

氏 名 小谷 佳範

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1328 号

学位授与の日付 平成 22 年 3 月 24 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 光電子顕微鏡を用いた二次元ナノ材料の X 線分光法の  
開発とそのキャラクタリゼーションに関する研究

論文審査委員 主 査 准教授 間瀬 一彦  
教授 野村 昌治  
教授 飯田 厚夫  
教授 柳下 明  
教授 尾嶋 正治（東京大学）

## 論文内容の要旨

近年、ナノメートルサイズの物質が持つ新しい機能への期待から、種々のナノ構造物質が作製されている。ナノ構造物質の物性を評価する手法としてナノ空間分解能を有する測定技術の開発が、重要になってきている。中でも、光電子顕微鏡による測定は、高い空間分解能を有する上に、化学状態、電子構造、磁性構造を二次元像として捉えることができるため、物性評価においては極めて強力な手法となっている。本論文では、光電子顕微鏡の実効的な空間分解能を向上させ、二次元ナノ材料の局所的電子状態を評価する研究を行った。

物質の電子状態や化学状態を調べるためには、X線光電子分光により内殻電子およびフェルミ準位近傍の電子の状態を調べる方法が一般的である。X線により試料内部で励起された電子は、試料表面から真空中に放出される。このとき、電子のエネルギーをアナライザーで分光すると同時に、試料の二次元情報を保ったままマイクロチャンネルプレートおよびスクリーンに投影する装置を光電子顕微鏡と呼ぶ。実験はSPring-8のBL17SUの分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡 (SPELEEM) を用いて行った。SPELEEMの実験装置および、測定手法は確立されているが、単分子層厚の二次元物質が示す非常に弱い信号から化学状態、電子構造を解析することは困難である上に、長時間観察下の試料ドリフトによって著しい空間分解能の低下を招いており、解析上の問題を抱えていた。当システムの空間分解能は短時間で測定ができるPEEMモードにおいて最小22 nmであるが、X線吸収測定時の実効的分解能は前述の原因により100 nm以上であり、ナノ材料の局所電子状態を議論するには不十分な性能であった。そこで本研究では、画像解析により空間分解能の低下を回避する解析手法を開発し、遷移金属チタニアナノシートの観察に応用した。初めにリファレンスとなるPEEM像を指定し、エネルギースキャン中に生じるPEEM像と比較し、二次元の相互相関関数を計算する。二次元相互相関関数の最大値の指標を元に、再シフト量を見積もる。こうして各PEEM像をシフトすることで、長時間スキャン時の分解能低下を1ピクセル以下に抑えた。もう一つの問題点として、試料面に対し放射光が当たる相対位置が徐々に変化し、光電子量の定量的な解析を妨げる現象が観測された。この変化の原因は試料と静電レンズ間の数mmのギャップ間にかかる高電圧により、放電が誘起され熱的揺らぎ生じ、これによって試料固定軸の不規則な伸縮が起こり光の位置が変化するものと考えられている。また、第三世代シンクロトロン放射光では光のスポットサイズがPEEMの視野よりも小さいため、視野内の試料が不均一に照射され、光電子の定量的な解析を妨げていた。これらの問題を解決するため、不均一な放射光強度分布を補正する手法を開発した。まず、基板からの光電子量は等しいと仮定し、これらの領域の単位面積あたりの光電子量から放射光強度分布近似曲面を見積もった。次にすべてのPEEM像中のピクセル強度をこの近似曲面の値で除算することで全視野に渡って規格化を行った。以上の試料ドリフト補正法、不均一光補正法で、個別でかつ微小なナノシートの化学状態を測定できるようになり、各層厚ごとの被覆率もPEEMから定量的に求めることができるようになった。

以上の手法を応用し、室温で強磁性体を発現するCoやFeで置換したチタニアナノシートの添加した原子の化学状態を局所的に調べた。その結果、CoおよびFeの化学状態が均一であること、及びそれぞれの原子が酸化状態であることから、これらのナノシートでの磁性特性は凝集した金属によるものではないことを明らかにした。また、積層した領域でも一層のナノシートと化学状態に変化はなかった。次にCoとFeを同時に置換したナ

ノシートやCo置換ナノシートとFe置換ナノシートを交互に積層させた超格子膜では、単一置換ナノシートと比較して数十倍の大きな磁気光学特性が発現すると報告されており、その原因を微視的な観点から明らかにした。同時置換ナノシートおよび超格子膜ではCoを添加すること、もしくは最隣接層にCo置換ナノシートが存在することでFe原子が電荷移動を起こし、2価と3価の複数の原子価を持つことを明らかにした。

以上より、本研究では放射光を用いた光電子顕微鏡の解析方法を最適化することで1分子層厚に過ぎない二次元ナノ材料の化学状態および電子状態を高空間分解能で評価することに成功した。

## 博士論文の審査結果の要旨

二次元ナノ材料（ナノシート）は厚さが単分子層厚（約1 nm）でアスペクト比100を超える面方向の広がりを持った物質であり、小分子ともバルクとも異なる物性を示すことから、新規機能性材料の一つとして近年大きく注目を集めている。特に、層状遷移金属酸化物を単層剥離して得られるナノシートは、透明で高い磁気光学特性を示すために、光アイソレーターへの応用が期待されるとともに、その物性を微視的な電子状態から理解することが基礎科学における重要課題となっている。また、ナノシートの微視的物性評価法の開発は応用、実用分野においても渴望されている。

ナノシートは極めて小さいため、従来の分光法ではシグナルが弱く、個々のシートの局所電子状態は議論できなかつた。そこで申請者は、光電子顕微鏡（PEEM）を用いた層状遷移金属酸化物ナノシート研究に取り組み、顕微X線吸収スペクトルを30 nm程度の空間分解能で測定して、局所電子状態に関する重要な知見を得た。

論文は7章から構成されている。第1章では研究の背景と目的、第2章ではPEEMの原理、第3章ではPEEM画像補正法の開発、第4章ではPEEM測定に適した遷移金属酸化物ナノシートの試料作製方法が記述されている。申請者は、SPring-8のBL17SUの光電子顕微鏡装置SPELEEMを用いて測定を行ない、試料ドリフト補正、不均一光補正をリアルタイムで行なう手法を開発して、30 nm程度の空間分解能でシグナル/ノイズ比のよい顕微X線吸収スペクトルの測定に成功したことを報告している。

第5章と第6章が本論文の主要部分である。第5章ではPEEMを用いた $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ナノシートと $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  ナノシートの局所電子状態の研究により、

- 1)  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ナノシートではCoは2価で存在し、金属Coの偏析や層間の電荷移動は起きない、
- 2)  $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  ナノシートのFeは3価で存在し、金属Feの偏析や層間の電荷移動は起きない、

などの重要な知見を得ている。第6章ではPEEMを用いた同時置換 $\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  ナノシートとナノシート超格子 $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2/\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の局所電子状態の研究により、

- 3) 同時置換 $\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  ナノシートのFeは3価と2価の混合状態にあり、ナノシート中のメタルクラスターの形成の可能性は排除できる、
- 4) ナノシート超格子 $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2/\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ では、最隣接の $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  ナノシートと $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ナノシートの間で電荷移動がおきており、このことが磁気光学特性の向上に寄与している、

などの重要な知見を報告して、最後に7章で結論を述べている。

申請者の開発したPEEM画像補正法は、世界的に見ても最高水準にあり、放射光科学、ナノシートの物性評価技術に貢献するものとして高く評価できる。また、PEEMによる層状遷移金属酸化物ナノシートの研究は、ナノシートの電子状態に関する情報を微視的観点から導いたものとして、学問的価値が極めて高い。

以上、申請者はPEEM画像の試料ドリフト補正、不均一光補正をリアルタイムで行なう手法を開発して、層状遷移金属酸化物ナノシートの顕微X線吸収スペクトルを30 nm程度の空間分解能で測定することに成功し、各種ナノシートの局所電子状態を解析して重要な知見を得た。本研究は独創性があり、放射光科学とナノ構造体物性科学、ナノ材料評価技術に大きく貢献するとともに、機能性ナノ材料開発にも波及効果をもたらす。本研究の成果の一部は第1著者英文原著論文として1編発表済み（Y. Kotani, et al., Ap

pl. Phys. Lett. 93, 093112 (2008))、1編投稿中 (Y. Kotani, et al., Appl. Phys. Express, submitted)、英文プロシーディングス1編受理 (Y. Kotani, et al., AIP Conference Proceedings, accepted)、共著英文原著論文2編発表済み (M. Osada, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 47, 7556 (2008)、X. Dong, et al., Chem. Mater. 21, 4366 (2009)) であり、研究業績も学位取得の基準を十分満たしている。よって、本論文は博士 (理学) の学位を授与するに値すると審査員全員一致で結論した。