

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

飯島千尋・奥沢 誠

群馬大学教育学部物理学教室

(2009年9月30日受理)

Dependence of the Sm 3d XPS spectra on the thickness in Sm thin films on Fe

Chihiro IJIMA and Makoto OKUSAWA

Department of Physics, Faculty of Education, Gunma University,

Maebashi, Gunma 371-8510, Japan

(Accepted on September 30th, 2009)

Abstract

Eight kinds of Sm thin-films with different thickness have been prepared by deposited on clean Fe-surfaces with accuracy of 0.1 nm (Sm(d nm)/Fe(10.0 nm) ($d=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$)), and the Sm $3d_{5/2,3/2}$ XPS spectra of the films have been, *in situ*, measured at 16K and room temperature. Two lines derived from the Sm³⁺ in the bulk and from the Sm²⁺ at the surface have been observed separately in the Sm $3d_{5/2}$ and Sm $3d_{3/2}$ spectra, having a composite structure. A shift in the binding energy position of the Sm³⁺ $3d_{5/2}$ lines is found to depend on the film thickness and the temperature. The shift at room temperature has its maximum at Sm-film thickness of about 1 nm and is nearly the same in the range of ~ 2 -10nm. The shift at 16K, on the other hand, decreases almost monotonously as the film thickness increases, and shows the same tendency as the case of room temperature in the range of ~ 2 -10nm. This suggests the possibility that some interaction would work between the Sm atom in the thin film and the Fe atom in the substrate, and that some phase transition would exist between 16K and room temperature. Detailed discussion will be presented elsewhere.

第1章 序論

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持ち、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。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。薄膜物性はその解明に多くの興味を持たれている分野であり、薄膜の電子状態の議論が活発になされている。

特に磁性薄膜は、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: rare earth metal)/遷移金属 (TM: transition metal) 系、

TM/Si系、RE/Si系などがある。この中でも、希土類金属と遷移金属とを組み合わせたRE/TM系薄膜は特異な磁氣的性質を持つことなどから、ことに興味を持たれている。

物質内の電子の状態を調べる方法の一つに光電子分光法(PES: Photoelectron Spectroscopy)がある。物質に紫外線やX線などの、エネルギーの高い光を照射すると、その表面から電子が飛び出すことがある。この現象を光電効果と呼ぶ。また、この飛び出した電子を光電子(Photoelectron)と呼び、試料物質から放出された光電子の運動エネルギー分布(運動エネルギーとその個数)を測定することにより、元素の状態を研究する方法を光電子分光法という。光電子分光法には励起する光の種類によって、真空紫外光電子分光法(UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)などに分類される。光電子の放出過程ではエネルギー保存則が成り立つ。これより光電子の運動エネルギーは物質内の電子状態を反映するため、光電子スペクトルは物質内の電子に関する情報を与える。

本研究の目的は、RE/TM系薄膜であるSm/Fe薄膜を対象とし、真空蒸着によりSmの膜厚の異なるSm/Fe薄膜を作製し、その試料のSm 3*d*内殻光電子スペクトルを測定、解析することにより、Sm/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、Smの膜厚と温度をパラメータとして、各試料におけるSm 3*d*準位スペクトルを室温(約290K)及び低温(16K)で測定し解析を行った。

本論文では、第2章で希土類金属/遷移金属薄膜とその先行研究について纏め、第3章では実験手順を示す。第4章で結果、第5章で考察を述べ、第6章では結論を記す。

第2章 希土類金属/遷移金属薄膜

薄膜とは、固体の中で一方向の厚みを極端に薄くした物質であり、一般には厚さがおよそ1 nm以下から1 μm程度の膜を指す¹⁾。薄膜でないバルク固

体に存在する電子は、 4π 方向に存在する他の電子や原子殻と相互作用している。固体表面の数原子層の電子は固体のように 4π 方向は囲まれておらず、表面に平行な方向と内部(2π 方向)の電子や原子核とのみ相互作用をする。今注目している薄膜中では面方向の電子や原子殻との相互作用が主要になる。薄膜は固体の表面と似た性質を持ち、固体内部(バルク)とは異なる特徴を示すことが多い。

これまで様々な組み合わせの磁性薄膜に対して色々な種類の研究がなされてきた。磁性薄膜には、RE/TM系、TM/Si系、RE/Si系などがある。この内、最もよく研究されている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の特徴が明らかになっており、このことから磁気光学デバイス等への応用が期待されている²⁾。このように、薄膜はその物性や機能といった面で特異な性質を持っており、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持つ。

Sm/金属薄膜については、Sm/Al(111)³⁾、Sm/Al(001)⁴⁾、Sm/Cu(001)⁵⁾、Sm/Mo(110)⁶⁾などが研究されている。また、本研究と同じ手法である、Smの膜厚を変化させ、Sm 3*d*光電子スペクトルを測定した研究が散見され、その試料はSm/Si(001)⁷⁾、Sm/Al(001)⁴⁾、Sm/Cu(001)⁵⁾であった。

Smが属する希土類元素は、完全5*s*, 5*p*殻の内側に不完全4*f*殻が存在することが特徴であり、これにより希土類元素は多様な物性を持ち、このことから特に4*f*電子系と呼ばれる。Smは中性原子では $4f^6(5s^25p^6)6s^2$ という電子配置を持つが、金属ではバルクでSm³⁺、表面でSm²⁺の電子配置を取ることが知られている。Sm薄膜に関しては、表面層がSm²⁺、その他のより内部はSm³⁺の電子配置であることが述べられている⁸⁾。

本研究のテーマであるSm/Fe薄膜については過去に、E. VescovoらによってSm/Fe(100)について研究されている⁸⁾。その研究では、Fe(100)上のSmの膜厚を変化させ、valence bandのXPSの測定を行った。その結果、Sm³⁺スペクトルの結合エネルギーシフトが見られた。2原子層以下でのシフト量が大きく、それ以上では飽和することが観測されて

いる。

第3章 実験

本研究では、真空蒸着により9種類のSm/Fe薄膜試料を作製した。作製したSm/Fe薄膜試料の構造は、Sm(d nm)/Fe(10.0nm)/ステンレス基板($d=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$)であった。以下簡単のため、Sm(d nm)/Fe(10.0nm)薄膜をSm(d)のみで記す。Sm薄膜は電子線加熱法により、日電アネルバ株式会社製、E型電子銃制御装置(922-9203)とE型電子銃(980-7102)を用いて作製した。原料はTa皿(ハースライナー)の上に置かれている。Fe薄膜に対しては抵抗加熱法を用い、W wire($\phi 0.8$ mm)をフィラメント状に加工し、そのフィラメントにFe wire($\phi 0.25$ mm)を巻きつけて蒸発源を作製した。試料の原料は、Sm(レア・メタリック: 11024-10, 99.9%)とFe(ニラコ: 221285, 99.9%)であった。

作製する薄膜の厚さは二線源蒸着制御系により制御された。制御系は、蒸着制御装置、膜厚モニター、Sm蒸着用E型電子銃、Fe蒸着用Wフィラメント及び試料基板からなる。膜厚モニターには、インフィコン社製水晶式ベークブル膜厚モニターIC/5を使用した。2つのモニターはそれぞれ、蒸着源からの距離と向きが試料基板のものと同しくなるように配置してある。また、それぞれの蒸着源にはシールドがしてあり、各モニターは特定の蒸着源からの信号のみが得られるようになっている。Sm薄膜は、 $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着レートで、また、Fe薄膜は、 $0.2-0.3 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着レートで蒸着された。

測定は *in situ* で行われ、測定時の試料温度は室温(約290K)及び低温(16K)であった。また、真空度は室温で $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下、16Kで $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下であり、励起源はMgK α 線であった。装置のエネルギー分解幅は、Au4 $f_{7/2}$ 準位線における半値全幅で約1.2eVであった。以下に各試料に対する測定の手順を示す。

- ① Au4 f 準位線を測定し、Au4 $f_{7/2}$ 準位線の結合エネルギーが83.8eVになるように装置のノミ

ナルな仕事関数を決定する。

- ② O1s準位線のエネルギー領域を測定し、試料の表面酸化がないことを確認する。
- ③ Sm 3dスペクトルを測定する。
ただし、参照試料の酸化Sm(10.0nm)は真空蒸着により作製した後、3日間真空槽内で放置し、O1s準位のXPSスペクトルを測定し表面酸化していることを確認した後、Sm 3dスペクトルを測定した。
- ④ O1s準位線のエネルギー領域を測定し、測定中の表面酸化がないことを確認する。
- ⑤ Au4 f 準位線を測定し、装置の仕事関数にずれがないことを確認する。

第4章 結果

4.1 Sm(10.0nm)薄膜のSm 3d XPS スペクトル

図1に、16Kにおいて測定した、Sm(10.0nm)薄膜のSm 3d XPSスペクトル(以降Sm 3dスペクトルと記す)を示す。測定した領域は、結合エネルギー(BE: binding energy)=1066-1116eVであり、Sm 3d準位線を全てカバーしている。

図1を基に、Sm 3dスペクトルの基本的な構造について述べる。まず、Sm 3d準位線はスピン軌道相互作用によって、大きくSm 3 $d_{5/2}$ 準位線とSm 3 $d_{3/2}$ 準位線の2つに分裂している。Sm 3dスペクトルの低結合エネルギー側(BE=1066-1090eV程度)に現れている構造がSm 3 $d_{5/2}$ 準位線、高結合エネルギー

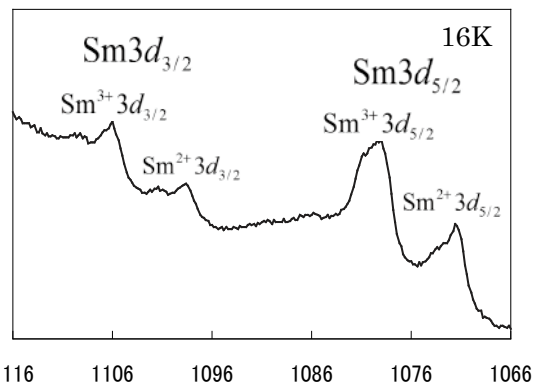


図1 Sm 3d XPS スペクトルの構造

側 (BE=1090-1116eV 程度) に現れている構造が $\text{Sm } 3d_{3/2}$ 準位線に相当する。

更に $\text{Sm } 3d_{5/2}$ 準位線と $\text{Sm } 3d_{3/2}$ 準位線は、それぞれ2つの構造に分裂している。まず、低結合エネルギー側に現れている構造 ($\text{Sm } 3d_{5/2}$ 準位線) に注目する。 $\text{Sm } 3d_{5/2}$ 準位線の2つの構造のうち、低結合エネルギー側に現れている構造が $\text{Sm}^{2+} 3d_{5/2}$ 準位線 (Sm^{2+} イオンに由来する構造)、高結合エネルギー側に現れている構造が $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線 (Sm^{3+} イオン

に由来する構造) に相当することが知られている³⁻⁷⁾。この Sm^{2+} と Sm^{3+} に相当する構造は、 Sm 金属が固体内部では Sm^{3+} 、固体表面付近では Sm^{2+} の電子配置をとることに起因している。 $\text{Sm } 3d_{3/2}$ 準位線においても $\text{Sm } 3d_{5/2}$ 準位線と同様に、低結合エネルギー側に現れている構造が $\text{Sm}^{2+} 3d_{3/2}$ 準位線、高結合エネルギー側に現れている構造が $\text{Sm}^{3+} 3d_{3/2}$ 準位線に相当する。

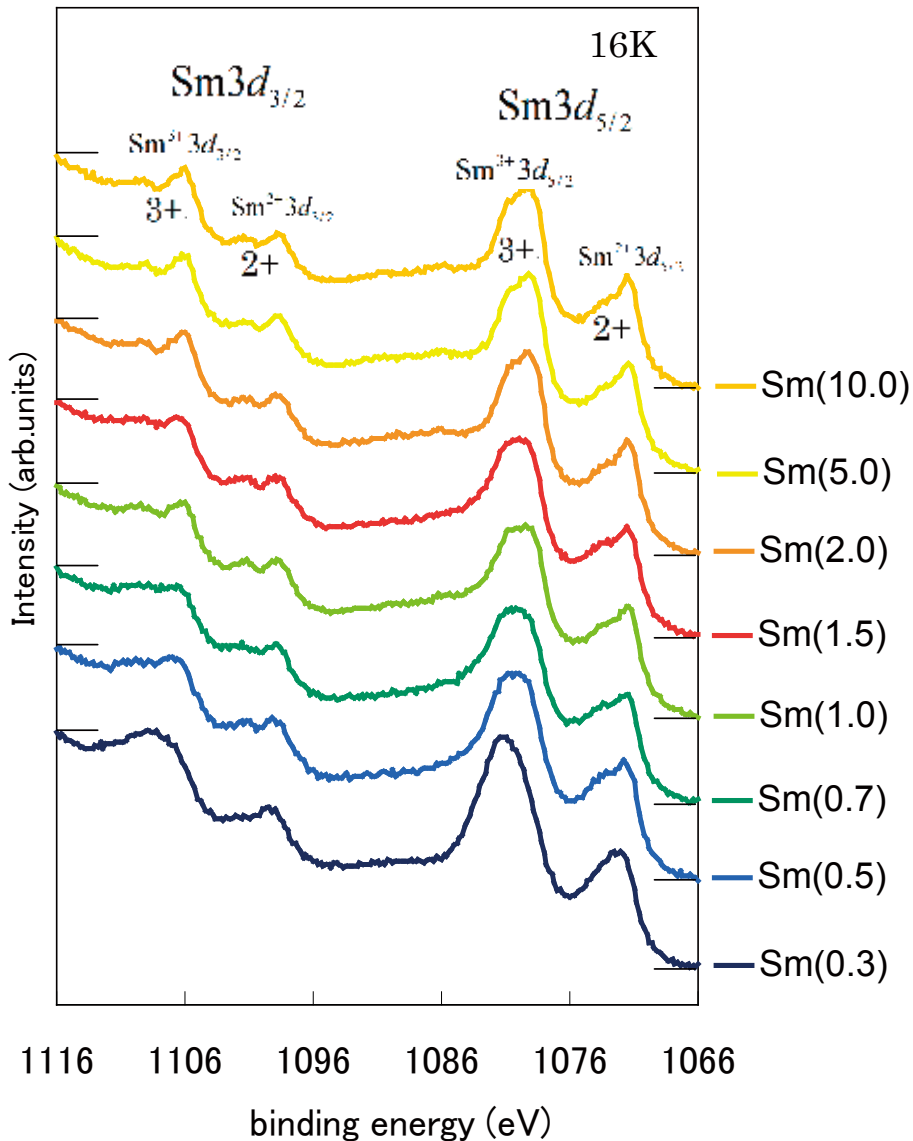


図2 16Kにおいて測定した $\text{Sm}(d \text{ nm})/\text{Fe}(10.0\text{nm})$ の $\text{Sm } 3d$ XPS スペクトル $d = (0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0)$

4.2 16Kにおける Sm/Fe 薄膜の Sm 3d XPS スペクトル

図2に16Kにおいて測定した、8種類の Sm (d nm)/Fe(10.0nm) ($d=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$) 薄膜の Sm 3d スペクトルを示す。測定した結合エネルギー領域は、BE=1066-1116eVである。これらは、各スペクトルの測定エネルギー領域の両端 (BE=1066eV、BE=1116eV) での強度差で規格化した後、上下にずらして表示されている。

図2において、各試料 Sm (d) の Sm 3d スペクトルに現れている構造に注目する。全ての Sm (d) における Sm 3d スペクトルに、図1で述べた Sm 3d 準位線の構造と同様の4つの構造が見られた。これらは低結合エネルギー側に現れている構造が Sm $3d_{5/2}$ 準位線 (低結合エネルギー側から Sm $^{2+} 3d_{5/2}$ 準位線、Sm $^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線)、高結合エネルギー側に現れている構造が Sm $3d_{3/2}$ 準位線 (低結合エネルギー側から Sm $^{2+} 3d_{3/2}$ 準位線、Sm $^{3+} 3d_{3/2}$ 準位線) に相当する。

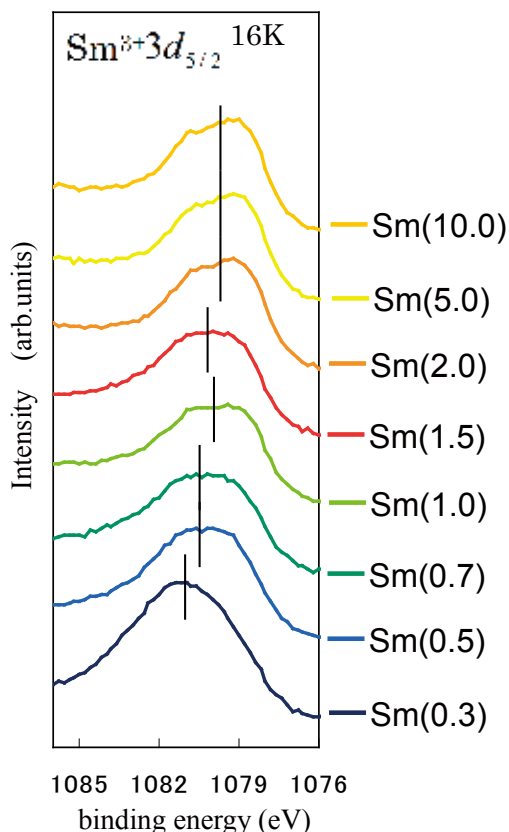


図3 16Kにおいて測定した Sm $^{3+} 3d_{5/2}$ スペクトル

図2を見ると、Sm 3d 準位線の位置や形状が膜厚の異なる Sm (d) の間で互いに異なっているように見える。これらの変化について以下に詳しく述べる。まず、Sm (d) の膜厚変化に伴って見られる、Sm 3d スペクトルの構造の結合エネルギー位置の変化に注目する。本研究では、各準位線の結合エネルギー位置を、半値幅中点法を用いて算出した¹⁰⁾。図2の Sm 3d スペクトルに現れている4つの準位線の結合エネルギー位置に注目すると、各準位線の結合エネルギー位置が Sm 膜厚の増加に伴い低結合エネルギー側にシフトしているように見える。各試料 Sm (d) 間の結合エネルギーの比較のため、まず Sm 3d 準位線のうち最も強度の強い Sm $^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線に注目する。図3に16Kにおいて測定した Sm $^{3+} 3d_{5/2}$ スペクトル (BE=1076-1086eV) を示す。図3中に示した縦線は Sm $^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の結合エネルギー位置を表している。また、表1(a)に16Kにて測定した各 Sm (d) 薄膜の Sm 膜厚に対する Sm $^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の結合エネルギー位置を、図4に矩形 (■) でそのグラフを示す。

図3、表1(a)、及び図4を見ると、16Kにおける Sm $^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の結合エネルギー位置は、Sm(0.3)において最大値をとり、Sm(0.5)に進むと低結合エネルギー側に大きくシフトする。その後多少のばらつきがあるものの、Sm(2.0)まで Sm 膜厚の増加に伴

表1 Sm $^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の結合エネルギー位置
(a) は16K、(b) は室温で測定した位置

試料	結合エネルギー位置 [eV]	
	(a) 16K	(b) 室温
Sm(10.0)	1079.7	1079.9
Sm(5.0)	1079.7	1079.7
Sm(2.0)	1079.7	1080.0
Sm(1.5)	1080.3	1080.1
Sm(1.0)	1080.0	1080.6
Sm(0.7)	1080.4	1081.0
Sm(0.5)	1080.4	1080.8
Sm(0.3)	1081.0	1080.0

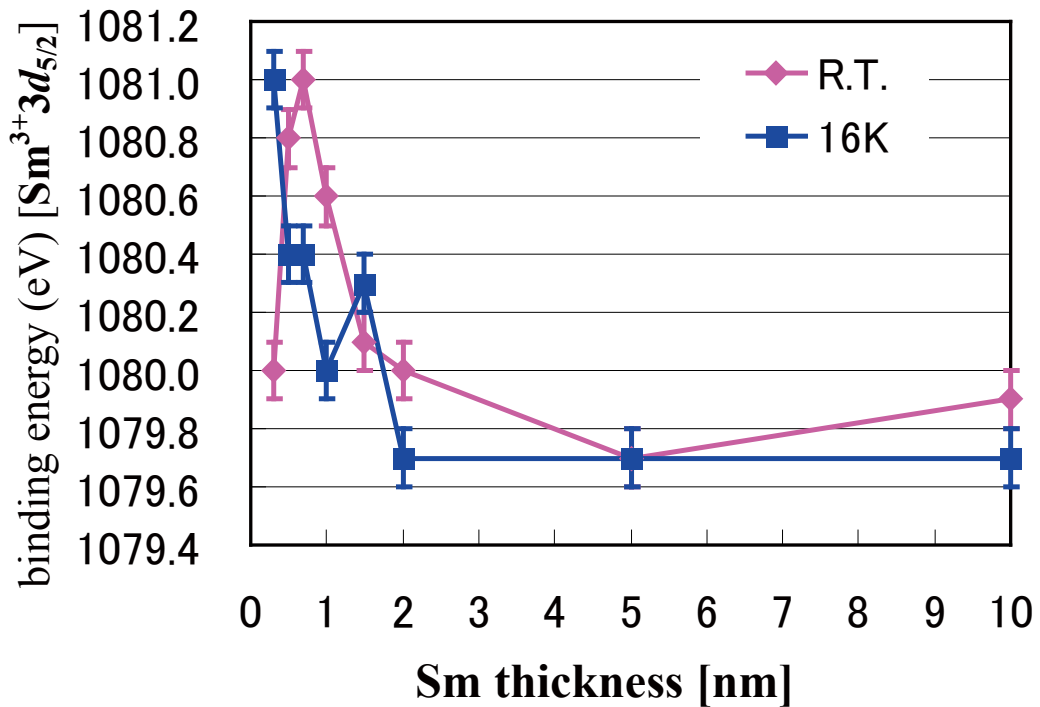


図4 Sm³⁺ 3d_{5/2} 線の膜厚と結合エネルギー位置の関係を表した図

い低結合エネルギー側にほぼ単純に減少している。Sm(2.0)以上の膜厚においてはほとんど変化が見られず、Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線の結合エネルギー位置のシフトが顕著に見られるのは、Sm(0.3)から Sm(2.0)までの膜厚範囲である。

また表2(a)、図5に Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線と同様に、16Kにおける Sm 膜厚の増加に伴う Sm³⁺ 3d_{3/2} 準位線の結合エネルギー位置の変化を示した。表2(a)、図5を見ると、Sm³⁺ 3d_{3/2} 準位線の結合エネルギー位置は Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線のシフトと同様に、Sm(0.3)において最大値をとり、膜厚の増加に伴い低結合エネルギー側にほぼ単純減少している。結合エネルギー位置のシフトが顕著に見られる範囲においても Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線の範囲と同様、Sm(0.3)から Sm(2.0) までの膜厚範囲である。

次に、Sm 膜厚の変化に伴って見られる各準位線の構造の形状変化に注目する。Sm³⁺ 3d_{5/2} などの4つの各準位線の構造をより詳しく見ると、2つの副構造をもっているように見える。まず、Sm(10.0)における Sm 3d スペクトルの中で最も強度の強い

表2 Sm³⁺ 3d_{3/2} 準位線の結合エネルギー位置 (a) は16K、(b) は室温で測定した位置

試料	結合エネルギー位置 [eV]	
	(a) 16K	(b) 室温
Sm(10.0)	1106.8	1107.2
Sm(5.0)	1107.0	1107.2
Sm(2.0)	1106.8	1107.3
Sm(1.5)	1107.2	1108.0
Sm(1.0)	1107.2	1107.8
Sm(0.7)	1107.6	1108.0
Sm(0.5)	1107.6	1108.2
Sm(0.3)	1108.2	1107.2

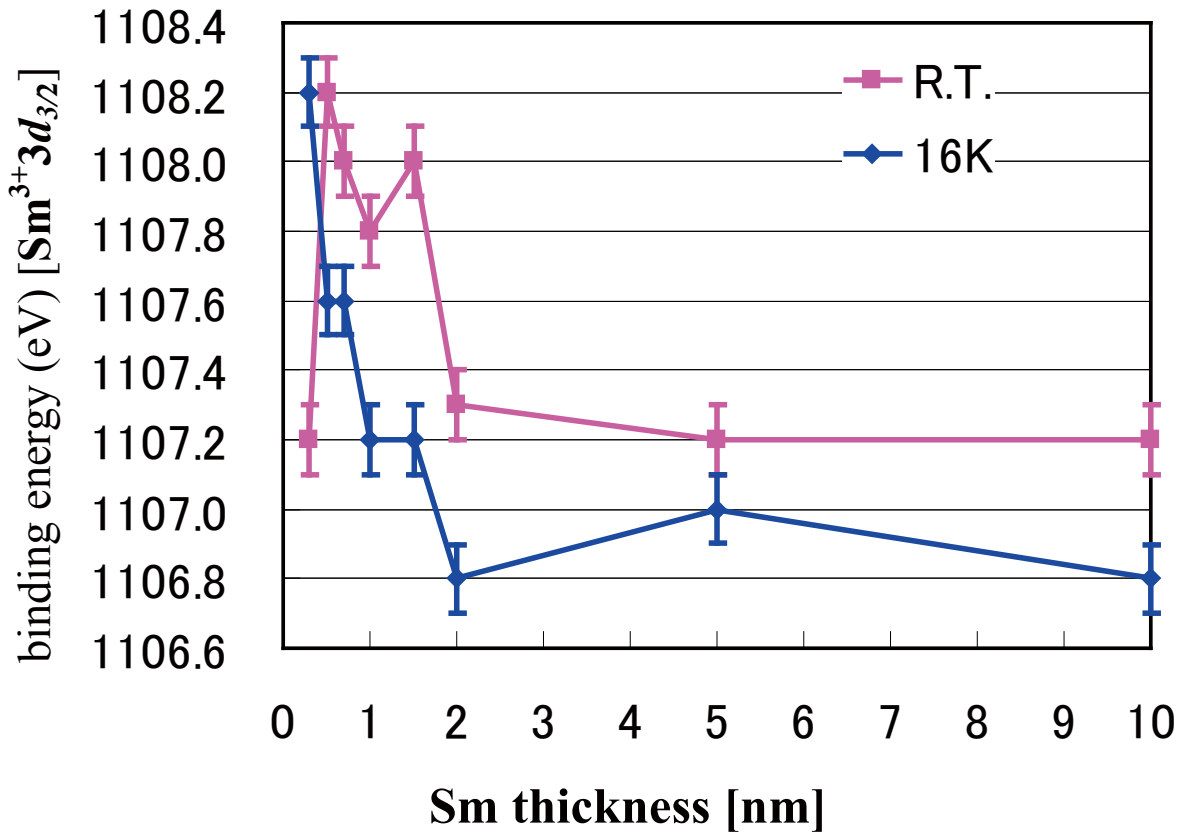


図5 Sm³⁺ 3d_{3/2} 線の膜厚と結合エネルギー位置の関係を表した図

Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線に注目する。Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線の持つ2つの副構造のうち低結合エネルギー側 (BE=1078.8eV 付近) に現れている副構造 (構造 A とする) は Sm(10.0)において、高結合エネルギー側 (BE=1080.6 eV 付近) に現れている副構造 (構造 B とする) は Sm(0.3)において最も強い強度を持ち、それぞれピークを形成している。この2つの副構造 A, B の相対強度は、膜厚の増加に伴い変化しているように見える。Sm(0.3)における構造 A の強度は構造 B の強度に比べて非常に弱く、ピークとして認識するのは難しいが、その後構造 A は Sm 膜厚の増加に伴い強度を増し、Sm(2.0)以上の膜厚では構造 B よりも強い強度を持っている。

図2を見ると Sm 膜厚の増加に伴う、各準位線の低結合エネルギー側の副構造の顕在化が Sm³⁺ 3d_{5/2} 以外の Sm²⁺ 3d_{5/2}、Sm²⁺ 3d_{3/2}、Sm³⁺ 3d_{3/2} 準位線にも観測された。また、Sm 膜厚の増加に伴う Sm³⁺ 3d_{3/2}

準位線の2つの副構造の消長は Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線同様、Sm(2.0)前後で低結合エネルギー側の副構造の強度が高結合エネルギー側の強度よりも強くなり、相対強度が逆転する傾向にある。

4.3 室温における Sm/Fe 薄膜の Sm 3d XPS スペクトル

図6に16Kと同じ8種類の Sm(*d*nm)/Fe (10.0nm) (*d*=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0) 薄膜を室温において測定した Sm 3d XPS スペクトルを示す。測定した結合エネルギー領域は、16Kにおける測定と同様、BE=1066-1116eVである。図6において、各試料 Sm(*d*)の Sm 3d スペクトルに現れている構造に注目する。これらの Sm 3d スペクトルには4つの構造が観測され、これらは16Kにおける Sm 3d 準位線の構造と同じ成因に帰着される。

図6を見ると16Kにて測定した Sm 3d スペクトル

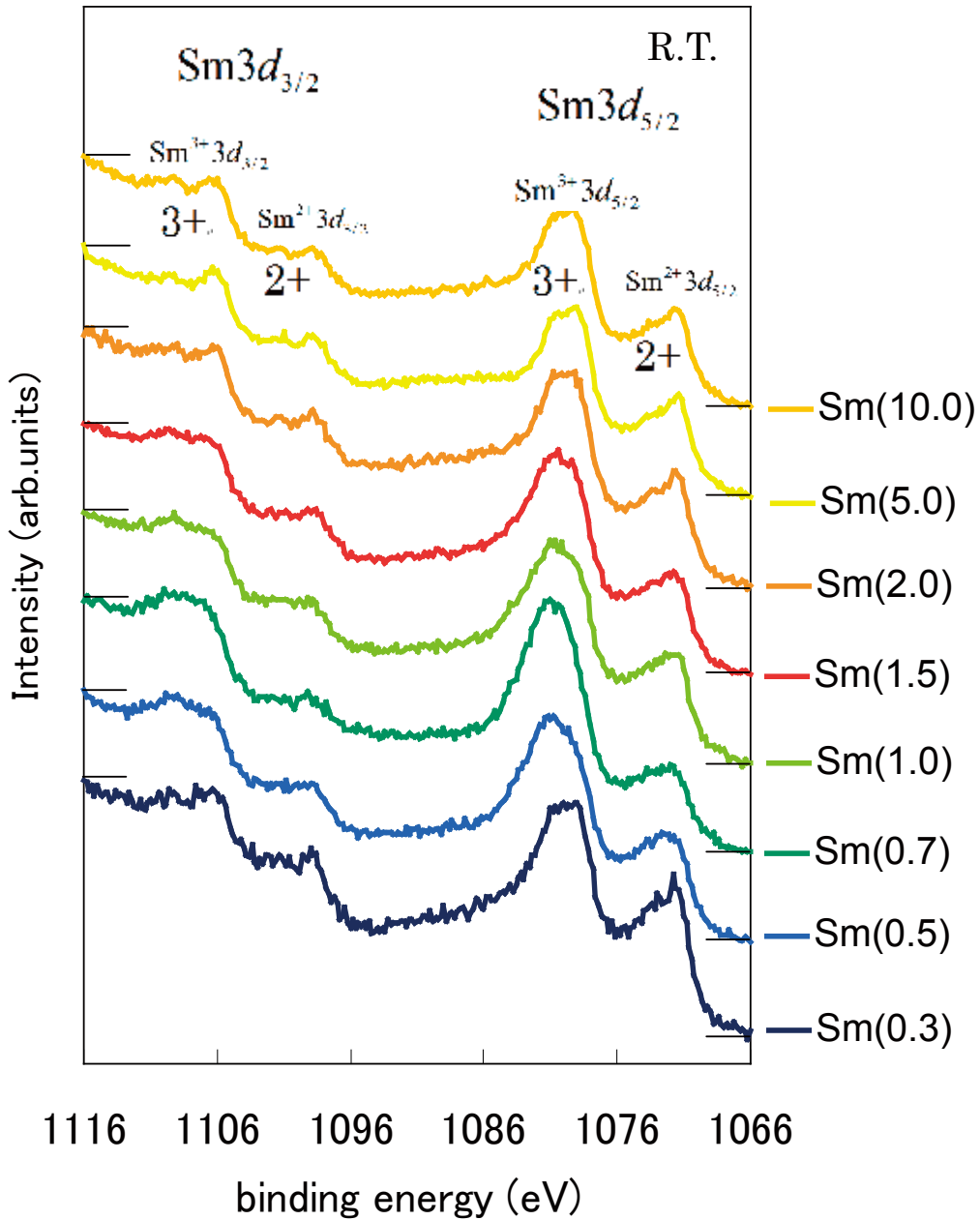


図6 室温において測定した Sm(*d* nm)/Fe(10.0nm)の Sm 3*d* XPS スペクトル
d = (0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0)

ルと同様に、膜厚の異なる Sm(*d*)の間で各 Sm 3*d* 準位線の位置や形状が異なっているように見える。これらの変化について以下に詳しく述べる。まず、Sm(*d*)の膜厚変化に伴って見られる、Sm 3*d* スペクトル構造の結合エネルギー位置の変化に注目する。図6の Sm 3*d* スペクトルに現れている4つの準位

線の結合エネルギー位置に注目すると、各準位線の結合エネルギー位置が Sm 膜厚の増加に伴い、変化しているように見える。各試料 Sm(*d*)の比較のため、まず Sm 3*d* スペクトルのうち最も強度の強い Sm³⁺ 3*d*_{5/2} 準位線に注目する。図7に、室温において測定した Sm³⁺ 3*d*_{5/2} スペクトル (BE = 1076–1086 eV)

を示す。図7中に示した縦線は $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の結合エネルギー位置を表している。結合エネルギーの位置は、16K と同じ方法で決定した。また、表1(b)に室温にて測定した Sm(d) 薄膜の Sm 膜厚に対する $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の結合エネルギー位置を、図4に菱形で (◆) そのグラフを示す。

図7、表1(b)、及び図4を見ると、室温における $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の結合エネルギー位置は、Sm(0.3)から Sm(0.5)に変わると高結合エネルギー側に大きくシフトし、その後更にシフトは増大して Sm(0.7)においてシフト量は最大になる。膜厚が Sm(0.7)から Sm(2.0)まで増加するにつれ逆に結合エネルギー位置は低結合エネルギー側にシフトし、Sm(2.0)から Sm(10.0)の間では若干のシフトが見られるものの、Sm(2.0)以下の膜厚に対するほどの大きな変化は観測されない。また、この準位線の結合エネルギー位置のシフトが顕著に見られるのは 16K における

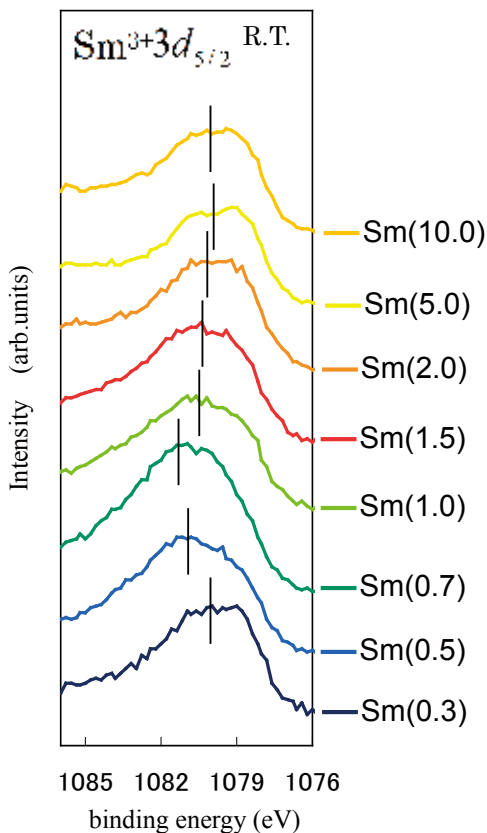


図7 室温において測定した $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ スペクトル

$\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線のシフトと同様に、Sm(0.3)から Sm(2.0)までの膜厚範囲であり、それ以上の膜厚においてはほとんど変化が見られず変化が収束しているように見える。

また表2(b)、図5に $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線と同様に、室温における Sm 膜厚の増加に伴う $\text{Sm}^{3+} 3d_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置の変化を示した。表2(b)、図5を見ると $\text{Sm}^{3+} 3d_{3/2}$ 準位線の結合エネルギーは、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線のシフトと同様に膜厚の増加に伴い Sm(0.3)から急激に高結合エネルギー側にシフトし、その後 Sm(1.5)において高結合エネルギー側にシフトするものの大まかには低結合エネルギー側にシフトしている。また、結合エネルギー位置のシフトが顕著に見られる範囲は 16K における $\text{Sm}^{3+} 3d_{3/2}$ 準位線のシフトと同様に、Sm(0.3)から Sm(2.0)の膜厚範囲である。

次に Sm 膜厚の変化に伴って見られる、各準位線の構造の形状変化に注目する。 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ などの4つの各準位線をより詳しく見ると、いずれも2つの副構造をもっているように見える。まず、Sm(10.0)における Sm 3d スペクトルの中で最も強度の強い $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の低結合エネルギー側 (BE = 1079eV 付近) に現れる副構造 (構造 a とする) は Sm(5.0)から Sm(10.0)において、高結合エネルギー側 (BE = 1081.5eV 付近) に現れる副構造 (構造 b とする) は Sm(0.7)において最も強い強度を持ち、16K の場合と同様それぞれピークを形成している。この2つの副構造 a, b の相対強度は、膜厚の増加に伴い変化しているように見える。Sm(0.3)において、2つの構造 a, b の相対強度は同程度であるが、その後構造 a の強度は膜厚の増加に伴い Sm(0.7)まで徐々に弱くなり一旦構造 a は見られなくなるが、更なる膜厚の増加に伴い Sm(1.0)以降構造 a は再び強度を増し始め、Sm(2.0)では構造 b の強度よりも強い強度をもっている。

図6を見ると膜厚の増加に伴う各準位線の低結合エネルギー側の副構造の消長が、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 以外の $\text{Sm}^{2+} 3d_{5/2}$ 、 $\text{Sm}^{2+} 3d_{3/2}$ 、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{3/2}$ 準位線の全てにおいても観測された。これらは、上で述べた室温における $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線の構造変化と同様の変化を示

した。

4.4 16K、室温におけるSm/Fe薄膜のSm 3d XPSスペクトルの比較

16Kと室温において測定した両Sm 3dスペクトルには、共通して4つの構造が見られた。これらは、低結合エネルギー側がSm $3d_{5/2}$ 準位線（低結合エネルギー側からSm²⁺ $3d_{5/2}$ 準位線、Sm³⁺ $3d_{3/2}$ 準位線）、高結合エネルギー側がSm $3d_{3/2}$ 準位線（低結合エネルギー側からSm²⁺ $3d_{3/2}$ 準位線、Sm³⁺ $3d_{5/2}$ 準位線）である。ここではこれら両温度のSm 3dスペクトルの比較を行う。

始めに、両温度のSm 3dスペクトルにおける各準位線の結合エネルギー位置に注目する。図2、図6を見ると、Sm(0.3)におけるSm³⁺ $3d_{5/2}$ 、Sm³⁺ $3d_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置が、16Kと室温との結果では大きく異なっているように見える。これは図4、図5のグラフにより明瞭に示されており、Sm³⁺ $3d_{5/2}$ 、Sm³⁺ $3d_{3/2}$ 準位線共に、16Kにおける準位線の位置から1.0eV低結合エネルギー側に室温における準位線が現れている。

次に、Sm膜厚の増加に伴うSm 3d準位線の結合エネルギー位置の変化について比較する。Sm³⁺ $3d_{5/2}$ 、Sm³⁺ $3d_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置の変化について図2、図6を見ると、大きくは両温度のスペクトル共に、膜厚の増加に伴い低結合エネルギー側にシフトしているように見える。まず両温度におけるSm³⁺ $3d_{5/2}$ 準位線のシフトの様子を詳しく見ると、16Kにおける結合エネルギー位置がSm(0.3)にて最大値を持ち、そこからほぼ単純に減少しているのに対し、室温における結合エネルギー位置はSm(0.3)から一旦高結合エネルギー側にシフトしSm(0.7)において極大を持ち、その後減少している。Sm³⁺ $3d_{3/2}$ 準位線においてもSm³⁺ $3d_{5/2}$ 準位線と同様の変化が見られる。

Sm膜厚の増加に伴うSm 3d準位線構造の形状変化について比較する。図2、図6を見ると両温度のSm 3dスペクトルに現れる4つの準位線は、それぞれ2つの副構造を持ち、その2つの副構造のうち低結合エネルギー側の副構造が膜厚の増加に伴い顕在

化するのが観測される。まず両温度におけるSm³⁺ $3d_{5/2}$ 準位線の構造変化を詳しく見ると、Sm(0.3)からSm(0.7)の膜厚範囲では、16KのSm³⁺ $3d_{5/2}$ 準位線においてSm(0.3)から膜厚の増加に伴いSm(0.7)まで低結合エネルギー側の副構造が顕在化しているのに対し、室温のSm³⁺ $3d_{5/2}$ 準位線において低結合エネルギー側の副構造が減少している。またSm(2.0)以上の膜厚では両温度のスペクトル共、高結合エネルギー側の副構造の強度よりも低結合エネルギー側の副構造の強度の方が強くなる。この膜厚の増加に伴う準位線の構造変化は、Sm³⁺ $3d_{5/2}$ 以外のSm²⁺ $3d_{5/2}$ 、Sm²⁺ $3d_{3/2}$ 、Sm³⁺ $3d_{3/2}$ 準位線の全てにおいても観測され、Sm³⁺ $3d_{5/2}$ 準位線構造の形状変化と同様の傾向をもっているように見える。

第5章 考察

本研究では以下の実験結果が得られた。

- ① Smの膜厚の変化に伴い、Sm²⁺ $3d_{5/2}$ 線、Sm³⁺ $3d_{5/2}$ 線、Sm²⁺ $3d_{3/2}$ 線、及びSm³⁺ $3d_{3/2}$ 線の全てにおいて結合エネルギー位置のシフトが観測された。
- ② Smの膜厚増加に伴い、Sm²⁺ $3d_{5/2}$ 線、Sm³⁺ $3d_{5/2}$ 線、Sm²⁺ $3d_{3/2}$ 線、及びSm³⁺ $3d_{3/2}$ 線の全てにおいて低結合エネルギー部に副構造が現れ、さらにその構造が顕在化することが観測された。

この節ではこれらの結果について考察する。ただしここでは多重項構造、遷移確率については考慮しないことにする。

まず①を考察する。16Kにおいて測定したSm 3dスペクトルの各準位線の位置は、膜厚の増加に伴いSm(0.3)における位置から低結合エネルギー側にシフトする傾向があった。また、室温にて測定したSm 3dスペクトルの各準位線は、Sm(0.3)からSm(0.7)へと膜厚が変化する際、高結合エネルギー側に一旦シフトし、それ以上の膜厚では16KにおけるSm 3d準位線の変化と同様に低結合エネルギー側にシフトする傾向を示している。

内殻準位における結合エネルギーのシフトは、一般には化学結合など、原子が周囲の環境と相互作用を持つことによって起こると考えられている。本研究で得られた Sm の膜厚増加に伴う Sm 3d 準位線の結合エネルギー位置のシフトについても、Sm 薄膜と下地である Fe 薄膜との境界面において、Sm と Fe が何らかの相互作用をもっている可能性を示唆していると考えられる。本研究のテーマである、希土類金属と遷移金属とを組み合わせた薄膜は、特異な磁気的性質を示すことが注目されており、その界面における相互作用について数多くの研究がなされている。しかし、光電子分光学的研究は僅少である。先行研究の中には Sm/Si(001)¹⁰⁾、Sm/Al(001)⁷⁾、Sm/Cu(001)⁸⁾ の Sm 薄膜試料に対して Sm 3d 準位を測定した研究があるが、いずれも Sm の膜厚が 1 原子層以下の膜厚の薄膜を対象としていた。Sm における 1 原子層が 0.2nm 程度とすると、本研究で作製、測定した薄膜は膜厚が 0.3~10.0nm であるので、先行研究の膜厚と重複しない。先行研究における 1 原子層以下の Sm 薄膜の結果から、本研究における数原子層以上の Sm 薄膜の状態を類推して考察することは困難かもしれない。

希土類金属/Fe を対象としているものに、小山田らによる Tb(*d* nm)/Fe(10.0nm) (*d*=0.5~8.0) についての研究がある⁹⁾。小山田らは、Fe10.0nm 上に膜厚の異なる Tb 薄膜を成長させ、Tb 薄膜の膜厚増加に伴う Tb 3d 準位線の変化を測定している。

Tb 3d_{5/2} 準位線の結合エネルギー位置のシフトの傾向と、本研究で得られた Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線のシフトの傾向とを比較してみると、次のような類似点があげられる。Sm³⁺ 3d_{5/2}、Tb 3d_{5/2} 準位線は、共に膜厚の増加に伴い、結合エネルギー位置のシフトが観測された。室温で測定されたそれぞれの物質の準位線の結合エネルギー位置は極大を持ち、膜厚 2.0nm 以上で結合エネルギー位置の変化の収束が見られた。2.0nm 以上の膜厚においては、2.0nm 以下の膜厚におけるシフトと比較すると、シフトの度合いが小さいという点でも類似している。これらのことから、光電子の脱出深度を考慮すれば、Sm/Fe、Tb/Fe 薄膜試料の界面における Sm-Fe、Tb-Fe 間の相互作用

が、大きくても境界から~2.0nm までしか及ばず、それ以上の膜厚においては影響が小さくなることを示唆しているように見える。2.0nm までの長距離相互作用を支持する他の実験結果は現在みあたらない。Sm/Fe(100) の valence band の XPS スペクトルに結合エネルギーのシフトが観測されている⁹⁾。結合エネルギーは膜厚の増加と共に 2 原子層 (約 0.4nm) まで低結合エネルギー側にシフトし、その後ほぼ一定値を示す。シフト量が大きく変化する膜厚領域はこの研究が 0-0.4nm であるのに対して本研究は 0-2.0nm と数倍のひらきがあるが、何らかの相互作用の存在を示唆しているのは共通している。これは既に考慮していない効果-多重項構造、遷移確率-等以外に光電子放出後の正孔が存在する準位が valence band と内殻との差が反映していることも考えられるが、現時点では不一致の原因については言及しない。

次に②について考察する。Sm 3d スペクトルに現れる 4 つの準位線はそれぞれ 2 つの副構造を持つように見え、2 つの副構造の内、低結合エネルギー側の副構造が膜厚の増加に伴い顕在化するのが観測される。これについてまず両温度の Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線について比較する。Sm(0.3) から Sm(0.7) にかけて膜厚の増加に伴い、低結合エネルギー側の副構造が 16K では顕在化しているのに対し、室温ではその強度が減少しており、両温度のスペクトルの変化は反対の傾向を示す。Sm(0.7) から Sm(2.0) にかけては両温度の Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線共、低結合エネルギー側の副構造が顕在化している。Sm(2.0) 以上の膜厚においては、両温度のスペクトル共、高結合エネルギー側の副構造の強度よりも低結合エネルギー側の副構造の強度の方が強くなる。この構造変化は、Sm³⁺ 3d_{5/2} 以外の Sm²⁺ 3d_{5/2}、Sm²⁺ 3d_{3/2}、Sm³⁺ 3d_{3/2} 準位線の全てにおいて観測され、Sm³⁺ 3d_{5/2} 準位線の構造変化と同様の傾向で変化している。また、この構造変化の傾向は①で述べた Sm 3d 準位線の結合エネルギー位置が Sm(0.7) 以下の膜厚において 16K と室温とで逆方向にシフトしている傾向と類似しているように見える。これから Sm 3d 準位線における結合エネルギー位置のシフトと各準位線の副構造の強度変化に

は何らかの関係があることを示唆していると考えられる。

また、Sm(2.0)以上の膜厚において両温度のスペクトル共、高結合エネルギー側の副構造の強度よりも低結合エネルギー側の副構造の強度の方が強くなり、低結合エネルギー側の副構造の顕在化が飽和されていることについては、①で述べた Sm/Fe、Tb/Fe の界面における相互作用が高々2.0nm 程度の距離まで到達し、及び、それ以上の膜厚においてはその影響が小さくなるという推測を、より支持する現象であるとも考えられる。

これまでの考察において留意しておかなければならないことがある。本研究で採用した結合エネルギー位置は $\text{Sm}^{2+} 3d_{5/2}$ 、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ 準位線及び $\text{Sm}^{2+} 3d_{3/2}$ 、 $\text{Sm}^{3+} 3d_{3/2}$ 準位線の半値全幅の midpoint の位置であり、多重項構造と遷移確率は考慮されていない。これにより、現段階ではスペクトルの変化について詳細な議論をすることは意味の無いことであり、今後それらを考慮した更なる考察がまたれる。

第6章 結 論

以下に結論を箇条書きで示す。

- 1) 真空蒸着により Sm(d nm)/Fe(10.0nm) ($d = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$) 薄膜試料を 0.1nm の精度で作製した。
- 2) Sm(d nm)/Fe(10.0nm) に対して、16K と室温において Sm $3d$ スペクトルを測定、解析した。
- 3) Sm 膜厚の増加に伴い、Sm $3d$ スペクトルの結合エネルギー位置のシフトと、各準位線に現れる構造の強度変化が見られた。
- 4) 3) の結果を基に考察を行い、以下の結果を得た。

- ① Sm の内殻準位である Sm $3d$ スペクトルの結合エネルギー位置のシフトは、Sm/Fe 薄膜において、Fe と Sm が何らかの相互作用を持つ可能性を示唆している。
- ② Tb/Fe 薄膜における Tb $3d_{5/2}$ 準位線⁹⁾ との比較から、Fe と Sm, Tb 薄膜との界面における相互作用が界面から高々2.0nm 程度の膜厚の範囲にしか及んでいないことを示唆しているように見えた。
- ③ 各準位線の2つの副構造の強度比の膜厚依存性が、準位線の結合エネルギー位置のシフトの傾向と同様、Sm 膜厚 2.0nm を境として変化するように見受けられる。これは②で示唆された Fe と Sm, Tb 薄膜の界面における相互作用の及ぶ範囲が高々2.0nm 程度であるということと矛盾していない。

参考文献

- 1) 麻蒔立男：薄膜作製の基礎 第4版，日刊工業新聞社 (2005)
- 2) 小林久理真：したしむ磁性，朝倉書店 (2004)
- 3) Å. Fäldt and H.P. Myers : Phys. Rev. B **34**, 6675 (1986)
- 4) Å. Fäldt and H.P. Myers : Phys. Rev. B **30**, 5481 (1984)
- 5) Å. Fäldt and H.P. Myers : Phys. Rev. Lett **52**, 1315 (1984)
- 6) A. Stenborg, O. Björneholm, A. Nilsson and N. Mårtensson : Phys. Rev. B **40**, 5916 (1989)
- 7) Å. Fäldt and H.P. Myers : Phys. Rev. B **33**, 1424 (1986)
- 8) E. Vescovo, R. Rochow, T. Kachel and C. Carbone : Phys. Rev. B **46**, 4788 (1992)
- 9) 小山田健，奥沢 誠：群馬大学教育学部紀要 自然科学編 第57巻，39 (2008)
- 10) 吉原一紘，吉武道子：表面分析入門，裳華房 (1997)