

Fe 表面上の Tb 薄膜における  
Tb 3*d* XPS スペクトルの膜厚依存性

小山田 健・奥 沢 誠

**Dependence of the Tb 3*d* XPS spectra  
on the Thickness in Tb thin films on Fe**

Ken OYAMADA and Makoto OKUSAWA

# Fe 表面上の Tb 薄膜における Tb 3d XPS スペクトルの膜厚依存性

小山田 健・奥 沢 誠

群馬大学教育学部物理学教室

(2008年10月1日受理)

## Dependence of the Tb 3d XPS spectra on the Thickness in Tb thin films on Fe

Ken OYAMADA and Makoto OKUSAWA

*Department of Physics, Faculty of Education, Gunma University,  
Maebashi, Gunma 371-8510, Japan*

*(Accepted on October 1st, 2008)*

### Abstract

Tb thin films have been deposited on clean Fe surfaces (Tb/Fe) by electron-beam evaporation with accuracy of within 0.1 nm, and the Tb 3d XPS spectra from the films have been measured. A shoulder is observed at the low binding energy side of the Tb  $3d_{5/2}$  XPS lines, and could arise from core-hole screening by the charge-transfer process from a conduction band to the RE 4f level, analogous to the case of the light rare-earth metals. That is, the main component of the Tb  $3d_{5/2}$  XPS line could be ascribed to the  $4f^8$  final state and the shoulder to the  $4f^9$  state. The weight of the shoulder is observed to grow as the film thickness increases. This reveals that the probability of the charge-transfer in Tb film grows as the film thickness increases. A shift in the binding energy position observed in the Tb  $3d_{5/2}$  and Tb  $3d_{3/2}$  lines has its maximum in Tb-film thickness of several nm at both 16K and room temperature. This suggests that some (magnetic or electric) interactions work between the Tb atom in the thin film and the Fe atom in the ground.

### 第1章 序 論

テルビウム (Tb) などの希土類金属 (RE) と、鉄 (Fe) などの遷移金属 (TM) とを組み合わせた薄膜は、現在、音楽録音用のMD (Mini Disk) や、PCの外部記録装置のMO (Magneto-Optical) ディスクなどに広く利用されている。薄膜の特徴は、構造の多様性と、それに伴う物性の多様性にある。薄膜は原子と固体の中間的な構造をもち、その種類や温度、厚さの変化に伴い、原子や固体とは異なる性質を示す。そのため薄膜は、科学的興味や技術的応用の両面から非常に注目されているが、原子や固体に比べ薄膜の電子状態を解明することは困難であった。現在では、薄膜作製技術の向上により 0.1nm の精度で膜厚を制御して作製できるようになったことにより、薄膜自体や薄膜間の界面における電子状態についての研究が行えるように

なった。

特に磁性薄膜では、様々な系において多くの研究が行われている。磁性薄膜には、希土類金属 (RE)/遷移金属 (TM) 系、TM/Si 系、RE/Si 系などがある。TM/Si 系においては Valence band の膜厚依存性や、その界面での強磁性などにより光学デバイスへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。また、RE/Si 系薄膜の Tb/Si (111) においては、Tb (テルビウム) の Valence band, Si 2p 準位で Tb の膜厚依存性が観察されている<sup>2)</sup>。

RE/TM 系薄膜、中でも希土類金属が Tb, Gd, Dy、遷移金属が Fe, Co の組み合わせによる薄膜の界面では、金属間の交換相互作用により、それぞれの磁気モーメントが反平行に向くことや、垂直磁化膜を形成することが知られており、この性質は磁気記録媒体として、MD や PC の外部記録装置の MO ディスクなどに応用されている<sup>3,4)</sup>。現在の主流としては、Tb, Fe, Co のアモルファス合金薄膜が、諸特性の面から最も普及している。

このように、薄膜はその物性や機能といった面で興味深い性質をもっており、これらの性質について研究することは大変重要な意味をもつ。

内殻準位の X 線光電子分光 (XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy) XPS においては、同じ元素の同じ内殻軌道からのスペクトル線でも原子の化学結合状態によって準位線のエネルギー値が異なること—化学シフト (Chemical Shift) —が知られている。E. Vescovo らによって、Sm/Fe(100) における Fe(100) 上の Sm の膜厚を変化させることにより、valence band XPS スペクトルの  $Sm^{3+}$  の構造が化学シフトを起こすことが示されている<sup>5)</sup>。これによると、 $Sm^{3+}$  のメインピークが膜厚の増加に伴い低結合エネルギー側にシフトする。シフト量は、膜厚が薄い 2 ML までが大きく、それ以上では飽和する。

本研究の目的は、RE/TM 系薄膜である Tb/Fe 薄膜を対象とし、真空蒸着により Tb の厚さの異なる Tb/Fe 薄膜を作製し、その試料の内殻光電子スペクトルを測定、解析することにより、Tb/Fe 薄膜における電子状態の膜厚依存性に関する知見を得ることである。本研究では、Tb の膜厚と温度をパラメーターとして、各試料における Tb 3d 準位スペクトルを室温 (約 290K) 及び低温 (約 16K) で測定し解析を行った。

Tb は重希土類に属し、電子配置は  $4f^8(5s^25p^6)5d^16s^2$  である。結晶構造は室温で hcp (Mg) 型、220K 以下で  $\alpha'$ -Dy 型をとり、230K 以上で常磁性、219.5-230K の範囲でらせん磁性、220K 以下でフェロ磁性の磁気秩序をもつ<sup>6)</sup>。また、希土類金属の中でも大きな磁気異方性をもち、 $5 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup> 程度の異方性が観測されている。遷移金属の中で大きな異方性をもち Co では  $6.86 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> であり、Tb の異方性はこれに比して 2 桁ほど大きい。Tb/Fe 薄膜については、その界面付近で Tb の磁気モーメントと Fe の磁気モーメントが反平行 (antiparallel) に結合することや、結晶の Tb/Fe では高い磁気異方性を示すことが知られている<sup>4)</sup>。さらに、Tb, Fe を多層構造にすると層間で様々な磁化状態をつくることができる。

本論文では、第 2 章で実験、第 3 章では結果について説明し、第 4 章では考察、第 5 章では結論について述べる。

## 第 2 章 実 験

本研究での到達真空度は、室温 (約 290K) で  $2 \times 10^{-7}$  Pa 以下、低温 (約 16K) で  $2 \times 10^{-8}$  Pa 以下であった。また、電子エネルギー分析器のエネルギー分解幅は、Au  $4f_{7/2}$  準位線の半値全幅で約 1.3eV であった。使用した試料は、Au (株式会社ニラコ : 171385)、Fe (株式会社ニラコ : 221285)、Tb (レア・メタリック社) である。

薄膜は常温で蒸着された後、酸化膜を除き全て *in situ* で測定された。Tb 薄膜は Fe10.0nm 薄膜の上にそれぞれの厚さまで 0.1nm の精度で蒸着され、Tb(x nm)/Fe(10.0nm)/ステンレス基板 (以後、単位記号を省き

Tb( $x$ )/Fe(10.0)等と標記する) ( $x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0$ )という積層構造を成している。Tb 蒸着膜の作製には、日電アネルバ株式会社製の E 型電子銃 (980-7102) とその制御装置が使用された。また、Fe 蒸着膜はフィラメント状に加工した W wire ( $\phi 0.8\text{mm}$ ) フィラメントに巻きつけた Fe wire ( $\phi 0.25\text{mm}$ ) の熱加熱により作製された。Tb(8.0) 及び酸化 Tb(8.0) は参照試料として作製された。Tb(8.0) はステンレス基板上に直接真空蒸着して作製され、酸化 Tb(8.0) は真空蒸着 Tb(8.0) 膜を、一度大気圧にさらして作製された。

以下に測定までの手順を示す。

- ① 基板上に蒸着した Au の  $4f$  準位線を測定し、Au  $4f_{7/2}$  準位線の結合エネルギーが  $83.8\text{eV}$  になるように仕事関数を設定し、エネルギー分析装置を較正する。
- ② 参照試料として、Tb(8.0)、酸化 Tb(8.0) の Tb 3d XPS スペクトルを測定する。なお、Tb(8.0) は蒸着直後と測定終了後に O 1s 準位の XPS スペクトルを測定し、酸化がないことを確認する。
- ③ 真空蒸着により、Tb 膜厚  $0.5\text{-}5.0\text{nm}$  をもつ Tb/Fe 薄膜を作製する。それぞれの厚さにおいて、Tb 3d XPS スペクトルを測定する。測定は室温 (約  $290\text{K}$ ) 及び低温 (約  $16\text{K}$ ) において行い、蒸着後、測定終了後に O 1s 準位の XPS スペクトルを測定し、酸化がないことを確認する。
- ④ 一通りデータが取得し終わったら、再び基板上に Au を蒸着して Au  $4f$  準位線を測定し、仕事関数にずれがないことを確認する。

## 第3章 結果

本研究では、RE/TM 系薄膜である Tb/Fe 薄膜を真空蒸着により作製し、Tb の膜厚が異なった Tb/Fe 薄膜からの内殻 XPS スペクトルを測定した。Tb の膜厚が増加するにつれて、Fe 由来の内殻準位線のピーク強度は弱まり、Tb 由来のピーク強度は強くなり、Tb(1.5)/Fe(10.0) では Fe 由来のピークが観察されなくなる。一方で、Tb  $3d_{5/2}$  及び  $3d_{3/2}$  線のピークはどの膜厚においても安定した強度を示している。このため、詳細な分析を Tb 準位のスペクトルにおいて行った。また、参照試料として Tb(8.0) 及び酸化 Tb(8.0) の Tb 3d XPS スペクトルを測定した。これらの測定結果を以下に示す。

### 3.1 Tb/Fe 薄膜の Tb 3d XPS スペクトル I

Figure 1 に、Tb( $x$ )/Fe(10.0) 薄膜 ( $x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0$ )、Tb(8.0)、及び酸化 Tb(8.0) における、Tb 3d XPS スペクトルを示す。測定時の試料の温度は室温であった。横軸は結合エネルギーであり、縦軸は強度である。

Figure 1 では  $3d_{5/2}$  線と  $3d_{3/2}$  線が分離して観測されている。以下に示す全てのスペクトルは Tb  $3d_{5/2}$  線のピーク位置でノーマライズしてある。これらの準位スペクトルからはいくつかの構造が観察される。 $3d_{5/2}$  線に注目すると、Tb(2.0)/Fe(10.0)、Tb(5.0)/Fe(10.0)、Tb(8.0) のスペクトルで、主線の低結合エネルギー側に肩構造  $A_R$  が観察される。この構造は Tb(2.0)/Fe(10.0) から膜厚の増加に伴って、形状が顕著になっているように見える。また、全ての試料で主線の高結合エネルギー側に構造  $B_R$  が観察される。この構造は Tb(0.5)/Fe(10.0) から膜厚の増加に伴って、強度が増している。主線の結合エネルギー位置に着目すると、Tb(0.5)/Fe(10.0) から一旦は高結合エネルギー側にシフトし、その後膜厚の増加に伴って低結合エネルギー側にシフトしている。

$3d_{3/2}$  線に注目すると、Tb(0.5)/Fe(10.0)-Tb(1.5)/Fe(10.0) の  $1290\text{eV}$  付近において、構造  $C_R$  が現れている。また、主線の結合エネルギー位置が、Tb(0.5)/Fe(10.0) から一旦は高結合エネルギー側にシフトし、その

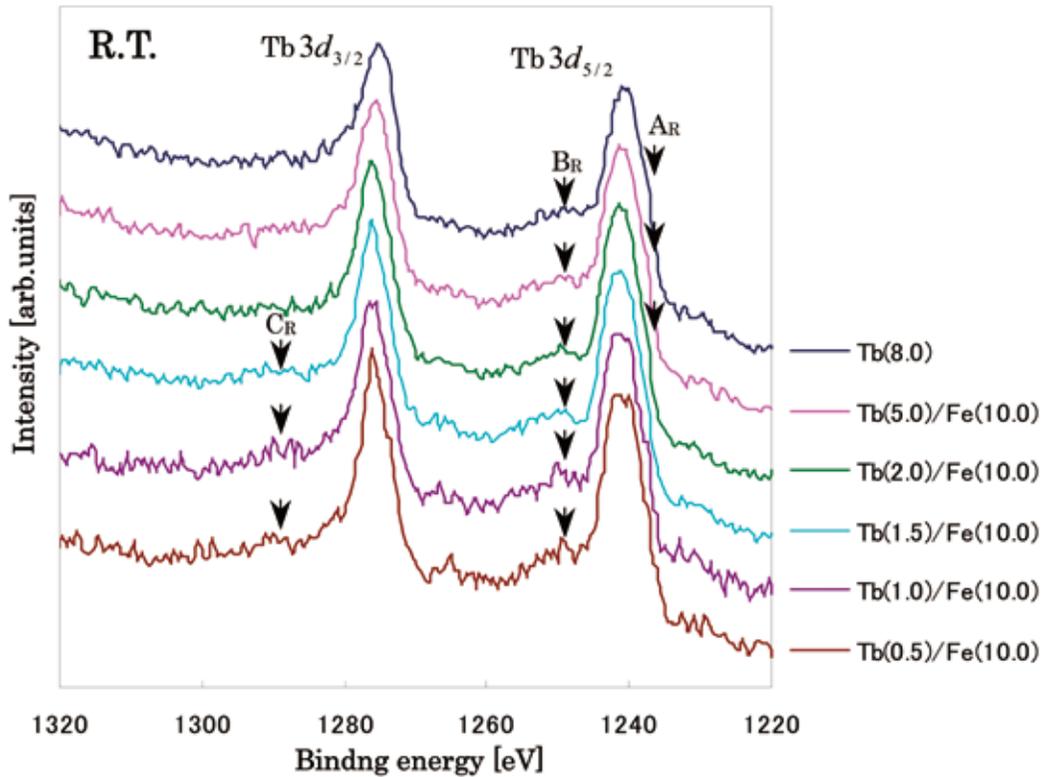


Fig. 1 Tb 3d photoemission spectra I at R.T.

後膜厚の増加に伴って低結合エネルギー側にシフトしている。

約 16K で測定した Tb 3d XPS スペクトルを Fig. 2 に示す。3d<sub>5/2</sub> 線に注目すると、全ての試料において、室温と同様の結合エネルギー位置に肩構造 A<sub>L</sub> が観察される。この構造は、Tb(0.5)/Fe(10.0) から膜厚の増加に伴って、形状が顕著になっているように見える。また、主線の高結合エネルギー側には室温と同様、全ての試料で構造 B<sub>L</sub> が観察される。この構造は、Tb(0.5)/Fe(10.0) と Tb(8.0) で他の試料よりも強度が増している。主線の結合エネルギー位置に着目すると、Tb(0.5)/Fe(10.0) から一旦は高結合エネルギー側にシフトし、その後膜厚の増加に伴って低結合エネルギー側にシフトしている。

3d<sub>3/2</sub> 線に注目すると室温と同様の結合エネルギー位置に構造 C<sub>L</sub> が観測される。この構造は、Tb(0.5)/Fe(10.0) では現れていないが、Tb(1.0)/Fe(10.0)-Tb(8.0) ではわずかに構造を確認することができ、Tb(2.0)/Fe(10.0) では、最も強度が増している。また、室温と同様に、主線の結合エネルギー位置が Tb(0.5)/Fe(10.0) から一旦、高結合エネルギー側にシフトし、その後膜厚の増加に伴って低結合エネルギー側にシフトしている。

室温と約 16K で測定したスペクトルを比較すると、肩構造 A<sub>R</sub> と肩構造 A<sub>L</sub> は共に、膜厚の増加に伴って形状が顕著になっているように見える。構造 B<sub>R</sub> 及び構造 B<sub>L</sub> は、室温で測定したスペクトルでは膜厚の増加に伴い強度が増しているが、約 16K で測定したスペクトルでは、Tb(0.5)/Fe(10.0) と Tb(8.0) で他の試料よりも強度が増しており、室温とは傾向が異なっている。また、構造 C<sub>R</sub> 及び C<sub>L</sub> においても室温と約 16K のスペクトルで強度の増加の仕方に違いが見られる。一方、3d<sub>5/2</sub> 線及び 3d<sub>3/2</sub> 線の結合エネルギー位置のシフトに関しては、室温と約 16K のスペクトルで同様の傾向がある。

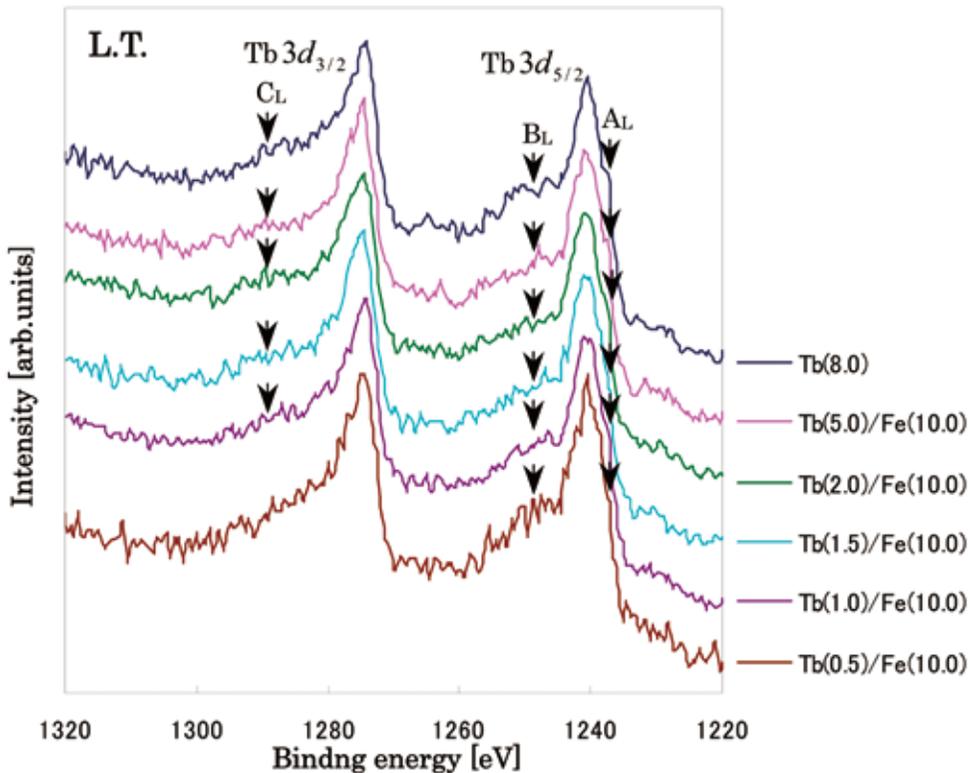


Fig. 2 Tb 3d photoemission spectra I at L.T.

観察された肩構造  $A_R$  と肩構造  $A_L$ 、構造  $B_R$  と構造  $B_L$ 、及び  $3d_{5/2}$  線と  $3d_{3/2}$  線の結合エネルギー位置のシフトに関してより詳細な情報を得るために、1230-1290eV の結合エネルギーで測定を詳細に行った。この結果の詳細は次節で示す。

### 3. 2 Tb/Fe 薄膜における Tb 3d XPS スペクトル II

1230-1290eV の結合エネルギー領域において、室温で測定した Tb 3d XPS スペクトルを Fig. 3 に示す。 $3d_{5/2}$  線に注目すると、肩構造  $A_R$  は Tb(2.0)/Fe(10.0)-Tb(8.0) のスペクトルで観察され、Tb(2.0)/Fe(10.0) から膜厚が増加すると共にその形状が顕著になっている。Tb(8.0) では、はっきりと肩構造が観察される。また、1249eV 付近になだらかな構造  $B_R$  が観察される。 $3d_{5/2}$  線のピーク強度を 1 としたときの構造  $B_R$  のピーク強度を、Table 1(a) に示す。 $B_R$  の強度は Tb(0.5)/Fe(10.0) では 0.25 であり、膜厚の増加に伴って増加し、Tb(8.0) では 0.37 である。また Tb(0.5)/Fe(10.0) では、主線と構造  $B_R$  の間の 1246eV 付近に dip が観測されている。この dip の深さは Tb 膜厚の増加に伴い減少し、Tb(8.0) では消滅している。一方、構造  $B_R$  の 1249eV より高結合エネルギー側の裾の傾きは、膜厚にほとんど依存していないように見える。これらのことから、Tb 膜厚の増加に伴う構造  $B_R$  の強度の増加には、1246eV 近傍に新たな構造が成長してきたものによると推察される。

Tb(0.5)/Fe(10.0) の  $3d_{5/2}$  線の結合エネルギー値は 1240.8eV である。ただし結合エネルギー値は  $3d_{5/2}$  線における線幅の中心の位置にとってある（以下に示す結合エネルギー位置は主線の線幅の中心の位置にとり、

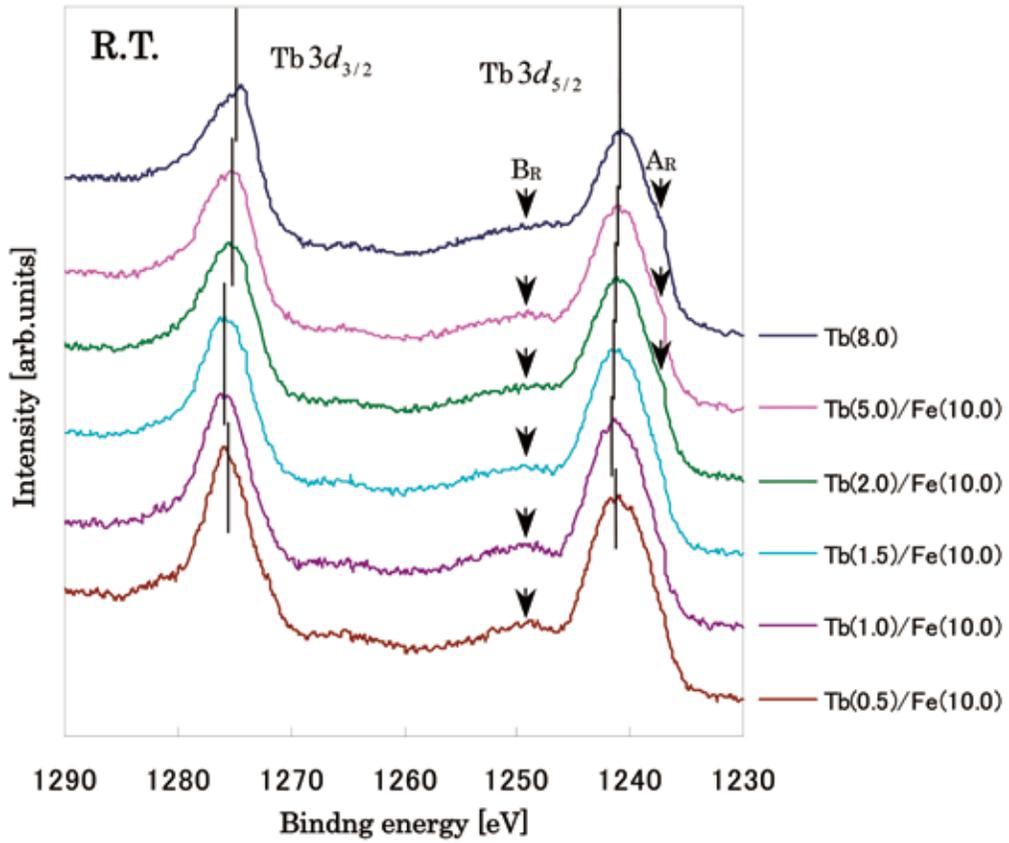


Fig. 3 Tb 3d photoemission spectra II at R.T.

Table 1 Relative intensities of structure  $B_R$  at R.T. and structure  $B_L$  at L.T.

(a) R.T.

Sample	Relative intensity of structure $B_R$
Tb(8.0)	0.37
Tb(5.0)/Fe(10.0)	0.30
Tb(2.0)/Fe(10.0)	0.30
Tb(1.5)/Fe(10.0)	0.27
Tb(1.0)/Fe(10.0)	0.24
Tb(0.5)/Fe(10.0)	0.25

(b) L.T.

Sample	Relative intensity of structure $B_L$
Tb(8.0)	0.46
Tb(5.0)/Fe(10.0)	0.39
Tb(2.0)/Fe(10.0)	0.41
Tb(1.5)/Fe(10.0)	0.41
Tb(1.0)/Fe(10.0)	0.41
Tb(0.5)/Fe(10.0)	0.45

多重項構造は考慮されていない)。 $3d_{5/2}$  線の中心値は膜厚の増加に伴い、一旦高結合エネルギー側に、0.3eV 程度シフトした後、低結合エネルギー側に 0.5eV 程度シフトしていることが観察される。室温で測定を行った Tb(x)/Fe(10.0) 薄膜の、Tb 膜厚に対する  $3d_{5/2}$  線の結合エネルギー値とそのシフト量を Table 2(a) に、シフト量のグラフを Fig. 4 の(a) に示す。

$3d_{3/2}$  線に注目すると、前節で示した  $3d_{3/2}$  線の結合エネルギー位置のシフトがはっきりと観察される。Tb(0.5)/Fe(10.0) の  $3d_{3/2}$  線の結合エネルギー値は 1275.6eV である。 $3d_{3/2}$  線の中心値は一旦、高結合エネル

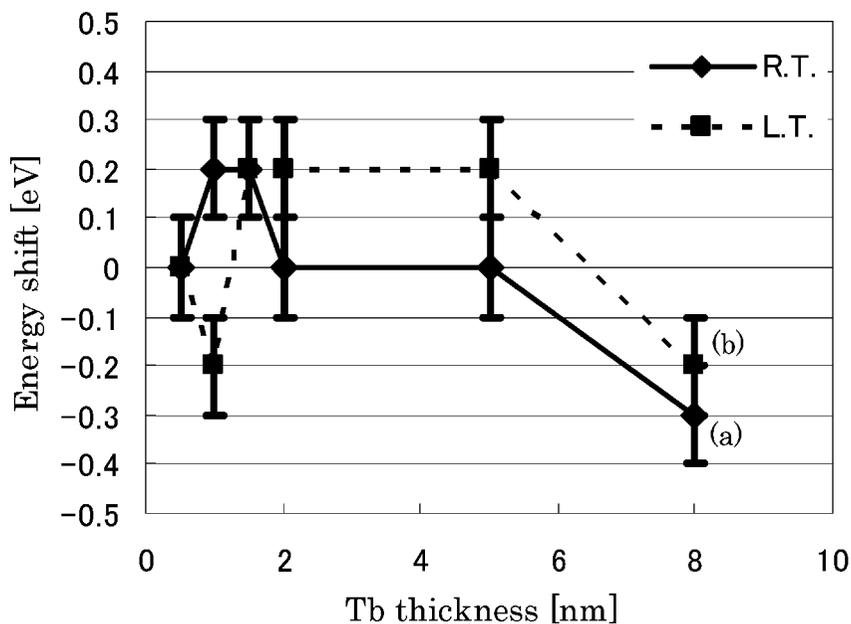
**Table 2** Binding energies of Tb  $3d_{5/2}$  main peaks and the shifts from the binding energy for Tb(0.5)/Fe(10.0).

(a) R.T.

Sample	Peak position[eV]	Difference[eV]
Tb(8.0)	1240.6	-0.2
Tb(5.0)/Fe(10.0)	1240.9	0.1
Tb(2.0)/Fe(10.0)	1240.9	0.1
Tb(1.5)/Fe(10.0)	1241.0	0.2
Tb(1.0)/Fe(10.0)	1241.1	0.3
Tb(0.5)/Fe(10.0)	1240.8	—

(b) L.T.

Sample	Peak position[eV]	Difference[eV]
Tb(8.0)	1240.6	0.1
Tb(5.0)/Fe(10.0)	1240.8	0.3
Tb(2.0)/Fe(10.0)	1240.8	0.3
Tb(1.5)/Fe(10.0)	1240.7	0.2
Tb(1.0)/Fe(10.0)	1240.4	-0.1
Tb(0.5)/Fe(10.0)	1240.5	—



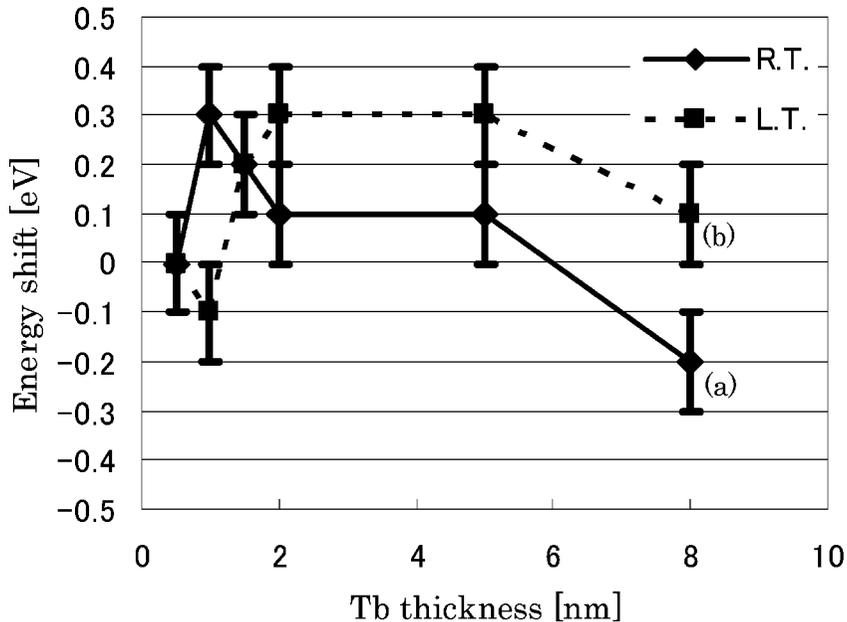
**Fig. 4** A plot of Tb-thickness dependence of the Tb  $3d_{5/2}$  binding-energy shifts.

ギー側に 0.2eV 程度シフトした後、膜厚の増加に伴い低結合エネルギー側に 0.5eV 程度シフトしていることが観察される。室温で測定を行った Tb(x)/Fe(10.0) 薄膜の、Tb 膜厚に対する  $3d_{3/2}$  線の結合エネルギー値とそのシフト量を Table 3(a) に、シフト量のグラフを Fig. 5 の (a) に示す。

1230–1290eV の結合エネルギー領域において、約 16K で測定した Tb  $3d$  XPS スペクトルを Fig. 6 に示す。 $3d_{3/2}$  線に注目すると、肩構造  $A_L$  は全ての試料で観察され、Tb(0.5)/Fe(10.0) から、膜厚の増加に伴って形状が顕著になっている。室温と同様の結合エネルギー位置に構造  $B_L$  が観察される。 $3d_{3/2}$  線の強度を 1 としたと

**Table 3** Binding energies of Tb  $3d_{3/2}$  main peak and the shifts from the binding energy for Tb(0.5)/Fe(10.0).

(a) R.T.			(b) L.T.		
Sample	Peak position [eV]	Difference [eV]	Sample	Peak position [eV]	Difference [eV]
Tb(8.0)	1275.3	-0.3	Tb(8.0)	1275	-0.2
Tb(5.0)/Fe(10.0)	1275.6	0	Tb(5.0)/Fe(10.0)	1275.4	0.2
Tb(2.0)/Fe(10.0)	1275.6	0	Tb(2.0)/Fe(10.0)	1275.4	0.2
Tb(1.5)/Fe(10.0)	1275.8	0.2	Tb(1.5)/Fe(10.0)	1275.4	0.2
Tb(1.0)/Fe(10.0)	1275.8	0.2	Tb(1.0)/Fe(10.0)	1275	-0.2
Tb(0.5)/Fe(10.0)	1275.6	—	Tb(0.5)/Fe(10.0)	1275.2	—



**Fig. 5** A plot of Tb-thickness dependence of the Tb  $3d_{3/2}$  binding-energy shifts.

きの構造  $B_L$  の相対強度を、Table 1 (b) に示す。構造  $B_L$  の強度は Tb(0.5)/Fe(10.0) と Tb(8.0) で 0.45-0.46 と高く、他の試料は 0.40 前後である。また、室温と同様の結合エネルギー位置に dip が観測されている。この dip は室温とは傾向が異なり、膜厚が増加しても観測されている。1249eV より高結合エネルギー側の裾は、室温と同様に傾きは膜厚に依存していないように見え、約 16K では室温で成長してきた新たな 1246eV 近傍の構造は、成長していないと推察される。

約 16K で測定したときの Tb(0.5)/Fe(10.0) の  $3d_{5/2}$  線の結合エネルギー値は 1240.5eV である。膜厚の増加に伴い、Tb(1.0)/Fe(10.0) で 0.1eV 程度低結合エネルギー側にシフトした後、Tb(1.5)/Fe(10.0) - Tb(5.0)/Fe(10.0) では 0.4eV 程度高結合エネルギー側にシフトし、Tb(8.0) では 0.2eV 程度低結合エネルギー側にシフトしている。約 16K で測定を行った Tb(x)/Fe(10.0) 薄膜の、Tb 膜厚に対する  $3d_{5/2}$  線の結合エネルギー値とそのシフト量を Table 2 (b) に、シフト量のグラフを Fig. 4 (b) に示す。

$3d_{3/2}$  線に注目すると、主線の結合エネルギー位置のシフトがはっきりと観察される。Tb(0.5)/Fe(10.0) の  $3d_{3/2}$  線の結合エネルギー値は 1275.2eV である。Tb(1.0)/Fe(10.0) で 0.2eV 程度低結合エネルギー側にシフトした後、Tb(1.5)/Fe(10.0) - Tb(5.0)/Fe(10.0) では 0.4 eV 程度高結合エネルギー側にシフトし、Tb(8.0) では 0.4eV 程度低結合エネルギー側にシフトしている。約 16K で測定を行った Tb(x)/Fe(10.0) 薄膜の、Tb 膜厚に対する  $3d_{3/2}$  線の結合エネルギー値とそのシフト量を Table 3 (b) に、シフト量のグラフを Fig. 5 (b) に示す。

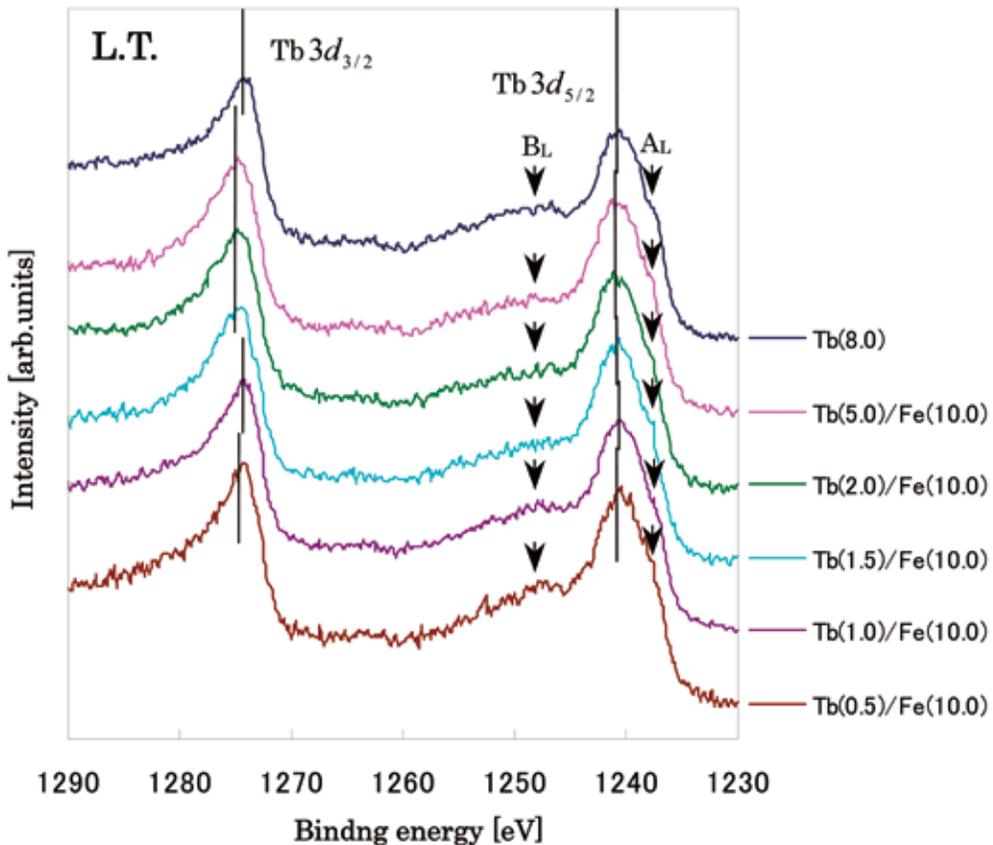


Fig. 6 Tb 3d photoemission spectra II at L.T.

に示す。

室温と約 16K で測定したスペクトルを比較すると、肩構造  $A_R$  及び肩構造  $A_L$  は膜厚の増加に伴ってその形状が顕著に現れており、室温と約 16K のスペクトルで同様の傾向にある。構造  $B_R$  及び  $B_L$  を比較すると、構造  $B_R$  では膜厚の増加に伴って強度が増しているのに対し、 $B_L$  では、Tb(0.5)/Fe(10.0)と Tb(8.0)の強度が高くなっており、室温とは異なる傾向にある。1246eV 近傍の dip 構造も、室温では膜厚の増加に伴い dip が減少しているのに対し、約 16K では全ての試料で dip が観測されており、室温と約 16K で傾向が異なっている。また、全ての試料において、構造  $B_L$  の強度が  $B_R$  よりも高い。 $3d_{5/2}$  及び  $3d_{3/2}$  線のシフトに関しては、Tb(0.5)/Fe(10.0)の主線の結合エネルギー値を基準とすると、室温、約 16K 共に、一旦は高結合エネルギー側にシフトした後、低結合エネルギー側にシフトする傾向がある。

## 第 4 章 考 察

Tb 3d XPS スペクトルの  $3d_{5/2}$  線の主線の低結合エネルギー側に肩構造  $A_R$  及び  $A_L$  が、それぞれ室温で Tb(2.0)/Fe(10.0)-Tb(8.0)に、約 16K では全ての試料に観測され、膜厚の増加に伴いその形状が顕在化していく傾向にあった。この肩構造について考察する。Tb 3d XPS スペクトルについての研究は、知る限りにおいては極めて少なく、現在のところ本研究で参照できる研究は見当たらない。このため、研究例が蓄積されている軽希土類の知識からの類推にとどまるしかないのが現状である。La などの軽希土類金属においては、RE  $3d_{5/2}$  線の主線の低結合エネルギー側に構造が出現する。その原因は Crecelius らによって調べられており、以下のように推測された<sup>7)</sup>：光電子放出と同時に生成された内殻ホールのポテンシャルの摂動を受けて、光電子放出と同時に conduction band から RE 4f 準位への charge-transfer が起こる確率が高まり、RE 4f 準位の電子配置には主線に対応する  $4f^n$  と、肩構造に対応する  $4f^{n+1}$  が新たに出てくる。主線の低結合エネルギー側の構造はこのメカニズムに起因する。更に、この model は La metal についての  $M_{4,5}$  fluorescent スペクトルにより検証された<sup>8)</sup>。本研究で得られた肩構造も、主線の低結合エネルギー側に出現することから、La などの軽希土類の構造と同様な遷移プロセスに起因すると類推できる。すなわち、Tb 薄膜では、Tb イオンは  $4f^8$  電子配置をもつので、この遷移プロセスによって Tb の光電子放出過程の終状態は、主線に対応する  $4f^8$  の状態に加えて、肩構造に対応する  $4f^9$  の二つの終状態が出現すると類推される。従って、本研究で得られた肩構造の出現とその形状の顕在化から、膜厚の増加に伴って conduction band が成長してくることが示唆される。これによって、Tb は膜厚の増加に伴って金属性が増加すると類推される。また、LaMnO<sub>3</sub> 薄膜の Mn 2p のピークにも同様な肩構造が出現し、これは同様に bulk 中の charge-transfer が寄与する構造であると解釈されている<sup>9)</sup>。

$3d_{5/2}$  線及び  $3d_{3/2}$  線の結合エネルギー位置のシフトが観測された。このことについて考察する。 $3d_{5/2}$  線については Table 2 及び Fig. 4、 $3d_{3/2}$  線では Table 3 及び Fig. 5 に示したように、Tb(0.5)/Fe(10.0)の位置から膜厚の増加に伴って、各主線のピーク位置が高結合エネルギー側にシフトし、Tb 膜厚が 1.0-2.0nm あたりで極大値をもつ。さらに膜厚を増加させるとピーク位置は低結合エネルギー側にシフトしていく傾向があった。この傾向は室温及び約 16K のスペクトルに共通である。希土類金属及び自由原子の各軌道における結合エネルギーは、J.F. Herbst によって理論計算がなされており、Tb 3d 準位における金属と自由原子の結合エネルギーに関しては、金属の方が 0.6eV 大きいという結果が得られている<sup>10)</sup>。Tb(8.0)が金属的であり、Tb(1.0)/Fe(10.0)-Tb(2.0)/Fe(10.0)の薄膜試料中で Tb 原子はより自由原子に近いとすれば、薄膜中の 3d 線の結合エネルギーは Tb(8.0)よりも小さくなると予想される。しかし、本研究で得られた結果は理論計算からの予想とは逆の傾向を示す。ただし、以下の事項を指摘しておかなければならない。本研究で採用した結

合エネルギー位置は  $3d_{5/2}$  線及び  $3d_{3/2}$  線の線幅の中心の値であり、多重項構造は考慮されていない。このため、現段階ではピークシフトについて詳細な議論をすることは困難である。さらに、Tb 原子と下地の Fe 原子との相互作用が考慮されてなかったが、Tb/Fe 薄膜中の Tb 原子は、かなりの程度 Fe 原子との相互作用をもつものと考えられる。事実、結合エネルギー位置に極大値が存在することは何らかの作用（磁氣的・電氣的）が働いていることを示唆していると推測される。

1249eV 付近に室温で観察される構造  $B_R$  では、膜厚の増加に伴って強度が増加している。一方、同エネルギー領域に約 16K で観察される構造  $B_L$  では、Tb(0.5)/Fe(10.0) と Tb(8.0) の強度が他の試料よりも強く現れており、室温と約 16K のスペクトルとでは異なる傾向を示した。構造  $B_R$  及び  $B_L$  を比較すると、Table 1 に示したように、どの試料においても約 16K で測定した場合の強度が室温に比べ高く、Tb(0.5)/Fe(10.0) では最も差が大きかった。また、1246eV 近傍に観測された dip は、室温においては膜厚の増加に伴い構造が減少していき、Tb(8.0) では消滅している。1249eV 以降の裾の傾きが膜厚の増加に伴って変化しないことから、新たな構造が dip 近傍に成長してきたことが示唆される。一方、約 16K では、どの膜厚にも dip が観測されており、室温で観察された新たな構造の成長は見られない。

構造  $B_R$  及び  $B_L$  と同様に、室温と約 16K で同じエネルギー領域に観測される構造  $C_R$  及び構造  $C_L$  においても違いが見られる。構造  $C_R$  は、Tb(0.5)/Fe(10.0)-Tb(1.5)/Fe(10.0) では存在を確認できるが、それ以上の厚さではほとんど観察されない。一方、構造  $C_L$  は、Tb(0.5)/Fe(10.0) では観察されないが、Tb(1.0)/Fe(10.0)-Tb(8.0) ではプラトー状に観測され、Tb(2.0)/Fe(10.0) の構造は最も顕著に現れている。

Tb 金属は 220K で強磁性に転移するが、この現象を根拠にして室温と約 16K のスペクトル形状の差を考察することは難しい。本研究で作製した薄膜試料は bulk 状態ではないと考えられるためである。これらの室温、低温の差については、更なる温度依存性の実験・解析を行うことが必要であろう。

Fe/Tb 多層膜において、Tb 膜厚の減少に伴い Tb の軌道角運動量とスピン角運動量が減少するということが報告されており、特に、軌道角運動量の減少は、スピン角運動量に比べ急激であることが観察されている<sup>11)</sup>。Tb 膜厚の減少に伴う、この軌道角運動量の急激な減少は、界面近傍における結晶場の優位性を示唆しているのかもしれない。この現象が観察された多層膜の Tb 及び Fe の各層の膜厚は、それぞれ 0.8-1.3nm、5.5-6.7nm であった<sup>11)</sup>。多層膜と単層膜との違いはあるものの、同じ物質系であり、類似した膜厚であるので、本研究で作製した Tb(0.5)/Fe(10.0)、Tb(1.0)/Fe(10.0)、Tb(1.5)/Fe(10.0) の薄膜試料においても、このような変化がある可能性が期待される。

## 第 5 章 結 論

以下に結論を示す。

- 1) 真空蒸着により Tb/Fe 薄膜試料を 0.1nm の精度で作製し、その試料の Tb 3d XPS スペクトルを測定した。
- 2) Tb  $3d_{5/2}$  線の低結合エネルギー側に観測された肩構造は、光電子放出により生成された内殻ホールのポテンシャルの摂動を受けて、光電子放出と同時に起こる conduction band から RE 4f 準位への charge-transfer によるものと類推される。この遷移プロセスによって RE 4f 準位の電子配置には主線に対応する  $4f^n$  と肩構造に対応する  $4f^{n+1}$  が新たに出現する。これによって、Tb の光電子放出過程の終状態には、主線に対応する  $4f^8$  の状態に加えて、肩構造に対応する  $4f^9$  の二つの終状態が出現すると類推される。
- 3) 膜厚の増加に伴って肩構造の形状が顕在化してきたことが観測された。このことから、前述の遷移プ

ロセスを考慮すれば、Tb は膜厚の増加に伴って conduction band が成長してくることが示唆される。これによって Tb は、膜厚の増加に伴って金属性が増加すると類推される。

- 4) Tb  $3d_{5/2}$  線及び Tb  $3d_{3/2}$  線の結合エネルギー位置のシフトが観測され、室温・16K 共に Tb が数 nm の膜厚で極大値をもつ傾向があった。このことは、薄膜試料の Tb 原子と下地の Fe 原子との間には、何らかの作用（磁氣的・電氣的）が働いていることを示唆している。
- 5) Tb  $3d_{5/2}$  線及び  $3d_{3/2}$  線の高結合エネルギー側の構造が、室温と約 16K のスペクトルにおいて異なる傾向があった。現在のところ、この差異については不明であり、更なる温度依存性の実験・解析が必要であろう。

## 謝 辞

著者の一人（小山田）は研究を進める上で、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の高野勝昌博士に様々な相談に乗っていただきました。同博士に深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) R. Klages, C. Carbone, and W. Eberdt *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 10801 (1997)
- 2) S. Kennou, J.-Y. Veuillen and T.A. Nguyen Tan, Applied Surface Science **56-58** 520-524 (1992)
- 3) C. Carbone, R. Rochow, L. Braicovich, R. Jungblut, T. Kachel, D. Tillmann and E. Kisker, Phys. Rev. B **41** 3866 (1990)
- 4) C. Carbone and E. Kisker, Phys. Rev. B **36** 1280 (1987)
- 5) E. Vescovo, R. Rochow, T. Kachel, C. Carbone, Phys. Rev. B **46** 4788 (1992)
- 6) 希土類の科学 足立吟也 編著：化学同人（1999）
- 7) G. Crecelius, G.K. Wertheim, and D.N.E. Buchanan, Phys. Rev. B **18** 6519 (1978)
- 8) Makoto Okusawa, Kouichi Ichikawa, Osamu Aita, and Kenjiro Tsutsumi, Phys. Rev. B **35** 478 (1987)
- 9) K. Hoeiba *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93** 236401 (2004)
- 10) J.F. Herbst, Phys. Rev. B **28**, 4204 (1983)
- 11) Katsuyoshi Takano, Doctor Thesis p54. Gunma University (2002)