

NbB<sub>2</sub>(0001)上の炭化薄膜における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

遷移金属二ホウ化物である NbB<sub>2</sub> は、高融点、高電気伝導率、高耐食性という性質を持ち、その(0001)面には、加熱過程において表面のみに存在する炭化ホウ素 BC<sub>3</sub> が形成されやすい。本研究では、この特異な BC<sub>3</sub>/NbB<sub>2</sub>(0001)の電子状態を詳しく調べるため、二次元表示型球面鏡分析器(DIANA)を用いて直線偏光放射光による二次元光電子分光法(2D-PES)にて BC<sub>3</sub>/NbB<sub>2</sub>(0001)の価電子帯分散測定を行った。その結果、BC<sub>3</sub>/NbB<sub>2</sub>(0001)価電子帯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 BC<sub>3</sub>/NbB<sub>2</sub>(0001) surface in detail, we measured two-dimensional photoelectron intensity angular distribution (PIAD) patterns by a display-type spherical mirror analyzer (DIANA) excited by a linearly-polarized synchrotron radiation. We have obtained two-dimensional constant energy surface of BC<sub>3</sub>/NbB<sub>2</sub>(0001) energy band. In these patterns, we can see the effect of transition matrix element by linearly-polarized light excitation, which enables us to discuss the atomic orbitals consisting of each band.

**Keywords:** BC<sub>3</sub>, NbB<sub>2</sub>, two-dimensional photoelectron spectroscopy

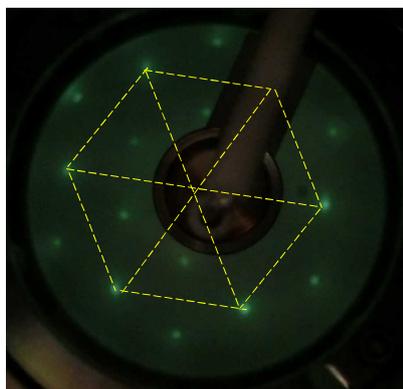
**背景と研究目的:** 遷移金属二ホウ化物である NbB<sub>2</sub> は、高融点、高電気伝導率、高耐食性という性質を持ち、その(0001)面には、加熱過程において表面のみに存在する炭化ホウ素 BC<sub>3</sub> が形成されやすい。BC<sub>3</sub> は、グラファイトと同じ蜂の巣構造をとる単層物質であり、グラファイトに比べると、面内の電気伝導度が高く[1]、耐酸化性が向上することが実験で示されている[2]。また、NbB<sub>2</sub> 上の BC<sub>3</sub> は、20 K 程度の高い超伝導転移温度を持つと理論的に予想されており、基礎、応用の多くの分野で注目を集めている。NbB<sub>2</sub>(0001)上での BC<sub>3</sub> 形成については、Yanagisawa らによって研究されており、NbB<sub>2</sub>(0001)上で初めて、表面全体を覆う BC<sub>3</sub> を形成させることに成功した[3]。この膜が BC<sub>3</sub> であることは、フォノン分散測定とそれについての第一原理計算から

明らかにされている[4]。しかし、その電子状態については十分に明らかになっていない。そこで、本研究では、NbB<sub>2</sub>(0001)上の BC<sub>3</sub> について、直線偏光を利用した二次元光電子分光測定 (two-dimensional photoelectron spectroscopy: 2D-PES) [5]を行い、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。我々独自の二次元表示型球面鏡分析器 (Display-type spherical mirror analyzer: DIANA) [6]と立命館大学 SR センターの軟 X 線ビームライン BL-7[7]の直線偏光の放射光を組み合わせ、測定した PIAD 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:** 二次元光電子分光(2D-PES)測定は、立命館大学 SR センター BL-7 に設置され

ている DIANA を用いて行った。 $\text{BC}_3/\text{NbB}_2(0001)$ の作製は、以下の手順で行った。まず、電子衝撃加熱による  $1000^\circ\text{C}$  加熱で試料を脱ガスした後、 $\text{Ar}^+$  イオンスパッタと  $1000^\circ\text{C}$  加熱により  $\text{O}$  を除去した。この真空中での加熱で、 $\text{NbB}_2$  中に含まれる不純物としての  $\text{C}$  が表面析出してくる。そして、析出してきた  $\text{C}$  は最表面の  $\text{B}$  層の  $\text{B}$  と置換され、一様な  $\text{BC}_3$  単層膜がエピタキシャルに作製される。試料組成の確認は、オージェ電子分光法を用いて行い、低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction : LEED) 測定で表面の結晶構造を確認した。その後、2D-PES の測定を室温にて超高真空  $6.5 \times 10^{-9}$  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  $1^\circ$  である。

**結果および考察：** LEED 測定で  $\text{BC}_3/\text{NbB}_2(0001)$  表面の結晶構造を確認したところ、**Fig. 1** のように  $1 \times 1 + \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  のきれいなパターンを得ることができた。破線の三角格子の頂点は、 $\text{NbB}_2(0001)$  バルクの  $1 \times 1$  パターンを示しており、その上に整合して  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造をとって  $\text{BC}_3$  が配列している  $\text{BC}_3/\text{NbB}_2(0001)$  表面が得られたことがわかる。また、**Fig. 2** (a)-(d) は  $\text{NbB}_2(0001)$ 、(e)-(h) は  $\text{BC}_3/\text{NbB}_2(0001)$  の価電子帯における光電子放出角度分布 (PIADs) である。図中の全ての正六角形は  $\text{NbB}_2(0001)$  の第 1 Brillouin zone (BZ) を示しており、図中に記した運動エネルギーは、上下のパターンの光電子の運動エネルギーに対応している。(a)~(d)、(e)~(h) を見ると、エネルギーごとに異なるパターンが得られており、3 次元のバンド分散マッピングが可能なデータを得られていることがわかる。また、それぞれのパターンには、直線偏光励起による遷移行列要素の影響による非対称性が現れている。

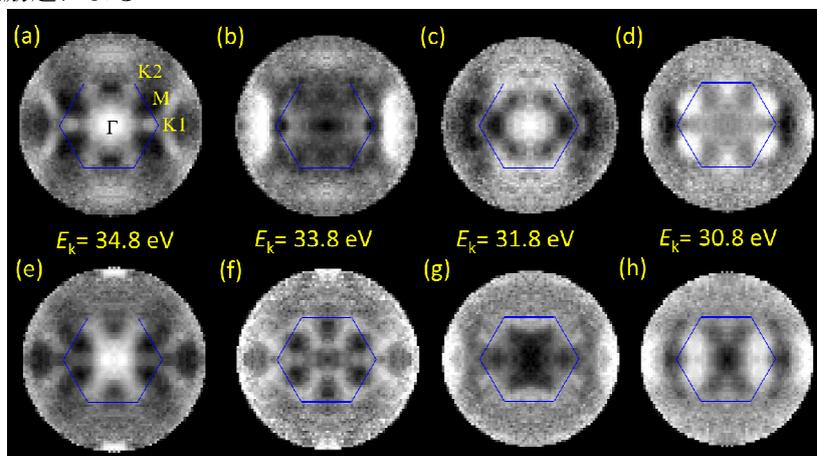


**Fig. 1** LEED pattern of  $\text{BC}_3/\text{NbB}_2(0001)$ . Incident electron energy is  $85.4$  eV.

$\text{NbB}_2$  と  $\text{BC}_3/\text{NbB}_2$  の違いもはっきりとパターンに現れている。同じ光電子の運動エネルギーで比較すると、(a)と(e)は似たパターンであるが、(b)の BZ 内は輝点が少なく、(f)の BZ 内には規則正しい模様が見え全く違うパターンである。従って、(f)には、 $\text{BC}_3$  の電子状態を反映したパターンが含まれていると考えられる。また、(c)と(g)においても、 $\Gamma$  点付近が (c)は明るい、(g)では暗いという違いが見られる。(d)では、BZ の辺の midpoint である各 M 点に 6 つの輝点が現れているが、(h)では M 点由来の 4 点の輝点が見えており、その周りは (d)と似ている。このように  $\text{BC}_3$  由来の電子状態を 3 次元的に得ることに成功し、それ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。

### 文献

- [1] 例えば、R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, S. G. Louie and D. Tomanek, *Solid State Commun.* **67**, 515 (1988).
- [2] 例えば、Q. Wang, X. -L. Ma, L. -Q. Chen, W. Cermignani and C. G. Pantano *Carbon* **35**, 307 (1997).
- [3] H. Tanaka, Y. Kawamata, H. Simizu, T. Fujita, H. Yanagisawa, S. Otani, and C. Oshima, *Solid State Communications* **136**, 22 (2005).
- [4] H. Yanagisawa, T. Tanaka, Y. Ishida, M. Matsue, E. Rokuta, S. Otani, and C. Oshima, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177003 (2004).
- [5] N. Takahashi, F. Matsui, H. Matsuda, Y. Hamada, K. Nakanishi, H. Namba, and H. Daimon, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **163**, 45 (2008).
- [6] H. Daimon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 545 (1988). N. Takahashi *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **163**, 45 (2008).
- [7] 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. 2** (a)~(d) and (e)~(h) are PIADs of  $\text{NbB}_2(0001)$  and those of  $\text{BC}_3/\text{NbB}_2(0001)$  respectively. The PIADs above and below have the same kinetic energy. The hexagons indicate Brillouin zones of  $\text{NbB}_2(0001)$ .