

SPELEEM を用いた単一分子ナノシート超格子の 電子状態・化学状態の研究

Study of electronic and chemical state in transition metal oxide nanosheet superlattices using Spectroscopic Photoelectron and Low Energy Electron 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, 小嗣真人^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, ^bISSP, ^cNIMS, ^dJASRI

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を積層させたナノシート超格子の電子状態および化学状態について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 μm ~ 十数 μm と極めて異方性の高い形状であることが分かった。遷移金属酸化物超格子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 を高濃度にドーブしたチタニアナノシートと Co を高濃度にドーブしたチタニアナノシートとの超格子である。Fe を高濃度にドーブしたチタニアナノシートは単体では Fe 原子の化学状態は Fe^{3+} が支配的であるが、超格子にすることにより界面で電荷移動が起こることが分かった。

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 Fe^{3+} , 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 10^4 deg/cm 以上)を持つことが長田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、単一種ドープ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、ドーブされた金属イオ

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： 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22 nmである。図1に用いた実験装置を示す。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。

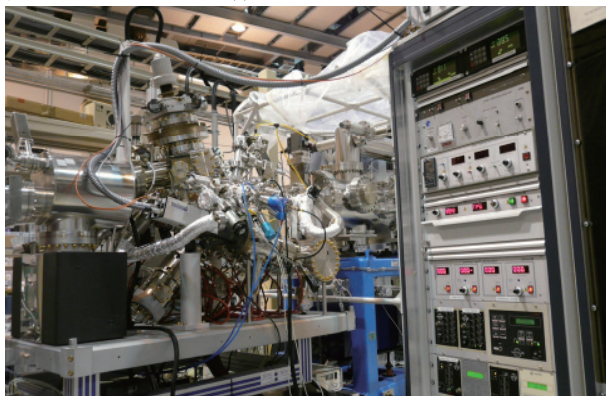


Fig. 1. SPELEEM system at BL17SU of the SPring-8. The spatial resolution of the system is 22 nm.

結果と考察： 図2にCoをドーピングしたナノシートのAFM像を示す。面内方向がサブμm~数μm、膜厚1nm程度であり、強い二次元異方性を持っていることが分かる。

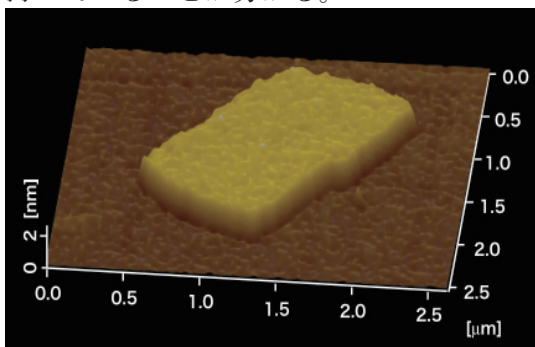


Fig.2. AFM image of the Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ nanosheets

図3にFeをドーピングしたナノシートの化学マップを示す。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。

今のところ電子状態の解析が完全には終了して

いないが、X線ナノ分光法によってFeドーピングチタニアナノシートとCoドーピングチタニアナノシートの超格子の電子状態を測定し、単体では面内の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。さらに超格子にすることによって界面で電荷移動が生じることが明らかになった。

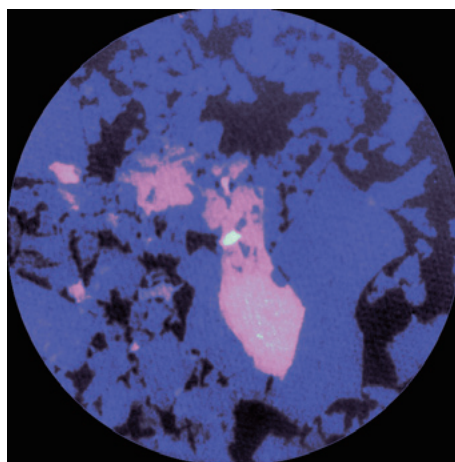


Fig.3. Chemical map of the Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂ nanosheets

今後の課題： 本研究により膜厚1nm程度の試料および、超格子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)