

MnBiAl 薄膜的磁光及磁性能研究*

朱 涛

(中央民族大学物理系, 北京 100081)

王荫君

(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 7 月 20 日收到修改稿)

用真空电子束蒸发制备了 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 薄膜. 当 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 时, $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的 Kerr 角与 MnBi_x 薄膜相比有显著增大; 而当 $x > 0.7$ 时, $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 的 Kerr 角则比 MnBi_x 的要小. 633 nm 波长测量时, $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 的 Kerr 角为 2.75° , 而相对应的 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜只有 1.56° . $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的室温饱和磁化强度 M_s 为 3×10^5 A/m, 比 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜的 M_s (4×10^5 A/m) 要小. 推测当 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 时, Al 可能部分占据 Bi 空位和部分取代 Mn 位, 由于晶格收缩使得 Mn 3d 电子与 Bi 6p 电子的杂化概率增大, 从而导致其 Kerr 效应增强.

PACC: 7820L; 7570; 7550S

1 引 言

磁光材料不仅可以用于高密度、大容量、快速随机存取的信息存储器件, 而且还可以广泛应用于光、磁传感器件. MnBi 薄膜的优良磁光性能早在五六十年代就被人们所关注, 并尝试用于磁光记录, 但是 MnBi 在高温下会发生相变、晶粒尺寸较大、居里温度较高等不利因素给实用带来很大困难. 近年来, Wang 等发现 Al 掺杂的 MnBi 合金膜 (MnBiAl) 不仅增强了样品的稳定性, 而且 Kerr 角也增大^[1].

本文报道了用真空电子束蒸发制备的 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 和 MnBi_x ($x = 0.4-1.0$) 两个系列薄膜的磁光特性, 不同于通常采用 SiO_2 作为保护层^[1,2], 本文采用 2 nm 的 Al 薄层作为保护层^[3], 避免诸如 Si 等元素的掺杂, 便于重点考察 Al 掺杂对 MnBi 薄膜磁光 Kerr 效应的影响. 另外, Al 薄层在空气中会形成一层致密的钝化膜, 从而可以保护里面的 MnBi(Al) 薄膜不会被氧化.

2 实验过程

电子束蒸发系统的本底真空度为 2×10^{-4} Pa, Bi, Al, Mn 的蒸发速率分别为 0.04,

* 国家自然科学基金(批准号: 19774072)及中国科学院“九五”基础研究重点项目(批准号: KJ-951-B1-702-02)资助的课题.

0.1 和 0.2 nm/s 左右, 样品磁性层的总厚度固定为 80 nm, Al 保护层的厚度为 2 nm, 通过调整 Bi, Mn 或 Al 各层的厚度, 使薄膜的成分符合设计值. 蒸镀后的薄膜在 350 °C, 2×10^{-4} Pa 条件下退火 3—5 h, 以获得 NiAs 型结构且 c 轴垂直膜面的 MnBi(Al) 薄膜.

3 实验结果及讨论

图 1(a) 和 (b) 分别为 MnBi_x 和 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 系列薄膜样品的 X 射线衍射谱. 从图 1 可以看出, MnBi 和 MnBiAl 薄膜具有良好的 NiAs 型结构晶体学取向, 即 c 轴垂直于膜面取

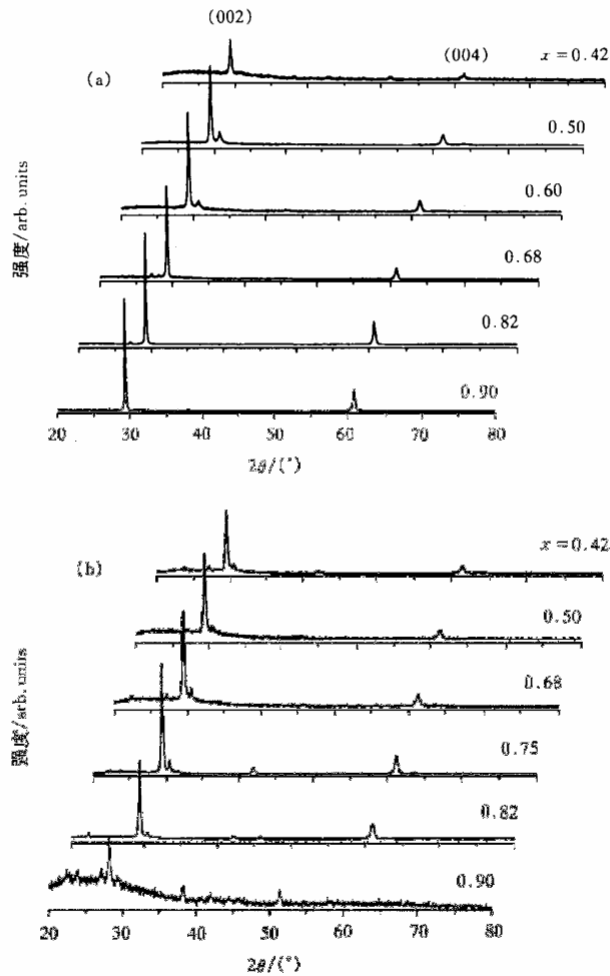


图 1 MnBi_x 和 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 的 X 射线衍射谱 (a) 为 $\text{MnBi}_x/\text{Al}(2 \text{ nm})$, (b) 为 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}/\text{Al}(2 \text{ nm})$

向. 此外, 一些样品中有少量 Bi 的衍射峰. 由此可见, Al 掺杂没有改变 MnBi 的六角 NiAs 型晶体结构, 但 MnBi_x 和 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 两个系列薄膜的 (002) 峰的 2θ 值随 Bi 含量的减小而增大, 说明随 Bi 含量的减小晶格发生了收缩. 另外, 在 Bi 含量相同时, MnBiAl 的 c 轴

长度均小于 MnBi 的 c 轴长度.

图 2(a) 为 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 和 MnBi_x 两个系列薄膜的 Kerr 角随 Bi 成分变化曲线 (633 nm He-Ne 激光波长下测得). 作为比较, 图 2(b) 给出了用 157 nm 厚 SiO_2 作为保护层的 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 和 MnBi_x 两个系列薄膜的 Kerr 角随 Bi 成分变化曲线^[4]. 两组实验表明, $x = 0.5$ 附近 MnBiAl 薄膜均有 Kerr 增强效应. 从图 2 还可以知道, 对于 2 nm Al 薄层覆盖的 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 薄膜, 当 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 时, MnBiAl 薄膜的 Kerr 角与 MnBi 薄膜相比有显著增大; 当 $x > 0.7$ 时, $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 的 Kerr 角则小于 MnBi_x 的 Kerr 角, 并且当 $x \approx 0.5$ 时, $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 的 Kerr 角达到最大值, 为 2.75° .

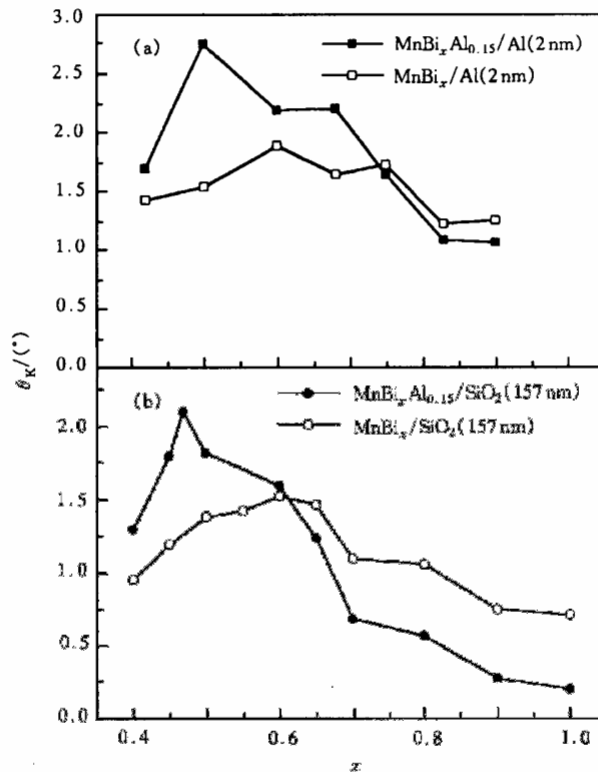


图 2 Kerr 角随 Bi 含量 x 的变化曲线

图 3 为短波长 (500 nm) 两个系列薄膜的 Kerr 角随 Bi 含量 x 的变化曲线. 从图 3 可以看出, 500 nm 波长下测得的 θ_K-x 关系曲线与 633 nm 波长下测得的 θ_K-x 的关系曲线的变化趋势一致. 另外, 在短波长下, $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 的 Kerr 角为 1.63° , 而 $\text{MnBi}_{0.5}$ 的 Kerr 角为 1.18° , 与 633 nm 时一样, Kerr 角仍然有很大的增加. 同时, 由于 MnBiAl 薄膜在短波长下仍然具有较大的 Kerr 效应 (其室温 Kerr 角是现有材料中最大的), 因而是短波长磁光存储材料的候选材料之一.

图 4 为 $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 和 $\text{MnBi}_{0.5}$ 在 633 nm 波长下测量的磁光回线. 从图 4 可以看出, 两薄膜具有很大的垂直磁各向异性, 它们的磁光回线的矩形比为 1. 在 633 nm 波长测量

时, $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的 Kerr 角为 2.75° , 这比 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜的 Kerr 角 1.56° 大很多. 另外, 从图 4 还可以看出, $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的矫顽力为 280 kA/m , 大于 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜的矫顽力 (170 kA/m). 这与用 SiO_2 作为保护层的实验结果一致^[4-6]. 但是在本文的实验中, 没有其他元素(如 Si 等)的掺入, 因此可以确认 Al 掺杂 MnBi 薄膜确实存在磁光 Kerr 效应增强现象.

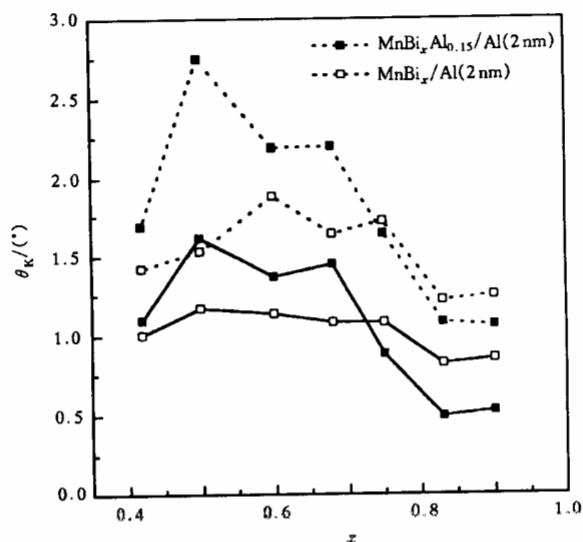


图 3 Kerr 角随 Bi 含量 x 的变化曲线 ——为 500 nm 波长下测得的 Kerr 角, 为 633 nm 波长下测得的 Kerr 角

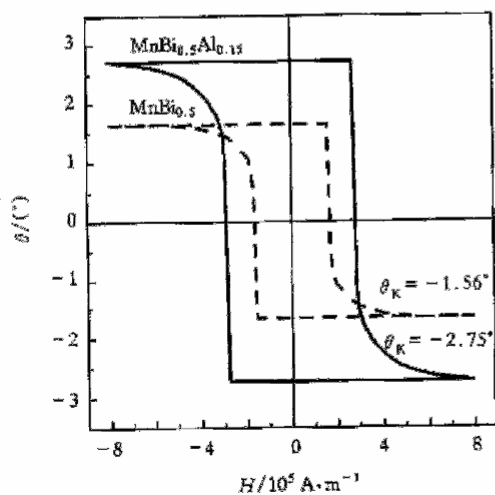


图 4 $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 和 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜的磁光回线

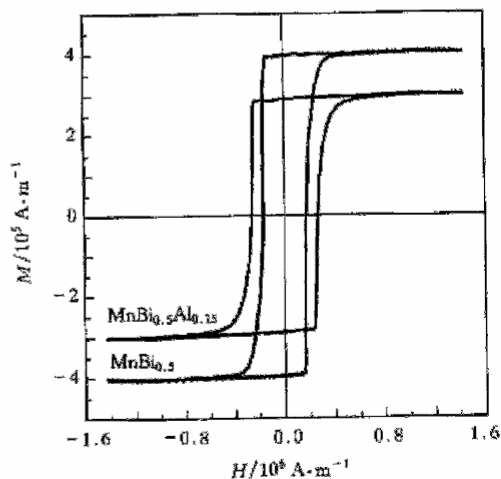


图 5 $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 和 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜的室温磁滞回线

图 5 为交变梯度磁强计 (AGM) 测得的 $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 和 $\text{MnBi}_{0.5}$ 两种薄膜的室温磁滞回线. 从图 5 可以看出, $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的饱和磁化强度 M_s 为 $3 \times 10^5 \text{ A/m}$, $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄

膜的 M_s 为 4×10^5 A/m, 即 $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的 M_s 比 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜的 M_s 小约 25%. 由于 AGM 的灵敏度高达 10^{-11} Am², 因而 M_s 的这种变化并不是实验误差造成的. 当 $x = 0.6$ 时, 亦观测到类似的结果.

迄今为止关于 Al 在 MnBiAl 薄膜中的占位仍不清楚. MnBi 的晶体结构是 NiAs 型结构, 原子只有三种占位方式: 四面体间隙位、六面体 Mn 和 Bi 位. 如果按通常的看法认为 Al 占据间隙位, 从理论计算的结果看^[7,8], 将导致 Kerr 角减小, 而且如果 Al 全部占据四面体间隙位, 那么 MnBiAl 与 MnBi 的 M_s 就应基本相同, 这不符合本文得到的实验结果. 因此, 可以基本排除 Al 占据四面体间隙位这一可能性. 如果 Al 全部占据 Bi 的六面体位置, 同样不会导致 M_s 下降. 可以导致 M_s 下降的可能性只有 Al 部分取代 Mn 的六面体位置. Al 部分取代 Mn 使得一部分 Mn 进入四面体间隙位, 与六面体位置的 Mn 形成反铁磁耦合, 导致 M_s 下降. 另一方面, 其余部分的 Al, 对于 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 的 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 系统而言, 则很可能进入 Bi 的六面体位置(除去少量的形成了 Al 的氧化物). 目前我们还无法确定究竟有多少 Mn 原子被 Al 所取代, 这需要进一步通过诸如中子衍射等实验来确定.

由于 Al 的原子半径小于 Mn, Bi 的原子半径 (Al 的原子半径为 0.143 nm, Bi 的原子半径为 0.155 nm), 此时, MnBiAl 的晶格会发生收缩. 这与 XRD 的结果相符. 如 $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的 c 轴长为 0.6051 nm, 这比 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜的 c 轴 0.6071 nm 短一些. 值得注意的是, 它们都小于块体 MnBi 的 c 轴晶格常数 0.6126 nm^[9].

目前, 从理论上还无法对 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 的 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 系统的 Kerr 角增大这一结果给以确切的解释. 我们初步分析认为, 当 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 时, Al 的掺入形成一种新的相——短 c 轴的 MnBiAl 相^[5,6]. 而 Mn 3d 电子与 Bi 6p 电子的杂化被认为是 MnBi 的 Kerr 效应的基础^[10,11], 由于晶格收缩使得 Mn 3d 电子与 Bi 6p 电子的杂化概率增大, 从而导致其 Kerr 效应增强, 即随 Bi 含量的减少, Kerr 角出现增大的趋势. 另一方面, Al 部分取代 Mn 的位置, 使得 M_s 下降, 将导致自旋-轨道耦合的减弱, 同时 Bi 含量的减少, 又将导致 Kerr 角随 Bi 含量的减少出现减小的趋势. 这两种趋势相互竞争, 使得 $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 系统当 $x = 0.5$ 附近时, 导致其 Kerr 效应有较大的增强, 并且当 $x < 0.5$ 时, Kerr 角开始迅速减小.

4 结 论

1) 当 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 时, $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的 Kerr 角与 MnBi_x 薄膜相比有显著增大; 当 $x > 0.7$ 时, $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ 的 Kerr 角则比 MnBi_x 的 Kerr 角要小. 633 nm 波长测量时, $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 的 Kerr 角为 2.75° , 而相对应的 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜只有 1.56° .

2) $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ 薄膜的室温饱和磁化强度 M_s 为 3×10^5 A/m, 比 $\text{MnBi}_{0.5}$ 薄膜的 M_s (4×10^5 A/m) 小. 综合对 MnBiAl 薄膜的磁光和磁性能的研究, 可以推测, 当 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 时, Al 可能部分占据 Bi 空位和部分取代 Mn 位. 由于晶格收缩使得 Mn 3d 电子与 Bi 6p 电子的杂化概率增大, 从而导致其 Kerr 效应增强.

[1] Y. J. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **84**(1990), 39.

[2] J. X. Shen, R. D. Kirby, D. J. Sellmyer *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 5984.

- [3] T. Zhu, Y. J. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**(1999), 1997.
[4] 杨 丁, 硕士学位论文(首都师范大学, 北京, 1997) [Yang Ding, MS Thesis (Capital Normal University, Beijing, 1997)(in Chinese)].
[5] C. H. Shang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**(1996), 277.
[6] C. H. Shang, Y. J. Wang, L. Y. Chen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 5662.
[7] S. S. Jaswal, J. X. Shen, R. D. Kirby *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 6346.
[8] J. Köhler, J. Kübler, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**(1996), 8681.
[9] B. W. Robert, *Phys. Rev.*, **104**(1956), 607.
[10] R. Coehoom, R. A. de Groot, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15**(1985), 2135.
[11] D. K. Misemer, *J. Magn. Magn. Mater.*, **72**(1988), 267.

MAGNETO-OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF MnBiAl THIN FILMS*

ZHU TAO

(Department of Physics, Central University for Nationalities, Beijing 100081)

WANG YIN-JUN

(State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 20 July 1999)

ABSTRACT

The Kerr rotation of $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ ($0.4 \leq x \leq 0.9$) thin films with and Al protective layer as a function of the Bi concentration, x , has been investigated. Compared with MnBi_x thin films, it is found that a large enhancement of Kerr rotation appears in the $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ thin films with $0.4 \leq x \leq 0.7$, but no enhancement of Kerr rotation appears when x is greater than 0.7. When $x = 0.5$, a maximum Kerr rotation of 2.75° is observed at 633 nm for the $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ thin film, which is much larger than that of 1.56° for the $\text{MnBi}_{0.5}$ thin film. For the $\text{MnBi}_x\text{Al}_{0.15}$ thin films with $0.4 \leq x \leq 0.7$, the c lattice shrinking may result in a stronger hybridization between Bi 6p and Mn 3d states, which also should be responsible for the large enhancement of Kerr rotation. In addition, the saturation magnetization M_s is reduced from 4×10^5 A/m for the $\text{MnBi}_{0.5}$ thin film to 3×10^5 A/m for the $\text{MnBi}_{0.5}\text{Al}_{0.15}$ thin film, suggesting that some of Al may also substitute for Mn at the octahedral sites.

PACC: 7820L; 7570; 7550S

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774072) and the Science Foundation for Great Significant Items in the Ninth "Five-Year-Plan" from Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJ-951-B1-702-02).