

CURRENT TOPICS (2)

メスバウアー分光法による界面研究

新 庄 輝 也

京都大学化学研究所 〒611 宇治市五カ庄

(1983年12月30日 受理)

Studies of Interfaces by means of Mössbauer Spectroscopy

Teruya SHINJO

Institute for Chemical Research, Kyoto University Uji, Kyoto-fu 611

(Received December 30, 1984)

Surface-selectively enriched Mössbauer absorbers were prepared from pure ^{57}Fe and ^{56}Fe isotopes and utilized for the studies of very thin oxide layers on Fe metal surfaces and also of magnetic properties of Fe interfaces in contact with V metal.

Multilayered films with artificial superstructures are briefly described. These are of recent interest from the viewpoint of new material fabrication.

1. はじめに

我々のとりあげている研究対象は専ら磁性体であり、表面界面という特殊な場所の磁気的性質を明らかにすることを目的としている。磁性を通じて界面の電子状態を考察する手がかりを得ようとする試みであるともいえる。実験の手法として現在よく用いているのは同位元素の ^{57}Fe と ^{56}Fe を使い分けた試料である。よく知られているように Fe はメスバウアー分光法を適用する際に常に主役となっている元素であるが、実は自然の Fe 中に約 2% 含まれている ^{57}Fe がメスバウアー効果に最適の核種なのである。この ^{57}Fe を ^{56}Fe から分離し、ミクロプローブとして利用する。例えば純粋の ^{56}Fe からなる母体を作っておき、観測すべき箇所（この場合は表面や界面）に ^{57}Fe を配置した試料を作る。次章以後に述べる実験結果は真空蒸着法によって十分厚い ^{56}Fe の膜を作っておき、その表面に非常に薄く ^{57}Fe 層を配置した試料によるものである。この手法が界面の物性研究に非常に有効であることを紹介する。

^{56}Fe や ^{57}Fe は人工的に分離濃縮されており化学的純度 99.9%, 同位元素濃縮度 99.8% 程度のものが容易に入手できる。ただ難点は mg あたり数千円という値段の高さである。なおメスバウアー分光法についての一般的な解説は紙数の関係で省略する。必要であれば、適当な

入門書を参照されたい¹⁾。

第2章では金属表面の酸化層、第3章では金属状態の Fe の界面の磁気的性質についての実験結果を紹介し、 ^{57}Fe を界面のみに配置した試料が有効であることを説明する。我々は最近人工格子と呼ばれる多層膜の生成に力を入れている。このテーマは界面研究から派生したものであるが、種々の観点から興味を持たれているので最後の章で簡単にふれておく。

なお線源核を利用したり、内部転換電子を利用する表面研究については他の文献を参照して頂きたい²⁾。真空中の金属表面に対してメスバウアー分光法を応用した報告は最近出ていない。その他の手段による真空表面の磁性の観測はいくつか試みられているが紙数の制限がありここでは省略する³⁾。

2. Fe 表面の酸化層⁴⁾

空気中の金属は通常酸化物で覆われているが、酸化層が非常に薄い場合、つまり厚さが 10 ないし 20 Å といった酸化膜の物性を明らかにすることは容易ではない。Fe の表面が酸化される際のごく初期の様子を調べるため、Fig. 1 (a), (b), (c) のような構造の試料を作成した。まず、マイラー膜を下地として ^{56}Fe を 210 Å 蒸着し、引き続き ^{57}Fe を蒸着する。 ^{57}Fe 層の厚さは 80, 20 および 4 Å の 3通りの試料を生成した。なお蒸着は

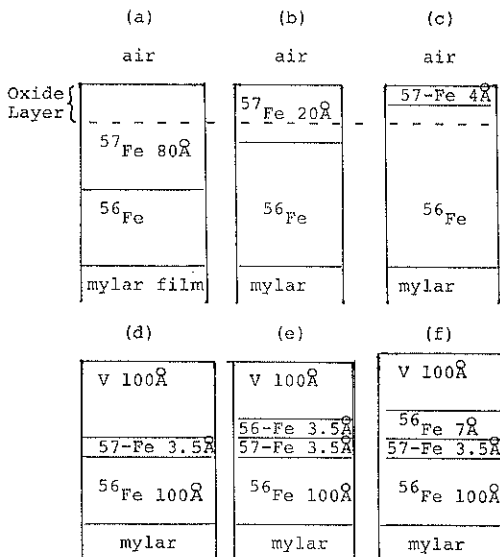


Fig. 1 Schematic drawing of the structures of the prepared samples for the study of very thin oxide layers on Fe surfaces (a, b and c) and for the study of Fe interfaces in contact with V metal (d, e and f).

10^{-8} Torr の真空中で行い、空気中に露出した後メスbauer測定を行った。メスbauer一分光測定は通常の吸収法によるもので、 4Å の試料は折りたたんで約100倍の厚さにして吸収体とした。

Fig. 2, Fig. 3 はそれぞれ 4.2K および、 300K におけるスペクトルである。まず ^{57}Fe 層の厚さが 80Å の場合から検討して行こう。 80Å の試料では ^{57}Fe 層が酸化膜の厚さよりもずっと厚いので、 ^{57}Fe の大部分が金属状態であり、したがってスペクトルは標準の $\alpha\text{-Fe}$ の示す6本のスペクトルとほとんど同じである。ただし 4.2K では酸化物相の内部磁場 (490KOe) に対する6本のスペクトルの外側の2本が弱いながら明らかに認められる。一方 300K のスペクトルでは金属状態の6本のみが明瞭で酸化物の吸収は一見存在しないように見える。この点は後にもう一度議論する。

次に ^{57}Fe 層が 20Å の時のスペクトルを調べよう。 4.2K のスペクトルを見ると酸化物に含まれる ^{57}Fe と金属相の ^{57}Fe の量がかなり近いものになっている。それぞれの6本のスペクトルを分離し、吸収面積の相対比を求めると酸化物：金属が、 $59:41$ という値が得られた。 4.2K では二つの相の無反跳分率（メスbauer効果が生じる確率で、デバイ温度が低ければ温度の上昇とともに急激に減少する）は等しいと見なせるので酸化物の量を推定することができる。 ^{57}Fe 層の蒸着が均一に行われ酸化も一様に進行するものと仮定すれば酸化層の厚

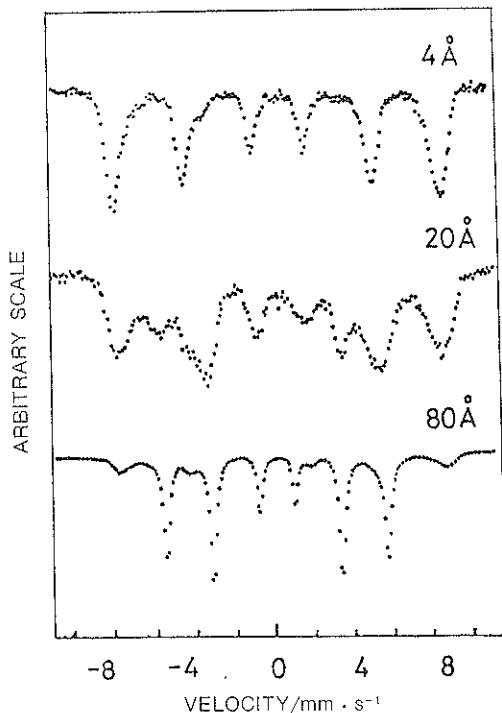


Fig. 2 Mössbauer adsorption spectra at 4.2K for the samples as shown in Figs. 1a, 1b and 1c. The ^{57}Fe layer thicknesses are denoted.

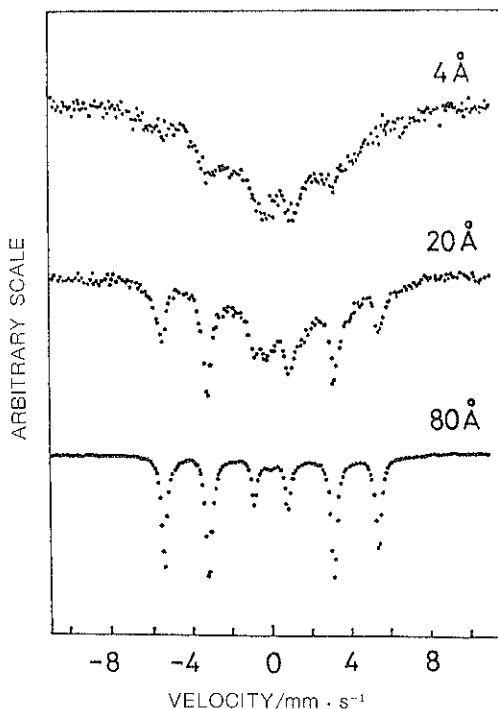


Fig. 3 Mössbauer absorption spectra at 300K for the same samples as Fig. 2.

さは $20 \text{ \AA} \times 0.59 = 12 \text{ \AA}$ と求められる。(金属状態での $12 \text{ \AA}$ は Fe_2O_3 の密度を仮定すると、 $20 \text{ \AA}$ に対応する。)なお、同一試料の ESCA 測定を行い、アルゴンエッチングによるスペクトル変化から酸化層の厚さを見積るとかなりよく一致する結果が得られた⁶⁾。ところが $20 \text{ \AA}$ の試料の 300 K のスペクトルを見ると金属相が鋭い 6 本の吸収を示すのに比べて酸化物相の吸収は非常にブロードなものになっている。このようなスペクトルは内部磁場が広く分布している時に見られるものであり、この場合には更に超常磁性による緩和現象が重畳している可能性が強い。酸化相の無反跳分率、およびその温度変化は薄い酸化膜の特徴を知る上で興味深い測定量であるが、このように非常にブロードな酸化物相のスペクトルを理論的に解析するのは困難なので、全体の吸収から金属部分を差し引くことにより、酸化物の吸収面積を求めた。その結果、 300 K における酸化物：金属の比は、 $57 : 43$ となり、 4.2 K の値と大差はない。金属 Fe の無反跳分率が 4.2 K から 300 K の間で 15% 減少するとすれば酸化相の無反跳分率の温度係数は 22% の減少ということになる。なおこれらの測定結果は試料を乾燥した雰囲気下におくかぎり 1 ヶ月後もほとんど変化しない。真空蒸着膜を空气中に露出するとただちに $10 \text{ \AA}$ 程度の酸化が起るが、その後の酸化の進行は非常に遅いものである。したがって 300 K の測定と 4.2 K の測定の間で試料の内容は変化がない。すなわち金属：酸化物の量的な比が一定であるとの仮定は妥当である。

最後に ^{57}Fe 層が $4 \text{ \AA}$ の場合を考察しよう。スペクトルには酸化物による吸収のみが見られ、金属相の存在は無視できる程度である。酸化層の厚さが $12 \text{ \AA}$ で、 ^{57}Fe 層が $4 \text{ \AA}$ であれば ^{57}Fe が全て酸化物に属していても当然ではあるが、そのためには ^{57}Fe 層が Fig. 1 のように均一な厚さに形成されていることが必要条件である。 ^{57}Fe が表面で局所的クラスターを作ってしまったたり、あるいは酸化が表面全体で一様に起らず、不均等に進行するならば、 ^{57}Fe が金属状態で存在する可能性が生じる。しかし当然の結果が見られることから、あらためて ^{57}Fe の蒸着が表面に均等に起り、酸化も均等に生じていることが確認されたことになる。 4.2 K ではかなりよく分離された 6 本のスペクトルとなっており内部磁場は約 500 KOe である。

一方 300 K のスペクトルは大変ブロードであり、 $20 \text{ \AA}$ の試料における酸化物相とかなりよく似た形を持っている。このスペクトルと既知の酸化物、水酸化物の吸収を比較してみると、まず磁氣的転移点が室温以上であることから、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 FeO の可能性が除外される。このブロードなスペクトルの内部磁場は最大

400 KOe に達しているのに、バルクの試料の室温の内部磁場が 365 KOe である $\alpha\text{-FeOOH}$ も該当しない。 4.2 K のスペクトルは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ないしその微粒子) のそれとは明らかに異なる。結局消去法では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみが残る。しかし通常の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がフェリ磁性を持つのに対し、この酸化膜は 4.2 K で 45 KOe を加えても飽和にはほど遠いことがわかった。Morrish と Haneda⁹⁾ は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の表面近傍では磁気スピンの角度配置をとっていると主張しているが、この場合にも表面ではスピン角度配置が存在するとすれば説明できる。なお吸収スペクトルは 4.2 K でも 300 K でもかなり対称的であり、 Fe^{2+} の存在はごく少ないことがわかる。表面酸化物の構造は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に近いと思われるものの、バルクの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁性とはかなり異なったものであることは確かである。

非常に薄い酸化膜の格子振動を調べる目的には無反跳分率が興味深い。 300 K のスペクトルを解析することは困難なのでスペクトル全体の吸収面積を評価し、 4.2 K と 300 K での比を求めてみた。その結果 300 K の全吸収強度は 4.2 K の値の 0.43 という数値が得られた。この減少率は $20 \text{ \AA}$ の試料について求めた 0.78 よりかなり激しい。したがって酸化物の表面 (酸化物全体でも極めて薄いものではあるが——) では格子振動がより大きいという結論を導けそうである。しかしこの測定法にはかなりの誤差がありうるので断定的な議論は困難である。

無反跳分率が 43% に減少するとしてもその温度依存性は異常に大きいという程ではない。Belozerskii ら⁷⁾ はエネルギー解析内部転換電子メスバウアー測定を行い、ESCA では表面が酸化膜に覆われていることが確認されている Fe 表面の測定で酸化物の吸収が見られなかったことから、表面の薄い酸化物のデバイ温度は非常に低いと主張している。しかし我々の結果によりデバイ温度の大巾な低下の可能性は否定される。室温のスペクトルが観測困難となる原因はむしろ異常にブロードなスペクトルの形ではないかと思われる。

一般にメスバウアースペクトルでは試料中に 2 相、3 相が共存しても、それぞれが分離して容易に識別できるのが特徴である。しかし非常に薄い酸化膜は室温では異常に広いスペクトルを示すため、注意深く観察しなければその存在を見落すおそれがある。 $80 \text{ \AA}$ の試料の 300 K のスペクトルはその実例である。酸化物の吸収が明らかではない原因はデバイ温度の低下ではなく、バックグラウンドを注意深く差引けば酸化物のスペクトルを得ることができる。このように酸化層のメスバウアースペクトルの判定には十分な注意が必要で、常に低温の測定を併用することが大切である。

酸化物磁性体の表面の磁性を研究するため ^{56}Fe から生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の表面に ^{57}Fe を配置した試料⁹⁾あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に線源核 ^{57}Co を付着した試料の測定も行った⁹⁾。我々以外にも $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に線源を付着させる実験は理研のグループによって行われている¹⁰⁾。詳細は原著論文を参照して頂きたい。

3. 金属 Fe の界面

鉄金属の“末端”つまり非磁性原子と接する Fe 原子はどのような磁気モーメントを持ち、その磁化の温度変化はどのようにバルクのそれと異なるであろうか。界面研究の出発点としては、まず十分な厚さを持つ膜、つまり三次元的形状を持つ試料の界面を対象とする必要がある。Fig. 1 (d) に示したように超高真空蒸着法により、まず ^{56}Fe の約 100Å の膜を作り、その上に数 Å の ^{57}Fe を蒸着、更にその表面に適当な非磁性物質を蒸着して被覆する。 100Å は決して厚いとはいえないが、磁性としてはバルクと見なしうる。メスバウアースペクトルは標準値に等しい内部磁場の6本の吸収を示す。したがってその表面に配置した ^{57}Fe は厚い膜の界面を調べるプローブとなる。更に ^{57}Fe の上に適当な厚さの ^{56}Fe を蒸着すれば ^{57}Fe は界面から任意の深さ領域に配置され、深さ方向の分析が可能となる (Fig. 1 (e)(f))。

ここで一例として、Fe と V の界面の測定結果を示す¹¹⁾。作成した試料の構造は Fig. 1 の通りで、それぞれの層が思惑通りに均一に生成されており、各層間の拡散がなければ (d) (e) (f) の試料はそれぞれ界面から 0 ないし 3.5Å 、 $3.5\sim 7\text{Å}$ 、 $7\sim 10.5\text{Å}$ の深さ領域の様子を示す筈である。なお、蒸着 Fe 膜は (110) 面の配向を示し、実験結果は (110) 面の性質であると考えられる。Fig. 4 はそれぞれの試料が示す 4.2K でのメスバウアースペクトルである。まず $7\sim 10.5\text{Å}$ の深さではスペクトルはシャープな6本で内部磁場はバルクの値を示す。すなわち、磁気的な意味での界面効果はこの深さ迄は及んでいないことになる。ただし磁化方向は形状異方性の原因で面内となっているために6本の吸収強度比は 3:4:1:1:4:3 である。 $3.5\sim 7\text{Å}$ の試料でもスペクトルはまだ大きな変化はないが線巾はやや広がり、内部磁場が減少している部分が多少存在している。界面のトップの状態、つまり $0\sim 3.5\text{Å}$ の試料はかなり様子が異なり、スペクトルは非常にブロードになる。一見して、かなりの内部磁場分布が存在することが予想される。スペクトルはほぼ対称的であるから、アイソマーシフトの分布や四重極相互作用は無視して内部磁場分布を求めると挿入図のような結果が得られた。なお、吸収強度比は全ての成分に対し、3:4:1:1:4:3 と仮定した。内部磁

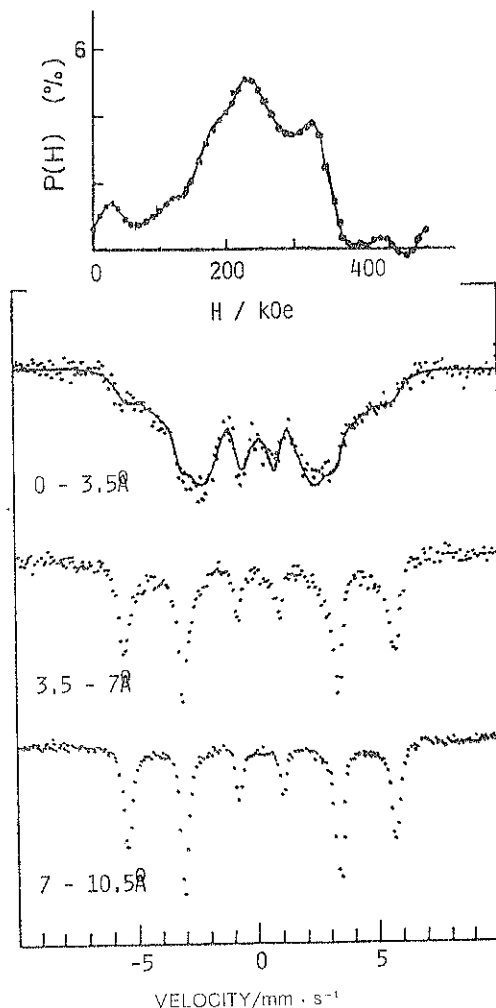


Fig. 4 Mössbauer absorption spectra at 4.2K for the samples as shown in Figs. 1d, 1e and 1f. The observed depth ranges are written. Solid curve drawn for 0-3.5Å is a calculated curve with a distribution of hyperfine field as in the inserted figure.

場分布は大変広く、一義的解釈はかなり難しいが、分布曲線は大雑把に言って2つの山を持ち、1つはバルクの値に近い約 320 kOe、もう1つはある程度減少した約 240 kOe が中心となっている。一方、 3.5Å の ^{57}Fe 層が理想的に平滑な膜を形成したとすると二原子層に相当する筈であるから、この2つのピークがそれぞれに対応していると思われる。強磁性 Fe 合金の場合、Fe の磁気モーメントと内部磁場はほぼ比例する。したがって内部磁場の値から推測すると界面第一層では磁気モーメントが約 30% 程度減少しているが、第二層ではかなりバルクに近いと考えられる。(なおバルクの Fe の 4.2K

における内部磁場は 340 KOe)

第一原子層でのみ磁気モーメントが顕著な影響を受けているという結果は Fe-V 合金の実験結果と比較しても理解できる。Fe-V 合金中の Fe の磁気モーメントは最隣接原子 (nn) の状態、すなわち 8 個の nn 中の V の数、によって、かなり支配される¹²⁾。Fe と V の界面が (110) 面に沿って理想的に形成されていると第一層の Fe の nn は 6 個の Fe と 2 個の V となり、若干の磁化の減少が起る。しかし第二層はすでに 8 個の nn とも Fe であって磁化の変化は殆んどなくても当然である。

Fe と V は類似の金属元素どうしであり、界面の理解も比較的容易であるが、もっと異質の界面の例として Fe と Sb の結果を簡単に紹介する¹³⁾。この場合は“表”と“裏”の界面で全く様子が異なる。Fig. 5 に示したように薄い ^{57}Fe 層を ^{56}Fe 層の前に蒸着した場合と後に蒸着した場合では全くメスバウアースペクトルは異なっている。Sb の表面に蒸着された Fe の第一層は Sb の格子によって強く変形されたものとなり、結果的には強く Sb と結合して磁化を失った状態となる。一方、厚い Fe の表面では bccFe の構造が確立され、強磁性相互作用が強いので、その上を Sb で被覆しても磁化が若干の減少を示す程度で、完全に磁化を失う程の影響を受けていない。むしろ次に来る Sb 側の第一層が Fe によって変形を受けていると予想される。結晶構造に関して蒸着膜の第一層が下地の影響を強く受けるという仮説はしばしば見られるが、物性面でその影響が確認された実例である。上に述べたように V や Sb によって被覆さ

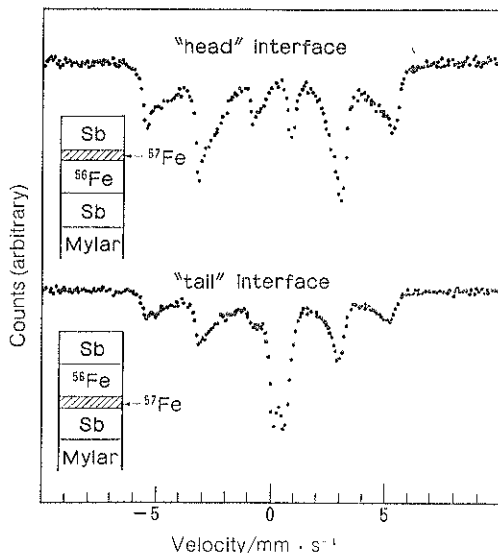


Fig. 5 Mössbauer absorption spectra at 300 K for the two kinds of Fe-Sb interfaces. The structures of the samples are illustrated.

れた Fe 表面の磁化は減少の傾向であるが、 MgF_2 や MgO を被覆した場合には逆に増加の傾向が観測されている¹⁴⁾。Pd で被覆した場合は更に奇妙であり、第一層では減少するものの、第二、第三層では増加というように振動型の変化を示す¹⁵⁾。これらについての統一的な解釈は今後の課題である。

4. 多層膜 (人工格子)

前章で紹介したように我々は厚い膜の界面を原子のレベルで考察する方法を開発してきた。一方多層膜を用いると中性子回折や NMR を界面磁性の研究に応用できる。更に膜厚を薄くしていった時の挙動にも当然興味を持たれる。我々の多層膜生成装置は Fig. 6 に示すように A と B の 2 物質を交互に規則的に蒸着するもので、水晶共振式膜厚モニターによって、シャッターの開閉がコントロールされる。例えば A を $a\text{\AA}$, B を $b\text{\AA}$ ずつ自動的に繰返し蒸着する。なお蒸着時の真空度は 10^{-9}Torr 領域で、蒸着速度は $0.2\text{\AA}\cdot\text{sec}^{-1}$ 程度である。多層膜が予定通りに生成されれば、膜面垂直方向には人工的周期性が作り出される筈であり、その波長は $(a+b)\text{\AA}$ となる。この人工超格子構造は X 線回折によって容易に観測

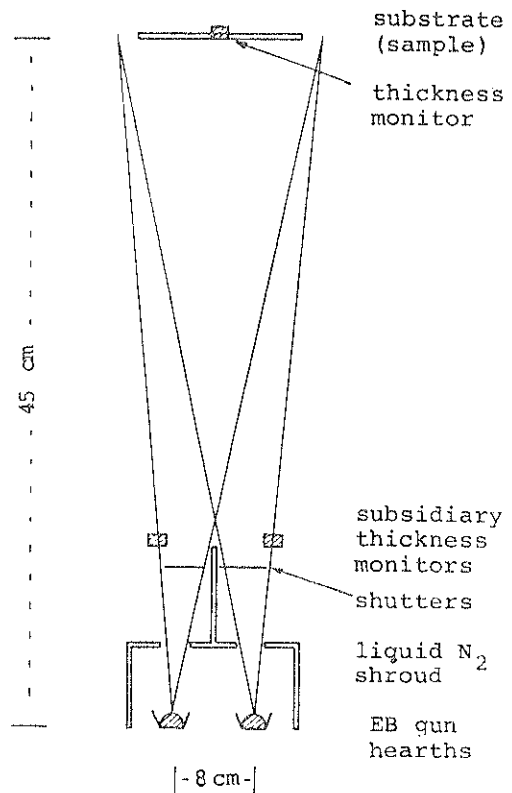


Fig. 6 The system for the preparation of multilayered films.

される。例えば Fe と V からなる多層膜を種々の厚さの組合せについて生成したが膜厚計によって設定した人工周期 (予定された値) と X 線回折によって確認した値 (実現された値) とはかなりよく一致している。最も波長の短い例は $\text{Fe}(4\text{\AA})\text{-V}(8\text{\AA})$ を約 100 回繰返し蒸着した試料であり、約 $12\text{\AA}$ の周期が観測される。このようにデザイン通りの構造が現実により作られて、膜の厚さがオングストロームの精度で制御できることが証明された。

多層膜であれば界面部分が相対的に増加し、NMR を利用して Fe サイドのみならず V サイドから界面にどのような磁化が存在するかを調べることができる。更に、偏極中性子回折を利用すれば人工周期にもとづく Bragg 反射を磁性による寄与と核による寄与に分離することができる。 Fe-V 多層膜についての測定ではメスバウアー分光法によって得られた結論、「V と接する Fe 界面では一層目でのみ約 30% の磁化の減少」がほぼ裏付けられた¹¹⁾。

このような多層膜による界面磁性の研究及び超薄膜の研究は進展の途上にあり、総合的な解説は又の機会にゆずらせて頂く。ただ、ここで強調しておきたいことは、多層膜の結果が蒸着膜厚のオングストローム単位の制御を実証している点である。多層膜に比較すれば、前章の Fig. 1 のような $^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$ 複合膜の生成はむしろ容易であろう。果して「画に書いたような構造」が実際に出来ているかどうかと疑問を持たれた向きにもかなり納得して頂けるであろう。

我々としては界面研究の発展として取り組み始めた多層膜は最近新物質の合成法として注目を集めるようになった。人工的な周期を数原子程度に迄短くしたものを人工格子と呼んでいるが、熱平衡状態では存在しえない規則性を自由に与えた物質が生成される。したがってなんらかの新しい物性を持つことが期待されるのは当然であろう。人工格子は Fe と V や、アメリカで盛んに行われている Ni-Cu のように類似の元素どうしで作られるのは勿論であるが、共晶型の組合せや相互に全く融解し合わないような組合せでも実現できることがわかってきた。

例えば、Fe と Mg は全く溶け合わない組合せであるが、人工格子が形成できることは Fig. 7 の通りである¹⁶⁾。最も短い周期としては $\text{Fe}(4\text{\AA})\text{-Mg}(4\text{\AA})$ で約 $9\text{\AA}$ の周期が実現することがわかった。これはまさに、自然界には存在しない新物質である。しかも $4\text{\AA}$ ずつの厚さといえば 2 原子層ずつに対応する。自然界では Fe と Mg とは隣り合うことを極力拒否し合う組合せである。ところが 2 原子層ずつ積層すれば Fe と Mg が必ず接

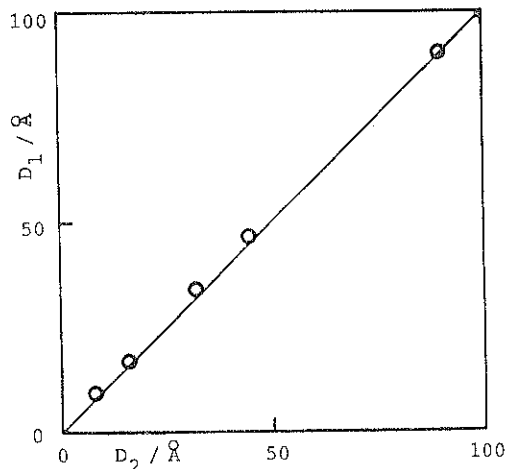


Fig. 7 Comparison of the artificial periods estimated from X-ray diffraction angle (D_1) and from the thickness monitor (D_2).

することになる。すなわち Fe (2 原子層)-Mg (2 原子層) の人工周期膜では全ての原子が「界面」を構成しており、物質全体が「界面」なのである。しかも、その界面では今迄には研究できなかった結合が生じていることになる。現在その物性を検討中であるが、このような人工格子膜から新しい磁性や超伝導を持つ機能性材料が作り出されることは十分期待できそうである。

最後に、引用文献中の共著者である共同研究者の方々に謝意を表する。

文 献

- 1) 例えば、新庄輝也：実験物理学講座第 24 巻「電波物性」(共立、1980) p. 404.
- 2) 次の解説中の文献を参照されたい。新庄輝也：応用物理 **52** (1983) 298.
- 3) A. J. Freeman: J. Mag. and Mag. Mater. **35** (1983) 31.
- 4) T. Shinjo, T. Iwasaki, T. Shigematsu and T. Takada: Jpn. J. Appl. Phys. 印刷中.
- 5) T. Shinjo, T. Shigematsu, N. Hosoi, T. Iwasaki and T. Takada: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L. 220.
- 6) A. H. Morrish and K. Haneda: J. Mag. and Mag. Mater. **35** (1983) 105.
- 7) G. Belozerskii, C. Bohm, T. Ekdahl and D. Liljequist: Nucl. Instrum. & Methods **192** (1982) 539.
- 8) T. Shinjo, M. Kiyama, N. Sugita, K. Watanabe and T. Takada: J. Mag. and Mag. Mater. **35** (1983) 133.
- 9) A. Ochi, K. Watanabe, M. Kiyama, T. Shinjo, Y. Bando and T. Takada: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 2777.

- 10) F. Ambe, T. Okada, S. Ambe and H. Sekizawa :
J. Chem. Phys. (印刷中)
- 11) T. Shinjo, N. Hosoito, K. Kawaguchi, T. Takada and Y. Endoh : J. Phys. (France) 印刷中
- 12) N. Hamada and H. Miwa : Prog. Theor. Phys. **59** (1978) 1045.
- 13) T. Shinjo, N. Hosoito, K. Kawaguchi, T. Takada, Y. Endoh, Y. Ajiro and J.M. Friedt :
J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 3154.
- 14) S. Hine, T. Shinjo and T. Takada : J. Phys. Soc. Jpn. **47** (1979) 767.
- 15) N. Hosoito, T. Shinjo and T. Takada : J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 1903.
- 16) T. Shinjo, K. Kawaguchi, R. Yamamoto, N. Hosoito and T. Takada : Chem. Lett. (1984) 59.