

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H00328

研究課題名(和文) 実験と計算の協奏による二次元フラットバンド材料の創成

研究課題名(英文) Creation of 2D flat band materials through concerted experimental and theoretical studies

研究代表者

高村 由起子(山田由起子)(Yamada-Takamura, Yukiko)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：90344720

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,100,000円

研究成果の概要(和文)：電子が材料中で質量ゼロの相対論的粒子の様に振る舞うとみなせる線形分散電子状態を有するグラフェン等が注目される一方で、分散のない平坦な電子状態をもつ材料「フラットバンド材料」が注目されている。フラットバンドは強磁性や超伝導の発現に寄与すると考えられている。カゴメ格子等の仮想二次元格子のバンド構造にフラットバンドが現れることは知られていたが、これらの二次元格子を理想的な形で内包する結晶が限られることから、実験的な報告例は少ない。本研究では、新しい構造の二次元フラットバンド材料を提案・実現し、その性質を実験的に調べることに成功した。また、フラットバンド材料の新たな構築法を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

仮想的で厚みのない二次元格子のバンド構造にフラットバンドが現れることは、従来の理論研究の結果から知られていた。本研究では、新しく提案された二原子分に相当する厚みのあるフラットバンドが発現する二次元結晶構造を実現し、その構造と電子状態の関係、低温における構造変化などを明らかにした。この研究を通じて、二次元フラットバンド材料の候補となる結晶構造が増加した上に、それらには、厚み方向の原子間距離などにより電子状態制御が可能となるなど従来の仮想的二次元格子にはない性質があるため、今後の発展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Graphene, a honeycomb lattice of carbon atoms, which have linearly dispersing electronic bands resulting in high-mobility carriers mimicking massless relativistic particles attracts huge interests since its discovery in 2004. On the other hand, materials having dispersionless flat bands are also attracting interests since flat band can contribute to ferromagnetism or superconductivity. Hypothetical, two-dimensional (2D) kagome lattice is long known to have both linearly dispersing electronic bands and a flat band through theoretical studies, but experimental studies are scarce since it is difficult to find a kagome lattice in a real crystal. In this work, one of the new 2D flat band materials which has biatomic thickness suggested by our theoretical study was realized, and its electronic structure was experimentally characterized. Our work expands the crystal structures candidates to be considered, which will contribute to the exploration of new flat band materials.

研究分野：材料科学

キーワード：二次元材料 フラットバンド 走査プローブ顕微鏡 全反射高速陽電子回折 第一原理電子状態計算 角度分解光電子分光 薄膜

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

バルクと異なる性質を示す二次元材料としては、炭素の蜂の巣格子であるグラフェンが有名である。黒鉛からの機械的剥離によるグラフェンの単離と、その中を電子が質量のない相対論的粒子の様に高速移動する特異な物性の測定等の研究に対して2010年にノーベル物理学賞が授与された。この特異な物性は、蜂の巣格子に発現する「ディラック・コーン」と呼ばれる線形に分散する電子状態に起因する。ディラック・コーン状の電子状態は、やはり2016年にノーベル物理学賞が授与された研究の対象となったトポロジカル絶縁体の表面にも現れる。グラフェンやトポロジカル絶縁体の発見が驚きをもって迎えられたのは、このような仮定の二次元格子にのみ発現すると考えられていた電子状態が現実に存在したことによる。

ディラック・コーン状の電子状態を有する二次元格子は他にも存在する。その中でも蜂の巣格子と対称性が近いものとして「カゴメ格子」がある。この格子から計算されたバンド構造には、ディラック・コーンとともに波数空間で全くエネルギー分散を示さない平坦なバンド「フラットバンド」が存在する。フラットバンドがその電子状態に発現する仮定二次元格子は、1980年代後半から、遍歴電子系の強磁性の起源を調べるために精力的に研究されてきた。これらの格子に共通するのは、波数空間全域に渡って単一のエネルギー準位を示す平坦なバンドであり、このエネルギー準位において状態密度が特異的に大きくなる点である。このフラットバンドがフェルミエネルギー近傍にあり、バンドが半分満たされた場合、Pauliの排他律により格子点をそれぞれスピンが揃った電子が占めた状態が基底状態となり、強磁性が発現すると理解できる。また、フラットバンドは超伝導の発現にも関わるとされている。グラフェンの場合と同様に、現実の物質・材料にこれらの二次元格子に由来するフラットバンドが現れるのか、そしてこのフラットバンドに起因する強磁性や超伝導が見出されるのか、は、興味深い問題である。しかしながら、このような格子を理想的な形で内包する結晶は少ないため、実験的な報告は理論研究に比べて少ないのが現状である。

### 2. 研究の目的

我々は2019年に従来フラットバンド研究に使用されていた二次元格子を変形し、新たに「サイト」を付加することで異なる構造となった格子にも、元の格子に由来するフラットバンドが現れることを理論計算から見出した[1]。この発見を通じて、フラットバンドの発現が期待できる結晶構造の数が飛躍的に増加したと言える。我々は、その中でも特に、カゴメ格子を適切に変形し、周期的に原子で修飾した「二重三角格子」のバンド構造にフラットバンドが現れること、このフラットバンドがもとのカゴメ格子に由来することに着目した。この二重三角格子は、格子定数の他に配置原子の高さを調整することでフラットバンドの現れるエネルギーを制御できる可能性があり、完全に平坦なカゴメ格子に比べて構造制御による電子状態制御の可能性が期待できる。本研究課題では、新しいフラットバンド材料として期待される二次元格子群の微細結晶構造と、それに付随する電子状態の解析に実験と理論計算の両面から協奏的に取り組み、新奇二次元フラットバンドマテリアルの創成と学理構築を目指した。

### 3. 研究の方法

我々はダイヤモンド構造のケイ素(Si)の(111)ウェハを基板として二ホウ化ジルコニウム( $ZrB_2$ )薄膜をエピタキシャル成長するとその表面に基板由来のSi原子が拡散して蜂の巣格子「シリセン」が自発的に形成されることを見出し、2012年に発表した[2]。本研究課題では、同様の方法で基板をダイヤモンド構造のゲルマニウム(Ge)の(111)ウェハとして $ZrB_2$ 薄膜を成長し、Ge原子が $ZrB_2(0001)$ 薄膜表面上でフラットバンドの発現が期待できる二重三角格子を形成することを見出した。 $ZrB_2$ 薄膜の成長は、 $Zr(BH_4)_4$ を気体原料としてオリジナルの超高真空薄膜成長装置を使用して行った。ソンドープのGe(111)基板は電子工業用のアセトン、エタノール、及び超純水を使用して超音波洗浄し、ロードロックチャンバーを介して薄膜成長チャンバーに導入した後、超高真空下で一晩650に加熱することで基板表面の自然酸化膜を除去した。原料気体の圧力と成長時の基板温度を最適化することで、単結晶配向エピタキシャル $ZrB_2(0001)$ 薄膜をGe(111)基板上に成長できる。

$ZrB_2$ 薄膜表面などの原子分解能実空間観察には超高真空走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた。表面近傍の結晶構造解析には、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の低速陽電子実験施設のビームラインSPF-A3に設置されている陽電子回折装置を使用した。また、表面電子状態を調べるための角度分解光電子分光(ARPES)は、分子科学研究所の極端紫外光研究施設のビームラインBL6Uで行った。

実験結果から得られた情報から構築した結晶構造モデルをもとに、第一原理電子状態計算ソフトウェアOpenMX[3]を用いた一般化勾配近似に基づく密度汎関数理論計算を行い、安定構造と電子状態を求め、計算から得られた安定構造をもとに実験結果を説明できる結晶構造モデルを再構築することを繰り返した。計算には、北陸先端科学技術大学院大学の超並列計算機を使用した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ZrB<sub>2</sub>(0001)薄膜 Ge 二重三角格子の室温における構造と電子状態[4,5]

Ge(111)ウェハを基板として ZrB<sub>2</sub>(0001)薄膜を成長し、約 450 以下に冷却すると、その表面に ZrB<sub>2</sub>(0001)-(3 × 3)再構成構造が形成される。この薄膜試料を大気中に取り出すと表面は酸化されて再構成構造が失われるが、再び超高真空チャンバーに導入して 800 に加熱し、冷却すると、自然酸化膜が除去され、図 1 に示すように(3 × 3)再構成構造が電子線回折、及び STM により観察された。この表面に対して内殻光電子分光を行った結果、Ge の内殻準位に由来するエネルギーを持つ光電子が観測され、基板から Ge 原子が薄膜表面へと拡散し、再構成構造に寄与していることが示唆された。

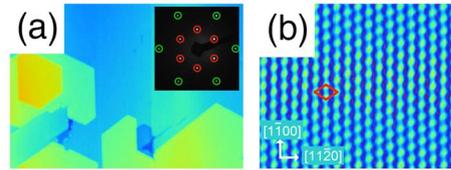


図 1 Ge(111)基板上 ZrB<sub>2</sub> 薄膜表面の STM 像。サイズは、(a) 150 × 100 nm<sup>2</sup>、(b) 5 × 4.3 nm<sup>2</sup>。(a)の右上に示されているのは低速電子線回折パターン。文献[4]より引用 CC BY 4.0。

ZrB<sub>2</sub>(0001)表面上に Ge 原子がどのように配置することでこの ZrB<sub>2</sub>(0001)-(3 × 3)再構成構造が形成されるのか、蜂の巣格子を含めていくつもの表面構造モデルを第一原理計算で検討した。その際に、シリセンのときと同様に、ZrB<sub>2</sub>(0001)表面は安定と言われる Zr 終端とした。最終的には、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) の結果得られた情報を構造モデルにフィードバックすることで、図 2 に示す様に蜂の巣格子ともカゴメ格子とも異なる二重三角格子を Ge 原子が形成していると仮定すると、TRHEPD のロッキングカーブ測定結果と計算結果がよく一致することが明らかとなった。TRHEPD 測定の結果得られた構造モデルを初期構造として第一原理計算を行ってその構造を最適化した上で、バンド構造を求めたところ、室温における ARPES 測定により求めた ZrB<sub>2</sub> 薄膜上 ZrB<sub>2</sub>(0001)-(3 × 3)再構成構造表面の電子状態と良い一致を示した。Ge の軌道に由来するバンドはいくつか存在したが、その中でもフェルミ準位を横切る、「わずかに分散するバンド」がこの Ge 二重三角格子の金属的性質を示唆していた。

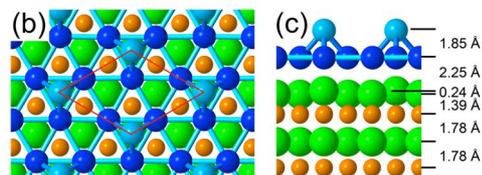
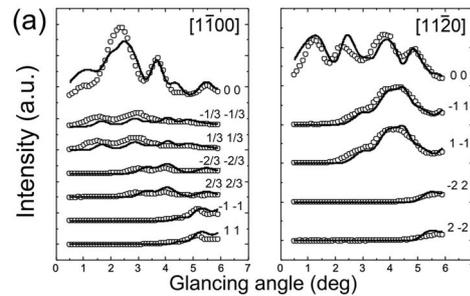


図 2 (a) TRHEPD のロッキングカーブ測定結果 (丸) と計算結果 (実線) の比較。(b)と(c) 計算に使用された Zr 終端 ZrB<sub>2</sub>(0001)上 Ge 二重三角格子の構造。青色、水色は Ge 原子、緑色は Zr 原子、橙色は B 原子。文献[4]より引用 CC BY 4.0。

Ge 二重三角格子の電子状態を理解するために、自立した Ge 二重三角格子と ZrB<sub>2</sub>(0001)上のそれとを理論計算の側面からさらに調べた結果、自立した二重三角格子について強束縛近似により求めたバンド構造に存在する、埋め込まれたカゴメ格子に由来する高いエネルギー状態にあったフラットバンドが、Zr 層からの Ge 二重三角格子への電荷移動により満たされ、フェルミ準位近傍に位置するようになることが明らかとなった。このことから、ZrB<sub>2</sub>(0001)薄膜上 Ge 二重三角格子の金属的性質のもととなっている「わずかに分散するバンド」が、もともと二重三角格子に内包されていたカゴメ格子に由来するフラットバンドであったことが示唆された。Zr 層からの Ge 二重三角格子への電荷移動は、Zr の内殻準位の光電子分光の結果とも整合する。

以上、フラットバンドが期待できる新たな格子である二重三角格子が現実に存在する材料系を発見し、その電子状態を測定することに成功した。

##### (2) ZrB<sub>2</sub>(0001)薄膜 Ge 二重三角格子の低温における構造と電子状態[6,7]

(1)でその室温における構造と電子状態が明らかとなった試料を室温以下に冷やすと、約 120K 以下で ZrB<sub>2</sub>(0001)-(3 × 3)再構成構造が ZrB<sub>2</sub>(0001)-(3 × 3 × 3)へと変化し、面内の結晶周期が 3 倍となることから、電子線回折、及び 1.5K における低温 STM 観察で明らかとなった。TRHEPD 測定の結果、Ge 二重三角格子を構成している Ge 原子 4 個 (図 2 の水色原子 1 個とその下の青色原子 3 個) からなる三角錐が、室温では図 2(b)に見られるように向きが揃って規則的に並んでいるのが、低温では 4 種類の回転角を持って面内回転している構造により面内の結晶構造の周期が 3 倍になっているのが明らかとなった。第一原理計算を行った結果、この構造は必ずしも最安定ではなかったが、低温 STM 観察の結果とこの構造モデルから計算で得られた STM 像とは良い一致を示した。典型的な半導体元素である Ge の二次元結晶で、低次元金属で起こる電荷密度波相への転移が観測されたのは興味深く、前述のフラットバンド由来の電子状態との関係も含めて、そのメカニズムについては考察を続けている。

##### (3) In 極性 InSb(111)ウェハの表面清浄化、及び Sn 蒸着による In 及び Sn カゴメ格子の形成

半導体であるインジウムアンチモン (InSb) の In 極性(111)面が(2 × 2)に再構成した表面については、In のカゴメ格子で終端された構造モデルが従来研究により提案されていた。本研究課題では、このカゴメ格子を実現するべく、再構成構造を超高真空中での InSb ウェハのイオンスパッタリングと加熱処理で再現して STM 観察することに成功し、ホモエピタキシャル成長

した表面について報告されていた STM 像と遜色ない像を得ることができた。第一原理計算からも、この表面再構成構造が安定であることが示唆された。

InSb(111)-(2×2)表面に錫(Sn)を蒸着すると、オージェ電子分光で Sn の存在が表面で確認できる状態でも電子線回折と STM 像から(2×2)が観測された。InSb(111)-(2×2)表面に Sn 原子を加えた第一原理計算の結果から、In カゴメ格子の形成原因となっていた In 欠損を Sn 原子が埋め、その上に Sn 原子がカゴメ格子を形成することが示唆された。実験で Sn の被覆量を増やすと、(2×2)構造で覆われた表面の一部が高さの差がほとんどない蜂の巣構造となるのが STM により観察された。これは、InSb(111)上にダイヤモンド構造の -Sn の第一層が成長したことによると考えられるため、Sn 蒸着後に観察される(2×2)再構成構造は第一原理計算の結果が示唆するように、Sn カゴメ格子である可能性が高く、複数のカゴメ格子を実験的に形成可能な材料系を発見した。

#### (4) フラットバンド格子の新しい理論的構築法の提案[8]

以前の、既存のフラットバンド格子へサイトを付加することにより新たなフラットバンド格子を構築した成果[1]を発展させ、既存のフラットバンド格子のサイトの除去、あるいは付加により新たなフラットバンド格子を構築する方法を含む、より一般化された方法を二つ提案した。これらの構築法を用いると、従来の二部グラフやライングラフによる構築法では容易に辿り着けないフラットバンド格子を構築できる。特にサイトの付加による方法により、多様な格子がフラットバンドを持ちうることを示された。これらの方法は二次元格子にとどまらず、三次元格子にも適用でき、また、現実の物質・材料でよくあるように、複数の軌道が一つのサイトに存在する場合にも展開可能であり、フラットバンド材料を現実存在する物質・材料の中から見出す、あるいは新たなフラットバンド材料をデザイン・合成する際の指針となりえる。

#### <引用文献>

- [1] C.-C. Lee, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, Phys. Rev. B, 100, 045150 (2019).
- [2] A. Fleurence, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).
- [3] T. Ozaki, Phys. Rev. B, 67, 155108 (2003).
- [4] A. Fleurence, *et al.*, Phys. Rev. B, 102, 201102(R) (2020).
- [5] 深谷有喜, 吉信淳, アントワーン・フロランス, 高村(山田)由起子, Photon Factory News 39, 24-27 (2021).
- [6] Y. Fukaya, *et al.*, The 9th International Symposium on Surface Science, Online (2021).
- [7] A. Fleurence, *et al.*, The 22nd International Vacuum Congress, Sapporo & Online (2022).
- [8] T. Ogata, M. Kawamura, and T. Ozaki, Phys. Rev. B, 103, 205119 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Toshitaka Ogata, Mitsuaki Kawamura, and Taisuke Ozaki	4. 巻 103
2. 論文標題 Methods for constructing parameter-dependent flat-band lattices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205119 -1 -9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.205119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 深谷有喜, 吉信淳, アントワーン・フロランス, 高村(山田)由起子	4. 巻 39
2. 論文標題 ZrB <sub>2</sub> (0001)薄膜表面上の二次元Ge二重三角格子	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 PHOTON FACTORY NEWS	6. 最初と最後の頁 24-27
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 A. Fleurence, C.-C. Lee, R. Friedlein, Y. Fukaya, S. Yoshimoto, K. Mukai, H. Yamane, N. Kosugi, J. Yoshinobu, T. Ozaki, and Y. Yamada-Takamura	4. 巻 102
2. 論文標題 Emergence of nearly flat bands through a kagome lattice embedded in an epitaxial two-dimensional Ge layer with a bitriangular structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 201102 -1 -6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.201102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計25件（うち招待講演 21件/うち国際学会 13件）

1. 発表者名 Y. Fukaya
2. 発表標題 Surface Structure Analysis with Electrons and Positrons
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 T. Ozaki
2. 発表標題 Absolute binding energies of electrons in condensed matters
3. 学会等名 Second Workshop on Fundamentals in density functional theory (DFT2024) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Y. Fukaya
2. 発表標題 Structure determination of 2D materials using positron beam
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (JVSS 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Ozaki
2. 発表標題 Closest Wannier functions to a given set of localized orbitals
3. 学会等名 The IOP-FHI workshop on the frontiers of electronic-structure theory and materials genomics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 深谷有喜
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折による最表面構造研究
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Antoine Fleurence, Chi-Cheng Lee, Rainer Friedlein, Yuki Fukaya, Howon Kim, Yukio Hasegawa, Hiroyuki Yamane, Nobuhiro Kosugi, Taisuke Ozaki, and Yukiko Yamada-Takamura
2. 発表標題 Emergence of charge density waves in a germanium two-dimensional flatband material
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Fukaya
2. 発表標題 Structure analysis of 2D materials by total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (ALC '22) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深谷有喜
2. 発表標題 陽電子ビームを用いた表面・二次元物質の構造決定
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 尾崎泰助
2. 発表標題 表面構造研究における実験と計算の協奏
3. 学会等名 Kyutech物性グループセミナー, 九州工業大学戸畑キャンパス (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高村(山田) 由起子
2. 発表標題 実験と計算の協奏による新奇二次元材料の創成
3. 学会等名 ISSP WOMEN'S WEEK 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yukiko Yamada-Takamura
2. 発表標題 Novel two-dimensional materials stabilized on substrates
3. 学会等名 第61回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yukiko Yamada-Takamura
2. 発表標題 Novel two-dimensional materials stabilized on substrates
3. 学会等名 9th International Workshop on 2D Materials, A3 Foresight Program (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高村(山田) 由起子, アントワーン・フロランス
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折による二次元フラットバンドマテリアルの構造特定
3. 学会等名 低速陽電子実験施設研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Fukaya, C.-C. Lee, A. Fleurence, Y. Hasegawa, T. Ozaki, and Y. Yamada-Takamura
2. 発表標題 Atomic configuration of two-dimensional Ge bitriangular structure
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究内容の英文プレスリリース  <a href="https://www.eurekalert.org/news-releases/781149">https://www.eurekalert.org/news-releases/781149</a></p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	深谷 有喜  (Fukaya Yuki)  (40370465)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主幹    (82110)	
研究分担者	尾崎 泰助  (Ozaki Taisuke)  (70356723)	東京大学・物性研究所・教授    (12601)	
研究分担者	吉田 靖雄  (Yoshida Yasuo)  (10589790)	金沢大学・数物科学系・准教授    (13301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	フロランス アントワヌ  (Fleurence Antoine)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・特任准教授  (13302)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
その他の国・地域	Tamkang University, Taiwan		