

## 遷移金属二ホウ化物とその酸化膜の直線偏光二次元光電子分光

**Two-dimensional photoelectron spectroscopy study of transition-metal diboride and its crystalline oxide film by linearly-polarized-light**

堀江 理恵<sup>a</sup>, 松井 文彦<sup>a</sup>, 滝沢 優<sup>b</sup>, 相澤 俊<sup>c</sup>, 大谷 茂樹<sup>c</sup>, 難波 秀利<sup>b</sup>, 大門 寛<sup>a</sup>  
Rie Horie<sup>a</sup>, Fumihiko Matsui<sup>a</sup>, Masaru Takizawa<sup>b</sup>, Takashi Aizawa<sup>c</sup>, Shigeki Otani<sup>c</sup>,  
Hidetoshi Namba<sup>b</sup>, and Hiroshi Daimon<sup>a</sup>

<sup>a</sup>奈良先端科学技術大学院大学, <sup>b</sup>立命館大学, <sup>c</sup>物質・材料研究機構

<sup>a</sup>Nara Institute of Science and Technology, <sup>b</sup>Ritsumeikan University, <sup>c</sup>National Institute for Materials Science

二ホウ化ジルコニウム( $ZrB_2$ )清浄面の電子状態を調べるため、2次元表示型球面鏡分析器(DIANA)を用いて直線偏光による2次元光電子分光法(2D-PES)にて $ZrB_2$ の価電子帯分散測定を行った。その結果、 $ZrB_2$  価電子帯の2次元のバンド分散の等エネルギー断面パターンを得ることに成功した。パターンには、直線偏光励起による遷移行列要素の影響が現れており、各バンドを構成する原子軌道について議論できるデータを得ることができた。

To investigate the electronic state of Zirconium diboride ( $ZrB_2$ ) (0001) clean surface, we measured two-dimensional photoelectron intensity angular distribution (PIAD) patterns by a display-type spherical mirror energy analyzer (DIANA). We have obtained two-dimensional constant energy surface of  $ZrB_2$ . In these patterns, we can see the transition matrix effect by linearly-polarized light, which enables us to discuss the atomic orbitals consisting of each band.

**Keywords:**  $ZrB_2$ , two-dimensional photoelectron spectroscopy, photoelectron intensity angular distribution, Fermi surface

**背景と研究目的:**  $ZrB_2$ は、高融点、高電気伝導率、高耐食性という性質を持ち、航空宇宙材料などに用いられている。そして、その面内格子定数の整合性から GaN の基板としても期待されている。また、同様の結晶構造を持つ遷移金属二ホウ化物の  $MgB_2$  は新規な高温超伝導体として注目されているが、 $ZrB_2$  は高温超伝導体ではないので、これらの電子状態の違いを理解することも高温超伝導体を理解する上で重要である。このように、応用的にも基礎学問的にも重要な  $ZrB_2$  の表面電子構造については、ARUPS (angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy)を用いて研究されているが、十分に明らかになっていない。そこで、本研究では、立命館大学 SR センターの軟 X 線ビームライン BL-7 の直線偏光と独自の 2次元表示型球面鏡分析器(DIANA)[1] を組み合わせて 2次元光電子分光測定 (two-dimensional photoelectron spectroscopy: 2D-PES)[2] を行い、試料の価電子帯からの光電子放出角度分布(PIAD)から原子軌道解析を行うことを目的とする。この

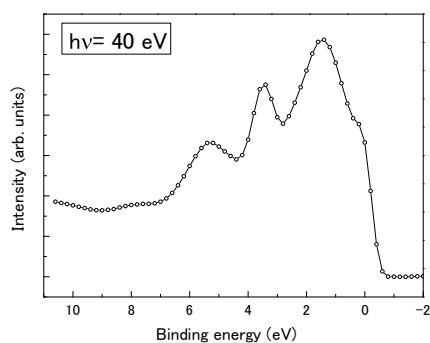
2D-PES による価電子帯 PIAD には、光電子放出過程での様々な情報が含まれている。特に、始状態の価電子帯の分散を形成する原子軌道それぞれが励起されて得られる原子軌道由来角度分布の ADAO (Angular distribution from atomic orbital)は、各原子軌道からの遷移行列要素そのものであり、バンド分散の断面に、この ADAO をかけたものが PIAD である。そのため、直線偏光で PIAD を測定し、パターンに非対称性が見られれば、その非対称性からバンドを構成する原子軌道の解析が可能となる。

**実験:** 2次元光電子分光法の測定は、立命館大学SRセンター BL-7[3] にて行った。

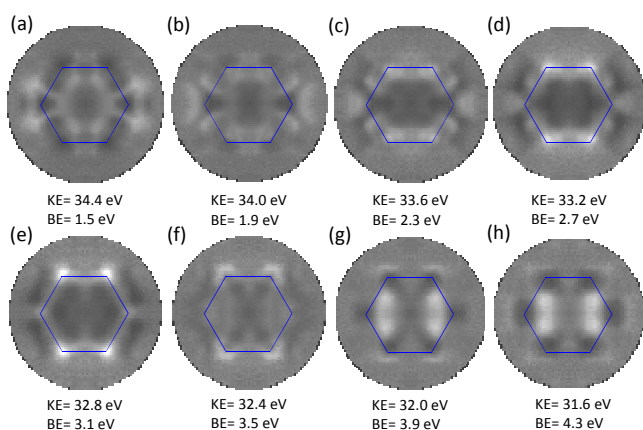
$ZrB_2(0001)$ の試料は、Ta製のサンプルホルダーに取り付け、測定槽に超高真空でつながれている試料準備槽にて試料表面の清浄化を行った。まず、電子衝撃加熱にて1000℃で30分ほど加熱を行って試料の脱ガスをした後、 $\sim 1 \times 10^{-6}$  Pa下で1500℃のフラッシュアニールを数回行った。試料組成の確認は、オージェ電子分光法を用いて行った。また、表面原

子構造の確認は、低速電子線回折法 (low-energy electron diffraction: LEED)により行った。試料の清浄化ができたことを確認し、測定槽へ試料を移動させた。2D-PESの測定は測定槽で室温にて超高真空 $\sim 1 \times 10^{-8}$  Pa下で行った。励起光のエネルギーは40 eVであり、水平面内で直線偏光している。なお、全エネルギー分解能は400 meV、角度分解能は約 $1^\circ$ である。

**結果および考察：** Fig. 1 は  $ZrB_2(0001)$ の角度積分型スペクトルである。また、Fig.2 (a)-(h) は、 $ZrB_2(0001)$ の価電子帯における光電子放出角度分布(PIADs)であり、励起光を試料に垂直に入射させて得られたものである。図中の正六角形は  $ZrB_2$  の第 1 Brillouin zone (BZ)を示している。Fig.2 (a)-(h) は、それぞれ結合エネルギー1.5 eV から 0.4 eV おきに 4.3 eV までの価電子帯の断面図を示している。



**Fig. 1**  $ZrB_2$ の角度積分型スペクトル。励起光は40 eVで測定した光電子スペクトル。



**Fig. 2**  $ZrB_2(0001)$ の価電子帯光電子放出角度分布(PIADs). 六角形は第1ブリルアン・ゾーンを示す. (a)~(h)に示すように、結合エネルギーの変化に伴うバンド構造の変化を観測できた。

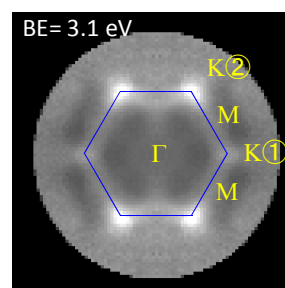
結合エネルギーの変化に伴い、バンド構造も変化している様子がはっきりと表れている。(a)ではBZ内部に現れていた二回対称のバンドが、(b)-(h)にかけて結合エネルギーが大きくなるにつれて外へと広がっている。(e)ではちょうどBZの角に二回対称のパターンが重なっている。また、(g)-(h)では別のバンドがBZ内部に現れていることが観測できた。ここで、(e)に着目し、Fig.3のようにK点を仮定すると、光電子放出強度がK①点は弱いK②点は強いという差が読み取れる。この差は、各点を構成する原子軌道が直線偏光により励起された際の遷移行列要素の影響であり、各K点を構成する原子軌道について議論できるデータを得られた。

### 文献

- [1] H. Daimon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 545 (1988).
- [2] N. Takahashi, F. Matsui, H. Matsuda, Y. Hamada, K. Nakanishi, H. Namba, and H. Daimon, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **163**, 45 (2008).
- [3] Y. Hamada, F. Matsui, Y. Nozawa, K. Nakanishi, M. Nanpei, K. Ogawa, S. Shigenai, N. Takahashi, H. Daimon and H. Namba, AIP Conf. Proc. **879**, 547 (2007).

### 論文・学会等発表

- [1] R. Horie, F. Matsui, M. Takizawa, N. Maejima, H. Matsui, T. Matsushita, S. Otani, T. Aizawa, H. Namba, and H. Daimon, WS on 3D atomic imaging at nano-scale active sites in materials: 3D-AINAS (ポスター発表)
- [2] R. Horie, F. Matsui, M. Takizawa, N. Maejima, H. Matsui, T. Matsushita, S. Otani, T. Aizawa, H. Namba, and H. Daimon, The 12<sup>th</sup> Int. Conf. Elec. Spec. and struc. : ICES-12 (ポスター発表)



**Fig. 3.** KE= 32.8 eV, BE= 3.1 eVのときの $ZrB_2(0001)$ 価電子帯 PIAD. パターンに直線偏光励起による遷移行列要素の影響が現れている。