

R1425

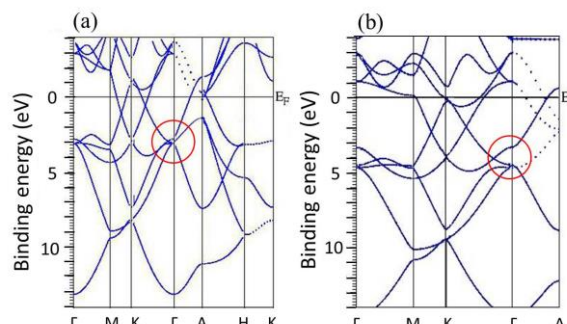
遷移金属二ホウ化物 ZrB_2 、 NbB_2 の 2 次元光電子分光電子状態解析Electronic state analysis of transition-metal diboride ZrB_2 and NbB_2 by two-dimensional photoelectron spectroscopy堀江 理恵^a, 松井 文彦^a, 滝沢 優^b, 相澤 俊^c, 大谷 茂樹^c, 難波 秀利^b, 大門 寛^a
Rie Horie^a, Fumihiko Matsui^a, Masaru Takizawa^b, Takashi Aizawa^c, Shigeki Otani^c,
Hidetoshi Namba^b, and Hiroshi Daimon^a^a奈良先端科学技術大学院大学, ^b立命館大学, ^c物質・材料研究機構^aNara Institute of Science and Technology, ^bRitsumeikan University, ^cNational 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)清浄面の終端の違いに着目し、それに関する知見を得るため、2次元表示型球面鏡分析器(DIANA)と立命館大学 SR センター BL-7 の直線偏光を用いて、2次元光電子分光法(2D-PES)による価電子帯分散測定を行った。両者のバンド分散を比較し、結合エネルギー4 eV 付近における NbB_2 の角度積分光電子スペクトルを詳細に調べたところ、B 層と金属層間の結合は、 ZrB_2 よりも NbB_2 においては弱いことがわかった。各原子層の電子エネルギーを相対的に考えると、 ZrB_2 中の Zr 層に対する B 層のエネルギーよりも、 NbB_2 中での Nb 層に対する B 層のエネルギーがより深いことがわかった。そのため、B 層が Nb 層よりも安定となり、最表面が B 終端になると考えられる。

To obtain a knowledge of the the origin of difference in the surface termination between Zirconium diboride (ZrB_2) and Niobium diboride (NbB_2) (0001) clean surface in terms of the electronic structure, we measured two-dimensional photoelectron intensity angular distribution (PIAD) patterns by using a display-type spherical mirror analyzer (DIANA) at BL-7 of SR center, Ritsumeikan University. We compared the both bond structures in calculation and investigated the angle-resolved photoelectron spectra of NbB_2 at $\bar{\Gamma}$ point at the binding energy around 4 eV. We found that the bonding between the B layer and the metal layer is weaker in NbB_2 than in ZrB_2 , which means the independency of each layer in NbB_2 . We concluded that the energy of the B layer is deeper than the metal layer in both NbB_2 and ZrB_2 , but it is further deeper in NbB_2 than ZrB_2 , which can be the reason why the B layer terminates on NbB_2 (0001).

Keywords: ZrB_2 , NbB_2 , two-dimensional photoelectron spectroscopy, surface termination

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ェンと同様にハニカム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[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、なぜこのような終端の違いが生じるのか、十分に明らかになっていない。そこで、本研究では、計算文献[3]

**Fig. 1.** (a) ZrB_2 、(b) NbB_2 の価電子帯分散図。

も参考にして、汎用第一原理計算ソフトの WIEN2k を用いて自ら計算した価電子帯分散図(**Fig. 1**)を比較し、図中に丸印で示した結合エネルギー4 eV 付近の Γ 点における違いに着

目した。そして、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) [4]と立命館大学SRセンターの極紫外ビームライン BL-7 の直線偏光の放射光を組み合わせる2次元光電子分光測定 (two-dimensional photoelectron spectroscopy: 2D-PES) [5] を行い、原子軌道解析を行うことによって両者のバンド構造を比較することで末端の違いについての知見を得ることを目的とした。

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 [6] に設置されている所

属研究室独自のDIANAを用いて行った。ZrB₂の測定は、2012年度に成功したので、本研究では、NbB₂(0001)清浄面の2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℃加熱で試料の脱ガスを行った後、 $\sim 5 \times 10^{-4}$ PaのO₂雰囲気下で1000℃加熱を3～8分行い、1200℃のフラッシュアニールを数回行うことで試料表面を清浄化した。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、不純物のOやCはほぼなかった。表面原子構造の確認を低速電子回折によって行ったところ、清浄面の1×1構造のパターンを示していたため、NbB₂(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： 今年度は、ZrB₂とNbB₂の末端の違いについての知見を得るため、計算文献[3]と汎用第一原理計算ソフトのWIEN2kを用いて自ら計算したバンド構造から、両者に違いの見られたΓ点について詳細に調べた。

Fig.1において、バンド分散全体は結合エネルギーが1.5eV異なるだけで両者ともほぼ同じ形状をしているが、Γ点の丸印部分に着目すると、ZrB₂では4本のバンドが縮退している、NbB₂では3本と1本に分れているという違いが見られる。これらの原子軌道解析を行うため、直線偏光2次元光電子分光測定を入射角度θを変えて行った。Γ点付近の強度分布を抜き出し、スペクトルを作成したところ、入射角度によって強度に違いが見られた(**Fig. 2**)。3本縮退のピークをPeak Γ_{6,7,8}、1本分裂したピークをPeak Γ₉と名付けた。Peak Γ₉では、強度がθ=0°よりθ=15°の測定で強くなって

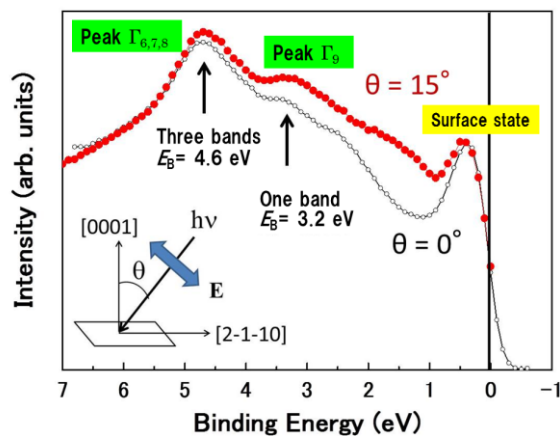


Fig. 2. NbB₂ のΓ̄点におけるスペクトルの偏光依存性.

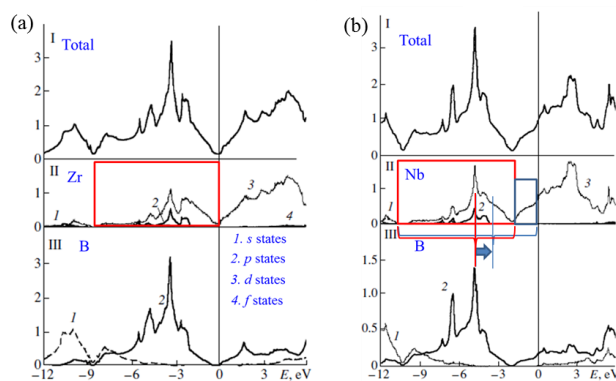


Fig. 3. (a) ZrB₂、(b) NbB₂ の状態密度. (I) Total と Zr または Nb(II), B(III) の状態密度を示している。(1) は s states, (2)は p states, (3)は d states, (4)は f states を示す[3].

いることから、**Fig. 1**で1本分裂した軌道は、p_z軌道であり、B層と金属層の結合バンドであることがわかった[7]。**Fig. 1(b)**に示すように、この軌道の結合エネルギーが上がっていることから、NbB₂ではZrB₂より層間結合が弱くなっていることを計算と実験から確認した。ここで、計算文献[3]の状態密度(DOS)を示した**Fig. 3**に着目すると、BのDOSは、ZrB₂に比べてNbB₂では1.5 eV程全体的に深くなっているが、NbのDOSは、赤枠で示すようにやはり1.5 eV程深くなっているものの、青枠で示した、フェルミレベルに新たに加わったd電子のDOSにより、NbのDOSの中心の深くなり方は1.5 eVより小さい。そのため、ZrB₂中のZrに対するBより、NbB₂中のBはNbより安定になっていると考えられる。また、この議論は、層間がZrB₂より独立しているNbB₂では妥当であると考えられる。以上により、NbB₂では、Nb層より安定なB層が最表面にくると考えられる。

これらの実験的及び理論的研究により、B

層の電子のエネルギーが相対的にNb層の電子のエネルギーより低くなったことがわかり、NbB₂のB終端の安定性が議論できた。

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] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, Physics of the Solid State **44**, 10 (2002).
 [4] H. Daimon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 545 (1988).
 [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] 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).
 [7] H. Daimon, S. Imada, H. Nishimoto, and S. Suga, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **76**, 487 (1995).

論文・学会等発表

<論文発表>

1. Rie Horie, Fumihiko Matsui, Naoyuki Maejima, Hirosuke Matsui, Hiroshi Daimon, Tomohiro Matsushita, Shigeki Otani, and Takashi Aizawa, “Cubic zirconia crystalline thin film epitaxially grown on ZrB₂(0001) by circularly-polarized-light photoelectron diffraction”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **13**, 111-114 (2015).
2. Rie Horie, Fumihiko Matsui, Hiroshi Daimon, Masaru Takizawa, Hidetoshi Namba, Shigeki Otani, and Takashi Aizawa, “Atomic-Orbital Analysis of ZrB₂ Valence-Band by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. accepted 2015.
3. 堀江理恵, “Surface atomic and electronic structures of ZrB₂(0001) and NbB₂(0001)”, 博士論文、奈良先端科学技術大学院大学、2015年3月.

<国際学会ポスター発表>

- [1] R. Horie, F. Matsui, M. Takizawa, N. Maejima, H. Matsui, T. Matsushita, S. Otani, T. Aizawa, H. Namba, and H. Daimon, “Electronic State Analysis of ZrB₂, NbB₂(0001) Surface Termination”, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, Japan, November, 2014 (Poster).

<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 「ZrB₂、NbB₂(0001)表面の2次元光電子分光電子状態解析」、第10回放射光表面科学研究部会・顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム、あいち産業科学技術総合センター、2014年7月31~8月1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遷移金属二ホウ化物の原子軌道解析」2014年日本物理学会秋季大会、中部大学、2014年9月7~10日、口頭発表.
 [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、「ZrB₂、NbB₂(0001)の電子状態と表面終端構造」、第28回日本放射光学会年次大会放射光科学合同シンポジウム、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2015年1月10~12日、口頭発表.

<受賞>

1. 堀江 理恵、平成26年5月24日 平成25年度講演奨励賞（スチューデント部門受賞（第33回表面科学学術講演会にて日本表面科学会より授与）
2. 堀江 理恵、平成26年7月31日 最優秀ポスター賞受賞（第10回放射光表面科学研究部会 顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウムにて日本表面科学会放射光表面科学研究部会・SPRING-8ユーザー協同顕微ナノ材料科学研究会により授与）