

論文の内容の要旨

Electronic and magnetic structures of iron-nitride atomic layers on Cu(001)

(Cu(001)基板上鉄窒化物原子層膜の電子・磁気構造の研究)

氏名 高橋 文雄

鉄窒化物は、組成比で鉄が多い相において高い磁気異方性や大きな飽和磁化などの優れた強磁性的性質を示すことが知られている[1]。レアメタルフリーかつ高性能な磁石材料としての応用研究にくわえ、窒化物形成による Fe 原子の電子状態変調と系の磁気特性との相関は、薄膜磁性分野において長らく基礎研究が行われている。強磁性相の鉄窒化物はこれまで単相成長が難しく、その本質的な物性の解明が実験面での課題であった。近年、 γ' -Fe₄N という組成をもつ強磁性相が様々な基板上にエピタキシャル成長可能であることが報告され[1,2]、厚膜試料を用いた研究により、系の巨視的な物性が Fe-N 原子間の強い状態混成という観点から理解されてきた。一方で、構造の規則度を保ったまま系の次元を下げる方法がなく、磁性の本質的理解につながる原子サイトごとの電子・磁気状態や、それらの構造や次元性との相関はこれまで明らかにされてこなかった。

そこで本研究では、Cu(001)基板上への高品質な γ' -Fe₄N 原子層膜の作製法を確立し、その電子・磁気状態を走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS)、X 線吸収/磁気円二色性 (XAS/XMCD)、および第一原理計算を用いて詳細に調べた。原子分解能で構造や電子状態を測定できる STM と、元素選択的かつ定量的な磁性を調べられる XMCD は手法としての親和性が非常に良い。特に薄い極限では、ミクロな手法から得られる情報とマクロなそれがほぼ 1 対 1 対応するため、(準)原子層膜磁性の多角的な

つ相補的な研究が可能である[3]。

第4章では、単原子層試料に対する STM/STS 測定により、 γ' -Fe₄N 結晶構造中の Fe₂N 面で実現している電子状態を調べた。試料表面構造と電子状態の両方を反映する STM の形状像は強いトンネル電流依存性を示し、その形状像変化は探針-表面間距離の違いにより誘発されることが分かった。探針-表面間距離に依存した STS 測定および第一原理による電荷分布計算から、試料表面状態の局所電子状態密度(LDOS)が表面付近では Fe の 3d 軌道由来の、表面遠方では Fe と N が混成した s,p 軌道由来の状態から主に構成されることが明らかになった。これは系の電子状態が強い Fe-N 原子間状態混成によって形づけられるため、軌道性が異なり真空側への減衰速度が違う複数の表面状態波動関数が存在するためである。この結果は、膜厚は異なるが同じ表面構造を有する γ' -Fe₄N 薄膜において過去に報告された一見矛盾する 2 つの形状像を良く説明するだけでなく[4]、STM 測定において理論的に長らく予言されてきた軌道選択的トンネル現象の初めての実験的実証となった[5]。

続いて第5章では、単原子層試料におけるミクロな構造と系の磁性との関係を STM/STS と XAS/XMCD を用いて研究した。まず始めに STM による表面構造同定から、アニール温度が Fe₂N 格子形成に必要な温度よりも低い場合は表面構造の規則度が低下し、N 原子と結合を持たない Fe 原子や Fe の原子点欠陥が表面に存在することが分かった。そのような表面構造の規則度が低下した試料では、XMCD 測定から見積もられるスピン磁気モーメント (M_{spin}) の減少が確認された。しかしながら、表面に存在する構造欠陥の量は M_{spin} の大幅な減少を説明するには少な過ぎたため、さらなる原子分解能 STS 測定により原子点欠陥を含む表面のミクロな電子状態を調べた。その結果、原子点欠陥の周囲では理想的な格子秩序を有する Fe 原子の電子状態も、欠陥の大きさに比べ広範に変調されていることが分かった。この欠陥周辺での広域な電子状態変調が、試料全体の平均的な磁性の低下につながると考えられる。そのため LEED などの巨視的な構造同定手法では判別できないレベルの原子構造変化により、低次元系の磁性は大きく変化し得るという知見を得た。

最後に第6章において、 γ' -Fe₄N 原子層膜における層数と電子・磁気状態との関係を議論した。原子層数が1層から3層へと増加すると、STS 測定による表面電子構造の変化および XMCD 測定による M_{spin} の増加が確認された。各膜厚試料で層ごとに実現されている電子・磁気状態を解明するため、第一原理計算による層別の LDOS 計算を行った。その結果、各層における電子状態は上下の層の種類（真空、Cu、Fe、あるいは Fe₂N 層）および配位に強く依存し、それゆえ Fe 原子が持つ磁気モーメントが周囲の環境に大きく左右されることが分かった。この結果は実験で観測された M_{spin} の層

数依存性を良く説明し、 γ' -Fe₄N 原子層膜における原子サイト別の電子・磁気状態の解明に至った[6]。

以上のように本研究では、高品質な γ' -Fe₄N 原子層膜の作製法を確立した上で、ミクロな構造と系の電子・磁気状態との関係を、相補的な複数の実験手法と理論計算を組み合わせることで細部まで明らかにした。この系を特徴づける Fe-N 原子間の状態混成と各原子サイト・層ごとの電子・磁気状態との関係が初めて明らかになったほか、原子レベルの構造差や次元性が系の物性に及ぼす多大な影響が明らかとなった。本研究での成果により鉄窒化物のさらなる磁気特性向上が期待されるだけでなく、他の薄膜磁性や二次元物質研究とも親和性の高い本研究のアプローチが関連研究を促進すると予想される。

参考文献

- [1] J. M. Gallego *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 115417 (2004)
- [2] D. M. Borsa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 994 (2001); S. Kokado *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 172410 (2006); K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 102507 (2011)
- [3] F. Donati *et al.*, Science **352**, 318 (2016); I. G. Rau *et al.*, Science **344**, 988 (2014)
- [4] J. M. Gallego *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 136102 (2005); Y. Takagi *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 035422 (2010)
- [5] Y. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **116**, 056802 (2016)
- [6] Y. Takahashi *et al.*, arXiv:1702.01509 (2017)