

放射光光電子顕微鏡を用いた遷移金属酸化物ナノシートの 電子状態に関する研究

Study of electron state in transition metal oxide nanosheets using a Synchrotron Radiation Photoelectron Emission Microscope.

小野寛太^a, 小谷佳範^a, 谷内敏之^b, 長田実^c, 佐々木高義^c, 小飼真人^d, 渡辺義夫^d
Kanta Ono^a, Yoshinori Kotani^a, Toshiyuki Taniuchi^b, Minoru Osada^c, Takayoshi Sasaki^c,
Masato Kotsugi^d, Yoshio Watanabe^d

^a 高エネ研・総研大, ^b 東大物性研, ^c 物材機構, ^d 高輝度光科学研究センター

^a KEK・SOKENDAI, ^b ISSP, ^c NIMS, ^d JASRI

室温強磁性体である遷移金属酸化物単分子層膜の電子状態を調べるために SPring-8 BL17SU の分光型低速電子顕微鏡を使ってナノスケール X 線吸収測定を行った。試料は Fe を高濃度にドーピングしたチタニアナノシートである。Fe 原子の化学状態は Fe³⁺ が支配的であり、異なる積層構造であっても化学状態に変化は見られなかった。

The nanoscale x-ray absorption spectroscopy was performed using SPELEEM (Spectroscopic Photoemission and Low Energy Electron Microscopy) at SPring-8 BL17SU to clarify the chemical states of molecularly thin transition metal oxide as room temperature ferromagnetic. The sample is the titania nanosheets doped Fe in high concentration. We revealed that the chemical states of doped Fe atoms mainly consist of Fe³⁺, and the chemical states stay constant with different stacking structures as single and overlapped nanosheets.

キーワード：遷移金属酸化物、光電子顕微鏡、X 線吸収分光

背景と研究目的： 層状酸化物を単層剥離して得られる遷移金属酸化物ナノシートは、二次元性や物質設計の自由度の高さから、新しい機能性材料として注目を集めている。特に Co や Fe で置換したチタニアナノシートが室温で強磁性体を発現し、近紫外光領域で大きな磁気光学効果(ファラデー回転角 10⁴ deg/cm 以上)を持つことが長田氏らにより報告されており[1],[2]、高密度記憶材料や光アイソレーターといった磁気光学材料としての応用が期待される。また、Co と Fe を同時に置換したナノシートや Co ドープナノシートと Fe ドープナノシートを交互に積層させた超格子膜においては、単一種ドーピングナノシートと比較して数十倍の大きな磁気光学特性が実現することが明らかになっている[3]。これは面内あるいは層間で、ドーピングされた金属イオン間に相互作用が働いているためと考えられる。しかし、従来の実験技術では、単層での電子状態および磁気構造を得ることや、界面を局所的に調べることは困難であった。BL17SU に設置された分光型低速電子顕微鏡(SPELEEM)を用いた測定は高い空間分解能を生かした X 線吸収分光、X 線光電子分光、元素

マッピングなどの多彩な測定が可能であり、このような微小試料を評価・分析できる極めて優れた手法といえる。本研究では、これらナノシートが大きな磁気光学効果を発現するメカニズムを解明することを目的としてその物性・電子状態を解明するために、X 線ナノ分光を行った。

実験： 測定はBL17SUのSPELEEMで行った。試料は母結晶となる層状チタン酸化物を単層剥離して作製し、Langmuir-Blodgett法で原子平滑なSrTiO₃:Nb_{0.5wt%}基板上に成膜した。AFMやPEEM像からナノシートのサイズは面内方向がサブμm~数μm、膜厚1nm程度であった。空間分解能の低下を招く、光電子顕微鏡の試料固定軸がわずかに揺れる現象を、独自に開発したソフトウェアを用いて解析的に補正し、実効的空間分解能を向上させることに成功した。

結果、および、考察： 図1にFeをドーピングしたナノシートのFe化学マップを示す。これはFeのL₃吸収端とプリエッジ領域のPEEM像の差分から得られたもので、明るく表示された場所にFe原子が存在していることを示している。

中央の一際明るい領域はナノシートの積層部分である。図2にFe化学マップのヒストグラムを示す。積層構造に伴い、XAS強度が離散的に変化していることが確認できる。

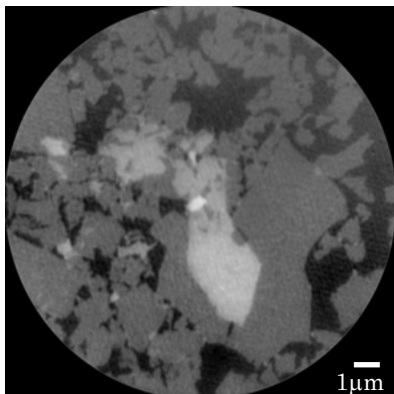


Fig.1. Fe chemical map of the $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ nanosheets

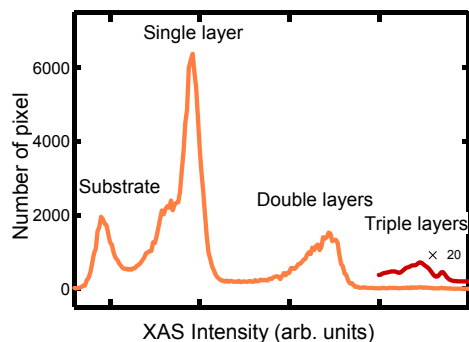


Fig.2. Histogram of fig.1.

X線ナノ分光法によって単一のFeドープチタニアナノシートの電子状態を測定し、面内のFeの化学状態が均一であることと3価状態であることを明らかにした。また、図3(a)(b)に示すように部分的に積層した領域でも単一層部分と比較して化学状態に変化はなかった。Fe L_3 吸収スペクトル形状からFeは金属的ではないことが明らかであり、積層Feドープナノシートでの磁性光学特性が、析出した金属Fe由来ではないことを明らかにした。

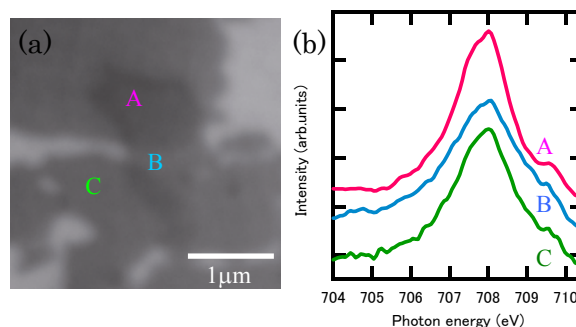


Fig.3. (a) PEEM image and three different areas are shown in the figure.

(b) Fe L_3 XAS spectra of these areas.

今後の課題： 本研究により膜厚1nm程度の試料および、その積層構造の解析に非常に有効な測定方法であることが分かった。多色積層により、物性が変化するナノシート材料も報告されており、同様の解析が原因の解明に役立つと期待できる。(Co, Fe)同時置換ナノシートの電子状態をX線ナノ分光法によって調べた実験では、遷移金属の電荷移動を示唆する結果が得られている。より詳細な実験から磁気光学特性が増大する磁性発現機構を解明したい。

参考文献

- 1) M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **73**, 153301 (2006).
- 2) M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, *Adv. Mater.* **18**, 295 (2006).
- 3) M. Osada, and T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2503 (2009)