Mn_3Sn 薄膜的磁光特性研究

安志强 王 海*

(首都师范大学物理系,北京 100048)

摘要:采用超高真空分子束外延方法制备了Mn_3Sn(0002)取向薄膜. 利用旋转磁光法测量了在膜面内不同方向施加磁场时的磁光克尔角,获得其最大磁光克尔角为 20 mdeg. 通过计算拟合,Mn_3Sn 薄膜具有单轴单向磁各向异性,磁各向异性能常数(K_1) = 3.75 × 10^3 J/m^3. 通过对比 Mn 薄膜的实验数据,认为反铁磁构型的 Mn 与弱铁磁性的 Mn_3Sn 之间的界面磁耦合导致单轴单向磁各向异性,Mn 的杂散磁矩对Mn_3Sn 样品的磁光克尔角有贡献.

关键词:Mn_3Sn 薄膜;磁光克尔角;分子束外延

中图分类号:O469 **DOI**:10. 19789/j. 1004-9398. 2020. 05. 005

0 引 言

磁光克尔角(θ_k)在一阶近似下与材料的磁化强度成正比. 反铁磁材料的磁化强度小,通常只有小的 θ_k. 近年来,研究显示非共线型反铁磁材料 Mn_3Sn 表现出可与铁磁性材料相比拟的磁光克尔效应[1]. 电输运测量以及理论计算也揭示了Mn_3Sn 的非正常霍尔效应异常[2-13]. 研究者认为在这类材料中出现大 θ_k 不是源自材料的磁化,而是由于动量空间增强的 Berry 曲率所导致,并推测磁性 Weyl 费米子的存在是 Berry 曲率增强的起源[1-5]. 目前,报道的Mn_3Sn 薄膜以非连续形态[6]和多晶[7-8]样品居多. 晶格的不完整和取向的混乱对于动量空间 Berry 曲率影响较大,不利于Mn_3Sn 薄膜本征拓扑特性的研究. 本文采用超高真空分子束外延设备制备 Mn_3Sn 薄膜样品,并用 X 射线衍射谱测量样品的取向,同时采用旋转磁光法对样品的 θ_k 进行了测量,采用 Stoner-Wohlfarth 模型对旋转磁光法获得的曲线进行拟合,并通过与 Mn 薄膜的实验数据对比,对 Mn_3Sn 薄膜的 θ_k 和磁各向异性来源进行分析和讨论.

1 实 验

1.1 实验装置

采用 KYKY-C500 磁控溅射及超高真空电子束-分子束联合沉积平台中的磁控溅射室和分子束外延室制备薄膜样品,分子束外延腔室结构如图 1 所示. 分子束外延腔室外接机械泵、分子泵、离子泵和钛泵泵组系统. 腔室底部有 3 个与腔体中心轴倾斜角为 20° 的束源炉,形成 3 个束源炉共聚焦设计. 每个束源炉温度最高可达 1 800℃,内置氮化硼坩埚. 样品台最大升降距离为 10.0 cm.

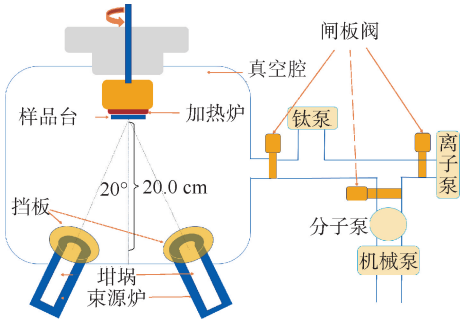


图 1 实验装置

样品的纵向磁光克尔效应采用英国 Durham 公司的表面磁光克尔效应测试系统(NanoMOKE3)进行测量,结果如图 2 所示. 样品置于一个可旋转样品台上,样品膜面内所施加的磁场最大可达 1 200 Gs(1 A/m = 4π × 10^{-3} Gs). 入射的 S 偏振光波长为 660 nm,入射角为 45°. 通过对反射和入射光的锁相放大,得到反射光波偏振面相对于入射光波偏振面的偏转角度,即 θ_k. 选取最大磁光克尔角(θ_{max})为测量起点,在 0 ~ 360°内旋转样品,并测量所对应的 θ_k 值,绘制旋转角度 α 与一定磁场下 θ_k 的关系,获得 θ_k-α 曲线.

收稿日期:2020-01-23

* 通信作者:wanghai_0410@ qq. com

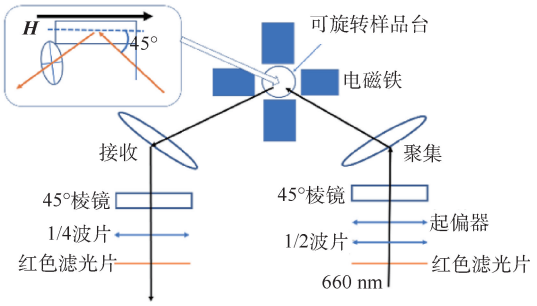


图 2　表面磁光克尔效应测试系统原理

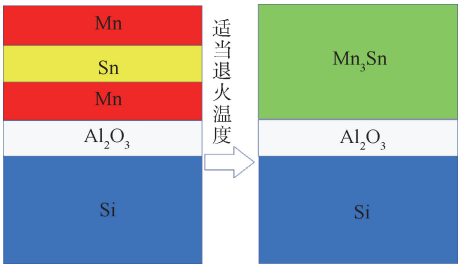


图 3　Mn_3Sn 薄膜制备方案与结构

1.2　样品制备

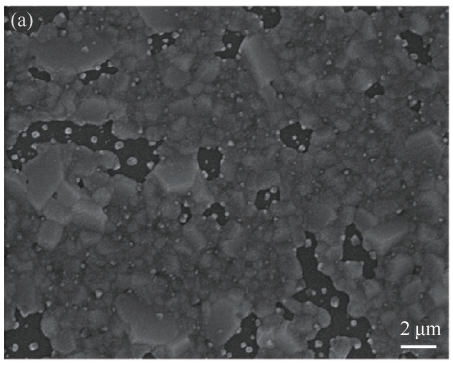
基底制备. 本实验选择单面抛光的 N 型高阻单晶硅片为基底,其晶向为(001),直径和厚度分别为(50.8 ±0.2)mm 和(500.0 ±20.0)μm. 实验前对硅基片进行清洁处理,过程如下:将硅基片依次放入丙酮、酒精中各超声 3 min;清洗过的硅基片用氮气吹干,放置到磁控溅射室的旋转样品台上;其中样品距离靶材约 21.0 cm,腔室本底真空 $<3.0\times10^{-5}$ Pa;在功率为 200 W,Ar 流量为 6 mL/min,工作压强为0.3 Pa 的情况下,利用射频溅射氧化铝靶材(纯度为 99.99%,规格为 60.0 mm ×5.0 mm)在硅基片上沉积 35 min 的Al_2O_3,获得厚度约为 30.0 nm 的 Al_2O_3 缓冲层;随后,将Al_2O_3/Si 基底转移到分子束外延腔室,进行Mn_3Sn 薄膜的制备,其中,腔室本底真空 $<3.0\times10^{-7}$ Pa,样品台与束源炉间距 30.0 cm.

Mn_3Sn 薄膜样品制备. 在超高真空分子束外延腔室中室温沉积 Mn(16.0 nm)/Sn(18.0 nm)/Mn(16.0 nm)多层膜. Mn 源加热到 800℃,沉积 90 min,随后关闭 Mn 源挡板. Sn 源加热到 1 100℃,沉积10 min,再关闭 Sn 源挡板,打开 Mn 源挡板,继续沉积 90 min. 随后进行 3 h 的原位退火,温度为 500℃,使 Mn 与 Sn 充分互扩散,形成Mn_3Sn 薄膜,结构如图 3 所示,厚度为 50.0 nm.

2　结果与讨论

Mn_3Sn 是六角反铁磁结构(空间群 P63/mmc),沿(0001)面 ABAB 堆叠. 其(0001)面由 Mn 磁矩的 Kagome 晶格组成[14-15]. 在 Néel 温度 $T_N\approx430$ K 以下,呈反三角自旋结构,即面内 Mn 磁矩呈 120°的具有均匀矢量手性的自旋结构,这是由于几何阻错导致的. 在(0001)面内,除了这个主要的反三角自旋磁序外,面内磁矩的微微倾斜可以产生一个沿磁性易轴方向约 0.002 μB/Mn 的净余磁矩.

Mn_3Sn 薄膜的高分辨率扫描电子显微镜图如图 4(a)所示. 表面呈现不连续状,局域有脱附严重的现象,这是由于退火温度太高,Mn 与 Sn 的脱附率过大导致的. 通过能量色散 X 射线能谱(EDS)测试分析,薄膜化学计量数之比估计为$Mn_{3.29}Sn$,这是因为过量的 Mn 随机取代 Sn 位,才能形成稳定的 Mn_3Sn 相[2,15-16]. 为了确认Mn_3Sn 薄膜的结构,进行了 X 射线衍射测试. 图 4(b)蓝色曲线是 Si/Al_2O_3/Mn_3Sn 薄膜的 X 射线衍射图,下方红色曲线是基底 Si/Al_2O_3 的 X 射线衍射图,通过二者对比可知,Mn_3Sn 薄膜的 X 射线衍射图中除了 $2\theta=39.70°$ 的衍射峰外,其余均为基底峰. 而 Si/Al_2O_3 基底中 $2\theta=30.00°$ 的小衍射峰在Mn_3Sn 薄膜的 X 射线衍射图中没有出现,这是因为沉积的 Mn_3Sn 对其有影



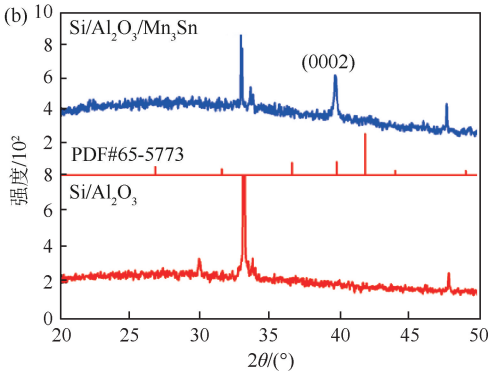


图 4　表征结果

(a)Mn_3Sn 薄膜扫描电子显微镜;(b)Mn_3Sn 薄膜以及基底 Si/Al_2O_3 的 X 射线衍射谱

响. Mn_3Sn 薄膜的 X 射线衍射图中衍射峰 $2\theta = 39.70°$ 与 Mn_3Sn 标准卡(PDF#65-5773)中(0002)取向所对应的 $2\theta = 39.76°$ 仅差 0.06°, 说明样品与 Mn_3Sn 的(0002)取向良好匹配,而且样品中(0002)取向对应的 X 射线衍射峰的信噪比与文献接近[6-8].

利用旋转磁光法获得 Mn_3Sn 薄膜在外磁场为 1 200 Gs 时的 θ_k-α 散点图,如图 5(a)所示. θ_k-α 数据在 0 ~ 360°内近似为余弦关系,在 180°左右出现一次极小值,说明样品具有单轴单向磁各向异性. θ_{max} 达到 20 mdeg,这与 Higo 等[1]在 Mn_3Sn 单晶块材中获得的结果接近.

利用 Stoner-Wohlfarth 模型对 Mn_3Sn 薄膜的 θ_k/θ_{max}-α 曲线进行拟合. 在外磁场中,磁性薄膜的总能量(E_{tol})分为 2 份,即磁各向异性能(E_K)和外磁场能(E_H):

$$E_{tol} = E_K + E_H = K_1 \sin^2\psi + K_2 \sin^4\psi - \mu_0 M_s H\cos(\alpha - \psi), \quad (1)$$

式中 K_1 和 K_2 分别代表一阶和二阶的磁各向异性常数, ψ 是易轴与饱和磁化强度(M_s)的夹角, H 代表外磁场, α 是易轴与 H 的夹角. 磁性薄膜的磁化强度稳定时,系统的总能量最小(在数学上,能量的极小值表示能量的一阶导数为 0,二级导数 >0),一阶近似下忽略 K_2, 则有

$$\frac{K_1}{\mu_0 M_s H}\sin 2\psi - \sin(\alpha - \psi) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{2K_1}{\mu_0 M_s H}\cos 2\psi + \cos(\alpha - \psi) > 0. \quad (3)$$

在几何配置上,磁化强度(M)在外场方向的分量是

$$M = M_s\cos(\alpha - \psi). \quad (4)$$

在一阶近似的情况下, M 正比于 θ_k, 所以有

$$\theta_k = \theta_{max}\cos(\alpha - \psi). \quad (5)$$

拟合结果如图 5(b)所示,曲线为根据 Stoner-Wohlfarth 模型拟合的 Mn_3Sn 薄膜的 θ_k/θ_{max}-α 曲线,数据点为 Mn_3Sn 薄膜 θ_k/θ_{max}-α 散点. 拟合采用文献所报道的 $M_S = 8 \times 10^3$ A/m[12-13],得到样品的 $K_1 = 3.75 \times 10^3$ J/m^3, 比通常的铁磁性材料 Fe 和 Co 薄膜的磁各向异性常数小约一个量级,与 Ni 薄膜的磁各向异性常数接近[17]. Mn_3Sn 是非共线型反铁磁结构,在(0002)面具有净余磁矩. 如图 4(a)所示,薄膜样品的品质并不良好,样品中的单轴单向磁各向异性的来源与 Mn_3Sn 的内秉磁结构联系不密切. 若样品中存在尚未完全反应的 Mn 单质,则单轴单向磁各向异性有可能来源于这个净余磁矩与共线型反铁磁结构 Mn 之间的铁磁-反铁磁耦合[18]. 如图 4(b)所示,从 Mn_3Sn 薄膜的 X 射线衍射图中并未观察到与 Mn 对应的衍射峰,这表明未完全反应的 Mn 单质并没有良好的成相,而是与 Mn_3Sn 混杂在一起. 推测在 Mn_3Sn 薄膜中具有铁磁性的 Mn_3Sn 颗粒与反铁磁构型的 Mn 的小晶粒通过界面形成铁磁-反铁磁耦合,才使得实验中的 Mn_3Sn 薄膜呈现单轴单向磁各向异性.

为阐明 Mn_3Sn 薄膜磁光和磁性的来源,本文制备了单质 Mn 薄膜,并做了测量分析. 16.0 nm 厚的单质 Mn 薄膜沉积在 Al_2O_3(30.0 nm)/Si 基底上,其制备条件与 Mn_3Sn 薄膜中的 Mn 层制备条件一致. 室温沉积后,在 100℃对 Mn 薄膜进行了 3 h 的原位退火. $Si/Al_2O_3/Mn$ 薄膜和 Si/Al_2O_3 基底的 X 射线衍射图如图 6 所示,根据 X 射线衍射峰对比,二者衍射峰位完全一致,由此可知 Mn 薄膜此时也没有良好的成相.

为了对比 Mn_3Sn 薄膜的数据,绘制了 Mn 薄膜在 0 ~ 360°的 θ_k-α 散点图,如图 7(a)所示,其中外磁场为 1 200 Gs. θ_k 随 α 变化时在 180°附近出现一次最小值,与 Mn_3Sn 薄膜样品的测量结果类似. 这

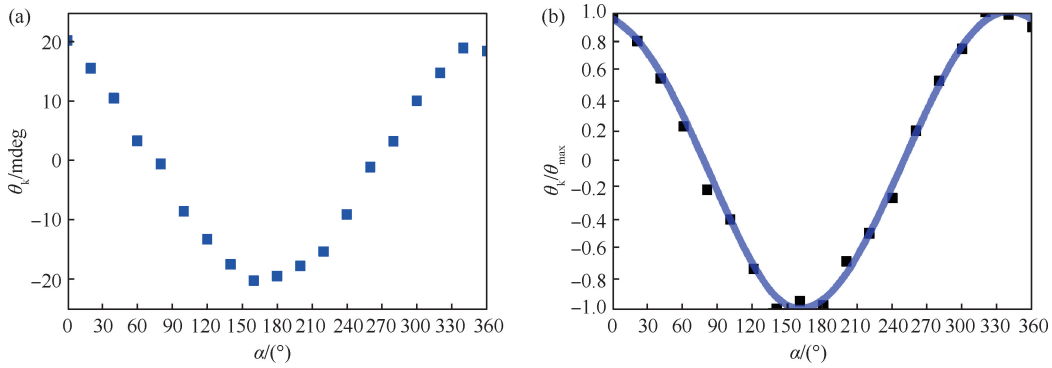


图 5　Mn_3Sn 薄膜在外磁场的散点

(a) θ_k-α 散点;(b) θ_k/θ_{max}-α 散点

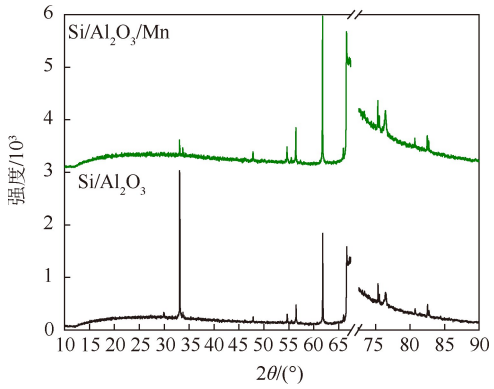


图 6　$Si/Al_2O_3/Mn$ 与 Si/Al_2O_3 的 X 射线衍射谱

表明所制备的厚度为 16.0 nm 的 Mn 膜呈单轴单向磁各向异性. 非晶结构的超薄 Mn 膜中磁结构不完整,有可能存在局域反铁磁相 Mn 与杂散磁矩之间的界面相互作用,导致铁磁-反铁磁耦合出现,从而出现单轴单向磁各向异性. 图 5(a)和图 7(a)的实验数据也表明,在Mn_3Sn 和 Mn 薄膜样品中可能存在相似的铁磁-反铁磁混相,从而导致出现单轴单向磁各向异性. 图 7(a)中,Mn 膜的 θ_{max} 约为 18 mdeg,仅略小于Mn_3Sn 薄膜样品的 θ_{max}. 说明不能简单的将在图 5(a)中所观测到的较大 θ_k 归结于Mn_3Sn 薄膜特殊的磁结构或能带中的 Berry 曲率异常. 这些结果与 Higo 等[1]在单晶样品中所得出的结论不同.

为从实验上进一步证实样品中 Mn 的杂散磁矩是 Mn_3Sn 薄膜样品中单轴单向磁各向异性和较大磁光克尔效应的主要来源,对厚度为 16.0 nm 的 Mn 膜进行了大气环境的短时间低温退火处理(100℃, 2 h 30 min). Mn 在空气中易氧化,低温退火会使得部分锰氧化物出现,从而破坏原有的反铁磁结构,增加杂散磁矩. 一些锰氧化物(如Mn_3O_4 等)还具有亚铁磁或铁磁结构[19]. 这些都有可能会使得退火后的 Mn 膜磁矩增加,进而改变 Mn 膜的 θ_k. 图 7(b)为大气氛围低温退火后 Mn 膜在外磁场为 1 200 Gs 时的 θ_k-α 散点图,其单轴单向磁各向异性与图 7(a)中真空制备的 Mn 膜类似,样品的 θ_{max} 约为 25 mdeg,比真空制备的 Mn 膜略高,这可在一定程度上说明图 5(a)中 Mn_3Sn 膜的较大 θ_k 可能来自于 Mn 的杂散磁矩.

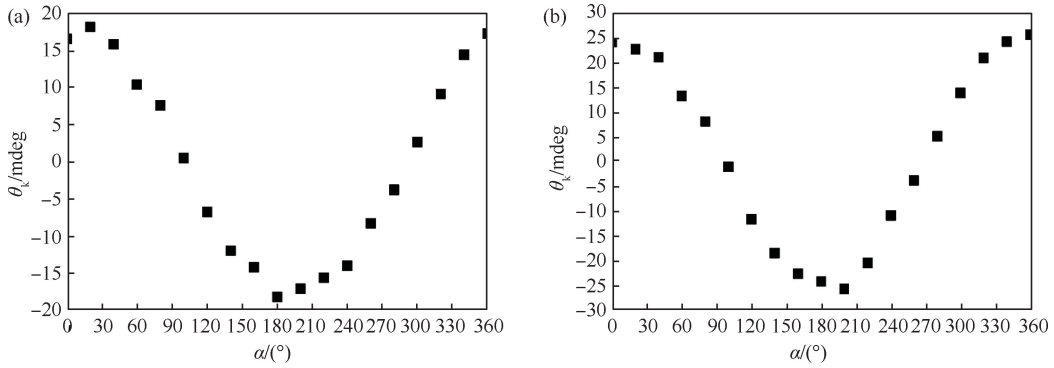


图 7　不同薄膜的散点

(a)Mn 薄膜的 θ_k-α 散点;(b)MnO_x 薄膜的 θ_k-α 散点

3　结　论

本文首次利用超高真空分子束外延方法来制备 Mn_3Sn 薄膜,获得 θ_k = 20 mdeg 的呈单轴单向磁各向异性的Mn_3Sn(0002)取向薄膜. 通过对 θ_k/θ_{max}-α 曲线进行拟合,得到 $K_1 = 3.75 \times 10^3$ J/m³. 通过与 Mn 膜及其氧化物的 θ_k-α 数据对比,不能排除样品制备过程中未完全反应的 Mn 以及样品氧化对 Mn_3Sn 薄膜样品的大 θ_k 的贡献. 这说明在制备 Mn_3Sn 薄膜样品时,Mn 杂散磁矩对其磁性的影响应进一步深入分析.

参 考 文 献

[1] HIGO T, MAN H Y, GOPMAN D B, et al. Large magneto-optical Kerr effect and imaging of magnetic octupole domains in an antiferromagnetic metal[J]. Nature Photonics, 2018, 12(2): 73 – 78.

[2] NAKATSUJI S, KIYOHARA N, HIGO T. Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature[J]. Nature, 2015, 527:212 – 215.

[3] YANG H, SUN Y, ZHANG Y, et al. Topological Weyl semimetals in the chiral antiferromagnetic materials Mn_3Ge and

Mn_3Sn[J]. New Journal of Physics, 2017,19(1): 015008.
[4] KUBLER J,FELSER C. Non-collinear antiferromagnets and the anomalous Hall effect[J]. Europhysics Letters, 2014, 108(6): 67001.
[5] CHEN H, NIU Q, MACDONALD A H. Anomalous Hall effect arising from noncollinear antiferromagnetism [J]. Physical Review Letters, 2014, 112(1): 017205.
[6] MARKOU A, TAYLOR J M, KALACHE A, et al. Noncollinear antiferromagnetic Mn_3Sn films [J]. Physical Review Materials, 2018, 2: 051001(R).
[7] HIGO T, QU D R, LI Y F, et al. Anomalous Hall effect in thin films of the Weyl antiferromagnet Mn_3Sn[J]. Applied Physics Letters, 2018, 113(20): 202402.
[8] TOMOKI I, MASAKIYO T, MIKIHIKO O, et al. Anomalous Hall effect in polycrystalline Mn_3Sn thin films[J]. Applied Physics Letters, 2018, 113(22): 222405.
[9] TOMOKI I, MASAKIYO T, MIKIHIKO O, et al. Improvement of large anomalous Hall effect in polycrystalline antiferromagnetic $Mn_{3+x}Sn$ thin films[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2019,55(7):2501704.
[10] BALK A L, SUNG N H, THOMAS S M, et al. Comparing the anomalous Hall effect and the magneto-optical Kerr effect through antiferromagnetic phase transitions in Mn_3Sn[J]. Applied Physics Letters,2019, 114: 032401.
[11] YOU Y F, CHEN X Z, ZHOU X F, et al. Anomalous Hall effect-like behavior with in-plane magnetic field in noncollinear antiferromagnetic Mn_3Sn films[J]. Advanced Electronic Materials, 2019, 5(3):1800818.
[12] PRADEEP K, ROUT P V, PRAKASH M, et al. Field-induced topological Hall effect in the noncoplanar triangular antiferromagnetic geometry of Mn_3Sn[J]. Physical Review B, 2019, 99(9): 094430.
[13] SUNG N H, RONNING F, THOMPSON J D, et al. Magnetic phase dependence of the anomalous Hall effect in Mn_3Sn single crystals[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112: 132406.
[14] NAGAMIYA T,TOMIYOSHI S,YAMAGUCHI Y. Triangular spin configuration and wear ferromagnetism of Mn_3Sn and Mn_3Ge[J]. Solid State Communications, 1982, 42(5):385 – 388.
[15] TOMIYOSHI S,YAMAGUCHI Y. Magnetic structure and weak ferromagnetism of Mn_3Sn studied by polarized neutron diffration[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1982, 51(8):2478 – 2486.
[16] BROWN P J, NUNEZ V, TASSET F,et al. Determination of the magnetic structure of Mn_3Sn using generalized neutron polarization analysis[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 1999, 2(47): 9409 – 9422.
[17] 钟文定.铁磁学(中册)[M].北京:科学出版社,1998.
[18] HEINZE S, BODE M, KUBETZKA A, et al. Real-space imaging of two-dimensional antiferromagnetism on the atomic scale[J]. Science, 2000, 288(5472):1805 – 1808.
[19] DWIGHT K, MENYUK N. Magnetic properties of Mn_3O_4 and the canted spin problem[J]. Physical Review, 1960, 119 (5):1470.

Research on Magneto-optic Properties of Mn_3Sn Thin Film

AN Zhiqiang WANG Hai

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: Mn_3Sn(0002) oriented thin films were prepared by ultra-high vacuum molecular beam epitaxy. The magneto-optic Kerr angle was measured using a rotating magneto-optical method when a magnetic field was applied in different directions on the film surface. The maximum magneto-optic Kerr angle of 20 mdeg was obtained. It was found that the Mn_3Sn films had uniaxial unidirectional magnetic anisotropy, and the magnetic anisotropy performance (K_1) = 3.75×10^3 J/m^3. By comparing the experimental data of Mn film, it was believed that the direct interface magnetic coupling between the antiferromagnetic configuration of Mn and the weakly ferromagnetic Mn_3Sn results in uniaxial unidirectional magnetic anisotropy. The contribution of incompletely reacted Mn and its oxides to the magneto-optic Kerr angle of Mn_3Sn thin films samples cannot be ruled out.

Keywords: Mn_3Sn thin film; magneto-optic Kerr angle; molecular beam epitaxy