

# 論文の内容の要旨

## Growth and magnetic properties of iron nitride monolayers on Cu substrates

### (Cu 基板上の窒化鉄原子層の成長と磁性)

氏名 服部 卓磨

薄膜での飽和磁化や磁気異方性、保持力などの磁気特性は、基板と薄膜間の格子定数の差に起因した格子ひずみを利用して制御されてきた。また、数原子層レベルの薄膜においては、界面の相互作用が大きな影響を及ぼすことも知られている。近年、新規強磁性原子層であるファンデルワールス 2 次元強磁性体が発見され、このような単原子層レベルでの磁性原子層の作製並びに磁性の制御に関する研究への関心が高まっている[1,2]。しかしながら、単原子層レベルでは、界面での構造の乱れが、飽和磁化やキュリー温度などの磁気特性の低下を招く原因となる。そのため、界面での乱れを抑制するために、面内での結合の強い原子層を作製することが必要不可欠である。

バルク窒化鉄は、構造や組成に応じて、窒化鉄の磁性が大きく変化する。鉄が多い組成のものは、大きな飽和磁化や高い磁気異方性などの優れた磁性を有することが知られている[3,4]。一方で窒素が多い組成では、反強磁性体を示すことが報告されている。近年、窒化鉄は、単原子層においても Cu(001)基板上に Fe<sub>2</sub>N 単原子層が成長し、低温で強磁性を示すことが報告された[5]。

Fe<sub>2</sub>N 単原子層は、窒素鉄間の強い共有結合があるために、単原子層レベルであっても、構造の乱れがほとんどない[5]。この特徴を生かして、本研究では、新規窒化鉄単原子

層の作製と構造評価を行った。さらに、作製した窒化鉄原子層の電子状態と磁性の、基板との相互作用による変化を調べた。これらの研究を遂行する上で、表面の原子構造や局所電子状態は、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、原子レベルによる直接観察によって調べた。また、X線吸収分光/X線磁気円二色性(XAS/XMCD)を用いることで、元素選択的にかつ定量的に、磁気特性を調べた。

第4章では、Cu(111)基板上での窒化鉄原子層の成長と構造についてSTMとX線光電子分光(XPS)を用いて調べた。Cu(001)基板上の作製方法と同様の方法で作製を試みたところ、アニール温度に応じて、2つの構造が得られることがわかった。特にアニール温度が高いときに得られた規則構造は、Cu(001)基板上のものと同様の正方格子の $\text{Fe}_2\text{N}$ 単原子層であることを明らかにした。また、この $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層は、基板と原子層の対称性の違いによって縞状の超構造が生じることがわかった。そこで、低速電子線回折(LEED)の結果と組み合わせ構造モデルを推定し、基板の対称性を変えたことで $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層にひずみが生じていることを明らかにした[6]。

続いて第5章では、第4章で作製したCu(111)基板上の正方格子の $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層と、これまで報告されているCu(001)基板上での正方格子の $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層[5]の、電子状態や磁性を、走査トンネル分光(STS)とXAS/XMCDを用いて比較した。XAS/XMCDの測定結果により、Cu(111)基板上でも $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層が低温で強磁性を有することがわかった。総和則を用いてスピン磁気モーメントを算出すると、Cu(111)基板上の $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層のFeのスピン磁気モーメントは、Cu(001)基板上に比べて、半分以下になった。また、局所電子状態を、STSで調べると、Cu(111)基板とCu(001)基板上の窒化鉄膜では、電子状態が大きく異なることがわかった。また、Cu(111)基板上では、縞状の超構造の場所に依存して、電子状態が変化した。この結果は、原子層とCu基板との局所的な距離が超構造の場所によって違うために、基板原子層間の混成が変化することを示唆している。この影響が、窒化鉄の磁気モーメントの低下に影響していると考えられる[7]。

第6章においては、CoとFeを共吸着させることで、窒化コバルト鉄膜の作製を試みた。STMとXASの結果を組み合わせることで、この作製方法では、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層の一部の領域で、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層の下の第2層にFeやCoが存在していることがわかった。そこで、XAS/XMCD測定からスピン磁気モーメントを算出すると、第2層にFeやCoの層がある領域では、スピン磁気モーメントが大きくなり、バルクの $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ の磁気モーメントの値に近づくことが分かった。この領域では、局所電子状態が、3層の $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 薄膜の表面電子状態と似ており[8]、Cu基板上の $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層とは大きく異なることが、STS測定によって分かった。以上の結果により、Coと $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層との混成と、Cuと $\text{Fe}_2\text{N}$ 原子層

の混成の違いによって、磁気モーメントの値が大きくなることが示唆された。

最後に第7章においては、これまでとは違う様々な作製方法を試すことで、Cu(111)基板上に三角格子の窒化鉄原子層が作製できることをSTM観察によって明らかにした。この原子層でも窒化鉄原子層とCu(111)基板との格子定数との差によって、超構造が観測された。そこで、STMやLEEDの結果を基に構造モデルを推定した。また、STS測定によって、電子状態がこれまでの窒化鉄原子層とは全く異なり、正バイアス側に大きなピークをもつことがわかった。

以上のように、本研究では、新規窒化鉄原子層の作製条件や構造と、その電子状態や磁性を、STM/STSとXAS/XMCD測定を相補的に組み合わせて調べた。本研究では、作製条件を変えることで、Cu(111)基板上に三角格子と正方格子の2つの窒化鉄原子層を選択的に作製することに成功した。また、正方格子Fe<sub>2</sub>N原子層の磁性は、基板の性質によって大きく変化することを明らかにした。特に、正方格子Fe<sub>2</sub>N原子層の下にCoFe膜を作製することで、磁気モーメントを大きくすることが可能であることを示した。本研究の結果は、他の磁性原子層の電子状態や磁性の制御にも利用できることも期待され、磁性原子層やヘテロ構造の作製、並びにその磁性の制御に関する関連研究が促進されると考えられる。

#### 参考文献

- [1] C. Gong *et al.*, Nature **546**, 265 (2017)
- [2] Z. Fei *et al.*, Nat. Mater. **17**, 778 (2018)
- [3] J.M.D. Coey *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 405 (1999)
- [4] J. M. Gallego *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 115417 (2004)
- [5] Y. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **116**, 056802 (2016)
- [6] T. Hattori *et al.*, Phys. Rev. Materials **2**, 044003 (2018);
- [7] T. Hattori *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 255001 (2019);
- [8] Y. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 224417 (2017)