

Fe/Tb 薄膜における Fe 2p XPS スペクトルの 膜厚及び温度依存性

芹澤 嘉彦・奥沢 誠

群馬大学教育学部物理学教室

(2011年9月28日受理)

Dependence of the Fe 2p XPS spectra on the thickness and temperature in Fe/Tb thin films

Yoshihiko SERIZAWA and Makoto OKUSAWA

Department of Physics, Faculty of Education, Gunma University,

Maebashi, Gunma 371-8510, Japan

(Accepted on September 28th, 2011)

Abstract

Seven Fe-films with a thickness different from one another have been prepared by deposited on clean Tb surfaces with accuracy of 0.1 nm (Fe(d nm)/Tb(10.0nm) ($d=0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0$)), and the Fe 2p_{3/2} XPS spectra of the films have been, *in situ*, measured at about 8K and room temperature. A shift in the binding energy position of the Fe 2p_{3/2} line is found to depend on the film thickness and the temperature. The shift at room temperature increases almost monotonously as the film thickness increases in the range of 0.2-2nm, and is nearly the same in the range of 2-10nm. The shift at about 8K, on the other hand, seems to have a composite structure in the range of 0.2-2nm and is the same in the range of 2-10nm. Taking account of an inelastic mean-free-path of about 1.2nm in the Fe film, this implies that the influence of an interface on the electronic states of the Fe atom as well as the Tb atom in Tb/Fe film and the Sm atom in Sm/Fe extends to about 0.8nm from the interface at most and that some phase transition would exist between about 8K and room temperature. Detailed discussion will be presented elsewhere.

第1章 序論

薄膜は厚さ 10 μ m 程度以下の薄い膜であり、現在眼鏡やカメラ等のレンズの反射防止膜や半導体デバイをはじめとしたエレクトロニクスデバイスを構成する材料として馴染み深くなってきている。薄膜の特徴は、単にその厚みが薄くなったバルクではなく、バルクとは異なる新たな物性を示すことにある。薄膜の性質は、膜厚の変化や異なる原子を多層化し

たことによる原子間の相互作用等に由来する。そのため薄膜は、その性質の起源を探る物理的な興味や科学技術への応用的な観点から注目されている。

薄膜研究の中で注目されている物性の一つに磁性がある。磁性を示す薄膜はさまざまであるが、その一つに希土類金属 (RE: Rare Earth Metal) と遷移金属 (TM: Transition Metal) とを組み合わせた薄膜がある。これらの磁性薄膜は、磁気モーメントが反平行を向くことや垂直磁化膜を形成するといった

特異な磁性的性質をもつことが知られている。そのため、TM/RE系の薄膜は、電子機器の超高密度な磁気記録媒体などとして広く利用されている素材である。磁気記録媒体として応用されているものとしては、データ記録用のMOディスク(Magneto-Optical disk)や音楽録音用のMD(Mini disk)などがある。以上のことからTM/RE系薄膜の物性を電子レベルから理解することは、非常に有益で興味深いテーマであるといえる。

今日、磁性薄膜は上記の垂直磁気異方性を応用した観点の研究が多くなされている。2010年にはCo/Pt, Co/Pdナノ多層膜について磁気コンプトン散乱の測定が行われ、垂直磁気異方性は、Coの3d電子の磁気量子数に依存することが明らかになった¹⁾。しかし、垂直磁気異方性の起源についての研究は、まだ少ないのが現状である²⁾。また、ナノ多層膜についての研究は多いが、単純な系であるナノ単層膜での研究は、ほとんど行われていない。予備的な研究として、RE/TM系ナノ単層膜であるFeバルク上にさまざまな膜厚のREを成長させたTb/Fe, Sm/Fe薄膜試料がXPSで測定され、そのREの膜厚依存性が研究された³⁻⁶⁾。その結果は、REとFeとの界面の影響が、Tb, Sm共に、界面からRE側にせいぜい1nm程度の範囲に限られることを示唆している。

本研究では、FeとREとの界面の影響が、界面からFe側に及ぶ範囲の知見を得ることを目的として、以下のことを行った：①TM/RE系ナノ単層膜であるFe/Tb薄膜を対象とし、Tbバルク上にさまざまな膜厚のFe薄膜試料を作製する、②作製した薄膜試料のFe 2p内殻準位XPSスペクトルデータを取得・解析し、Feの膜厚依存性の議論に耐えうる結果を得る。

本論文では、第2章でXPSスペクトルと磁性薄膜、第3章で実験方法について説明し、第4章では結果及び考察を述べる。第5章ではまとめを行う。

第2章 XPSスペクトルと磁性薄膜

2.1 XPSスペクトル

XPSスペクトルには、注目原子とその周囲からの

電子状態の影響が反映される。電子状態の変化は内殻準位XPSスペクトルにおいて、①ピークの化学シフト、②サテライト形状などに現れる。これらのシフトや形状を調べることにより、電子状態の知見を得ることができる。

① 化学シフト

不飽和殻をもたない元素から構成される固体では、一般にクーブマンの定理が成立する。この系では、価電子状態が異なると一つの元素の同じ内殻準位でもその結合エネルギーに差異を生じる。この差を化学シフトと言う。この現象を利用して化学シフトから価電子の状態の情報を得ることが可能である。

② サテライト形状

不飽和殻をもつ遷移金属や希土類金属は電子相関も強く、一般に光電子放出過程の終状態は配置間相互作用を取り入れた複数の状態の一次結合で表され、クーブマンの定理が成立しない。これらの金属のXPSスペクトルに現れる複合構造のうち本研究に関連するものとして多重項分裂(multiplet splitting)及び電荷移動サテライト(charge transfer satellite)がある。多重項分裂は原子内の、電荷移動サテライトは原子間の配置間相互作用でそれぞれ説明されるといってよい。言い換えれば、これらは光電子放出によって内殻正孔が生じた際に起こる急激なポテンシャルの変化によって、終状態において出現するものであるが、多重項分裂は、不完全殻内の電子の再配置、電荷移動サテライトは、原子間で起こる電子の再配置に起因するサテライト構造である。

2.2 磁性薄膜

Fe及びTb原子の電子配置は、それぞれ $[Ar]3d^6 4s^2$ 、 $[Xe]4f^9 6s^2$ であり、これらの原子の完全殻は、それぞれAr, Xeと同じ電子配置であることを示している。金属状態で不完全殻は、Feでは3d, Tbでは4fであり、Tbは金属状態で Tb^{3+} の電子配置をとることが知られている。Fe 3d及びTb 4f電子が磁性を担う電子である。

それぞれの金属は温度の変化に伴い相転移し、結晶構造や磁性などの状態が変化する。金属のFeは、1183K以下ではbcc構造をとり、1043Kのキュリー

点をもつ。Tb は、低温ではフェロ磁性 (α' -Dy 型結晶構造) であるが、温度上昇に伴い 219.5K でらせん磁性 (hcp) に、さらに 230K で常磁性 (bcc) へと転移する^{7,8)}。

本研究の対象となる TM/RE 系の薄膜は磁性薄膜として知られている。前述の通り、この薄膜の構成要素である遷移金属と希土類金属の磁性に寄与する電子は、遷移金属では 3d 電子、希土類金属においては 4f 電子であり、いずれも不完全殻を占める電子である。遷移金属の 3d 殻と希土類金属の 4f 殻の特徴の差異の一つは、軌道角運動量の消失の有無にある。

遷移金属の 3d 電子は、最外の不完全殻にあるため、結晶場の影響を受けて軌道角運動量 L がほぼ消失してしまっている。このため、スピン角運動量が主に磁気モーメントの源である。

一方、希土類金属の 4f 電子は、その軌道は 5s や 5p 軌道よりも内側に存在しているためそれらの軌道に結晶場の影響が遮られ、遷移金属のような軌道角運動量の消失は起こらずに残っている。

磁気秩序の形成には、二つの電子間の相互作用が影響する。まず一つ目は、近接した電子間における相互作用で、交換相互作用と呼ばれる。これは近接した電子間にはたらく相互作用である。遷移金属である Fe は、隣接する原子の不对 3d 電子がこの交換相互作用によって配列する。

他方、伝導電子を介した間接的な相互作用も存在し、これは RKKY 相互作用と呼ばれる。希土類金属では、磁性に寄与する 4f 電子が内殻に存在するため、隣接する原子間における 4f 電子同士の波動関数の重なりは非常に小さく、交換相互作用の影響はほとんどない。しかし、4f 電子間の相互作用は、5d, 6s 電子からなる伝導電子の分極を介して間接的に行われ、磁氣的秩序を生むと考えられる。希土類金属である Tb は RKKY 相互作用により配列する。

磁性体の中には、磁化が容易な方向と困難な方向をもつ磁気異方性を示すものがある。通常の棒磁石は、その磁化による静磁エネルギーを小さくしようと両端が N 極、S 極が現れるように電子の磁気モーメントが並ぶ。しかし、通常とは異なり、ある面に対して垂直方向に磁気モーメントが並列に並ぶ性

質—垂直磁気異方性—をもつ磁性体もある。

1977 年に磁気記録方式にこの垂直磁気異方性を利用した、記録面に対して垂直に磁石を並べられる材料が提唱された⁹⁾。これまでの記録面に対して平行に磁石が並べられていた場合に比べ、単位面積あたりの磁石の数を増やし、より高密度な記録媒体として利用できるからである。このため実用的な研究が進められるようになった。しかし、その起源についての研究はほとんどなされていない²⁾。

第 3 章 実験方法

本研究では、膜厚 10.0nm の Tb 薄膜上に Fe 薄膜の厚さをパラメータとして、真空蒸着により試料を作製した。試料の構造は、Fe(d nm)/Tb(10.0nm)/SUS 基板 ($d=0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0$) からなっている。Fe(10.0)/Tb(10.0) 及び酸化 Fe(10.0)/Tb(10.0) は参照試料として作製した。Tb 薄膜の蒸着は、E 型電子銃を用い、蒸着速度 0.02~0.03nm/s で、Fe の蒸着は、Fe 細線を巻き付けた W フィラメントを用いて抵抗加熱法により、蒸着速度 0.00~0.01nm/s で行った。

また、測定は *in situ* で下記の手順 (1)~(3) に従って行い、エネルギー分解幅は 1.3eV であった。また、励起光は AlK $\alpha_{1,2}$ 線 (1486.6eV) であり、真空度は試料作製時及び測定時共 10^{-8} Pa 台であった。

(1) Au 4f_{7/2} 準位線の結合エネルギーを基準にした、測定装置のエネルギーの較正

(2) Fe/Tb 薄膜の測定

Fe 2p 準位近傍の XPS スペクトルを測定する。真空蒸着法により作製した試料の、O 1s 準位に相当するエネルギー範囲のスペクトルを測定し、表面酸化していないことが確認できた試料のデータ測定を行う。データ取得後にも、O 1s 準位のスペクトルを測定して測定前後に表面酸化していないかの確認のための測定をする。

(3) Au 4f_{7/2} 準位線の測定

研究試料のデータ取得後、再び Au 4f_{7/2} 準位線の測定をし、(2) において測定の前後で仕事関数に変化がないことを確認する。

第4章 結果及び考察

本研究では、TM/RE系薄膜であるFe/Tb薄膜を真空蒸着によって作製し、Fe膜厚の異なった薄膜試料のFe $2p_{3/2}$ XPSスペクトルを室温と約8Kの温度で測定し、得られたスペクトルを解析した。また、得られた結果からFe/Tb薄膜の膜厚及び温度依存性に関する考察を行った。

4.1 結果

まず膜厚10.0nmのTb薄膜試料(Tb(10.0))、及びその上にFeを10.0nm成長させた薄膜(Fe(10.0)/Tb(10.0))のXPSスペクトルを測定し、基礎データとした。次に、さまざまなFe膜厚のFe/Tb薄膜試料のFe $2p$ XPSスペクトルを、室温及び低温(約8K)で測定した。これらの測定結果を以下に記す。

4.1.1 室温におけるFe/Tb薄膜のFe $2p$ XPSスペクトル

Fig.1にFe/Tb薄膜のFe $2p$ XPSスペクトルを示す。この図は、横軸が電子の結合エネルギー、縦軸が放出光電子の相対強度を表している。測定時の試料の温度は室温である。試料はFe(d)/Tb(10.0)

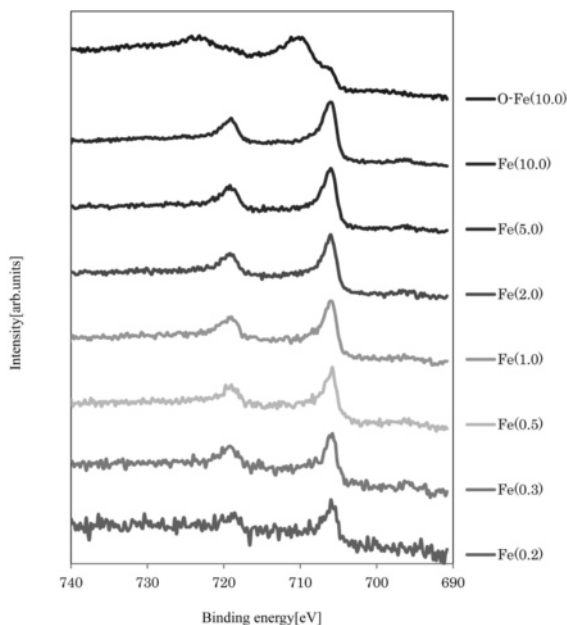


Fig. 1 室温におけるFe $2p$ XPSスペクトル

($d=0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0$), 及び表面を酸化させたFe(10.0)/Tb(10.0)である。これ以降は簡単のため、これらの試料名をFe(d), O-Fe(10.0)とする。これらのスペクトルは、Fe $2p_{3/2}$ 準位線のピーク強度で規格化し、上下にずらして表示されている。Fe(10.0)とO-Fe(10.0)のFe $2p_{3/2}$ 準位線のエネルギー位置を比較すると酸化物であるO-Fe(10.0)の方が4eV程度高エネルギー側に位置していることが分かる。次にO-Fe(10.0)以外の各スペクトルを比較する。どのスペクトルにおいても、 $2p$ 準位が $2p_{3/2}$ 線と $2p_{1/2}$ 線とに分裂していることが分かる。また、Feの膜厚に依存して、Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置がシフトしているように見えるが明確ではない。

4.1.2 室温におけるFe/Tb薄膜のFe $2p_{3/2}$ XPSスペクトル

上記の結果から、Fe $2p_{3/2}$ 準位線に対象を絞り、715~695eVの狭いエネルギー範囲で、統計誤差の少ないデータを取得した。その結果得られたFe $2p_{3/2}$ XPSスペクトルをFig.2に示す。これらのスペクトルは、Fig.1と同様にFe $2p_{3/2}$ 準位線のピーク強度で規格化し、上下にずらして表示されている。また、図中の縦線 α は、Fe(10.0)のFe $2p_{3/2}$ 準位線のピークトップを基準に挿入されたものである。この線 α

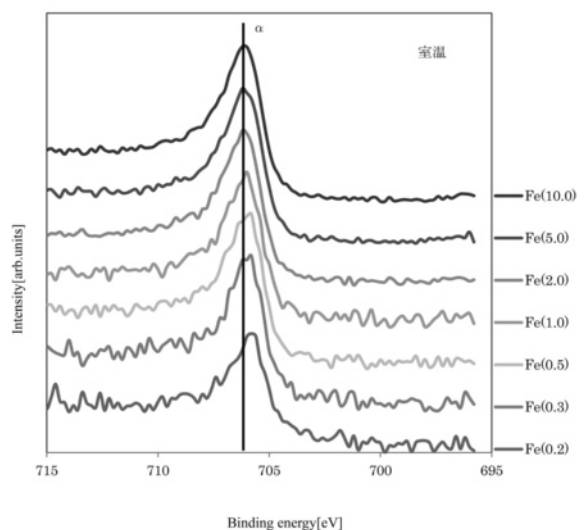


Fig. 2 室温におけるFe $2p_{3/2}$ XPSスペクトル

を目安としてみると、膜厚の違いにより Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置が変化していることが明確に見える。Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置が膜厚の増加に伴い、0.2~2.0nm の範囲で低結合エネルギー側から高結合エネルギー側にシフトしていることが観察される。また、2.0nm 以上の膜厚では結合エネルギー位置がほとんど変化していないように見える。

4.1.3 約 8K における Fe/Tb 薄膜の Fe $2p_{3/2}$ XPS スペクトル

約 8K における Fe $2p_{3/2}$ XPS スペクトルを Fig. 3 に示す。これらのスペクトルは、Fig. 1 と同様に規格化し、上下にずらして表示されている。また、図中の縦線 β は、Fe(10.0)の Fe $2p_{3/2}$ 準位線のピークトップを基準に挿入されたものである。この線 β を目安としてみると、室温と同様に膜厚の違いにより Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置が変化していることが見て取れる。Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置が 0.2~0.5nm の範囲で膜厚の増加に伴い、低結合エネルギー側から高結合エネルギー側にシフトしていることが観察される。そして、0.5~1.0nm で一旦低結合エネルギー側にシフトし、1.0~2.0nm の範囲で再び高結合エネルギー側にシフトする。2.0nm 以上では、室温と同様に結合エネルギー位置にほぼ変化は見られない。

4.1.4 Fe/Tb 薄膜の Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置

Fig. 2 及び Fig. 3 での Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置の変化の概要を見るために、大まかな目安として非弾性散乱によるバックグラウンドを直線で粗く近似し、Fe $2p_{3/2}$ 準位線の半値全幅の midpoint 位置を Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置として Fe の膜厚毎に算出した。それらをまとめた表を Table 1 に示す。また、それらをグラフ化したものが、Fig. 4 である。この図において、横軸が膜厚、縦軸が Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギーを表している。Fig. 4 を見ると、室温及び約 8K に共通して、膜厚 0.2~2.0nm までの範囲において $2p_{3/2}$ 準位線の結

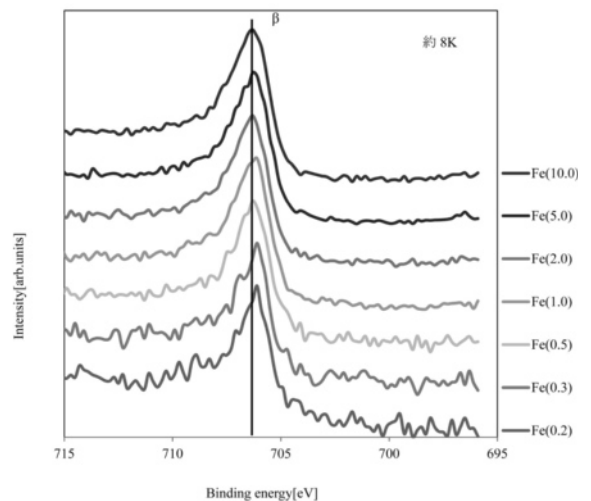


Fig. 3 約 8K における Fe $2p_{3/2}$ XPS スペクトル

Table 1 室温と約 8K における Fe $2p_{3/2}$ 準位線のピーク位置及びシフト量

Sample (膜厚)	室温		約 8K	
	Peak position [eV]	Difference [eV]	Peak position [eV]	Difference [eV]
Fe(10.0)	706.4	—	706.6	—
Fe(5.0)	706.4	0	706.6	0
Fe(2.0)	706.5	0.1	706.6	0
Fe(1.0)	706.3	-0.1	706.4	-0.2
Fe(0.5)	706.2	-0.2	706.6	0
Fe(0.3)	706.1	-0.3	706.4	-0.2
Fe(0.2)	706.1	-0.3	706.4	-0.2

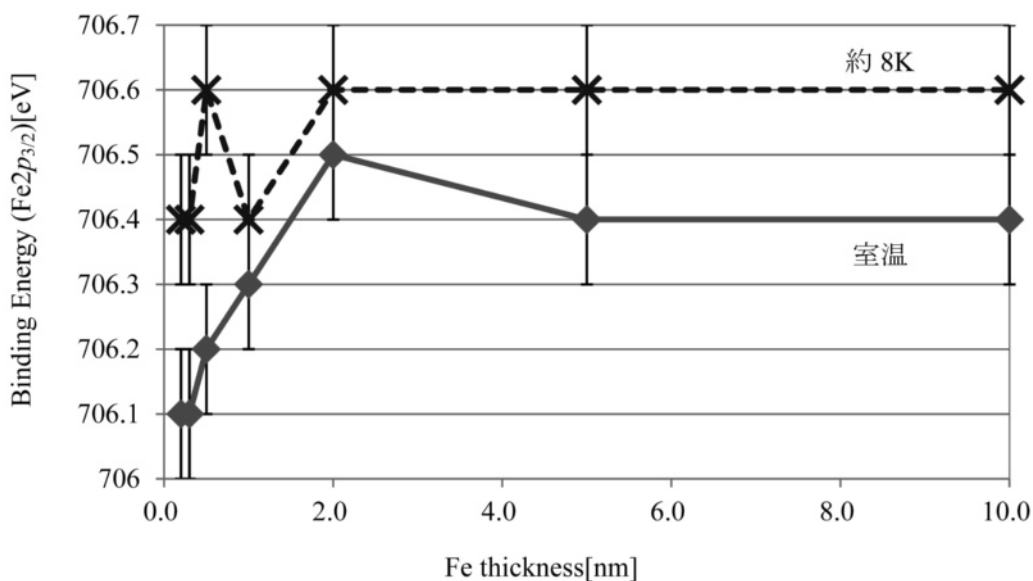


Fig. 4 Fe 膜厚の違いによる Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置

合エネルギー位置が変化している。さらに全体として、その変化は Fe 膜厚の増加に伴い、高結合エネルギー側に移動している。また、2.0nm 以上の膜厚では、0.2~2.0nm までの範囲における Fe $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギー位置の変化に比べ、ほとんどその位置に変化が見られない。

次に、室温と約 8K との違いに着目する。室温において、結合エネルギー位置の変化が最大で約 0.4eV であるのに対して、約 8K においては約 0.2eV である。また、室温においては膜厚の増加に伴い、高結合エネルギー側に単調にシフトしている。それに対し約 8K においては、膜厚の増加に伴い、高結合エネルギー側にシフトしてから、0.5nm~1.0nm の範囲で一旦低結合エネルギー側にシフトし、再び高結合エネルギー側にシフトしている。

4.2 考察

Fe $2p_{3/2}$ XPS スペクトルにおいて、Fe $2p_{3/2}$ 準位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。Table 1 及び Fig. 4 に示したように、室温及び約 8K の試料共に膜厚 2.0nm 以下の範囲で膜厚の増加に伴い、全体として高結合エネルギー側にシフトしていく傾向が観測された。一

方 2.0nm 以上の膜厚においては、2.0nm 以下の膜厚に比べ、結合エネルギーの位置にほとんど変化は見られなかった。結合エネルギー位置の変化は、一般に化学結合状態の違いなどによって、イオンの価数の変化に起因すると考えられている。本研究において得られた $2p_{3/2}$ 準位線の結合エネルギーの変化が膜厚 2.0nm 以下で顕著であるという結果は、Tb と Fe の界面近傍で、Fe の電子配置が変化していることを示唆している。

Tb/Fe の Tb $3d$ 準位線を対象とした小山田らによる研究^{3,4)}では、Tb(d nm)/Fe(10.0nm) ($d=0.5$ ~8.0) について Tb の膜厚増加に伴う Tb $3d$ 準位線の結合エネルギー位置の変化が観察された。この結果と本研究の結果とを比較すると膜厚 2.0nm 以下で結合エネルギー位置の変化が大きく、膜厚が 2.0nm 以上では結合エネルギー位置の変化が小さいという共通点がある。このことから、Tb と Fe の相互作用は、Tb 側、Fe 側とも界面から主に 2.0nm 以内の領域程度まで及んでいることを示唆している。また 2.0nm 以上の範囲では、その相互作用の影響をほとんど受けていないと考えられる。

本研究において、AlK $\alpha_{1,2}$ 線で励起された Fe $2p_{3/2}$ 光電子の運動エネルギー値から見積もった非弾性平

均自由行程は約 1.2nm¹⁰⁾である。これは、Fe 2p_{3/2} XPS スペクトルが Fe の表面から約 1.2nm までの領域の電子状態を主に反映していることを意味する。このことを考慮すると Fe(2.0)/Tb(10.0)では、Tb との界面から約 0.8nm までの領域の電子状態は反映されていない。Fe(2.0)/Tb(10.0)における Fe 2p_{3/2} XPS 準位線の値は、2.0nm より厚い膜厚での値とほとんど変化が見られない。Fe(10.0)/Tb(10.0)での値は Fe 金属のバルクの値と見なして大きな誤りはないと考えられるので、Fe(2.0)/Tb(10.0)における Fe 2p_{3/2} XPS 準位線の結合エネルギー値はバルクの値と見なしてよい。従って、Fe(*d*)/Tb(10.0)の Fe 薄膜内の電子状態は、界面からの影響が界面からせいぜい 0.8nm 程度の範囲までしか及ばない可能性を示唆している。

膜厚 *d* が 1.0nm 以下の Fe(*d*)/Tb(10.0)薄膜では界面から表面までの全領域の電子状態が反映されている。室温において、膜厚 *d* が 2.0nm から減少するに従って、Fe 2p_{3/2} 準位線の結合エネルギーが単調に減少することから、界面に近づくに伴い Fe 薄膜内の電荷密度が増加することが分かる。

この変化の原因、Tb-Fe 間の磁気的な相互作用の関連性などは現在、考慮中である。

本研究において、2.0nm 以下の範囲では、室温及び約 8K 共に Fe 2p_{3/2} 準位線の結合エネルギーが高結合エネルギー側にシフトしていることが観察される。しかし、室温においては、Fe 膜厚の増加に伴い単調にシフトしているのに対して、約 8K では高結合エネルギー側にシフトしてから、一旦低結合エネルギー側にシフトし、再び高結合エネルギー側にシフトしている。また、室温ではシフト量が最大で 0.4eV 程度であるが、約 8K では 0.2eV 程度である。これらのように、膜厚の変化に伴う、Fe 2p_{3/2} 準位線の結合エネルギー位置のシフトの様態が、降温に伴って変化しているように見える。また、小山田らによる研究においても、2.0nm 以下の範囲で Tb 3d 準位線の結合エネルギー位置の変化が室温及び約 16K において異なる傾向が見られた。まず室温においては、Tb 膜厚の増加に伴い高結合エネルギー側にシフトし、その後低結合エネルギー側にシフトして

いる。一方、約 16K においては、Tb 膜厚の増加に伴い低結合エネルギー側にシフトし、その後高結合エネルギー側にシフトしている^{3,4)}。これらのことは、Tb 金属が 219.5K において相転移することから、試料の温度の違いによって Tb の電子状態が変化した可能性が考えられる。降温に伴う Tb の電子状態の変化が、Tb と Fe との界面近傍における相互作用を通して、Fe の電子状態に影響を与えた可能性を示唆している。しかし、本研究においては、エネルギー分析器の分解能が低く、測定誤差も最低で±0.1eV 程度あることから、Tb と Fe との温度依存性の相関については、その可能性を示すことに留める。

第 5 章 まとめ

以下に結論を箇条書きで示す。

- (1) 真空蒸着法により、Fe(*d*)/Tb(10.0) (*d*=0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0) 薄膜を 0.1nm の精度で作製した。
- (2) 作製した試料を XPS により室温及び低温(約 8K)において測定を行い、Fe 2p XPS スペクトルを取得・解析を行った。
- (3) Fe 膜厚の増加に伴い Fe 2p_{3/2} 準位線の結合エネルギー位置がシフトしていることが観測された。このことから、次の結果が得られた：
 - ① Tb と Fe の界面近傍で、Fe の電子配置が変化していることを示唆している。
 - ② この変化は、Tb 側及び Fe 側とも界面から 0.8nm 程度の範囲までしか及ばない可能性を示唆している。
 - ③ 室温では、2.0nm からの膜厚の減少と共に Fe 2p_{3/2} 準位線の結合エネルギーが減少することから、界面に近づくに伴い Fe 薄膜内の電荷密度が増加することが分かる。
 - ④ 室温と 8K の温度の違いによって、何らかの電子状態の違いがある可能性がある。

参考文献

- 1) M. Ota, M. Itou, Y. Sakurai, A. Koizumi and H. Sakurai: Appl. Phys. Lett, **96**, 152505 (2010).
- 2) 例えば M. Ohashi *et al.*: J of Phys: Conference Series, **150**(4), 042149 (2009).
- 3) 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 (2009).
- 4) 小山田健, 奥沢 誠:群馬大学教育学部紀要 自然科学編 第**59**巻 95 (2011).
- 5) 飯島千尋・奥沢 誠:群馬大学教育学部紀要 自然科学編 第**58**巻 45 (2010).
- 6) 奥沢 誠, 飯島千尋, 芹澤嘉彦:群馬大学教育学部紀要 自然科学編 第**59**巻 71 (2011).
- 7) 希土類元素の化学:N.E. Topp., 訳:塩川二郎・足立吟也, 化学同人 (1974).
- 8) 日本化学会, 化学便覧 基礎編 I・II 第4版:丸善株式会社 (1993).
- 9) 岩崎俊一:日本応用磁気学会誌 **1** 5 (1977).
- 10) S. Tanuma *et al.*: Surf. Interface Anal. **11** 57 (1988); **17** 911 (1988).