

## Fe<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub> ( $x=0, 0.239, 0.325$ )の軟 X 線分光

齋藤祐児<sup>a</sup>, 小林啓介<sup>b</sup>, 松下智裕<sup>b</sup>, 脇田高德<sup>b</sup>

加藤素文<sup>c</sup>, 木田孝則<sup>c</sup>, 山村泰久<sup>c</sup>, 辻利秀<sup>c</sup>, 小矢野幹夫<sup>c</sup>, 片山信一<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 日本原子力研究所・関西研究所, <sup>b</sup> 高輝度光科学センター, <sup>c</sup> 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）に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。本物質系は、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。

我々が対象とした Fe<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub> は、このような一連の物質群に属し、 $x \approx 1/4$  及び  $1/3$  において Fe 原子は  $2ax2a$  及び  $\sqrt{3}ax\sqrt{3}a$  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。 $x \approx 1/4$  の試料の相転移温度は約 150K で、他の組成のそれより 100K 程度高い。また、最近の詳細な測定により、 $x \approx 1/3$  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、母結晶の電氣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。

インターカレーション物質の電子状態は、リジッドバンドモデル(rigid band model)を用いてしばしば記述される。このモデルでは、Fe 原子はイオン化され、Fe に残った 3d 電子は局在する。また、母体の電子状態は、Fe から Nb 4d バンドへの電荷移動によりフェルミエネルギーが上昇するのみで、基本的に変化しないという描像である。一方、いくつかの系においては、この単純なモデルでは不十分であるという指摘が最近なされており、不明点も多く残されている。

我々は、軟 X 線を励起光とする光電子分光(PES:

PhotoElectron Spectroscopy) を  $x=0, 0.239, 0.325$  について行い、高い精度での電子状態評価を試みた。純良単結晶の得られている  $x=0.239, 0.325$  に関しては、前回に引き続き、価電子帯の角度分解光電子分光 (ARPES: Angle Resolved PES) を行い、固体中電子のエネルギーバンドの運動量分散を調べた。また、ARPES は、物性の起源の解明に有力な情報を与えるフェルミ面構造を調べることができる。これらの実験的な系統的研究は、Fe の濃度変化に対するバンド分散の変化に注目し、母体からの電子状態の変化、Fe の 3d 成分の寄与や遍歴性などを明らかにすることを目的とする。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、物質設計及び物性制御に役立つ。

**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、試料をへき開することにより、清浄且つ平坦な表面を得た。試料は約 20K に冷却して測定を行った。

**結果及び考察:** 内殻 PES の結果の一例として、図 1 に光エネルギー ( $h\nu$ ) 650eV で測定した  $x=0, 0.239, 0.325$  試料の Nb 3d 内殻 PES スペクトルを示す。スピナー軌道分裂した  $3d_{5/2}$  及び  $3d_{3/2}$  メインピークの高結合エネルギー側約 0.8eV にサテライト構造が付随し、 $x$  の増加とともにメインピークとの相対強度が減少しているのが観測されている。このスペクトル形状の変化は、自然幅と同程度以下のエネルギー分解能(80meV)での測定

によって、明瞭に観測されたものである。内殻 PES では、特定の元素に局在した内殻電子を光励起し、外殻電子の情報が内殻正孔との相互作用を通じて検出される。このサテライト構造は、光電子放出終状態での遮蔽効果として解釈でき、Fe からの電荷移動量による Nb 4*d* バンド電子数の増加がサテライト強度の減少として観測されているとして矛盾無く説明できる。

母体である 2*H*-NbS<sub>2</sub> の価電子帯スペクトルは、多結晶試料に対する測定であるため、状態密度の測定に対応する。バンド計算によって得られている状態密度は、実験結果の形状をかなり良く再現することがわかった。

価電子帯 ARPES は  $x=0.239$  及び  $0.325$  試料共に、母体のブリルアンゾーンにおける  $\Gamma$ ML 及び  $\Gamma$ AHK 面に対して測定した。一例として、図 2 に Fe<sub>0.239</sub>NbS<sub>2</sub> の  $\Gamma(A)$ - $K(H)$  方向の測定結果を光電子放出角度及び結合エネルギーに対する強度マッ

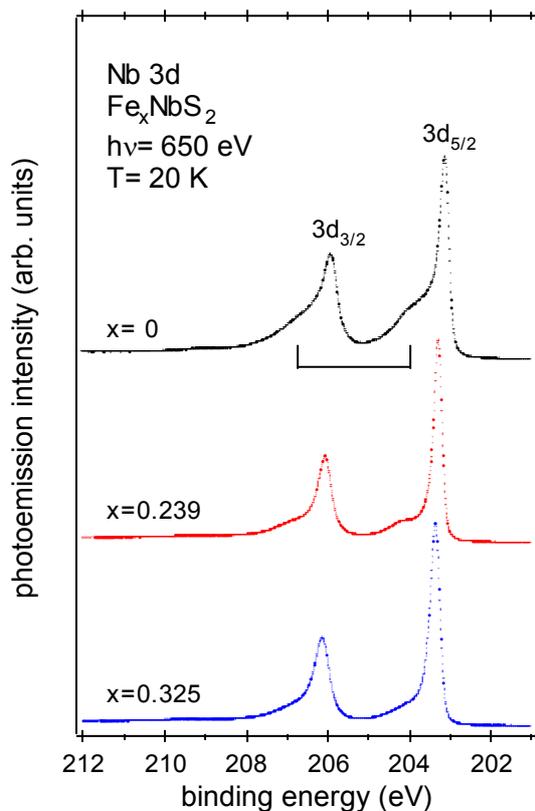


図 1 Fe<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub> ( $x=0, 0.239, 0.325$ ) の Nb 3*d* 内殻光電子スペクトル。

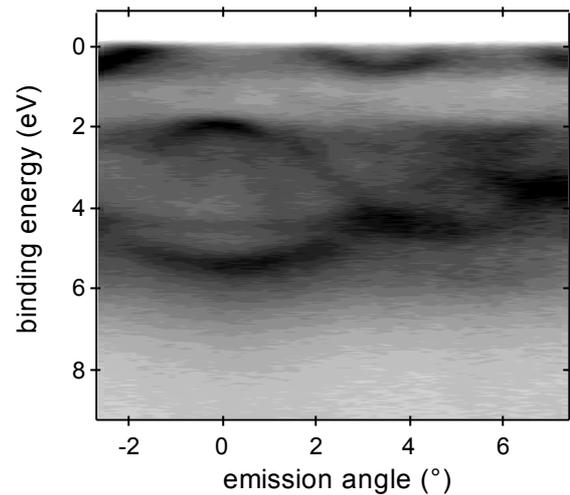


図 2 Fe<sub>0.239</sub>NbS<sub>2</sub> の角度分解光電子分光の結果。

プ (検出器の感度分布のみ補正) として示す。黒い部分がスペクトル強度が大きく、その放出角度依存性はバンド分散を反映する。結晶運動量の試料表面に平行な成分  $k_{\parallel}$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) は、光電子の運動エネルギー  $E_k$  (eV) 及び放出角度  $\theta$  を用いて、 $k_{\parallel}=0.512(E_k)^{-1/2}\sin\theta$  で与えられ、放出角度  $0-5.7^\circ$  が  $\Gamma(A)$ - $K(H)$  に対応する。

Fe 濃度依存性は、フェルミエネルギー (結合エネルギー=0) 直下のバンド構造に顕著に観測された。

**今後の課題** : Fe<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub> ( $x=0, 0.239, 0.325$ ) について、価電子帯及び内殻光電子分光を行い、体系的な実験データを得ることができ、明瞭な  $x$  依存性を観測することができた。現在、実験データの解析中で、Fe のインターカレーションによる電子状態変化を細かく検討していきたい。

### 発表論文

- [1] 斎藤祐児他、第 58 回日本物理学会年次大会 (ポスター発表)
- [2] 斎藤祐児他、第 16 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (ポスター発表)