した。

反射率スペクトルは、分光光度計 (日立: U-3410) を用い 0.5~6.7 eV の範囲を測定し、エリプソメトリにより絶対値校正を行った。さらに、Kramers-Kronig 解析により光学定数  $n$ ,  $k$  を計算し誘電率スペクトルを導出した。

#### 3. 実験結果ならびに考察

##### 3.1 MnSb 多結晶および MnSb 単結晶の磁気光学特性

作製した MnSb 多結晶は、粉末による X 線回折測定の結果、単一相の MnSb と同定された。回折線から計算した格子定数は、 $a=4.147\text{\AA}$ ,  $c=5.776\text{\AA}$  であり、格子定数と組成比の関係<sup>4)</sup>から求めた組成比は、 $Mn_{51.2}Sb_{48.8}$  であった。さらに、バルク結晶による X 線回折測定の結果、MnSb の回折線は、数本みられたが (102) 回折線が優位であることがわかった。このことより、結晶は多結晶ではあるがかなり単結晶に近いものであった。Fig. 1 に MnSb 多結晶の磁気光学スペクトルを示す。Buschow らの報告したスペクトル<sup>5)</sup>と比較すると、 $\theta_K$  スペクトルは若干異なる傾向を示し、絶対値も小さい値である。このスペクトル形

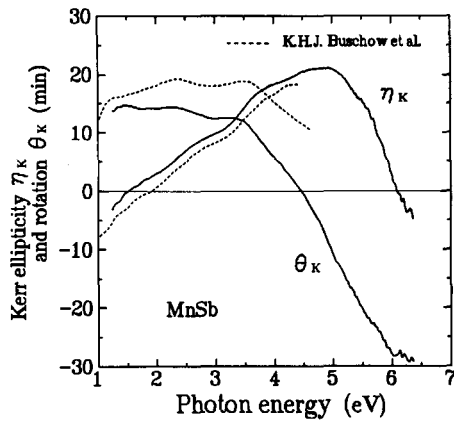


Fig. 1 Spectra of the Kerr rotation and ellipticity in polycrystalline bulk crystals of MnSb. Those reported by Buschow *et al.* are represented by dotted curves.

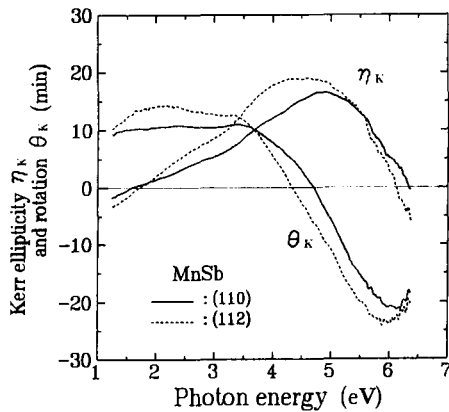


Fig. 2 Spectra of the Kerr rotation and ellipticity in single crystals of MnSb for two crystal planes.

状の差異は、X線回折で確認された配向性が原因と考えられる。また、 $\theta_K$  スペクトルは、4.5 eV で零をよぎり、6 eV 付近で大きなピークを示す。このピークは、Buschow らの報告したスペクトルにはない新たな磁気光学的構造である。

ブリッジマン法により得られた結晶は、完全にはへき開しないが、粉碎すると 5 mm 角程度のほぼ平らな面がいくつか現れた。それらの面に対して平行に研磨を行い、XRD により格子面の測定を行った。その結果、研磨面と格子面のズレが観測され、得られた試料の (110) 面あるいは (112) 面は、おおよそその格子面に対応している。Fig. 2 に MnSb 単結晶の磁気光学スペクトルを示す。正確な格子面での測定ではないが、Fig. 2 をみると、結晶方位によるスペクトル形状の違いや絶対値の違いが、はっきりと現れていることがわかる。さらに、カーヒステリシスループ測定において、結晶方位により飽和度の違いが確認され、 $\langle 110 \rangle$  方向が  $\langle 112 \rangle$  方向より磁化容易方向であった。

以上の結果で興味深いのは、比較的磁化困難方向である  $\langle 112 \rangle$  方向に磁場を印加した (112) 面の極カー効果の方が、絶対値が大きいという点である。さらに、我々の作製した MnSb 単結晶のスペクトルの値が、Buschow らの MnSb 多結晶のス

ペクトルと比べ絶対値が小さかったことを考慮すると、ある特定の結晶方位においては、さらに大きな磁気光学効果が存在する可能性があるとして推定される。しかし、これらの現象を詳細に議論するには、以上のデータではまだ不十分であるため、さらに正確な格子面での測定を行う必要があると考えられる。

### 3.2 MnSb:Pt 結晶の磁気光学特性

MnSb に対して Pt を 6 at% 添加した MnSb:Pt 結晶の粉末 X 線パターンを Fig. 3 に示す。MnSb の回折線の他にも PtMnSb の回折線が数本みられ、Pt は Clb 型構造の PtMnSb として結晶中に存在していることがわかる。次に、SEM による表面観察と、EPMA によるバルク結晶表面での各構成元素 (Mn と Sb と Pt) の面分布を調べた。Fig. 4 にバルク結晶表面の SEM 像を示す。結晶表面は、直径 20~40  $\mu\text{m}$  程度の円形の暗部とその周辺の網目状に見える明部からなっている。EPMA による面分析の結果、Mn と Sb は、明部での分布が少ないが結晶表面全体に存在していた。Pt は、明部にすべて分布し暗部には存在していなかった。さらに、この明部に対して EPMA の半定量分析を行ったところ、組成は  $\text{Mn}_{35}\text{Sb}_{36}\text{Pt}_{29}$  であった。このことから、明部には PtMnSb、暗部には MnSb がそれぞれ存在し、結晶は相分離を生じていることが確認された。

Fig. 5 に MnSb:Pt 結晶の磁気光学スペクトルを示す。MnSb 多結晶の  $\theta_K$  スペクトルと比較すると、1.5 eV と 5.5 eV 付近に  $\theta_K$  の新たなピークが現れている。しかし、薄膜で報告されている 500 nm 付近での  $1^\circ$  を超える巨大なカー回転角は、我々のバルク結晶においては実現することができなかった。

次に、この MnSb:Pt 結晶の磁気光学スペクトルの起源について解析を行った。EPMA による面分析の結果、バルク結晶表面は、PtMnSb と MnSb の相分離がみられ、PtMnSb は 2  $\mu\text{m}$  以上のドット状あるいは網目状など不規則な分布をしていることが確認された。この析出物のサイズは、磁気光学スペクトルの測定波長 (195~1000 nm) に比べて十分大きい。そこで、PtMnSb と MnSb 多結晶の磁気光学スペクトルを用い、比率の違う加重平均を数種類計算し、測定スペクトルとの比較を行った。Fig. 6 に、PtMnSb と MnSb の比率が、0.5:9.5 の場合の計算結果を示す。計算結果は測定スペクトルに比べ、絶対値は小さくピークの位置も若干異なるが、スペクトル形状をほぼ再現できていると考えられる。このことから MnSb:Pt 結晶の磁気光学効果は、単に相分離した PtMnSb 相と MnSb 相から生じた効果であると説明づけられる。

以上の結果から、熱平衡状態で作製した MnSb:Pt バルク結晶は、PtMnSb 相と MnSb 相に相分離を生じてしまい、波長 500 nm で  $1^\circ$  を超える大きなカー回転角は得られないことが分かった。薄膜で報告された巨大なカー効果は、スパッタ法の成膜に起因する、非平衡状態での特異な物質あるいは他の化合物が形成されていることによる効果ではないかと思われる。しかし、これまでに PtMnSb<sup>2)</sup> と MnSb の磁気光学効果を誘電率で解析してきた結果、2 相の共存状態が原因で PtMnSb のプラズマ端がシフトすることにより、ある特定の波長における磁気光学効果が PtMnSb や MnSb よりも増大する可能性があるこ

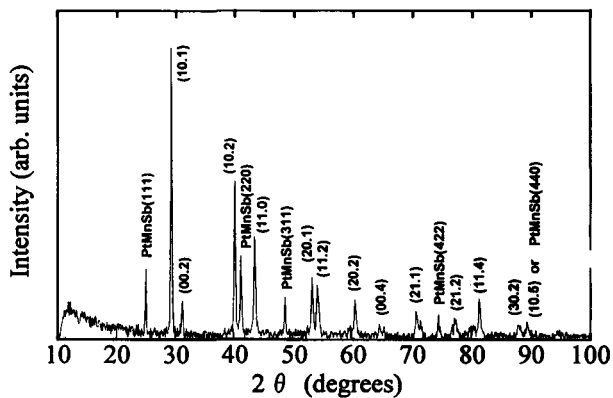


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Pt-doped MnSb powders.

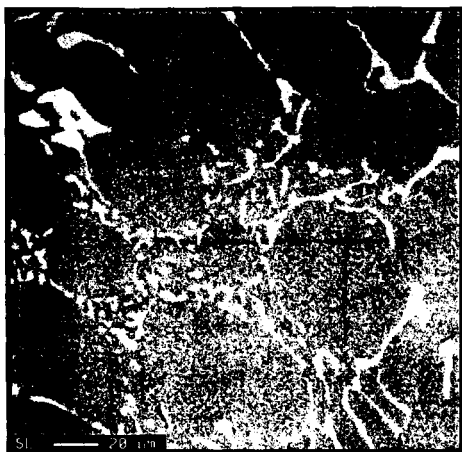


Fig. 4 SEM photograph of bulk crystals of Pt-doped MnSb at the surface.

とがわかったので、以下にその点に関して議論する。

### 3.3 プラズマ端のシフトによる $\theta_K$ スペクトルの変化

PtMnSb の波長 700 nm 付近における  $2^\circ$  を超える巨大なカー回転角は、誘電率の対角成分の実数部  $\epsilon'_{xx}$  が零になるプラズマ端でのエンハンス効果である。MnSb の  $\epsilon'_{xx}$  は、比較的平坦で 1.0~6.0 eV の範囲にはプラズマ端はみられず、カー回転角の増大もみられない。そこで、PtMnSb と MnSb の誘電率の加重平均をいくつかの比率 ( $a:b$ ) について計算し、PtMnSb と MnSb がさまざまな比率で共存した場合の誘電率の変化および  $\theta_K$  スペクトルの変化を検討した。誘電率の加重平均は、式 (1) を用い誘電率の対角および非対角成分についてそれぞれ計算した。計算に使用した PtMnSb の誘電率は文献 2 の値、MnSb の誘電率は本研究の MnSb 多結晶の値である。磁気光学効果は式 (2) から計算した。

$$\epsilon_{ij} = \frac{a \times \epsilon_{ij}^{(\text{PtMnSb})} + b \times \epsilon_{ij}^{(\text{MnSb})}}{(a+b)}, \quad ij=xx \text{ or } xy \quad (1)$$

$$\theta_K + i\eta_K = \frac{\epsilon_{xy}}{(1-\epsilon_{xx})\sqrt{\epsilon_{xx}}} \quad (2)$$

Fig. 7 は、誘電率  $\epsilon'_{xx}$  スペクトルの Pt 組成に対する変化であ

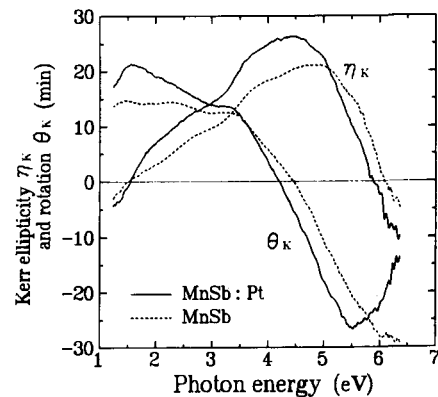


Fig. 5 Spectra of the rotation and ellipticity in bulk crystals of Pt-doped MnSb (solid curves), and in polycrystalline bulk crystals of MnSb (dotted curves).

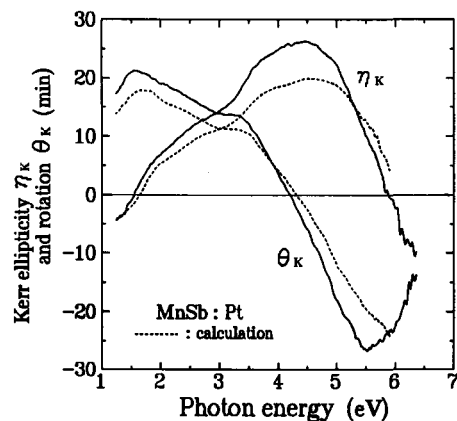


Fig. 6 Spectra of the Kerr rotation and ellipticity in bulk crystals of Pt-doped MnSb (solid curves). Dotted curves represent the calculated spectra.

る。図中の Pt (at%) は、PtMnSb と MnSb の比率を、Pt の組成に換算した値である。PtMnSb から MnSb へと Pt の組成が減少するに従って、プラズマ端が高エネルギー側、つまり短波長側へシフトする様子がわかる。そのときの  $\theta_K$  スペクトルの変化を Fig. 8 に示す。Fig. 8 においても同様に、PtMnSb から MnSb へかけて Pt の組成が減少するに従って、 $\theta_K$  のピーク波長が短波長側へシフトすることがわかる。つまり、プラズマ端のシフトに対応して、 $\theta_K$  スペクトルのピーク波長もシフトすることがわかる。また、 $\theta_K$  のピーク値は、PtMnSb の 128 (min) から MnSb の 14.1 (min) へとしだいに減少している。しかしながら波長 500 nm での  $\theta_K$  の値に着目してみると、単調な減少ではないことがわかる。そこで Fig. 9 に、波長 500 nm での Pt の組成変化に対する  $\theta_K$  の値をプロットした結果を示す。 $\theta_K$  は、Pt の組成 0 at% の MnSb から Pt の組成が増加するに従って大きくなり、約 20 at% 付近で極大を示す。その後、Pt の組成が約 33.3 at% の PtMnSb へ近づくに従って減少している。薄膜で報告されている  $\theta_K$  が極大を示す Pt 組成の領域は、約 6 at% 付近である。この計算結果は、その報告とは一致しないが、PtMnSb と MnSb が共存してプラズマ端がシフトする

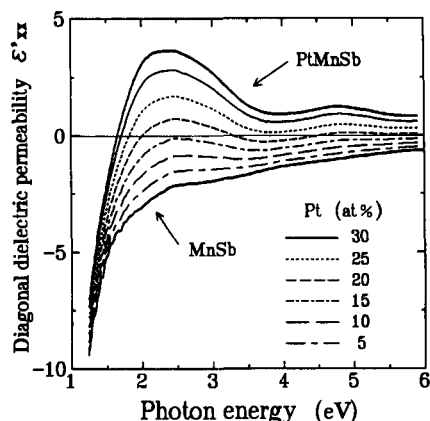


Fig. 7 Real part of the diagonal dielectric permeability for various concentrations of Pt.

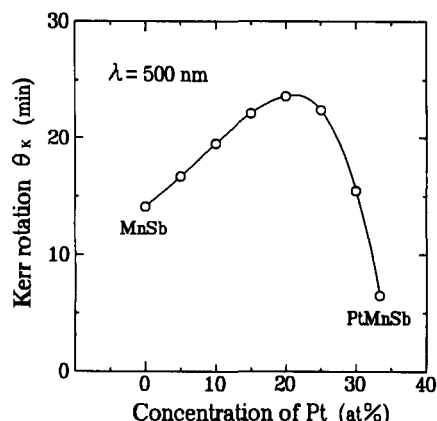


Fig. 9 Pt concentration dependence of the Kerr rotation spectra at 500 nm.

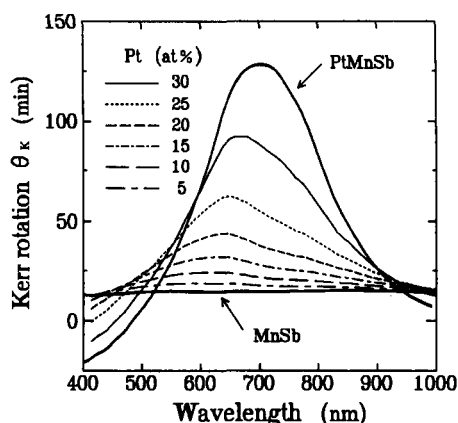


Fig. 8 The Kerr rotation spectra for various concentration of Pt.

ことによって、Fig. 8 のように  $\theta_k$  のピーク波長がシフトし、Fig. 9 のように PtMnSb や MnSb よりも  $\theta_k$  の大きい Pt の組成領域がある特定の波長によっては存在する可能性があることを示唆している。

#### 4. まとめ

バルク結晶の MnSb 多結晶および MnSb 単結晶、MnSb:Pt 結晶をそれぞれ作製し、それらの磁気光学特性について調べた。その結果、以下のことがわかった。

- (1) MnSb 多結晶の  $\theta_k$  スペクトルは、6 eV 付近に低エネ

ギー側より大きなピークを示した。

(2) MnSb 単結晶の磁気光学スペクトルは、強い結晶方位依存性があることがわかった。

(3) EPMA による面分析の結果、MnSb:Pt バルク結晶は、MnSb 相と PtMnSb 相に相分離を生じることがわかった。

(4) MnSb:Pt バルク結晶の  $\theta_k$  スペクトルは、MnSb に比べわずかに増大した。このスペクトル形状は、相分離した MnSb と PtMnSb のそれぞれの効果の加重平均で説明づけられた。

(5) MnSb と PtMnSb の平均誘電率を用いた解析の結果、2 相の共存で PtMnSb のプラズマ端がシフトすることによって、 $\theta_k$  のピーク波長が短波長側へシフトすることがわかった。

謝辞 MnSb 結晶の作製に当たり有益な御助言を頂きました。東北学院大学 鹿又 武教授に深謝いたします。

#### 文献

- 1) M. Takahashi, H. Shoji, Y. Hozumi, and T. Wakiyama: *J. Magn. Magn. Mat.*, **131**, 67 (1994).
- 2) H. Ikekame, K. Sato, K. Takanashi, and H. Fujimori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (Suppl. No. 3), 284 (1993).
- 3) K. Sato, H. Hongu, H. Ikekame, Y. Tosaka, M. Watanabe, K. Takanashi, and H. Fujimori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 989 (1993).
- 4) T. Okita and Y. Makino: *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 347 (1968).
- 5) K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur: *J. Magn. Magn. Mat.*, **38**, 1 (1983).

1994 年 10 月 12 日受理、1995 年 1 月 20 日採録