

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H04398

研究課題名(和文)陽電子と光子を用いた量子ビーム協奏利用によるディラック電子系ポロフェンの研究

研究課題名(英文) Study of borophene by structural analysis using positrons and electronic structure observation using photons

研究代表者

高山 あかり (Takayama, Akari)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：70722338

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、2次元ディラック電子系を示す単元素単原子層ポロフェンについて、全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法を用いた構造決定を行った。Ag単結晶上の3-ポロフェンの構造解析では、バックリングがない平坦なシート構造かつポロフェン特有の三角格子を持つ構造であると決定し、Ag基板とポロフェンシートの相互作用が弱いということを見出した。また、Al基板上のハニカムポロフェンの構造解析から先行研究で提案されている2種類の構造モデルの妥当性について検討した。基板との相互作用の弱い自立的な構造に近しいと結論した。また、ホウ化物およびその水素化ポロフェンにおけるポロフェン層の電子構造の研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、多種多様な構造を有したポロフェン及びホウ素化合物シートが理論的に予測・合成されており、それぞれに期待される物理・化学特性を元に電池材料などの次世代材料の設計が進められている。固体の特性や機能は構成する各原子の種類と配置によって決まるため、ポロフェンの物性を正確に理解するためには原子構造を正確に決定することは大変重要である。本研究は回折法によるポロフェンの構造解析の最初の研究例であり、本研究での量子ビーム協奏により得られたホウ素科学における基礎研究の結果は、領域の理解を深め、今後のホウ素研究の発展の礎となることのできたと考える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have performed structure analysis of one-atomic-layer borophene, which exhibits a two-dimensional Dirac electron system, using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD). Our experimental results show that the structure of 3-borophene on Ag(111) is a flat sheet structure without buckling and a triangular lattice, which is characteristic of borophene. We also investigated the structure of honeycomb borophene on Al(111) substrates. Two structural models have been proposed in previous studies, and we discussed the validity of these structures. We also studied the electronic structure of the borophene layer in borides and their hydrogenated borophenes.

研究分野：表面物理学

キーワード：ポロフェン 陽電子回折 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

炭素がハニカム格子を組んだ単原子層物質グラフェンに代表されるディラック電子系では、ゼロギャップの線形ディラック分散による特異な電子状態をもち、電子が質量ゼロ粒子として物質中を高速に移動することが可能なことから、物性としての興味だけではなく、デバイス応用の面でも精力的な研究が行われている。さらに、2012年ごろより炭素と同族元素であるシリコン(Si, シリセン)やゲルマニウム(Ge, ゲルマネン)などの単元素シートの合成も報告されるようになり、2017年には13族のホウ素(B)単原子層シートであるボロフェンにおいても単元素シートが形成することが報告された。Bは3つの価電子と4つの原子軌道をもつ電子配置であることから様々な化学結合をつくるのが3次元結晶において知られているが、二次元シートのボロフェンも他のグラフェン系の単原子シート構造とは異なり多数の構造をもつことが理論計算および実験により報告されている(図1)。理論計算によれば、ボロフェンはBによる三角格子と六角形型のホールの組み合わせによって様々な構造が形成されると考えられている。特に興味深い点として、 β_{12} -ボロフェンと呼ばれる構造では、グラフェンなどに特有のハニカム構造をもたないにもかかわらずディラック型バンド分散が存在することが角度分解光電子分光実験により報告された。しかし、物性を理解する上で基盤となる原子構造は、本研究以前では、ボロフェンの原子構造を実験的に直接調べた研究は報告されておらず、正確な構造決定には至っていなかった。これは単原子層の構造解析に有効なプローブが確立されていないことが大きな要因となっていたことに起因する。また、様々な構造の作り分け方法も確立されていなかったことも構造解析の障害となっていた。さらに、2018年には走査トンネル顕微鏡(STM)観察によってAl(111)基板上にハニカムパターンのボロフェンが成長することが発見され、これまでの理解を見直す必要が出てきた。

上述のように、多種多様な構造を有したボロフェン及びホウ素化合物シートが理論的に予測・合成されており、それぞれに期待される物理・化学特性を元に電池材料やナノプラズモニスなどの次世代材料の設計が進められている。しかし、実際のホウ素単原子シートの観測例はまだわずかであり、さらにいずれのボロフェンも物質の基本量である原子構造の直接決定はなされていない。固体の特性や機能は構成する各原子の種類と配置によって決まるため、ボロフェンの物性を正確に理解するためには原子構造を正確に決定することは大変重要であった。特に、単原子シートのディラック物質はエレクトロニクス新たな動作原理を担うものとして注目されており、その材料候補として新たに登場したボロフェンの原子構造を決定することは急務となっており、またディラック電子物性との総括的な研究が望まれていた。

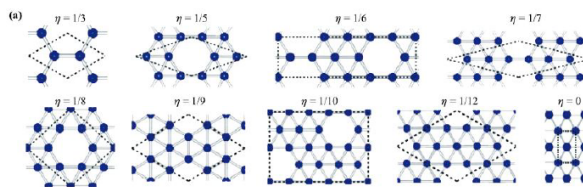


図1 ボロフェンの構造例 [Y. Zhao, *et al.*, APL. 108, 242601 (2016)による]

2. 研究の目的

本課題は、新奇物性を示す2次元ディラック電子系、とりわけ単元素単原子層ボロフェンについて、全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法を用いた構造決定と軟X線($h\nu = 20\text{-}1000\text{ eV}$)領域での光電子分光による電子状態解析を系統的に実施してディラック型バンド分散の詳細を決定するとともに、バンド発現のメカニズムを構造の観点から解明することを目的として研究を行い、さらにこれら量子ビームの協奏的利用により「低次元ホウ素材料科学」を創成することを研究目標として設定した。

3. 研究の方法

本研究では、全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法を用いて金属基板上のボロフェンの構造解析を行った。TRHEPDは電子の反粒子である陽電子を用いた量子波回折の一種であり、物質表面に陽電子波を入射し、その回折データを測定する実験手法である。TRHEPD法の特色は、結晶最表面の原子配列とその下に隠された表面付近の原子配列を再表面から順に高精度で決定できる点である。また、反射高速陽電子回折(TRHEPD)実験を用いたボロフェンの構造解析に対して、データ解析ソフト「2DMAT」によるデータ解析を行った。ボロフェンはホウ素が化学的に様々な安定状態をとること、また基板との相互作用が比較的に弱いことため基板を含めると長周期の構造をとることなど、構造解析において同じ周期でも様々な構造を検討したり巨大格子系を設定したりしなければならない。2DMATは本研究代表者がテストユーザーとして開発に協力しているソフトであり、このソフトを利用することで従来の構造解析より効率的な解析が可能となっている。さらに効率的な構造解析を行うため、スーパーコンピュータを用いた解析も行った。表面観察は電子線回折やSTM測定を併用した。また、新規ホウ素化合物の電子状態は光電子分光実験により観測した。

4. 研究成果

(1) χ_3 -Borophene/Ag(111)の成長様式の確立と THRPE による構造解析

本研究では、Ag(111)基板上的のボロフェン の成長条件および構造決定を目的として、全反射高速陽電子回折法(TRHEPD)を用いて構造解析を行った。Ag 基板を 300°Cに保った状態でホウ素を蒸着した結果、 χ_3 構造と考えられる RHEED 像を観測し(図 2)、この試料について TRHEPD 測定を行った。図 3に一波条件および[110]多波条件で測定した Ag(111)清浄表面および χ_3 -Borophene/Ag(111)のロッキング曲線(00 スポット強度の視射角依存性)を示す。図 3(a, b)の一波条件の実験結果から面直方向の構造解析を行った結果、X 線定在波光電子分光実験の先行研究で提案された構造モデルで示された Ag 基板とボロフェンシートの層間距離 $d=2.4 \text{ \AA}$ 、ボロフェンのバックリングサイズ $\Delta = 0.04 \text{ \AA}$ をもつ構造から計算されたロッキング曲線が実験結果をよく対応することがわかった。また、Ag(111)基板の表面占有率は 56%となった。これは、走査型トンネル顕微鏡によるイメージングで、ボロフェンのドメインで部分的に覆われた表面を観察した過去の報告と一致している。これらの結果から、 χ_3 -Borophene 層はほぼ平坦なシートであることを直接確認により決定した。また、図 3(c, d)の多波条件の実験結果から面直・面内方向の構造解析を行った結果、図 3(e)に示すような過去の理論研究で提案された面内構造モデルおよび一波条件で決定した層間距離と被覆率を初期値に設定した構造において実験曲線をよく再現することがわかった ($d=2.4 \text{ \AA}$, $\Delta = 0.0 \text{ \AA}$, 被覆率 54%)。他の構造モデルでは、実験値をうまく再現できず、この結果は、Ag(111)上の χ_3 -Borophene が三角格子と中空六角形を持つ構造であるという、理論研究で提案されている構造モデルを支持するものである。これらの研究結果は学術誌に掲載が決定した (Y. Tsujikawa, I. Matsuda, A. Takayama *et al.*, *Molecule*, *in press*)。また国内・国際学会での研究発表を行った。

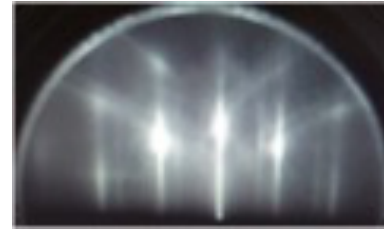


図 2 χ_3 -Borophene/Ag(111)の RHEED 像

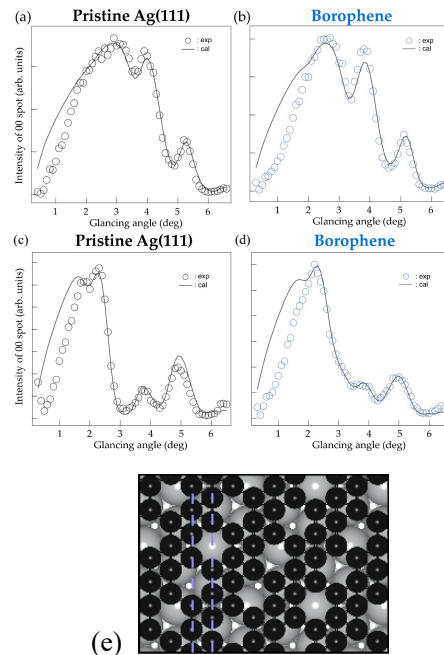


図 3 一波/多波条件で測定した(a, c)Ag および(b, d) χ_3 -Borophene の THRPEPD 測定と計算のロッキング曲線。(e) χ_3 -Borophene の面内構造モデル

(2) ハニカム Borophene/Ag(111)の THRPE による構造解析

STM 測定により報告された Al(111)基板上でハニカムボロフェンの構造を決定するため、THRPEPD による構造解析を行った。図 4(a)に先行研究で報告されている B/Al(111)構造モデルを示す。ここでは、free-standing なボロフェンモデル[図 4(b)]と、基板最表面の Al と結合し AlB_2 を形成するモデル[図 4(c)]の 2 種類が報告されている。また、ハニカムボロフェンの周期は、Al 基板の周期の 25 倍で一致する(単位格子ベクトル Al:2.86 \AA , ボロフェン:2.98 \AA)。 AlB_2 モデルでは、最表面はハニカム構造のまま Al 第一層がボロフェンと等しい周期で結合しているため、ハニカム格子内に Al 原子が 1 個存在している。これらのモデルについて、Al 第一層と第二層の層間距離、B と Al の層間距離、Al 第一層の原子密度を変数とすれば、一波条件下ではどちらのモデルも同時に検証することが出来る。

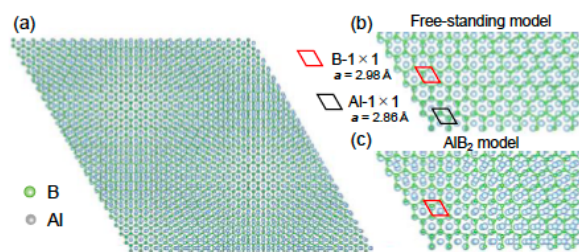


図 4 (a) 25×25 -B/Al(111)の構造モデル. (b) Free-standing, (c) AlB_2 モデルのボロフェンの構造模式

図 4 (a) 25×25 -B/Al(111)の構造モデル. (b) Free-standing, (c) AlB_2 モデルのボロフェンの構造模式

図 5(a), (b)に, Al(111)清浄表面および B 蒸着/Al(111)の TRHEPD 測定の結果及び計算で求めたロッキング曲線を示す. Al の解析では, 単結晶の単位格子を初期値とした. 図 5(a)の Al のロッキング曲線は $\theta < 2.2^\circ$ で実験結果とよく一致している. 全反射領域の強度の低下は Al 表面の荒れによる影響である. 図 5(a)と(b)を比較すると, ホウ素蒸着前後で特に 3.5° や 5.0° 付近のピーク位置に変化が見られ, ホウ素が表面に周期構造を形成したことが分かる. 解析の結果, 実験結果を最も再現する構造は, 図 3(c)に示す構造となった. この構造モデルでは, B と Al 第一層の層間距離は $\sim 2.5 \text{ \AA}$, Al 第一層と第二層の層間距離が 2.35 \AA 程度となった. 前者の値は Free-standing な B/Ag の層間距離(2.4 \AA)と近く, このことは Al 基板上的のボロフェンも基板との相互作用が弱いことを示唆している. また, 後者の値は Al 単結晶の層間距離と同程度の値であり, Al 基板の歪みは少ないと考えられる. これらの研究結果は国内学会での研究発表を行った.

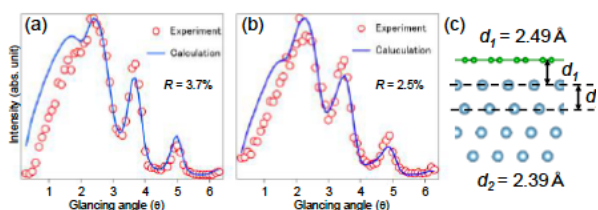


図 5 (a) Al(111)および(b)B/Al(111)の TRHEPD 測定の結果. 実線は計算値を示す. 探索は Al の表面凹凸の影響を減らすため $\theta > 2.2^\circ$ で行った. (c) 解析により得られた B/Al(111)の構造モデル.

(3) ホウ素化合物の合成・電子状態の観測

共同研究者らが中心となって希土類アルミニウム/クロムホウ化物およびその水素化ボロフェンにおけるボロフェン層の電子構造の研究を行った. この研究結果については, *Physical Review Materials* に掲載された (N. Masahito, I. Matsuda *et al.*, 2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 4件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Cuong N. T., Tateishi I., Cameau M., Niibe M., Umezawa N., Slater B., Yubuta K., Kondo T., Ogata M., Okada S., Matsuda I.	4. 巻 101
2. 論文標題 Topological Dirac nodal loops in nonsymmorphic hydrogenated monolayer boron	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195412, 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.195412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Niibe Masahito, Cameau Mathis, Cuong Nguyen Thanh, Sunday Omeji Ilemona, Zhang Xiaoni, Tsujikawa Yuki, Okada Susumu, Yubuta Kunio, Kondo Takahiro, Matsuda Iwao	4. 巻 5
2. 論文標題 Electronic structure of a borophene layer in rare-earth aluminum/chromium boride and its hydrogenated derivative borophane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 84007
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.5.084007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Fukaya Yuki, Zhao Yuhao, Kim Hyun-Woo, Ahn Joung Real, Fukidome Hirokazu, Matsuda Iwao	4. 巻 104
2. 論文標題 Atomic arrangements of quasicrystal bilayer graphene: Interlayer distance expansion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L180202
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.L180202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Zhao Y., Suzuki T., Iimori T., Kim H.-W., Ahn J. R., Horio M., Sato Y., Fukaya Y., Kanai T., Okazaki K., Shin S., Tanaka S., Komori F., Fukidome H., Matsuda I.	4. 巻 105
2. 論文標題 Environmental effects on layer-dependent dynamics of Dirac fermions in quasicrystalline bilayer graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115304
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.115304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yuki Tsujikawa, Makoto Shoji, Masashi Hamada, Tomoya Takeda, Izumi Mochizuki, Toshio Hyodo, Iwao Matsuda, Akari Takayama	4. 巻 -
2. 論文標題 Structure of 3- borophene studied by total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 -
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 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 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Y. Tsujikawa, M. Shoji, M. Hamada, T. Takeda, T. Iimori, I. Mochizuki, F. Komori, I. Matsuda and A. Takayama
2. 発表標題 Epitaxial growth and structure determination of borophene on Ag(111)
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻川夕貴, 庄司誠, 濱田雅史, 武田朋也, 飯盛拓嗣, 望月出海, 小森文夫, 松田巖, 高山あかり
2. 発表標題 単層ホウ素シートボロフェンの成長様式と全反射高速陽電子回折を用いた構造モデルの探索
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 庄司誠, 武田朋也, 濱田雅史, 飯塚陸登, 望月出海, 兵頭俊夫, 高山あかり
2. 発表標題 全反射高速陽電子回折を用いたAI基板上ボロフェンの構造解析
3. 学会等名 日本表面真空学会2022年度関東支部講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Iwao Matsuda	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer; 1st ed. 2021版	5. 総ページ数 171
3. 書名 2D Boron: Boraphene, Borophene, Boronene	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	松田 巖 (Matsuda Iwao) (00343103)	東京大学・物性研究所・教授 (12601)	

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
---------	---------