

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510142

研究課題名(和文)Cu(001)表面に形成した遷移金属窒化物ナノ構造の電子状態

研究課題名(英文)Electronic structure of the nano-structured transition-metal nitrides on Cu(001) substrates

研究代表者

中辻 寛(Nakatsuji, Kan)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80311629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では金属表面上のナノスケール磁性体として、Cu(001)基板上に成長した単原子層高さのマンガン窒化物(MnN)およびクロム窒化物(CrN)の自己集積ナノパターン構造をとりあげ、それぞれ、電子状態と磁性、および原子レベルでの成長過程について調べた。MnNについては、Mnが磁気モーメントを持ち、反強磁性あるいは常磁性を示すこと、電子状態には1原子層膜であることを反映した異方性があることを明らかにした。CrNの成長メカニズムはMnNと同様だが、2種類のCrN島が成長することがわかった。

研究成果の概要(英文)：The electronic structure, magnetic properties and the growth mechanism of single-atomic layer of MnN and CrN self-assembled nano-islands on Cu(001) substrate have been investigated. MnN has been revealed to have a magnetic moment and show antiferro- or para-magnetism. Its electronic structure has significant anisotropy due to reduced dimensionality in a single-atomic height of the film. The growth mechanism of CrN nano-islands has been revealed to be very similar to that of MnN. Two kinds of CrN nano-islands were observed to grow on Cu(001) substrate.

研究分野：表面界面物性

キーワード：表面電子状態 表面磁性 自己集積化

1. 研究開始当初の背景

金属表面上のナノスケールの金属磁性体について、表面・界面特有の磁気異方性や磁気相互作用、磁気モーメントの増加など、低次元に特有の磁性を理解する研究が国内外で精力的に進められている。本研究は、磁性元素を含む表面ナノ構造として、数原子層以下の磁性遷移金属窒化物を Cu(001)表面に形成した系に着目し、磁性と電子状態との相関を明らかにしようとするものである。遷移金属窒化物については過去の理論計算で、組成と格子定数の変化に伴い、強磁性から反強磁性まで、様々な磁性を示すことが予測されている。Cu(001)表面上に1原子層程度の窒化物を形成すると、下地との格子不整合により、格子定数の変化や新奇的な周期的ナノ構造形成が期待でき、その磁性と電子状態を系統的に調べることは意義深い。代表者らは本研究開始時までに、走査トンネル顕微鏡 (STM)、X線光電子分光 (XPS)、放射光軟X線吸収分光等を用い、1ないし2原子層厚さ(1-2 ML)の CoN/Cu、MnN/Cu および NiN/Cu 表面の表面原子構造を明らかにしてきた。

このうち MnN/Cu については、図1に示す STM 像にみられるように、1原子層高さで 3 nm 四方の MnN 化合物正方形島(オレンジ色)が 3.5 nm 周期で表面全面にわたり規則配列し、1原子層深さの溝でお互いに隔てられたナノパターン構造が自己集積的に形成される[1,2]。このナノパターン形成は、MnN 層と Cu の格子定数の違いによる歪みエネルギーを最小にするメカニズムによる。さらに 5 k · 5 T での放射光軟X線吸収における磁気円二色性 (XMCD) 測定から長距離の強磁性秩序がないことは分かっているが、電子状態や磁性に関する詳しい情報は、研究開始時には得られていなかった。

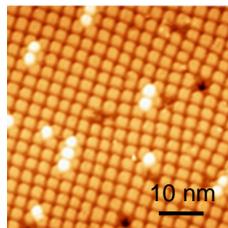


図1 MnN ナノパターンの STM 像

一方、Cr 窒化物の場合については MnN と同様に下地との格子不整合が大きく、新奇的なナノパターン形成が期待できるものの、研究開始時には STM 観察を始めたばかりであった。

[1] X.-D. Liu, B. Lu, T. Imori, K. Nakatsuji and F. Komori, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 066103.

[2] B. Lu, X.-D. Liu, K. Nakatsuji, T. Imori and F. Komori, Phys. Rev. B 76 (2007) 245433.

2. 研究の目的

前項の背景のもとに、本研究では、Cu(001)表面上に形成した磁性遷移金属窒化物とその周期的ナノ構造について、それらの磁性と電子状態との相関を明らかにし、さらにこれをテンプレートとした強磁性あるいは非磁

性金属の周期的ナノ構造を作成してその物性を調べ、それらを通して、高密度磁気記録媒体や量子デバイスへの応用にむけた、微小領域磁性や量子サイズ効果の基礎的な理解を蓄積することを目指した。具体的には (1) MnN/Cu のもつ磁性と電子状態を各種分光法を用いて明らかにする。この系は反強磁性をもつ可能性が高いので、放射光軟X線吸収における磁気線二色性 (XMLD) 測定により、反強磁性秩序の有無やネール温度を明らかにする。また価電子帯、特にフェルミレベル付近での Mn 3d の寄与を明らかにする。(2) Cr 窒化物の成長過程を主に STM を用いて明らかにする。特に MnN 同様の自己集積的なナノパターン形成が起こる条件を見出し、そのメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

研究目的を達成するための手法として、磁性測定には XMCD および XMLD 測定を、電子状態測定、元素分析には XPS および角度分解光電子分光 (ARPES) を用いた。これらの測定は主に、高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設における共同利用実験 (PAC No. 2013G682) として行った。原子構造は走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観察した。

磁性遷移金属窒化物を成長させる下地である Cu(001)表面は、Ar イオンスパッタリングと 870K でのアニーリングを繰り返して清浄化を行った。次に、イオン銃を用いてイオン化した窒素を、1原子層分(1ML)以上、室温の基板に打ち込み、さらに室温のまま Mn あるいは Cr を 1ML あるいは 0.5-3ML 程度、それぞれ蒸着した。蒸着後、MnN の場合は 470K-670K まで徐々に昇温、CrN の場合は 700K 程度で、それぞれアニールを行い、前述の MnN あるいは CrN のナノパターンを作製した。このような試料準備は超高真空槽内で行い、そのまま in situ で測定を行った。

4. 研究成果

(1) MnN/Cu(001)表面の磁性と電子状態

Cu(001)清浄表面を基板としてマンガン窒化物を成長させると、図1のように 3.5 nm 周期で正方格子状に配列する1原子層高さの MnN ナノパターン構造をとる。高分解能 STM 観察から、バルク MnN 同様の NaCl 型構造を基とする構造モデルが提案されている。バルク MnN は層状反強磁性体なので、1原子層の MnN は強磁性を示す可能性があり、また周期ナノ構造は MnN 成長に伴う格子歪みの緩和パターンと考えられることから、格子歪みや基板との相互作用が磁性に及ぼす影響も興味深い。

まず、以前行った 5T、5K の極限環境下における Mn L-edge での XMCD 測定からは、円二色性シグナルがえられず、この系は強磁性秩序を示さないことがわかってきた。しかしながら本研究において Mn 3s の XPS スペクトルを測定したところ、図2に示すように、強

磁性が示唆されている MnCu/Cu(001) 表面化合物の場合と同様に Mn 3s の交換分裂が観測された。このことから Mn は少なくともある程度の磁気モーメントを保持した状態にあることがわかる。したがって強磁性ではないものの、反強磁性あるいは常磁性を示すであろうと考えられる。

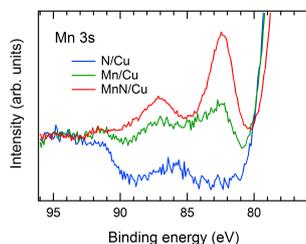


図 2 Mn 3s XPS スペクトルの比較

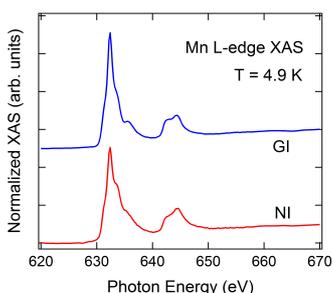


図 3 Mn L-edge XAS の偏光依存性

そこで反強磁性秩序を調べるのに有効

な Mn L-edge における XMLD 測定を、直線偏光の入射角を面直入射と面内入射を比較することで行ったところ、図 3 に示すような明らかな偏光依存性がみられた。ところがこの依存性はバルク MnN のネール温度(650 K)直下の 620 K まで昇温しても変化しなかったことから、反強磁性秩序を反映した磁気線二色性ではなく、1 原子層の MnN がもつ結晶場の異方性を反映していると考えられる。したがって、反強磁性か常磁性かという問題については結論を得ることができなかった。

さらに、Mn 3p-3d 共鳴条件下での ARPES 測定を行ったところ、フェルミエッジ付近に小さなピークがみられ、これは Mn 3d 状態によって MnN が金属的な状態にあることを示唆している。このことは、Mn 3p XPS スペクトル形状が金属 Mn のそれと類似していることや、Mn 2p XPS スペクトル形状における poorly screened ピークの強度が弱い、即ち電子相関が弱いこととコンシステントな結果である。Mn-N 結合の存在あるいは下地 Cu との相互作用によって、電子相関が弱く金属的な振舞いを示すと考えられる。

(2) CrN/Cu(001)表面の成長過程

CrN の成長は、主に 2 つの方法で行った。1 つは、下地 Cu に N を 1ML 導入後 670K 程度でアニールを行い、窒素飽和吸着 Cu(001)表面を作製後、Cr を蒸着して再度 670K 程度でアニールする方法で、このとき Cu 表面上に小さい四角形の Cr 窒化物が点在するような表面が得られる。XPS で組成を確認したところ、Cr の膜厚が小さいときには CrN、大きくなると Cr₂N に変化することがわかった。もう 1 つの方法は、下地 Cu に N を 1ML 以上導入後、アニールすることなく室温で Cr を蒸着し、

その後 700K で 15 分アニールする方法で、このとき Cu 表面には 2 種類の島が成長した。XPS で組成を調べたところ両方とも CrN であり、STM 像からは 2.5nm 四方、3.5nm 四方で、NaCl 型の原子配列をとることがわかった。これらはそれぞれ 3nm、4nm の周期をもって、MnN の場合と同じように規則配列していた。ただし、下地 Cu の最表面に埋め込まれる形で配列し、MnN とよく似た配列で、Cr が 3ML になるとほとんどが規則正方配列構造となった。以上の結果から、これらのナノパターン形成のメカニズムは、MnN の場合と同様に、基板 Cu 格子との格子不整合に伴う CrN 島の面内での格子歪を、島の隙間に 1 原子層低い領域を規則的に挟むことで解消する歪緩和のメカニズムである、即ち、CrN 島同士の短距離相互作用によるものと結論付けた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

P. Krukowski, T. Iimori, K. Nakatsuji, M. Yamada and F. Komori, Fabrication and characterization of strain-driven self-assembled CrN nanoislands on Cu(001), Journal of Applied Physics, 査読有、113、2013、174309.

DOI: 10.1063/1.4803690

P. Krukowski, T. Iimori, K. Nakatsuji, M. Yamada and F. Komori, Growth and structure of CrN nanoislands on Cu(001) studied by scanning tunneling microscopy and X-ray photoemission spectroscopy, Thin Solid Films, 査読有、531、2013、251-254. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.12.026

[学会発表](計 4 件)

中辻寛、飯盛拓嗣、高木康多、横山利彦、小森文夫、Cu(001)表面上に成長した MnN 超構造の電子状態、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 21 日、早稲田大学(東京都新宿区)

K. Nakatsuji, T. Iimori, Y. Takagi, T. Yokoyama and F. Komori, Electronic states of MnN superstructure on Cu(001), 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、2014 年 11 月 4 日、くびきメッセ(島根県松江市)

F. Komori, P. Krukowski, T. Iimori, K. Nakatsuji and M. Yamada, Strain-driven self-assembled CrN nanoislands on Cu(001), 19th International Vacuum Congress (IVC-19)、2013 年 9 月 12 日、パリ(フランス)

Pawel Krukowski, 中辻寛, 飯盛拓嗣, 小森文夫、銅(001)表面上の窒化クロム超薄膜の形成 II、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26 日、広島大学(広島県東広島市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.materia.titech.ac.jp/~hirayama/2009hirayamalabHP/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中辻 寛 (NAKATSUJI, Kan)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
准教授
研究者番号：80311629

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

小森 文夫 (KOMORI, Fumio)
東京大学・物性研究所・教授
飯盛 拓嗣 (IIMORI, Takushi)
東京大学・物性研究所・技術専門職員
Pawel Krukowski
東京大学・物性研究所・博士研究員
山田 正理
東京大学・物性研究所・技術補佐員
高木 康多 (TAKAGI, Yasumasa)
分子科学研究所・助教
横山 利彦 (YOKOYAMA, Toshihiko)
分子科学研究所・教授