



角度分解光電子分光による MXenes 単結晶の電子状態の研究

齋藤希¹, 三田愛也¹, 杉本卓史¹, 仲武昌史², 高倉将一³,

Hanna Pazniak⁴, Thierry Ouisse⁴, 伊藤孝寛^{3,1}

¹名大院工, ²あいち SR, ³名大 SR セ, ⁴LMGP, Grenoble INP, France

キーワード：電子状態, MXenes, 原子層系

1. 背景と研究目的

MAX 相は遷移金属 M、III-A (IV-A) 族元素 A と X 元素 (C もしくは N) の組み合わせにより形成される層状化合物 $M_{n+1}AX_n$ 系の総称であり、MX 層と A 原子層が重なった結晶構造をもつ [1]。さらに、MAX 相から A 相を除去することにより得られる“MXenes” [2]は、MX 層のみにより形成される系であり、新たな機能性付加型原子層系としてその応用、物性が特に注目されている。本研究では、MAX 相化合物 V_2AlC を Ar^+ イオン注入により剥離した後に $ZnCl_2$ 溶融塩エッチング処理をすることで最近生成に成功した、 V_2CT_z MXenes (T = Cl 終端) 単結晶薄膜 [3] に着目し、MXenes における特異な物性の発現メカニズムについて知見を得ることを目的として、内殻、価電子帯光電子分光 (PES) および吸収分光 (XAS) 測定による電子状態の直接観測を行った。

2. 実験内容

内殻および価電子帯 PES 測定は励起エネルギー $h\nu = 600$ eV および V 2p-3d 共鳴エネルギー $h\nu = 516.6$ eV を用いて行った。XAS 測定は V-L_{2,3} および O-K 吸収端において行った。測定温度および測定配置は室温および垂直放出配置 ($\theta = 0^\circ$) に設定した。試料表面清浄化は、Si 基板上に載せられた V_2CT_z MXenes 単結晶試料を、加速電圧 0.3kV で 5 分間、0.5kV で 10 分間それぞれ 2 回に分けて入射角度 45° で Ar^+ イオンスパッタリングすることにより行った。

3. 結果および考察

図 1 (a),(b),(c)および(d)に V_2CT_z MXenes 単結晶の広エネルギー範囲、C 1s、Cl 2p および Si 2p 内殻 (O KLL オージェ線) における PES スペクトルの Ar^+ スパッタリング依存性を示す。清浄化に伴い表面汚染炭素、残留 $ZnCl_2$ による強度が減少し、さらに O KLL 強度も次第に抑制されていることがわかる。

図 1 (e)および(f)に全電子収量法により得られた V-L_{2,3}/O-K 端近傍における XAS スペクトルおよび価電子帯の V 2p-3d 共鳴光電子スペクトルの Ar^+ スパッタリングスパッタリング依存性を示す。清浄化に伴い V-L_{2,3} 端 XAS 強度およびフェルミ準位近傍の V 3d 軌道に帰結される光電子強度が増加し、結合エネルギー10 eV 近傍の表面酸化由来の光電子強度がスパッタリングの繰り返しのに伴い減少していることがわかる。この結果は、スパッタリング条件などの最適化を行うことで、 V_2CT_z MXenes 単結晶の価電子帯における電子状態を明らかにできる可能性を示唆していると考えている。

4. 参考文献

- [1] M. Barsoum, MAX phases (Wiley, Weinheim 2013).
- [2] A. VahidMohammadi *et al.*: Science **372** (2021) 1165.
- [3] H. Pazniak *et al.*: ACS Appl. Nano Mater. **5** (2022) 8029.

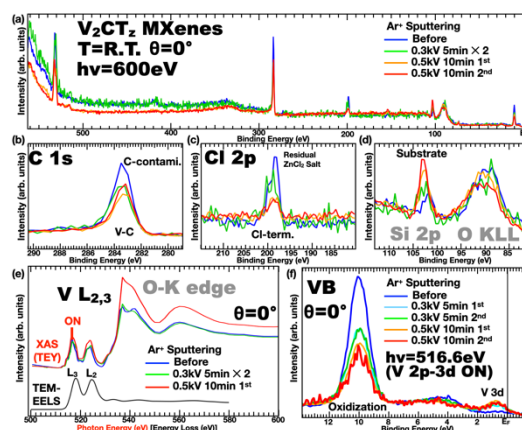


Fig.1 V_2CT_z MXenes 単結晶の広エネルギー範囲(a)、C 1s(b)、Cl 2p(c)、Si 2p 内殻 (O KLL オージェ線)(d)における PES スペクトル、V-L_{2,3}/O-K 端近傍における XAS スペクトル (e)、価電子帯 V 2p-3d 共鳴光電子スペクトル (f)の Ar^+ スパッタリング依存性。(e)における黒線は Ne^{2+} イオン注入と HF-HCl エッチングにより得られた V_2CT_z MXenes 単結晶の TEM-EELS スペクトル [3]。