

# Sm 表面上の Fe 薄膜における Fe $2p$ XPS スペクトルの膜厚依存性

越 智 啓 太・奥 沢 誠

群馬大学教育学部物理学教室

(2013年9月18日受理)

## Dependence of the Fe $2p$ XPS spectra on the thickness in Fe thin films on Sm

Keita OCHI and Makoto OKUSAWA

*Department of Physics, Faculty of Education, Gunma University,*

*Maebashi, Gunma 371-8510, Japan*

(Accepted on September 18th, 2013)

### Abstract

Eight Fe-films with a thickness different from one another have been prepared by deposited on clean Sm surfaces with accuracy of 0.1 nm (Fe( $d$ nm)/Sm(10.0nm) ( $d=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$ )), 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  $2p_{3/2}$  lines is found to depend on the film thickness and the temperature. At both temperatures, the shift from a peak position of the Fe  $2p_{3/2}$  line in Fe(10.0nm)/Sm(10.0nm) is hardly found in the range of  $\sim 1$ –10 nm, whereas it increases monotonously to the low binding energy side as the film thickness decreases in the range of 0.1– $\sim 1$ nm. The value of the shift at about 8K seems to be larger than that at room temperature slightly in the range of 0.1– $\sim 1$ nm. Comparing with the case of Sm( $d$ nm)/Fe(10.0nm) from Chihiro IJIMA and Makoto OKUSAWA (2010), this suggests that a change in an electronic state takes place in the vicinity of a Fe–Sm interface, and that a charge density on the Fe side becomes large and that on the Sm side small. Detailed discussion will be presented elsewhere.

### 第1章 序 論

薄膜とは、厚さが  $5\mu\text{m}$  程度以下の固体をさすが、バルクとは異なった構造や物性を持つものが多い。その中には磁性を示すものもあり、そのような薄膜は、一般的に磁性薄膜と呼ばれている。磁性薄膜には RE/TM 系 (RE: Rare Earth Metal (希土類金属), TM: Transition Metal (遷移金属)) や、TM/

Si 系等がある。RE/TM 系の薄膜は、電子機器の超高密度磁気記録媒体等に用いられている。磁気記録媒体が応用されているものとして、MO ディスクや音楽録音用の MD 等が挙げられる。TM/Si 系の薄膜は、ハード磁気ディスク用磁気ヘッド等に用いられている。以上のように磁性薄膜の性質は多岐にわたるため、磁性薄膜の物性を研究することは、基礎研究上また応用上非常に有意義なことである。

固体中の電子は、大きく価電子と内殻電子の二つに分類される。価電子は、原子核から、原子の中で最も遠い軌道にある電子を指し、化学結合や物性に関与する。内殻電子は、原子核に近い軌道の電子を指し、原子核に強く束縛されているために、直接的に化学結合や物性に関与しない。しかし、内殻電子は、物性や化学結合の影響を間接的に受ける。内殻電子の結合エネルギーは、原子核との引力作用の他に、価電子などの周辺の電子による反発作用や、周辺の原子の作る静電ポテンシャルの総和によって決まる。つまり、物性現象や化学結合による価電子状態の変化は、内殻電子への反発作用を変化させるために、内殻電子の結合エネルギーの値を変化させる。以上を逆にたどれば、内殻電子の状態を探索することによって、物性や化学結合の状態の知見を得ることができる。

物性研究の強力な手段の一つとして X 線光電子分光 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) が挙げられる。XPS は、励起源として X 線を用いている。X 線のエネルギーは  $10^2$ – $10^5$ eV までに及ぶため、価電子のみならず、内殻電子をも物質表面から叩き出すことが可能である。前述のとおり、内殻電子の結合エネルギーは、物性や化学結合の状態を反映するので、XPS は、物性や化学結合の状態の知見を得ることを可能にする。

XPS の手法により、磁性薄膜 RE/TM 系薄膜の電子状態に関する研究が行われている。例としては、Tb/Fe 薄膜の Tb 3d XPS スペクトルや Sm/Fe 薄膜の Sm 3d XPS スペクトルを RE の膜厚ごとに測定、解析をしている研究が挙げられる<sup>1)2)3)4)</sup>。それらの研究では、電子状態の変化が Tb-Fe、及び Sm-Fe のそれぞれの界面において生じていることや、その変化は Tb-Fe 及び Sm-Fe の界面から約 0.5–1.0nm 以内の範囲に生じていることが示唆されている。また、Tb/Fe 薄膜とは相補的な、Tb 表面上に Fe の薄膜を形成した Fe/Tb 薄膜の Fe 2p XPS スペクトルを膜厚ごとに測定、解析を行った研究が行われている<sup>5)</sup>。この研究では、Tb-Fe 界面での電子状態の変化は Fe 側にも生じていることや、界面の Fe イオン近傍の電荷密度がバルクよりも大きい可能性がある

こと、電子状態の変化は Tb-Fe 界面からおよそ 0.8nm 程度の範囲であることが示唆された。また以上に挙げた研究は、磁性薄膜の基礎的な知見を得るために全て単層膜によって行われた。

単層膜系の Sm バルク上の Fe 薄膜の電子状態の報告は現在までない。そこで本論文では、以下のことを目的とする。一つ目は Sm のバルク表面上に様々な厚さの薄膜を形成させ、Fe/Sm 薄膜を作製し、XPS による測定を行うことである。二つ目は、XPS より得られた Fe の内殻光電子のスペクトルの分析、解析を行うことによって、Fe の電子状態の膜厚依存性について考察することである。本論文では、第 2 章で実験・解析の原理、第 3 章で実験方法、第 4 章で実験結果及び考察、第 5 章でまとめについて述べる。

## 第 2 章 原 理

本研究での解析に用いられる原理について略記する。一つは光電子の脱出深度であり、他は内殻光電子スペクトルの化学シフトである。

**脱出深度：**薄膜の電子状態の膜厚依存性を XPS で得るためには、非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path: IMFP) の情報が欠かせない。本研究で用いる励起光源は  $AlK\alpha$  線で、そのエネルギーは 1486.6eV であるので、対象とする薄膜 Fe 中を約 0–1,400eV の運動エネルギーをもった電子が移動する。Fe については IMFP の値が図に纏められている<sup>6)</sup>。この図から、電子の運動エネルギーが  $10^3$ eV のときでも、Fe 中の電子の IMFP は 2nm を超えることはないことが見て取れる。つまり、本研究において励起される Fe 中のほとんどの電子の、非弾性散乱されることなく脱出できる表面からの深度 (脱出深度) は、2nm 程度以下である。更に、結合エネルギーがほぼ 700–720eV の Fe 2p 準位の XPS スペクトルに関して言えば、運動エネルギーが 760–780eV であるから、IMFP の値の図<sup>6)</sup>より脱出深度は 1.0nm 程度である。

**化学シフト：**XPS スペクトルから得られる内殻準位の結合エネルギーは、その内殻電子の周辺の電

子や原子, 原子核などの状態が変化することにより, 異なった値をとることがある。この結合エネルギーが変化することを, 一般的に化学シフトと呼ぶ。化学シフトの大きさは, 価電子の状態と, 光電子放出過程の緩和エネルギーとによって主に決定される。

内殻電子の化学シフト量  $\Delta\varepsilon$  は,

$$\Delta\varepsilon = k\Delta q + \Delta V$$

となる。右辺の第一項は, 注目原子内における, 注目電子と価電子との相互作用による内殻電子の化学シフト量を示しており,  $q$  は注目原子の価電荷を,  $k$  は内殻電子と価電子との相互作用係数をそれぞれ示している。また, 第二項は, マーデルングポテンシャルの変化による, 化学シフト量を示している。

### 第3章 実験

本研究では, 真空蒸着により 8 種類の Fe/Sm 薄膜試料を作製した。作製した Fe/Sm 薄膜試料の構造は, Fe( $d$ nm)/Sm(10.0nm)/SUS 基板( $d=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$ )であった。以後簡単のため, Fe( $d$ nm)/Sm(10.0nm)を Fe( $d$ )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)の上に設置されている。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。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。他に参照試料として Fe(10)薄膜を数日間真空槽内で放置して酸化 Fe/Sm 薄膜を作製した。この薄膜試料を O-Fe と記す。

測定は *in situ* で行われ, 測定時の試料温度は室温(290K 程度)及び低温(約 8K)であった。また, 真空度は室温で  $2 \times 10^{-7}$ Pa 以下, 8K で  $2 \times 10^{-8}$ Pa 以下であり, 励起源は AlK $\alpha$  線であった。装置のエネルギー分解幅は, Au 4f<sub>7/2</sub> 準位線における半値全幅で

約 1.35eV であった。以下に各試料に対する測定の手順を示す。

- ① Au 4f 準位線を測定し, Au 4f<sub>7/2</sub> 準位線の結合エネルギーが 83.8eV になるように装置の仕事関数を決定する。
- ② O 1s 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 Fe 2p スペクトルを測定する。  
ただし, 参照試料の O-Fe は真空蒸着により作製した Fe(10.0)を 3 日間以上真空槽内で放置後, O 1s 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, Fe 2p スペクトルを測定した。
- ④ O 1s 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 Au 4f 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 結果及び考察

本研究では Fe( $x$ )/Sm(10.0)薄膜( $x=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$ ) (Fe( $x$ )と略記)を真空蒸着によって作製し, その XPS スペクトルを測定, 解析した。本研究では, Fe 2p XPS スペクトルと詳細な Fe 2p<sub>3/2</sub> XPS スペクトルを, 室温, 及び低温(約 8K)の環境下で測定し, その結果より Fe 2p<sub>3/2</sub> 準位線の結合エネルギーを求めた。4-1 に室温におけるスペクトル, 4-2 に低温におけるスペクトル, 4-3 に室温及び低温下の測定値, 及び 4-4 に実験結果の考察をそれぞれ示す。

#### 4-1 室温測定

本研究では, 室温での測定を行った。ここでは, 4-1-1 で室温における Fe/Sm の Fe 2p XPS スペクトル, 4-1-2 で室温における Fe/Sm の Fe 2p<sub>3/2</sub> XPS スペクトルについて述べる。

##### 4-1-1 室温における Fe/Sm の 2p XPS スペクトル

図 1 に室温における Fe/Sm の Fe 2p XPS スペクトルを示す。グラフの横軸は電子の結合エネルギーを, 縦軸は放出された光電子の相対強度をそれぞれ

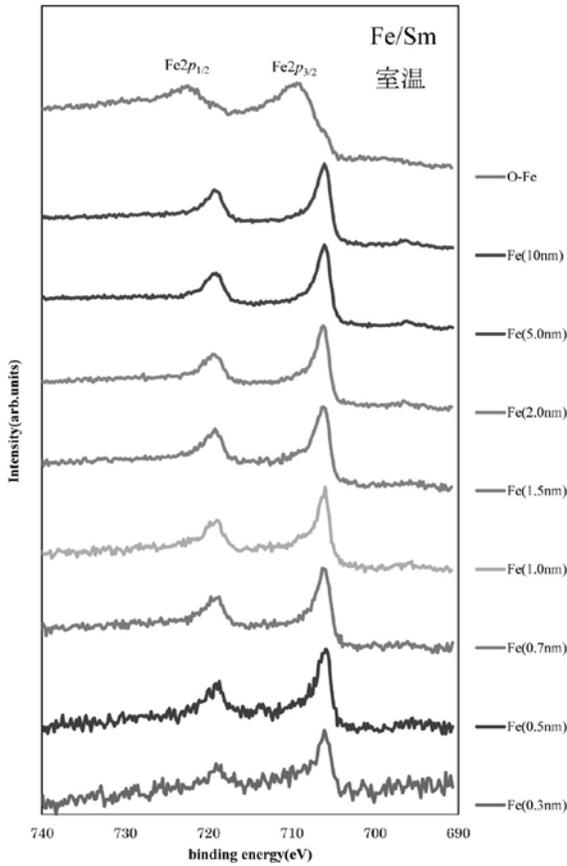


図1 室温における Fe/Sm の Fe 2p XPS スペクトル

示している。図1には、下から Fe( $x$ ) ( $x=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$ ), O-Fe の Fe 2p XPS スペクトルがそれぞれ示されている。以降、XPS スペクトルの横、縦軸の量はこの図に従う。これらのスペクトルはそれぞれ Fe  $2p_{3/2}$  準位線のピーク強度で規格化され、上下にずらして表示されている。すべてのスペクトルにおいて、Fe 2p 準位が、 $2p_{1/2}$  線と  $2p_{3/2}$  線に分裂しており、高結合側に  $2p_{1/2}$  線、低結合側に  $2p_{3/2}$  線が表れる。この  $2p_{1/2}$  線と  $2p_{3/2}$  線を比較した際、全てのスペクトルとも、 $2p_{3/2}$  線のほうが光電子の相対強度が大きい。これはそれぞれの多重度の比(2:4)から理解できる。次に O-Fe の Fe 2p XPS スペクトルと、Fe( $x$ ) の Fe 2p XPS スペクトルを比較すると、O-Fe の Fe 2p XPS スペクトルは全ての Fe( $x$ ) の Fe 2p XPS スペクトルより、高結合側にシフトしていることがわかる。最後に、Fe( $x$ ) の

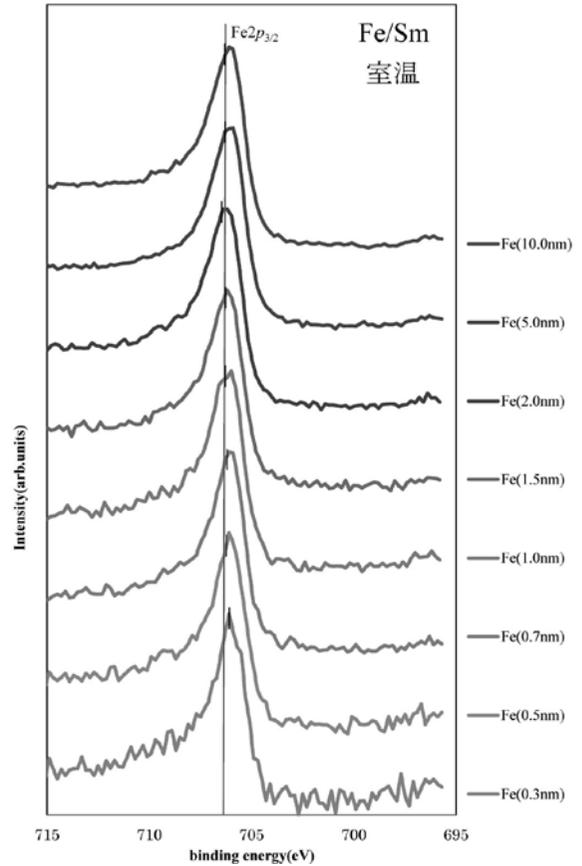


図2 室温における Fe/Sm の Fe  $2p_{3/2}$  XPS スペクトル

各々のスペクトルの Fe  $2p_{3/2}$  線を比較すると、Fe の膜厚が小さくなるにつれ、ピークが低結合側にシフトしているように見えるが、この図では明確な差異を見ることができない。

#### 4-1-2 室温における Fe/Sm の $2p_{3/2}$ XPS スペクトル

図2に、室温において形状を詳細に観測した Fe( $x$ ) の  $2p_{3/2}$  XPS スペクトルを示す。図には図1と同じ膜厚の順に物質が配置されており、これらのスペクトルは4-1-1と同様の規格化がなされている。バックグラウンドは、粗く直線で近似して差引いてある。

図中には、Fe(10.0)の Fe  $2p_{3/2}$  準位線の半値全幅の midpoint の結合エネルギーの値を基準とするため、実線で示してある。この実線を以降  $V_1$  線と呼ぶことにする。また各々のスペクトルには、半値全幅の midpoint の結合エネルギー値が短線で示されている。これ

を  $v_1$  線と呼ぶことにする。これらの結合エネルギー位置の決定方法は、半値幅中点法<sup>7)</sup>と呼ばれる。本研究では、この方法を用いて Sm 3d 準位線のエネルギー位置を示した飯島らの研究<sup>3)</sup> データとの比較を行うために、半値幅中点法を用いた。

Fe の膜厚が 0.7nm 以下の Fe(x) の Fe 2p<sub>3/2</sub> 準位線は  $V_1$  線と各膜厚の  $v_1$  線との位置比較から明らかのように、Fe(10.0) の Fe 2p<sub>3/2</sub> 準位線より低結合側にシフトしていることがわかる。また、Fe(1.0) と Fe(1.5) の  $v_1$  線は  $V_1$  線と重なっているように見え、Fe(2.0) の  $v_1$  線は  $V_1$  線の左側に位置していることが見受けられる。つまり、Fe の膜厚 1.0nm-2.0nm の範囲では膜厚が増加するにつれて、Fe 2p<sub>3/2</sub> 準位線は高結合側にシフトしていく傾向にある。Fe(5.0) と Fe(10.0) の  $v_1$  線は  $V_1$  線と重なっており、シフトはしていないように見える。以上のことから、膜厚が 0.3nm-2.0nm の範囲では、Fe 2p<sub>3/2</sub> 準位線は膜厚が大きくなるにつれて、低結合エネルギー側から高結合エネルギー側へシフトしていることが見受けられる。そして 2.0nm 以上では、ほとんどエネルギーシフトが起こっていないように思われる。

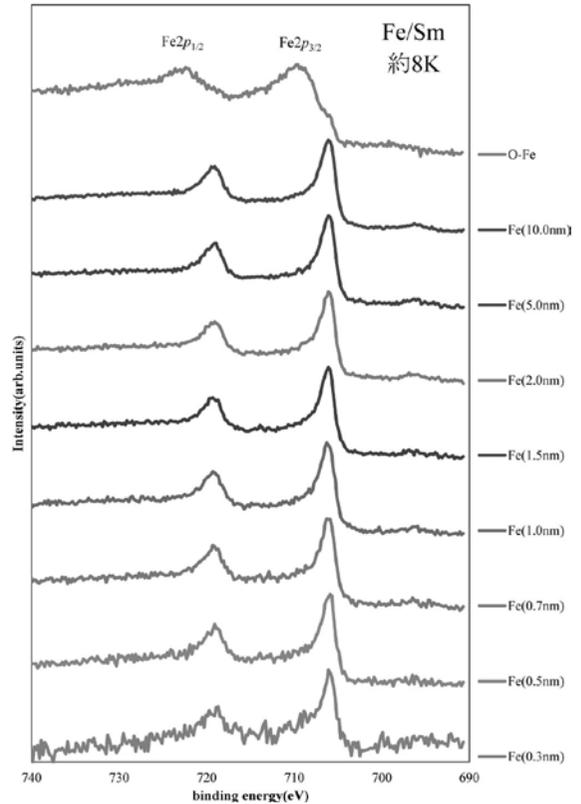


図3 約8KにおけるFe/SmのFe 2p XPSスペクトル

#### 4-2 低温測定

ここでは、約8KにおけるFe/SmのFe 2p XPSスペクトルを4-2-1で、Fe 2p<sub>3/2</sub> XPSスペクトルを4-2-2で述べる。データの処理法と図の配置は、4-1の室温で場合と同様である。

##### 4-2-1 約8KにおけるFe/SmのFe 2p XPSスペクトル

図3に低温におけるFe/SmのFe 2p XPSスペクトルを示す。Fe(x)/Sm(10.0)のスペクトルのFe 2p準位は相対強度が小さい2p<sub>1/2</sub>線と相対強度の大きい2p<sub>3/2</sub>線に分かれ、前者は高結合側、後者は低結合側に表れている。Fe(x)のFe 2p<sub>3/2,1/2</sub>準位スペクトルは、O-Feのスペクトルよりも低結合側にシフトしており、膜厚が小さくなるにつれて、室温時と同様にピークが低結合側にシフトしているように見えるが、この図では明確な差異を見ることができない。

##### 4-2-2 約8KにおけるFe/SmのFe 2p<sub>3/2</sub> XPSスペクトル

図4に室温におけるFe/SmのFe 2p<sub>3/2</sub> XPSスペクトルを示す。図4には、下からFe(x)/Sm(10.0) (x=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0)のFe 2p<sub>3/2</sub> XPSスペクトルがそれぞれ示されている。これらのスペクトルは4-1-1と同様の規格化がされ、各々を上下にずらして表示されている。また、4-1-2と同様に実線、及び短線はそれぞれスペクトルのバックグラウンドを粗く直線に近似することにより求められたFe(10.0)、及びFe(x)のFe 2p<sub>3/2</sub>準位線の半値全幅の中点の結合エネルギーの値を示している。これらを以降、それぞれ $V_2$ 線、 $v_2$ 線と呼ぶことにする。

Feの膜厚が0.7nm以下のFe/SmのFe 2p<sub>3/2</sub>準位線は $V_2$ 線と各膜厚の $v_2$ 線との位置の比較からわかるように、Fe(10.0)のFe 2p<sub>3/2</sub>準位線より低結合

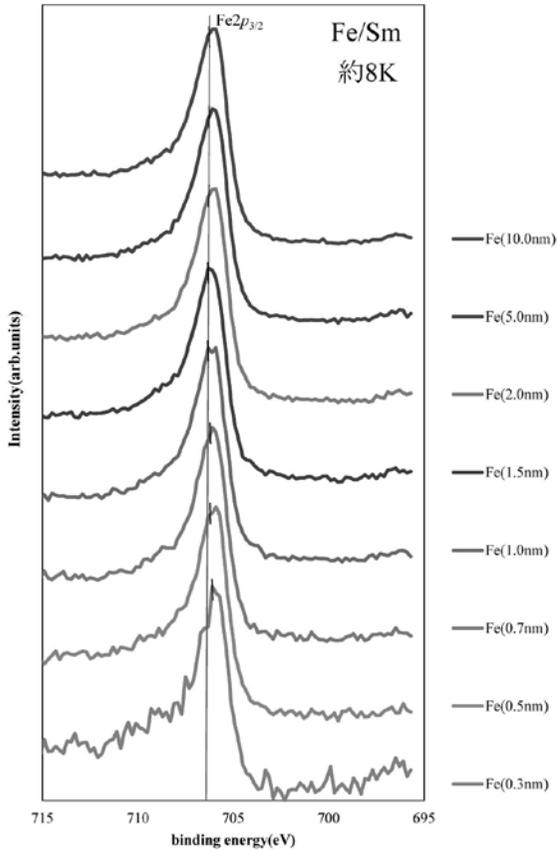


図4 約8KにおけるFe/SmのFe  $2p_{3/2}$  XPSスペクトル

側にシフトしているように見える。次にFeの膜厚が1.0nm以上であるFe/SmのFe  $2p_{3/2}$  準位線に着目する。これらの $v_2$ 線は、ほぼ $V_2$ 線と重なっているように見え、シフトはしていない印象を受ける。以上のことから、膜厚が0.3nm-1.0nmの範囲で、Fe  $2p_{3/2}$  準位線は低結合エネルギー側にエネルギーシフトしていることが見受けられる。そしてそれ以上の膜厚の厚さでは、ほとんどエネルギーシフトが起こっていないように思われる。以上の膜厚の変化によるFe  $2p_{3/2}$  準位のシフトは、室温時のものと同様の傾向を持つような印象を受ける。

#### 4-3 室温及び低温下の測定値

4-1, 4-2 では室温及び低温のどちらの温度においても、膜厚の変化に伴うFe/SmのFe  $2p_{3/2}$  XPSスペクトルのエネルギーシフトが観察された。ここでは、エネルギーシフト量を定量的に示す。そのために、図2と図4に示されたFe  $2p_{3/2}$  準位線の $v_1$ 線及び $v_2$ 線が位置しているエネルギー値を数値化した。この値を以後、peak positionと呼ぶことにする。

算出されたpeak positionの膜厚ごとの値、及びFe(10.0)のpeak positionを基準にしたときの膜厚ごとのpeak positionのシフト量を表1に示す。ま

表1 室温及び約8K時のpeak positionとそのシフト量

Sample (膜厚[nm])	室温		低温(約8K)	
	Peak position[eV]	Difference[eV] (Fe(10.0)を基準)	Peak position[eV]	Difference[eV] (Fe(10.0)を基準)
Fe(10.0)	706.4	—	706.4	—
Fe(5.0)	706.4	0	706.4	0
Fe(2.0)	706.5	0.1	706.4	0
Fe(1.5)	706.4	0	706.4	0
Fe(1.0)	706.4	0	706.4	0
Fe(0.7)	706.3	-0.1	706.3	-0.1
Fe(0.5)	706.3	-0.1	706.3	-0.1
Fe(0.3)	706.2	-0.2	706.1	-0.3

たそれらの値をプロットしたグラフを図5に示す。図5は横軸にFeの膜厚を、縦軸に peak position のシフト量をそれぞれ示しており、縦軸の0eVは、結合エネルギー706.4eVに対応している。

はじめに、室温のデータに着目する。Feの膜厚が0.3nm-0.7nmの範囲での peak position は、Feの膜厚が10.0nmの時の peak position よりも低結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。また、Feの膜厚が1.0nm, 1.5nmのときの peak position は、Feの膜厚が10.0nmの時の peak position と同様であった。Feの膜厚が2.0nmの時の peak position は、Feの膜厚が10.0nmの時の peak position と比べて、高結合側にシフトしており、それ以降のFeの膜厚での peak position は、変化していないことがわかる。

次に約8Kのデータに着目する。Feの膜厚が0.3nm-0.7nmの範囲での peak position は、Feの膜厚が10.0nmの時の peak position よりも低結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、室温のデータと同様の傾向を示している。また、Fe

の膜厚が1.0nm以上になると、peak position は、Feの膜厚が10.0nmの時の peak position と変わらないということがわかる。

#### 4-4 考察

本研究で示された結果を以下にまとめる。

- ① Fe(x)/Sm(10.0)のFe  $2p_{3/2}$  準位線は、室温、約8Kとも膜厚が1.0nmから減少するにつれて、それぞれFe(10.0)/Sm(10.0)のFe  $2p_{3/2}$  準位線に比して低結合側にシフトしているように見える。
- ② Fe/Sm 薄膜のFe  $2p_{3/2}$  準位線のエネルギーシフトは室温と約8Kにおいて若干相異なる振る舞いをしており、約8Kの方のシフト量が若干大きいように見える。

①の結果について考察を行う。結合エネルギーのシフトは一般的に化学シフトと呼ばれ、注目電子の周りの電子状態に起因すると考えられている。つまり実験より得られたFe  $2p_{3/2}$  準位線の化学シフト

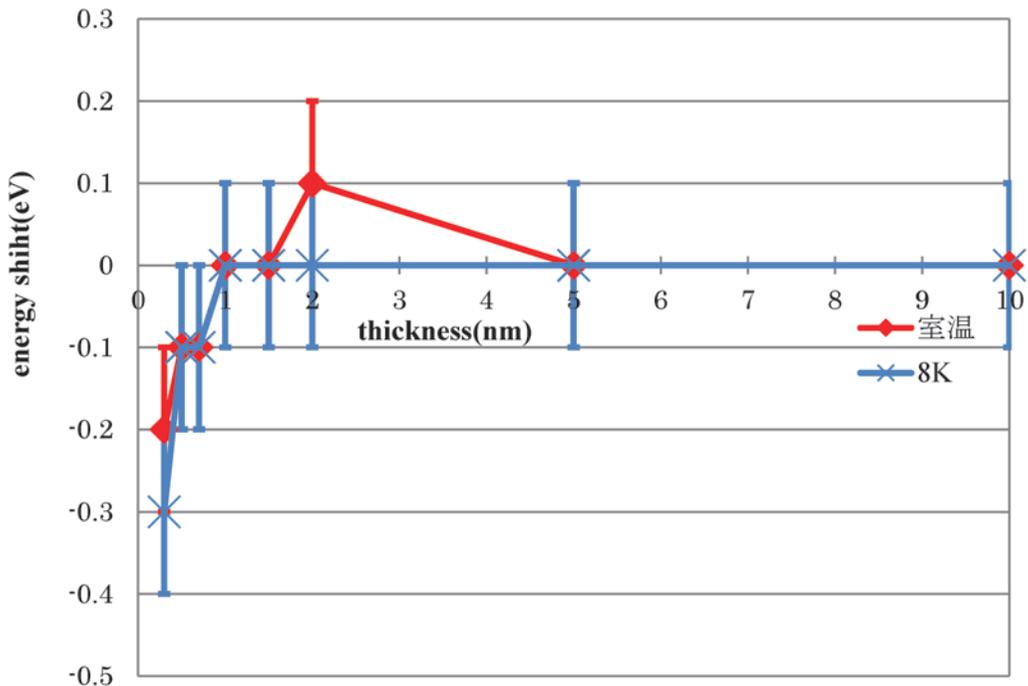


図5 室温及び約8K時の peak position のシフト量

は、Fe イオン近傍の電子状態の変化を示唆している。またこの変化は、XPS における Fe の IMFP が約 1.0nm であるということを考慮すれば、室温、約 8K の場合とも、Fe-Sm 界面から最大でも数 nm の範囲にまでしかそれぞれ及んでいないことが示唆される。

飯島らは、室温及び低温での Sm/Fe 薄膜の膜厚依存性についての研究を行った<sup>3)</sup>。その研究では、室温及び約 8K において Sm(*x*)/Fe(10.0) 薄膜 (*x* = 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0) の Sm  $3d$  XPS スペクトルの測定、解析が行われている。この測定、解析より得られた Sm<sup>3+</sup>  $3d_{5/2}$  準位線の膜厚ごとのエネルギー位置を表わしたグラフを図 6 に示す。室温での Sm/Fe は、Sm の膜厚が 0.7nm の時に、準位線は高結合側への最大のエネルギーシフトをし、それ以下の膜厚の時に準位線は低結合方向へエネルギーシフトを回帰させるものの依然として高結合エネルギー側にシフトしていることが明らかにされている。大まかに見れば、Sm の膜厚が減少するにつれて、準位線は高結合側にエネルギーシフトする傾向

にある。また低温での Sm/Fe は、Sm の膜厚が減少するにつれて、準位線は単調に高結合側にエネルギーシフトをすることが明らかにされている。これらの結果は、大まかに見れば、本研究の結果と逆の傾向を示しているように見える。つまり、Fe-Sm の界面付近では Fe 側には Fe  $2p$  電子の結合が弱くなるような、Sm 側には Sm<sup>3+</sup>  $3d$  電子の結合が強くなるような電子状態にそれぞれなることが示唆される。化学シフトの要因の一つは、第 2 章で述べたように、注目電子の周りの電子や陽子によるポテンシャルエネルギーの総和の変化による。結合エネルギーが高結合側へシフトされる場合は、周辺電子の影響が小さくなることが理由であると考えられている。つまり、高結合側への化学シフトは、注目電子周辺の電子が減少することによる注目電子の周りの電荷密度の減少を示唆している。一方、低結合側へシフトされる場合は、周辺電子の影響が大きくなることが考えられている。つまり低結合側への化学シフトは、注目電子周辺の電子が増加することによる注目電子の周りの電荷密度の増大を示唆している。

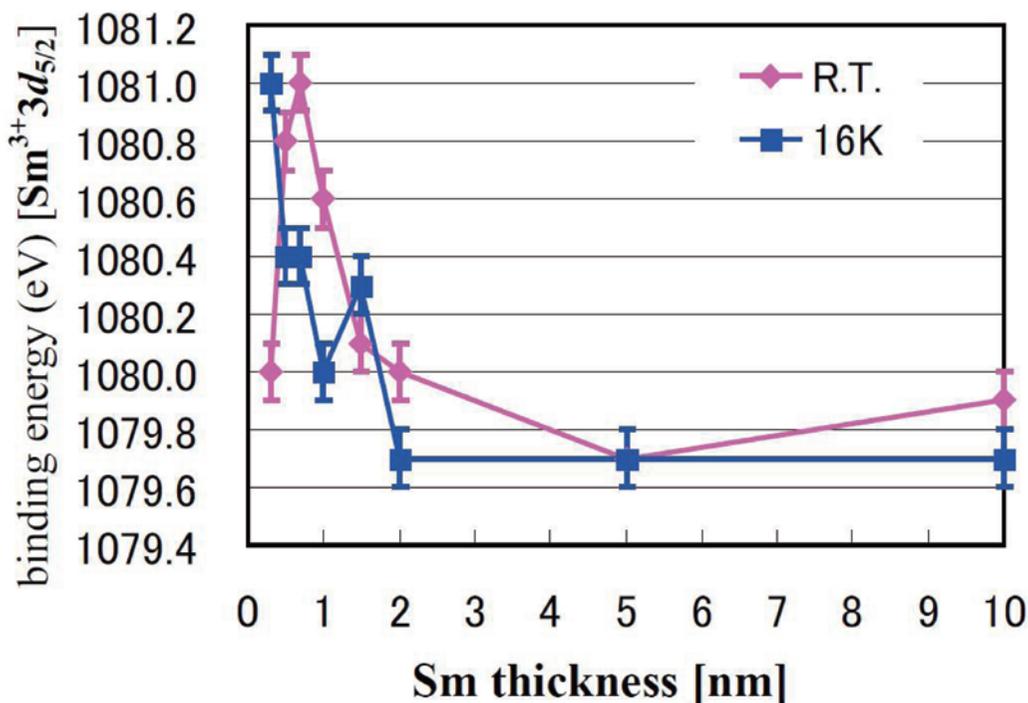


図 6 Sm 薄膜の膜厚ごとの Sm<sup>3+</sup>  $3d_{5/2}$  準位線のエネルギー位置 (飯島ら (2010) より)

つまり、界面に近づくとつれ、Fe 側の電荷密度が増加し、Sm 側の電荷密度が減少するような電子状態が考えられる。また、図 6 より、室温、低温共に、Sm/Fe の Sm の膜厚が 2.0nm 以上になると  $\text{Sm}^{3+}$  3d 準位線のエネルギーシフトが顕在化しなくなることも明らかにされている。つまり、Fe-Sm 間の電荷密度の変化は IMFP を考慮すれば、Sm 側は界面から室温、低温時共に 0.5-1.0nm の範囲<sup>4)</sup>に、Fe 側は前述通りの範囲にそれぞれ及んでいることが示唆される。

次に②についての考察を行う。Fe の膜厚が 0.3nm の時、約 8K のシフト量が室温のシフト量より若干大きく見える。つまりこのことは、低温になると、Fe 側の界面近傍の電荷密度が大きくなることを示唆している。飯島らによる研究においても、室温時と低温時のデータに異なっている部分が見受けられている<sup>3)</sup>。例えば、前述したとおり、Sm/Fe の Sm の膜厚が 0.7nm 以下の範囲で、室温時と低温時でのエネルギーシフトの傾向が逆になっているので、低温時の界面近傍の Sm 側での電荷密度は、室温時と比して小さくなることが示唆される。つまり、降温に伴う界面近傍の Sm 及び Fe の電荷密度の大きさの変化は、逆の傾向を示すように見える。ただし、本研究においてはエネルギー分析器の分解能が低く、測定誤差が最低でも  $\pm 0.1\text{eV}$  程度であることや、スペクトルのバックグラウンドの除去方法に直線近似を用いていることを記しておく。

## 第 5 章 結 論

本研究におけるまとめを以下に箇条書きで示す。

- (1) 真空蒸着法により、Fe(x)/Sm(10.0) ( $x=0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0$ ) 薄膜を 0.1nm の精度で作製した。
- (2) XPS により、室温及び低温(8K)下において、作

製した薄膜試料の Fe 2p XPS スペクトルの測定、解析を行った。

- (3) Fe/Tb 薄膜<sup>5)</sup>と同様に、Fe/Sm 薄膜の Fe  $2p_{3/2}$  準位線にエネルギーシフトが見受けられた。このことから考察した結果を以下に記す。

〈考察結果〉

- (1) Fe-Sm 界面付近で電子状態の変化が起きている。この電子状態の変化は Fe 側の電荷密度が大きくなるような変化であることが予想される。
- (2) Fe 側の界面近傍の電子状態の変化は、Fe の IMFP を考慮すれば室温、約 8K の場合とも Fe-Sm 界面から最大でも数 nm の範囲までしかそれぞれ及んでないと考えられる。
- (3) Fe/Sm 薄膜の Fe  $2p_{3/2}$  準位線の約 8K の温度下でのエネルギーシフト量は、室温でのシフト量よりも大きい傾向を示した。これは、約 8K 時の Fe-Sm 界面近傍の Fe の電荷密度が室温時より大きくなる可能性がある。
- (4) 降温に伴う界面近傍の Fe の電荷密度の大きさの変化は、Sm での変化<sup>3)</sup>と逆の傾向を示しているようにみえる。

## 参考文献

- 1) 小山田健, 奥沢 誠: 群馬大学教育学部紀要 自然科学編, **57**, 39 (2009)
- 2) 小山田健, 奥沢 誠: 群馬大学教育学部紀要 自然科学編, **59**, 95 (2011)
- 3) 飯島千尋, 奥沢 誠: 群馬大学教育学部紀要 自然科学編, **58**, 45 (2010)
- 4) 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, **59**, 71 (2011)
- 5) 芹澤嘉彦, 奥沢 誠: 群馬大学教育学部紀要 自然科学編, **60**, 33 (2012)
- 6) C.J. Powell, A. Jablonski: J. Phys. Chem. Ref. Data, **28**, No.1 (1999)
- 7) 吉原一紘, 吉武道子: 表面分析入門, 裳華房 (1997)