

## 遷移金属二ホウ化物の価電子帯直線偏光二次元光電子分光

## Valence band of transition-metal diboride studied by linearly-polarized-light two-dimensional photoelectron spectroscopy

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( $ZrB_2$ )と二ホウ化ニオブ( $NbB_2$ )の(0001)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)にて両試料の価電子帯分散測定を行った。両者について角度積分光電子スペクトルを比較したところ、計算文献よりもピーク位置のずれが小さいことがわかった。また、電子状態密度の比較から、 $ZrB_2$ のB層よりも $NbB_2$ のB層の方が金属層に比べて安定になっていると考えられるため、 $NbB_2$ ではより安定なB層が最表面にきていると考察を行った。

To investigate the electronic state of Zirconium diboride ( $ZrB_2$ ) and Niobium diboride ( $NbB_2$ ) (0001) clean surface, we measured two-dimensional photoelectron intensity angular distribution (PIAD) patterns by using a display-type spherical mirror analyzer (DIANA). We obtained smaller peak shifts between  $ZrB_2$  and  $NbB_2$  in angle-integrated photoelectron spectra than those reported by Shein and Ivanovskii. We considered that B-top-layer in  $NbB_2$  is more stable than that in  $ZrB_2$  from the difference of calculated density of states.

**Keywords:**  $ZrB_2$ ,  $NbB_2$ , two-dimensional photoelectron spectroscopy

**背景と研究目的:** 遷移金属二ホウ化物である $ZrB_2$ と $NbB_2$ は、3000℃を超える高融点や高硬度、高熱伝導率を持ち、超伝導体という特徴がある。これらの原子構造は、六方最密充填された金属の層とグラファイト状に結合したホウ素の層；ボラフェン層が交互に積み重なる構造をしており、 $ZrB_2$ はZr終端、 $NbB_2$ はB層終端である(Fig. 1)[1]。応用的にも基礎学問的にも重要な $ZrB_2$ や $NbB_2$ であるが、その表面電子構造についてはARUPS (angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy)[2]など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。原子番号が隣り合わせの遷移金属において、なぜこのような終端の違いが生じるのか、所属研究室独自の2次元表示型球面鏡分析器(Display-type spherical mirror analyzer: DIANA)[3]と立命館大学SRセンターの軟X線ビームラインBL-7の直線偏光の放射光を組み合わ

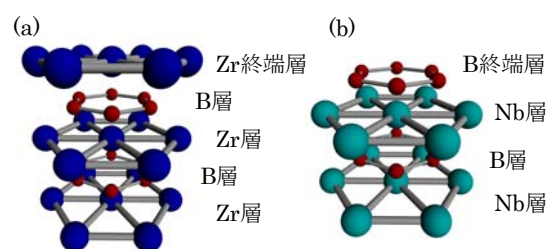


Fig. 1 (a)  $ZrB_2$ 、(b) $NbB_2$ の表面付近の原子配列.

せて2次元光電子分光測定(two-dimensional photoelectron spectroscopy: 2D-PES) [4]を行い、バンドを構成する原子軌道を解析し、両者のバンド構造を比較することで終端の違いについて調べることを目的とした。また、同じ構造の $MgB_2$ は新規な高温超伝導体として注目されているが、 $ZrB_2$ と $NbB_2$ は高温超伝導体ではないので、これらのバンドを構成する原子軌道の違いなど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。

**実験：** 2次元光電子分光測定は、立命館大学SRセンター BL-7 [5] に設置されている所属研究室独自のDIANAを用いて行った。ZrB<sub>2</sub>の測定は、昨年度成功したので、本研究では、NbB<sub>2</sub>(0001)清浄面の二次元光電子分光測定(2D-PES)を行った。電子衝撃加熱による1000°C加熱で脱ガスを行った後、O<sub>2</sub>雰囲気下で900°C加熱を行い1200°Cのフラッシュアニールを数回行うことで表面を清浄化した。清浄面の確認は、オージェ電子分光法を用いて行ったところ、微量のOが残っていたが、表面原子構造の確認を低速電子線回折法によって行ったところ、弱い2×1構造のパターンが混ざっているものの、大部分は1×1構造のパターンを示していたため、NbB<sub>2</sub>(0001)の清浄面が出たと判断した。その後、2D-PESの測定を室温にて超高真空 $\sim 5 \times 10^{-9}$  Pa下で行った。励起光は水平面内の直線偏光 ( $e_x = 1, e_y = 0, e_z = 0$ ) であり、エネルギーは40 eVを用いた。また、角度分解能は約1°である。

**結果および考察：** 昨年度、ZrB<sub>2</sub>(0001)の価電子帯における2次元のPIADを測定し、結合エネルギー3.4 eVにおけるK点の電子状態を構成する原子軌道を解析した。今年度は、汎用第一原理計算ソフトWIEN2kによるバンド計算を行い、各原子軌道がどのような割合で混成して第一BZのK点の電子状態を構成しているかを調べ、その結果を用いたPIADのシミュレーションと実測のPIADパターンを比較したところ良い一致を示した。このことからZrB<sub>2</sub>の結合エネルギー3.4 eV付近のK点の電子状態を構成している原子軌道は、Bの  $p_z$  軌道、Zrの  $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道であることを実験

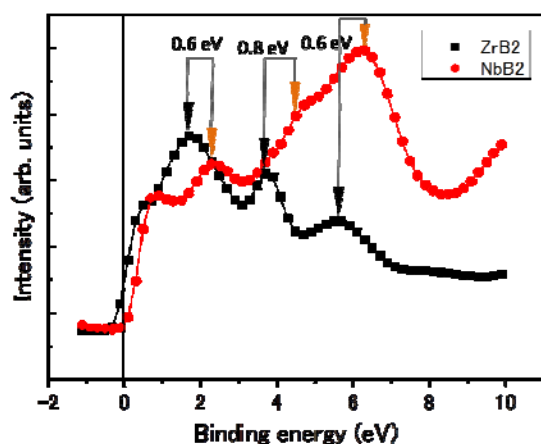


Fig. 2. ZrB<sub>2</sub>、NbB<sub>2</sub> の角度積分光電子スペクトル。

的に実証できた。また、Fig.2にてZrB<sub>2</sub>とNbB<sub>2</sub>の角度積分光電子スペクトルを比較したところ、全体的に0.6 eV程度のシフトが見られた。このシフト量は、計算文献[6]での状態密度のシフトの1.5 eVと異なっており、特にFig.2中の結合エネルギー3~4.5 eV付近の三角印間では0.6 eVよりも大きい0.8 eVのシフトがあった。このピークは、計算および実験から混成軌道バンドであると確認された。文献[6]からNbB<sub>2</sub>のNbとBは、ZrB<sub>2</sub>のZrとBに比べて1.5 eV安定化したと言えるが、Nbのd電子は、結合の浅いd電子が加わったため、全体としての安定化エネルギーは1.5 eVよりも小さい。つまり、B層の方がNb層より安定になっていると考えられる。従って、安定な層が表面にきた方が全体として安定化するため、NbB<sub>2</sub>ではより安定なB層が最表面にきていると考えられる。今後は、第一原理計算ソフトWIEN2kにて、バンド分散に違いが現れていたZrB<sub>2</sub>とNbB<sub>2</sub>のΓ点のバンドを構成する原子軌道の割合について調べ、PIADと照らし合わせて両者のバンドの違いを詳細に調べる。

## 文 献

- [1] T. Aizawa, W. Hayami, and S. Otani, Phys. Rev. B **65**, 024303 (2001).
- [2] S. Kumashiro, H. Tanaka, Y. Kawamata, H. Yanagisawa, K. Momose, G. Nakamura, C. Oshima, and S. Otani, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **4**, 100 (2006).
- [3] H. Daimon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 545 (1988).
- [4] N. Takahashi, F. Matsui, H. Matsuda, Y. Hamada, K. Nakanishi, H. Namba, and H. Daimon, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **163**, 45 (2008).
- [5] 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).
- [6] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, Physics of the Solid State **44**, 10 (2002).

## 論文・学会等発表

<国際学会ポスター発表>

- [1] R. Horie, F. Matsui, M. Takizawa, S. Otani, T. Aizawa, H. Namba, and H. Daimon, "Valence-Band Atomic-Orbital Analysis of Transition-Metal Diboride by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy" 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13 (ALC '13), Kona, Hawaii, USA, December 2-6, 2013.

**<国内学会ポスター発表>**

[1] 堀江 理恵、松井 文彦、滝沢 優、大谷 茂樹、相澤 俊、難波 秀利、大門 寛

「直線偏光 2 次元光電子分光法による遷移金属二ホウ化物の原子軌道解析」

2013 年日本物理学会秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 25~28 日.

[2] 堀江 理恵、松井 文彦、滝沢 優、大谷 茂樹、相澤 俊、難波 秀利、大門 寛

「 $ZrB_2(0001)$ 表面の価電子帯直線偏光 2 次元光電子分光」

NewSUBARU/立命館大学 SR センター合同シンポジウム 2013、京都リサーチパーク、2013 年 11 月 1 日.

[3] 堀江 理恵、松井 文彦、滝沢 優、大谷 茂樹、相澤 俊、難波 秀利、大門 寛

「遷移金属二ホウ化物の価電子帯直線偏光 2 次元光電子分光」

第 33 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場、2013 年 11 月 26~28 日.

**<国内学会口頭発表>**

[1] 堀江 理恵、松井 文彦、滝沢 優、大谷 茂樹、相澤 俊、難波 秀利、大門 寛

「直線偏光 2 次元光電子分光法による  $ZrB_2(0001)$  価電子帯の原子軌道解析」

第 9 回日本ホウ素・ホウ化物研究会、つくば、物質・材料研究機構、2013 年 12 月 14 日.

[2] 堀江 理恵、松井 文彦、滝沢 優、大谷 茂樹、相澤 俊、難波 秀利、大門 寛

「直線偏光 2 次元光電子分光法による  $ZrB_2$ 、 $NbB_2$  価電子帯の原子軌道解析」

第 69 回日本物理学会年次大会、東海大学 湘南キャンパス、2014 年 3 月 27~30 日.