

## SPELEEM を用いた単一分子ナノシートの電子状態の研究 Study of the electronic structure of a single molecular nanosheet

小野寛太<sup>a</sup>, 小谷佳範<sup>a</sup>, 谷内敏之<sup>b</sup>, 小嗣真人<sup>c</sup>, 長田実<sup>d</sup>, 赤塚公章<sup>d</sup>, 渡辺義夫<sup>c</sup>,  
佐々木高義<sup>d</sup>

Kanta Ono<sup>a</sup>, Yoshinori Kotani<sup>a</sup>, Toshiyuki Taniuchi<sup>b</sup>, Masato Kotsugi<sup>c</sup>, Minoru Osada<sup>d</sup>,  
Kosho Akatsuka<sup>d</sup>, Yoshio Watanabe<sup>c</sup>, Takayoshi Sasaki<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 高エネルギー加速器研究機構, <sup>b</sup> 東大物性研, <sup>c</sup> 高輝度光科学研究センター, <sup>d</sup> 物質・材料研究機構  
<sup>a</sup>KEK, <sup>b</sup>ISSP, <sup>c</sup>JASRI, <sup>d</sup>NIMS

層状化合物を単層剥離して得られる遷移金属酸化物ナノシートの単体での電子状態を放射光光電子顕微鏡(SPELEEM)を用いた X 線顕微分光で解明することを目的として研究を行った。AFM 観察および PEEM 観察から、ナノシートの厚みは約 1nm, 広がり数は数  $\mu\text{m}$  ~ 十数  $\mu\text{m}$  と極めて異方性の高い形状であることが分かった。SPELEEM の光電子分光モードを用いた測定ではナノシート部分からのみ Co 2p の光電子スペクトルを確認した。また、Co 2p メインピークに伴って強いサテライトピークが観測され、ピーク位置とピーク形状から 3d 電子が局在していることと、Co の価数が 2 価であることが分かった。また、nano-XAS 測定においても Co L-吸収端で非常に明瞭なピークが確認できた。また、単層状態と積層状態におけるスペクトルを比較することにより、単一層における Co の電子状態は積層状態と同じであり、層間で電荷移動は起きていないことが分かった。

We investigated the local electronic structures of a molecularly thin ferromagnetic  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  nanosheet by means of x-ray nanospectroscopy with spectroscopic photoemission and low energy electron microscopy. By analyzing the Co 2p x-ray absorption and photoemission spectra, the chemical state of doped Co ions in individual  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  nanosheet was found to be  $\text{Co}^{2+}$  low-spin state, which is consistent with previous magnetization data and first-principles calculation (M. Osada et al., Phys. Rev. B **73**, 153301 (2006)). Furthermore, we employed photoelectron emission microscopy to image the variation in chemical states in  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  nanosheets with different stacking structures and clarified the identical  $\text{Co}^{2+}$  low-spin state in monolayer and overlapped cases.

キーワード：ナノシート、遷移金属酸化物、ナノ材料、X 線ナノ分光

**背景と研究目的：** 近年、試料作製技術の発達により、様々な機能をもった低次元系物質の作製が可能となった。われわれは層状化合物を単層剥離して得られる遷移金属酸化物ナノシートについて精力的に研究を進めている。これらの物質は近年盛んに研究されているグラフェンの遷移金属酸化物版とでもいふべきナノ材料であり、室温強磁性などの興味深い物性を示すことが知られている。また、これらのナノシート材料について単一のナノシート状態で X 線顕微分光を行い、電子状態を明らかにすることは、物性解明のみならず今後の物質設計においても極めて重要である。本研究では  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ナノシートを作製し研究を行った。この物質は室温で強磁性を示すこと、巨大な磁気光学効果を発現することが知られている[1,2]。

**実験：** 実験は BL17SU に設置されている分光型低速電子顕微鏡装置 (SPELEEM) を用

いた。SPELEEM では、ナノ領域の X 線吸収分光 (nano-XAS) 測定および光電子分光測定が可能である。装置の空間分解能は 35 nm である。本研究においては、Co の 2p-3d X 線吸収スペクトルおよび Co 2p 光電子スペクトルの測定を行った。図 1 に用いた実験装置を示す。

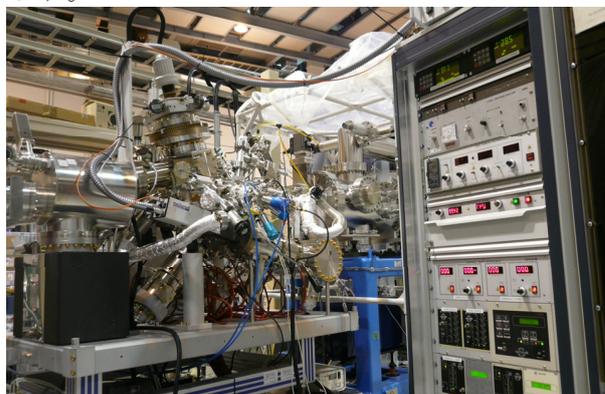


Fig. 1. SPELEEM system at BL17SU of the SPring-8. The spatial resolution of the system is 35 nm.

結果、および、考察： 図 2 に AFM 観察の結果を示す。図 2 の AFM 観察および SPELEEM 観察から、シートの厚みは約 1nm, 広がりは一数  $\mu\text{m}$  ~ 十数  $\mu\text{m}$  と極めて異方性の高い形状であることが分かった。

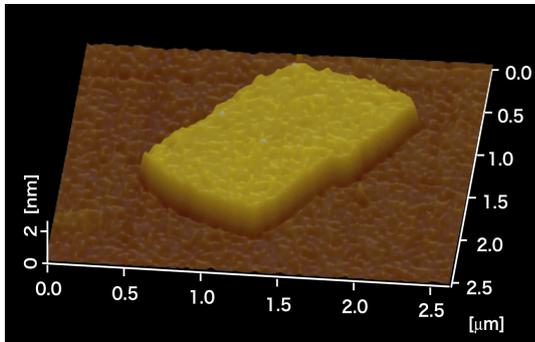


Fig. 2. AFM image of a TiCoO<sub>2</sub> nanosheet.

次に、ナノシートの電子状態を明らかにするため、SPELEEM の光電子分光モードを用いて、ナノシートの局所光電子分光測定を行った。測定の結果ではナノシート部分からのみ Co 2p の光電子スペクトルを確認した。また、Co 2p メインピークに伴って強いサテライトピークが観測され、ピーク位置とピーク形状から 3d 電子が局在していることと、Co の価数が 2 価であることが分かった。

次に、単一のナノシートの電子状態を解明するために高い空間分解能で nano-XAS 測定を行った。図 3 に単一ナノシート内の異なる場所における Co 2p-3d nanoXAS スペクトルを示す。図から分かるように Co L-吸収端で非常に明瞭なピークが確認できた。また、異なる場所のスペクトルに違いが見られないことやスペクトル形状から、ナノシート内ではドーパされた Co が均一に分布していること、Co ドープナノシートにおける室温強磁性は Co 偏析によるものではないことが明らかになった。[3]

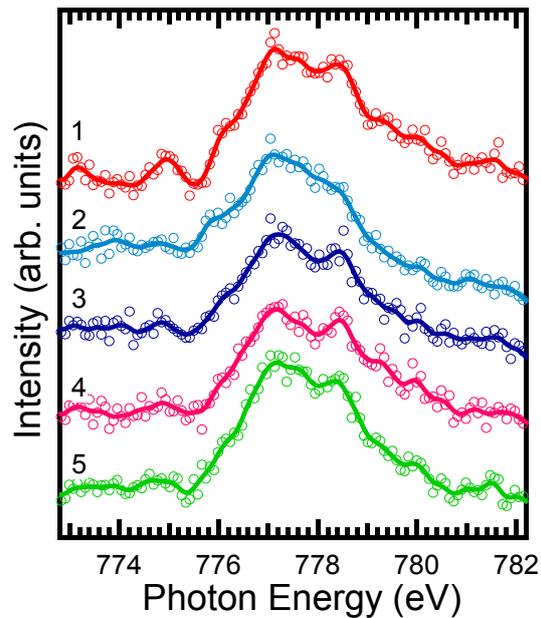


Fig. 3. Nano-XAS spectra from a single molecular nanosheet. Co 2p-3d XAS spectra are clearly shown.

今後の課題： 今回われわれが開発した SPELEEM を用いた X 線ナノ分光手法により、単一分子ナノシートの電子状態を測定することが可能になった。本手法をグラフェンを始めとする他のナノ材料の解析に非常に有効であることが分かった。今後は本手法をさらに発展させた実験を計画したい。

#### 参考文献

- 1) M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, *Phys. Rev. B.* **73**, 153301 (2006).
- 2) M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **18**, 295 (2006).
- 3) Y. Kotani et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 093112 (2008).