

## ヘマタイト-イルメナイト多層膜の深さ選択的 XPS 測定

### Depth-selective XPS analysis for hematite-ilmenite multilayered films

藤井達生<sup>1)</sup>, 高田裕輔<sup>1)</sup>, 山下美樹<sup>1)</sup>, 渡辺泰成<sup>1)</sup>, 内田有紀子<sup>1)</sup>, 木村昌弘<sup>2)</sup>, 吉川英樹<sup>2)</sup>  
T. Fujii<sup>1)</sup>, Y. Takada<sup>1)</sup>, M. Yamashita<sup>1)</sup>, Y. Watanabe<sup>1)</sup>, Y. Uchida<sup>1)</sup>, M. Kimura<sup>2)</sup>, and H. Yoshikawa<sup>2)</sup>

1) 岡山大学, 2) 物質・材料研究機構

1) Okayama University, 2) National Institute of Material Science

XPS によるスパッタ深さ方向分析により  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  二層膜の界面構造ならびに電子状態を検討した。深さ方向分析においては、スパッタ源として低速イオンビームを利用することで試料表面が受けるダメージを低減するとともに、励起光として硬 X 線を利用することで表面感度の低いバルク敏感な測定を実施することを試みた。得られた深さ選択的 XPS スペクトルは、残念ながらスパッタに伴う化学状態変化を示していた。しかし、二層膜界面における元素の拡散はほとんど観測されず、非常にシャープな界面構造を維持していることが分かった。

Sputter depth profiling using XPS is applied to survey the interface structure and the electronic properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  double-layered films. In order to reduce the sputtering damage and to obtain the bulk-sensitive information of the sample surface, a low-energy sputtering ion beam and a hard x-ray excitation source were used for the analysis. Unfortunately the chemical states of individual ions obtained from depth-selective XPS spectra were a little perturbed due to the sputtering damage. However, the interlayer diffusion between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  layers was scarcely observed. The film had a sharp interface structure.

#### 緒言

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$  系固溶体は、完全スピノン偏極した高温磁性半導体となることが予想されており、次世代のスピントロニクスを担う新材料への展開が期待されている<sup>1)</sup>。そして、近年、我々は、 $\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  層と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層を積層し、そこに働く交換結合を利用して大きな磁化と高い  $T_c$  をもつユニークな室温磁性半導体を提案し、その可能性を検証して

きた<sup>2)</sup>。その一環として本研究では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  多層膜の XPS 深さ方向分析を実施し、界面近傍における Ti 及び Fe イオンの分散状態やその化学状態を解明することで、それらが多層膜の磁性や電気伝導性に及ぼす影響を明らかにすることを目指している。

ところで、一般的な XPS 深さ方向分析における問題点として、スパッタに伴う試料の表面構造の破壊と原子の拡散がある<sup>3)</sup>。そこで

本研究では、スパッタ時のイオンビーム加速電圧を下げ、その入射角を表面すれすれとすることで、表面構造へのダメージができるだけ小さくなるようなスパッタ条件を用いる。さらに XPS 測定時には、光源として高エネルギー X 線を利用することで、表面層の影響が小さいバルク敏感な情報を取得する。この理由は、高エネルギー励起による XPS の場合、放出される光電子の運動エネルギーが大きいため電子の脱出深さが大きくなることによる。このように従来の XPS 深さ方向分析では、スパッタに伴う表面構造の破壊によりスペクトルの微細構造を議論することが困難であったが、本研究で提案する高エネルギー励起と温和なスパッタ条件を組み合わせた新しい XPS 測定では、信頼性の高い深さ方向分析が可能になると期待される。

すなわち本研究では、新規な磁性半導体である  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  多層膜の深さ方向分析を XPS 測定で信頼性良く実施する手法を開発するとともに、XPS スペクトルの強度や形状、ケミカルシフト等から、多層膜界面における Ti 及び Fe イオンの分布や化学状態を深さ方向に系統的に解析することを目的とする。

## 実験

深さ選択的 XPS 測定は、大型角度分解 X 線光電子分光装置(DAPHNIA)により BL-15XUにおいて実施した。試料は反応性ヘリコンスパッタ法により作製した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  二層膜であり、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (001) 単結晶基板上にエピタキシャル成長させたものである。XPS 装置内に導入された二層膜は、Ar イオン銃によるスパッタと XPS 測定を交互に繰り返すことで深さ選択的 XPS スペクトルを得た。一

回のスパッタ時間は 30 分であり、このときのスパッタ条件は、加速電圧 0.4 keV、入射角 25° とした。これは、試料表面へのダメージを抑えるべく、可能な限り低エネルギーかつ斜入射の条件を選択したものである。一方、XPS 測定の光源は、アンジュレーター挿入光源から放射される準単色 X 線を Si(111)二結晶分光器により高度に単色化した  $h\nu=4750$  eV の硬 X 線であり、XPS 測定は、Fe 2p、Ti 2p および O 1s の各内殻準位に注目して実施した。測定終了後は、試料を XPS 装置から取り出し、触針式表面粗さ計を用いてスパッタ深さを実測し、そこからスパッタ時間との関係を求めた。

## 結果および考察

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  二層膜のスパッタ深さに対する、Fe 2p および Ti 2p の XPS ピーク強度の関係を Fig. 1 に示す。スパッタ深さが 10 nm までは Ti 2p 成分はほとんど検出されず、試料表面は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層から構成される。そして、スパッタ深さが増加するにつれて Ti 2p 強度は増加し、Fe 2p 強度は減少するが、スパッタ深さが 15 nm 以上になるとその値はほぼ一定となった。すなわち、15 nm 以上の深さで完全に  $\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  層が露出したと考えられ、この値は、成膜時の設計膜厚とほぼ一致している。ところで、XPS における光電子の脱出深さを考慮した場合、運動エネルギー 4 keV の光電子の脱出深さは約 4 nm であり、この値は Fig. 1 で観察された遷移領域の厚さとほぼ等しい。すなわち、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  二層膜は、成膜時の基板温度が 550°C と高温であるにもかかわらず相互拡散の小さい非常に急峻な界面を形成していることが判明した。

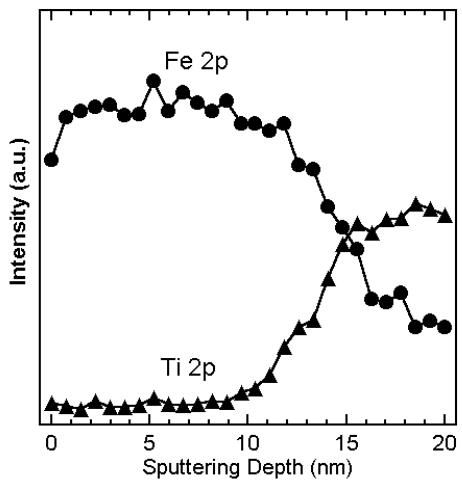


Fig. 1. Depth profiles of XPS Fe 2p and Ti 2p intensities for the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  double layered film.

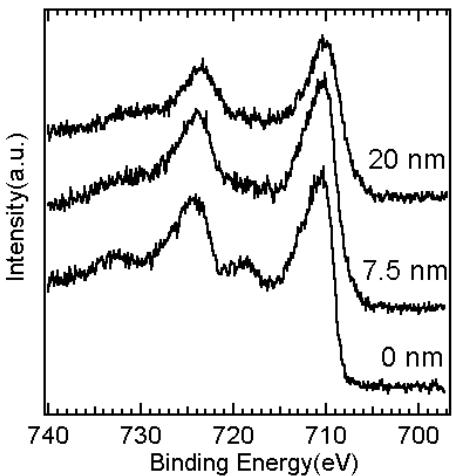


Fig. 2. XPS Fe 2p core-level spectra after the various sputtering depth.

次に、深さ方向における Fe 及び Ti イオンの化学状態変化を明らかにするため、XPS スペクトルの形状変化を詳細に検討した。Fig. 2 に種々のスパッタ深さにおける代表的な Fe 2p スペクトルを示す。スパッタ前の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層のスペクトルでは、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンに典型的なサテライト構造を 718 eV と 733 eV 付近に示している。しかし、スパッタの進行とともに、このサテライト構造は不明瞭となり、同時に低エネルギー側の 714 eV や 729 eV 付近の強度が増加している。これは、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンのサテライト構造が出現する位置に相当しており、

スパッタの進行とともに  $\text{Fe}^{3+}$  から  $\text{Fe}^{2+}$  への緩やかな還元が起きたことを示唆している。また、この現象は、完全に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層の領域であるはずの深さ 7.5 nm においてすら顕著に現れており、本研究で実施したスパッタ条件では、スパッタに伴う表面層のダメージが依然、広範囲に影響を与えていたことがわかった。しかし、従来の XPS 深さ方法分析では、 $\text{Fe}^{3+}$  が金属 Fe まで還元される場合も得ることを考慮すると、本研究で提案した手法は比較的スパッタ・ダメージの小さい XPS スペクトルを与えており、本方法をさらに改良することで、深さ選択的 XPS による化学状態分析が可能になるものと信じている。

## 今後の課題

高エネルギー X 線を励起光とするバルク敏感な XPS スペクトルの特徴を生かし、試料表面へのダメージがより小さくなるようなスパッタ条件を工夫することで、XPS による深さ選択的な化学状態分析を実現する。

## 参考文献

- 1) W. H. Butler, *et al.*, J. Appl. Phys. **93** (2003), 7882
- 2) T. Fujii, *et al.*, Proc. 9th International Conference on Ferrites (2004), 207.
- 3) S. Hofmann, Appl. Surf. Sci. **241** (2005), 113.

## 発表論文

- [1] 高田裕輔, 中西真, 藤井達生, 高田潤, 粉体粉末冶金協会 2004 年秋季大会, 講演番号 1-6A.
- [2] T. Fujii, Y. Takada, M. Naka, J. Takada, INTERMAG 2005 (International Magnetic Conference), FU-04.