

Fe_xNbS₂ (x = 0.239, 0.325) の角度分解光電子分光

斎藤 祐児^{a,b}, 小林 啓介^b, 松下 智裕^b, 中野 岳仁^b
山村 泰久^c, 辻 利秀^c, 小矢野幹夫^c, 片山 信一^c

^a日本原子力研究所・関西研究所, ^b高輝度光科学センター, ^c北陸先端大ナノテクセ・材料

背景

2次元層状結晶は、層間のナノスケールの隙間（ファンデアワールスギャップ）へ様々なアルカリ金属、遷移金属、有機分子等をインターカレーションすることにより母結晶の性質を変化あるいは新しい機能を付加させることができる。即ち、母体結晶の骨組みのもとに、電子や正孔あるいは磁性等の導入が可能であり、物質設計及び物性制御の観点において、有効な手法の一つである。今回対象とするFe_xNbS₂は、このような一連の物質群に属し、x = 1 / 4 および 1 / 3 において2a × 2a及び√3a × √3aのFeの2次元ナノ超格子構造を自己編成する。1 / 4 < x < 1 / 3 では常磁性－反強磁性転移、x < 1 / 4 ではスピングラス転移が起こる。x ≈ 1 / 4 の試料の相転移温度は約150Kで、他の組成のそれより100 K程度高い。また、最近の詳細な測定により、x = 1 / 3 試料の相転移は、40-50K間の3つの相転移からなることが見出されている。さらに、このようなFe原子の磁気秩序が、母結晶の電気的性質に大きく影響を及ぼしていることが観測されている。

近年、人工的に（力づくで）作られたナノ構造が注目されることが多いが、本物質系は、例えばフラーレンやソフトマテリアルのような、ある程度自然の力を借りて作られるナノ材料と位置付けることができる。

一方、半導体素子等によく知られるように、表面・界面の性質は積極的に利用されている。表面・界面は今後ますます重要になるが、その電子状態の高い精度での評価、解明が重要であることは明らかである。我々が対象とし

ている物質系のようにFeがインターカレーションされた界面電子状態には不明な点が多く、今回、軟X線を励起光とする、価電子帯の角度分解光電子分光（ARPES: Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy）を行い、固体中の電子のエネルギーバンドの運動量分散を調べた。これは、母体に加わった物性と電子状態の関連を詳細に調べることであり、物質設計および物性制御に貢献することができる。

実験

実験はBL25SUの光電子分光ステーションで行った。本装置内の超高真空中で、単結晶

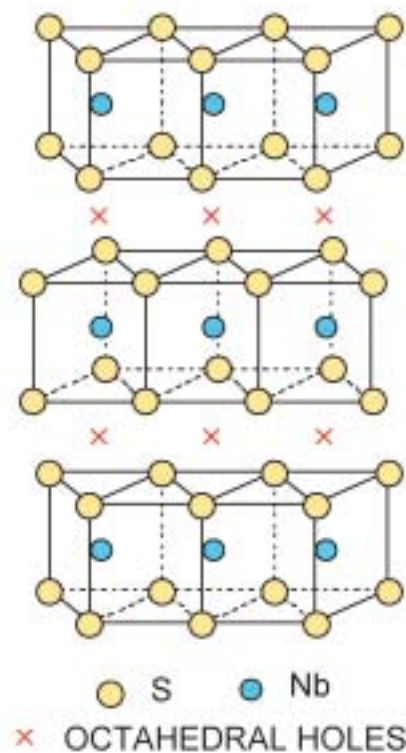


図1 2H-NbS₂の結晶構造。Fe原子はNbS₂層間の正八面体の位置 (X) を占める。

試料を壁開することにより、清浄且つ平坦な表面を得た。また試料を約20Kに冷却して測定を行った。

この装置で使用されている静電半球型電子エネルギー分析器（ガンマデータ-シエンタ社製 SES-200）は、±6度以内の光電子の放出分布を同時に測定することができる。

結果及び考察

図2に光エネルギー（ $h\nu$ ）680eVで測定した $\text{Fe}_{0.239}\text{NbS}_2$ のARPESスペクトルを示す。検出角度に依存して、スペクトル形状が大きく変化し、バンド分散の様子が明瞭に観測されている。本スペクトルは、母体である2H- NbS_2 のブリルアン・ゾーン中の Γ -M-L-A

を含む面についての測定結果であり、その範囲はほぼ第一ブリルアン・ゾーン1つ分（M- Γ -M）に相当する。エネルギー分解能は約0.2eVに設定し、測定時間は1時間程度であった。

また、励起光エネルギーを変えることにより、へき開面と垂直方向（ Γ -A）に関する測定を行い、この方向についてもバンド分散を観測した。

さらに、 $x=0.325$ の試料に関しても同様の測定を行い、 $x=0.239$ の場合とはかなり異なったバンド分散が得られた。

これらの実験結果は、Feをインターカレーションすることにより、バンド構造が変化することを示しており、本系の電子状態解明に関して、非常に重要な情報を与える。

今後の課題

これまで作成の困難であった母体物質である NbS_2 の単結晶が最近可能となっており、本物質についても価電子帯のARPESの測定を行い、実験的な系統的研究によって、母体の電子状態変化、磁性を発現するFeの3d電子状態を調べていく予定である。

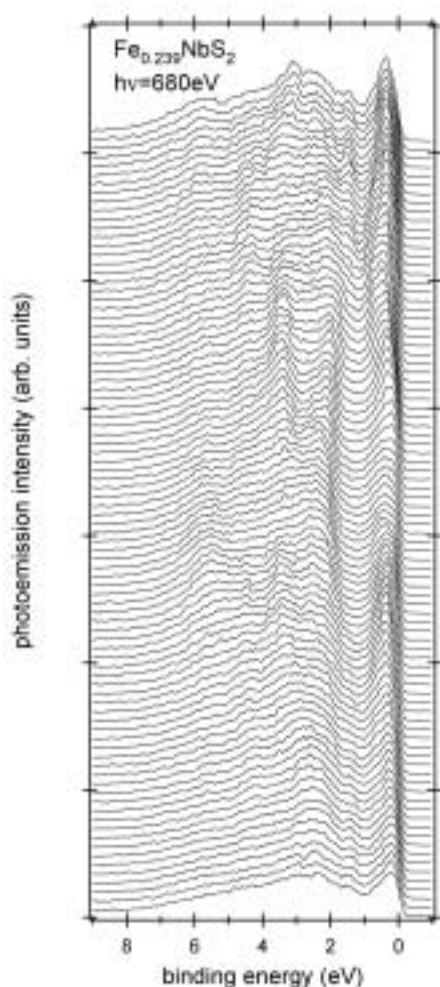


図2 光エネルギー680eVで測定した Fe_xNbS_2 の価電子帯の角度分解光電子分光スペクトル。