

直線偏光二次元光電子分光による  $ZrB_2$  とその酸化膜の原子軌道解析Atomic-orbital analysis of  $ZrB_2$  and its crystalline oxide film  
by linearly-polarized-light two-dimensional photoelectron spectroscopy堀江 理恵<sup>a</sup>, 滝沢 優<sup>b</sup>, 難波 秀利<sup>b</sup>, 松井 文彦<sup>a</sup>, 大門 寛<sup>a</sup>  
Rie Horie<sup>a</sup>, Masaru Takizawa<sup>b</sup>, Hidetoshi Namba<sup>b</sup>, Fumihiko Matsui<sup>a</sup>, 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>a</sup>Nara Institute of Science and Technology,<sup>b</sup>Ritsumeikan University

二ホウ化ジルコニウム( $ZrB_2$ )は、大気放置後、約 1000°Cの加熱を行うと、強固な結晶性酸化膜を形成する。 $ZrB_2$  と酸化膜である  $ZrO_2$  の電子状態を比較するため、二次元表示型球面鏡分析器(DIANA)を用いて直線偏光による二次元光電子分光法(2D-PES)にて $ZrB_2$ の価電子帯分散測定を行った。表面に O が残っているが、 $ZrB_2$  価電子帯の二次元のバンド分散像を得ることができ、軌道の対称性を議論できるデータを得ることができた。

Zirconium diboride ( $ZrB_2$ ) forms strong crystalline oxide film by annealing around 1000°C after exposed to the atmosphere. To compare the electronic state of  $ZrB_2$  with that of its crystalline oxide film;  $ZrO_2$ , we measured two-dimensional photoelectron intensity angular distribution (PIAD) patterns by a display-type spherical mirror energy analyzer (DIANA) in two-dimensional photoelectron spectroscopy (2D-PES). We obtained two-dimensional band dispersion pattern of  $ZrB_2$  contained O.

**Keywords:**  $ZrB_2$ , two-dimensional photoelectron spectroscopy, Fermi surface, Atomic-orbital analysis

**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、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、その酸化物である  $ZrO_2$  は、ロケット先端材料や高誘電率物質、C1 触媒の補助物質として注目されている。 $ZrB_2$  とその上にエピタキシャル成長した  $ZrO_2$  の電子状態を明らかにすることは、今後の Zr 化合物の応用に大変重要である。

これまで、SPring-8 軟 X 線円偏光ビームラインの BL25SU にて二次元表示型球面鏡分析器(DIANA)[1]を用いて光電子放出角度分布を測定し、 $ZrB_2$  と  $ZrO_2$  の原子構造解析を行った。今回の測定に用いた試料も、SPring-8 での実験と同様に、大気放置後の  $ZrB_2$  を超高真空中で 1000°C 程度の高温加熱することで  $ZrO_2$  をエピタキシャル成長させ、後にさらなる高温加熱にて  $ZrB_2$  清浄面出しを行う。そして、直線偏光による二次元光電子分光法(2D-PES) [2]にて  $ZrB_2$  と  $ZrO_2$  の価電子帯分散測定を行い、フェルミ面の観測やバンドを構成している電子の原子軌道解析を行う。

**実験:** 二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を使用し、 $\sim 1 \times 10^{-5}$  Pa下で電子衝撃加熱にて1100°Cの加熱を繰り返し行った。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)によって行った。2D-PESの測定は室温にて超高真空 $\sim 1 \times 10^{-8}$  Pa下でDIANAを用いた。励起光のエネルギーは40 eVで測定した。なお、角度分解能は約 $1^\circ$ である。

**結果および考察:** 電子衝撃加熱にて 1100°C の加熱を繰り返し行った後の  $ZrB_2(0001)$  の LEED パターンを Fig. 1 に示す。六回対称のスポットが表れている。このときのオージェ電子分光の結果を Fig. 2 に示す。270 eV, 510 eV 付近に C, O のピークが現れており、表面には C と O が残った状態であった。この状態で、DIANA にて Fig. 3~4 に示す 2D-PES の測定を行った。

Fig. 4は、 $h\nu = 40$  eVの励起光を試料に垂直に入射させて得られた $ZrB_2$ の価電子帯の二次元

パターンである。光は水平面内で直線偏光している。二次元パターンを構成する特徴的な要素として、偏光方向と原子軌道の関係が挙げられる。Fig.4(a)では、上下のスポットが左右のものに比べて強い六回対称のパターンが現れているが、(b)ではスポット強度が全体的に弱くなって丸みを帯びた形になっている。(c)では、上下のスポットは消え、左右のスポット強度が強くなっている。以上の結果より、価電子帯の偏光依存性を反映した非対称な光電子放出角度分布が得られたと言える。

今回の実験では、Oを取り切れなかった。今後の実験にて、Oを取り除いた価電子帯の測定を行い、バンドを構成する電子の原子軌道解析を行いたい。

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).

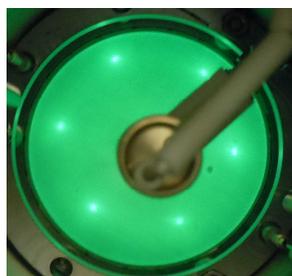


Fig. 1. ZrB<sub>2</sub>(0001)のLEEDパターン。

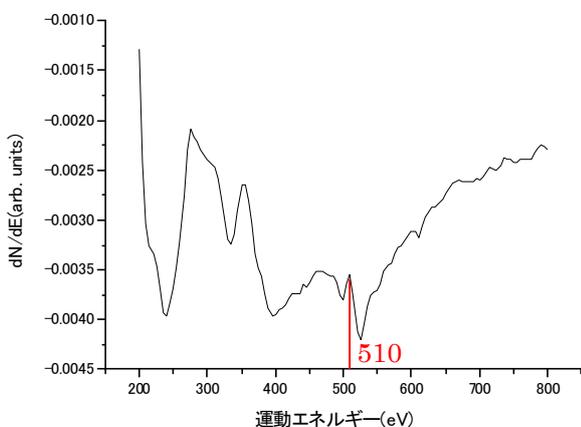


Fig. 2. オージェ電子の測定. 510 eV 付近に O のピークが表れている。

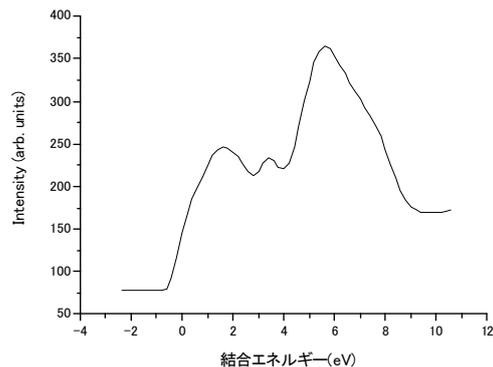


Fig. 3. ZrB<sub>2</sub>の角度積分型スペクトル. 励起光は 40 eV で一定で測定した光電子スペクトル。

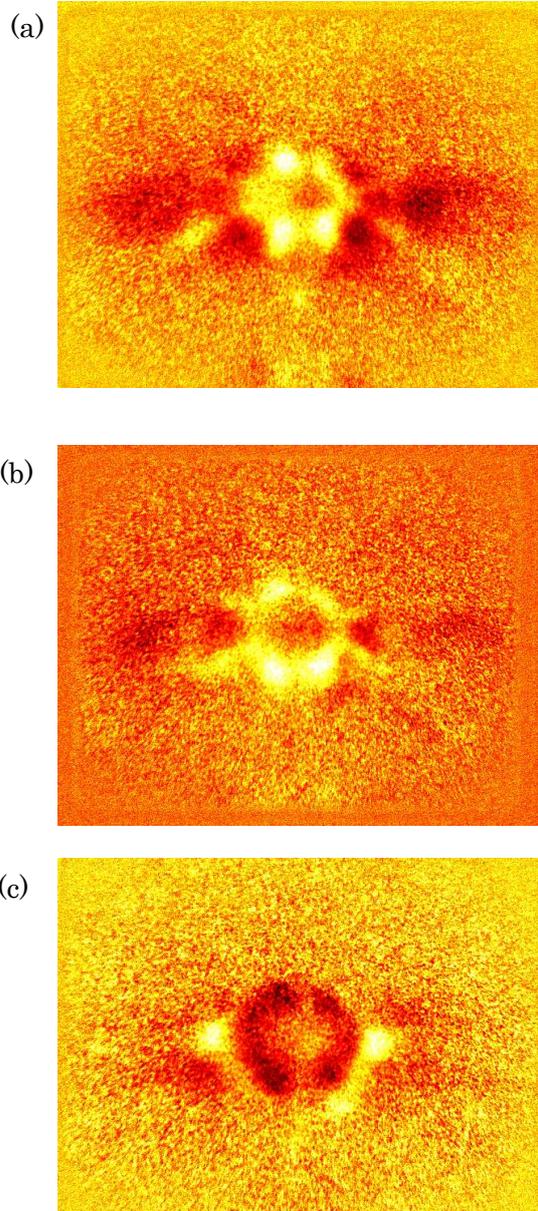


Fig. 4. ZrB<sub>2</sub>(0001)のPIAD. (a), (b), (c)は順に、結合エネルギー=0.8, 1.4, 2.8 eV のとき。