

論文内容の要旨

博士論文題目

Surface atomic and electronic structures of $\text{ZrB}_2(0001)$ and $\text{NbB}_2(0001)$

($\text{ZrB}_2(0001)$ と $\text{NbB}_2(0001)$ 上の表面構造と電子状態解析)

氏 名 堀江 理恵

(論文内容の要旨)

遷移金属二ホウ化物である、 ZrB_2 、 NbB_2 はともに、高融点、高電気伝導率、高耐食性という性質を持ち、その(0001)面は、同じ構造を持つにも関わらず、 ZrB_2 は Zr 層終端、 NbB_2 は B 層終端になるという特徴がある。そして、 ZrB_2 は(0001)表面に強固な酸化膜が、 NbB_2 は炭化ホウ素 BC_3 膜が形成されやすいという違いがあるが、これらの表面に関する原子構造や電子状態からの理解はまだ不十分である。本研究では、 $\text{ZrB}_2(0001)$ の酸化膜に着目した原子構造解析、 ZrB_2 の電子状態の原子軌道解析、 $\text{ZrB}_2(0001)$ と $\text{NbB}_2(0001)$ の表面終端構造の違いに関する電子状態解析を行った。

第2章では、研究室独自の実験手法である、特定の原子周りの 3 次元原子配列を調べられる 2 次元光電子回折法を用いて、 $\text{ZrB}_2(0001)$ 上の酸化膜の原子構造解析を行った。 $\text{cubic ZrO}_2(\text{c-ZrO}_2)$ は室温では不純物を入れないと存在しないが、 $\text{ZrB}_2(0001)$ を大気に曝したあと、超高真空に入れて 1000°C で約 10 分加熱するだけで、約 1500°C まで安定な $\text{c-ZrO}_2(111)$ が島状にエピタキシャル成長することがわかった。成長した c-ZrO_2 結晶は双晶で $\text{ZrO}_2 [\pm 1\bar{1}10]//\text{ZrB}_2[2\bar{1}\bar{1}0]$ の方位関係であった。

第3章では、研究室独自の直線偏光 2 次元光電子分光を用いて、同じハニカム構造を持つグラフェンや高温超伝導体の MgB_2 と比較するため、 $\text{ZrB}_2(0001)$ の Dirac-cone-like なバンド分散部分に着目し、原子軌道解析を行った。その結果、B 層と Zr 層の結合バンドである、結合エネルギー 3.4 eV における $\bar{K}$ 点のバンドは、B の $2p_z$ 、Zr の $4d_{yz}$ と Zr の $4d_{zx}$ で構成されることがわかった。

第4章では、 $\text{ZrB}_2(0001)$ と $\text{NbB}_2(0001)$ の終端の違いに着目し、その違いにつ

いての知見を得るため、先行研究のバンド分散図で両者に違いの見られた結合エネルギー約 4 eV での $\bar{\Gamma}$ 点において詳しく調べた。その結果、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。この結果は、 NbB_2 においては層間の独立性が ZrB_2 よりも高いことを示している。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 NbB_2 中では Nb 層よりも安定となり、最表面が B 終端になっていると考えられる。

氏 名	堀江 理恵
-----	-------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、高融点、高電気伝導率など特異な性質を持つ ZrB_2 、 NbB_2 について、その表面構造と電子状態を独自の 2 次元光電子分光を用いて詳しく解析した研究である。その成果は、 $\text{ZrB}_2(0001)$ の酸化膜に着目した原子構造解析、 ZrB_2 の電子状態の原子軌道解析、 $\text{ZrB}_2(0001)$ と $\text{NbB}_2(0001)$ の表面終端構造の違いに関する電子状態解析にまとめられる。

【 $\text{ZrB}_2(0001)$ の酸化膜に着目した原子構造解析】

$\text{ZrB}_2(0001)$ 上の酸化膜の原子構造解析を行った。 $\text{cubic ZrO}_2(\text{c-ZrO}_2)$ は室温では不純物を入れないと存在しないが、 $\text{ZrB}_2(0001)$ を大気に曝したあと、超高真空中に入れて 1000°C で約 10 分加熱するだけで、約 1500°C まで安定な $\text{c-ZrO}_2(111)$ が島状にエピタキシャル成長することがわかった。成長した c-ZrO_2 の結晶は双晶で $\text{ZrO}_2 [\pm 1 \mp 10] // \text{ZrB}_2 [\bar{2} \bar{1} 10]$ の方位関係であった。

【 ZrB_2 の電子状態の原子軌道解析】

研究室独自の直線偏光 2 次元光電子分光を用いて、同じハニカム構造を持つグラフェンや高温超伝導体の MgB_2 と比較するため、 $\text{ZrB}_2(0001)$ の Dirac-cone-like なバンド分散部分に着目し、原子軌道解析を行った。その結果、B 層と Zr 層の結合バンドである、結合エネルギー 3.4 eV における $\bar{\text{K}}$ 点のバンドは、B の $2p_z$, Zr の $4d_{yz}$, と Zr の $4d_{zx}$ で構成されることがわかった。

【 $\text{ZrB}_2(0001)$ と $\text{NbB}_2(0001)$ の表面終端構造の違いに関する電子状態解析】

$\text{ZrB}_2(0001)$ と $\text{NbB}_2(0001)$ の終端の違いについての知見を得るため、結合エネルギー約 4 eV での $\bar{\Gamma}$ 点において詳しく調べた。その結果、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。

以上のように、本論文は $\text{ZrB}_2(0001)$ と $\text{NbB}_2(0001)$ の表面構造と電子状態について、2 次元角度分解光電子分光法によって詳細に解明した学術的に意義深い研究である。よって審査員一同は本論文が博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。