

全反射高速陽電子回折法による表面ホウ化銅の構造研究と新規ホウ素鎖の構造解明

辻川夕貴^{1,2}, 望月出海³, 和田健³, 兵頭俊夫³, 松田巖^{1,2}¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 東京大学物性研究所, ³ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

Structure analysis of a Cu boride surface on Cu(111) and elucidation of the novel boron chain studied by total-reflection high-energy positron diffraction

Yuki TSUJIKAWA^{1,2}, Izumi MOCHIZUKI³, Ken WADA³, Toshio HYODO³, Iwao MATSUDA^{1,2}¹School of Science, The University of Tokyo, ²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,³Institute of Materials Structure Science, KEK

Abstract

近年、多彩な構造をとる低次元のホウ素物質が注目を浴びている。しかし、その構造を決定することは多数の候補構造が安定して存在すること、また原子層物質の構造を直接的に決定する有効な実験手法が少ないため困難である。本研究では、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD, トレプト) 法を用いることで Cu(111) 基板上的ホウ素物質の構造候補のうち二次元ホウ化銅が正しい構造であることを解明した。さらに、光電子分光と第一原理計算と組み合わせることでこの構造中の特異なホウ素原子鎖の起源を解明し、新たな一次元ホウ素の物理を提案した。

1. はじめに

$2s^2 2p^1$ の電子配置を持つホウ素 (B) 原子は三つの価電子と 4 つの軌道を有するため、混成軌道とその占有の仕方によって、様々な結合をとり得る。この自由度によって、ホウ素及びホウ化物は多彩な結晶構造をとることが知られている。例えば、三次元のホウ素の同素体だけでも 7 種類以上が知られ [1], 多中心結合を形成することで不足分の電子を補いあって結合を組み安定して存在する。この“多形性 (polymorphism)” は低次元の構造においても発現し、近年様々な二次元ホウ素物質が新たに発見、報告されている [2-4]。最も報告例が多いのがポストグラフェンと名高いホウ素の単原子層ボロフェン (Borophene) についての研究であり、(1) 三次元の単体ホウ素は半導体であるのに対して、多くが金属的な物性を示し、(2) 単原子層ながら多彩な構造をとり様々な物性を示すことから、その応用を期待され注目を浴びている [5, 6]。ホウ素化合物にまで裾野を広げるとさらにその構造は多様化していき、化学的なアプローチの研究ではホウ素と水素のみの軽元素からなるボロファン (Borophane) などについてその電子物性や水素貯蓄能力について近年研究が進められている [7, 8]。

本研究ではこれら低次元ホウ素のうち、Cu(111) 基板上に合成される Cu(111) $\sqrt{73} \times \sqrt{39}$ - B の秩序相をつくるホウ素物質に着目した。この物質は原子層ながら均質な試料が 100 nm 以上の広範囲で合成されていることから、将来のデバイス応用が期待され、盛んに研究が進められている。しかし、その正しい構造については議論が続いていた。というのも、基板上に合成される単原子層 Borophene であるとする研究グループ [9, 10] と、表面で Cu 原子と B 原子が

結合し再構成された二次元ホウ化銅 Cu-Boride であるとする研究グループ [11] の異なる報告例が存在しており、両グループともに同様の電子回折パターン及び走査型トンネル顕微鏡 (STM) のトポグラフィー像から異なる結晶構造を提案しているためである (構造は Fig. 1 を参照された)。これは、STM 像を再現する構造を提案する際に、ホウ素物質が様々な構造で安定して存在できてしまうため、正しい構造を絞り切れないことに由来する。すなわち、多くの安定構造をもつホウ素物質の場合、計算上安定する構造と STM 像の再現にとどまらず、直接実験的に構造を確認する必要性が生じるのである。

本研究では陽電子をプローブとする全反射高速陽電子回折 (Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction, TRHEPD) 法 [12] を用いることで表面一層の原子配列を高感度で検出し、Cu(111) 表面のホウ素構造を実験的に明らかにすることを試みた。その結果、同試料が Cu-Boride であることが判明した。さらに、この構造はホウ素のジグザグ原子鎖と銅のジグザグ原子鎖が交互に並んだ特徴的な構造をとるが、X線光電子分光法 (XPS) と第一原理計算を組み合わせることで、B 原子鎖が周りの Cu 原子から電子をもらい安定となることがこの原子鎖、延いては表面構造の起源であることを解明した。これは B 原子の余った軌道に電子が供給されることで、炭素 (C) 原子鎖である Cumulene と同様の π 結合を組み安定するという、ホウ素物質に特徴的な新たな一次元構造が表面に出現した例となる。この構造決定にいたるステップ及びこの新たな一次元 B 原子鎖の起源について本稿で詳しく紹介したい。

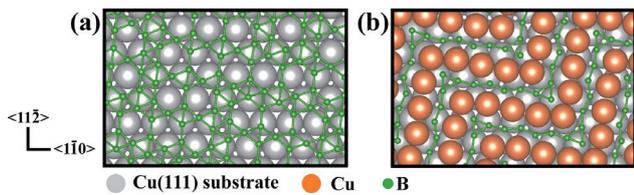


Figure 1 The structure models of (a) Borophene and (b) Cu-Boride on Cu(111) taken from the previous studies[9-11]. The symmetric directions of the Cu(111) substrate are shown on the left.

2. 実験方法

2-1. 全反射高速陽電子回折法

回折手法は結晶の原子配列を調べる上で広く使われてきた手法の一つである。三次元結晶などでは通常、X線がプローブとして用いられるが、物質の表面や二次元試料においては、電子をプローブとした低速電子回折 (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) 法や反射高速電子回折 (Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED) 法によって研究が進められてきた。これは、電子が試料内部で非弾性散乱を受けるまでの平均自由行程が小さいことにより、表面数層分だけの情報が回折パターンに寄与するためである。数の少ない表面原子の構造情報をより多く抜き出すことができるため、表面構造解析のプローブとして電子は多く用いられてきた。本研究グループは、電子の反粒子である陽電子をプローブとして用いる、さらに表面敏感な TRHEPD 実験を行っている。この表面敏感性は陽電子の正の電荷に由来し、(1) 陽電子ビームを表面すれすれの $2\text{--}3^\circ$ 以下の視射角で入射すると全反射して内部に侵入せず表面のみの情報を得られる、(2) 臨界角度より高い角度で入射し試料内部に侵入した陽電子ビームにおいても表面に近づく向きに屈折するため、視射角を増していくと一層一層分の情報が徐々に加わっていく、という二つの特徴がある [12]。これにより、視射角が 0° に近くても 4-5 層分の原子配列情報が入ってしまう電子回折法に対して、陽電子回折は、複雑な表面構造の同定において非常に有用な回折手法となっている [13]。TRHEPD は世界でも KEK 物質構造科学研究所の低速陽電子施設 (SPF) でのみ実用化されており、共同利用課題が採択されれば誰でも実験を行える。原子配列の詳細な解析は回折スポットの強度解析によって行われるが、本研究では、鏡面反射である (00) スポット強度の視射角依存性であるロッキング曲線を測定し、実験値と構造モデルの計算値 [14] との比較によって解析を行っている。この具体的な解析計算のシステム開発も進んでおり、現在、解析に使用できるフリーソフトが公開されている [15, 16]。

2-2. 測定条件

本研究での TRHEPD 実験は入射陽電子ビームのエネルギーに 10 keV を使用し、ロッキング曲線は視射角を 0.1° ステップで $0.3^\circ\text{--}6.5^\circ$ の間で測定した。ビームの入射方向

は Cu(111) 基板の対称軸である $\langle 11\bar{2} \rangle$ と $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ に平行な方向及び $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向から 10° ずらした対称性の悪い方向の三方向で行った。対称性の悪い方向からの入射は One-Beam 条件と呼ばれ、単位格子内の原子密度と面直方向の周期性のみを選択的に解析する条件となっている。

高分解能内殻光電子スペクトルは SPring-8 の BL07LSU の Ambient-Pressure XPS 装置にて測定した。測定は室温で行い、Cu 2p と B 1s の内殻スペクトルはそれぞれ $h\nu = 1050\text{ eV}$ と 285 eV で測定された。

XPS シミュレーション及び分子軌道計算、バンド計算は OpenMX [17] によって計算された。分子軌道とバンドの計算は共同研究者である産総研の中嶋氏らによって計算され、具体的な条件は原著論文を参照されたい [18]。

2-3. 試料作製

試料は、市販の Cu(111) 単結晶基板を 0.5 kV での Ar スパッタ及び 650°C でのアニールを繰り返すことで清浄面出しを行った後、基板を 500°C に保ちながらホウ素を分子線エピタキシー (MBE) 法によって蒸着し、作製した。Fig. 2 (b) は作製した試料の LEED パターンで、Fig. 2(a) に示した $\sqrt{73}\times\sqrt{39}$ の長周期をもつ構造が形成されているのがわかる。この長周期構造は先行研究 [9-11] での報告例と一致する。

3. 結果と考察

3-1. B/Cu(111) の構造決定

Fig. 3(a) に TRHEPD 実験で得られた、One-Beam 条件下でのロッキング曲線を示す。二つの構造モデルと比較したところ、Cu-Boride モデルが実験値をよく再現することが分かった。また、第一原理計算で最適化された Cu 原子鎖と B 原子鎖の高さは、それぞれ基板から約 $h_{\text{Cu}} = 2.4\text{ \AA}$ と $h_{\text{B}} = 2.1\text{ \AA}$ となっており、これらの値は実験結果と不確かさの範囲内で良く一致していることから、本モデルの妥当性が確認された。面内の原子配列の解析は Cu(111) 基板の対称軸である $\langle 11\bar{2} \rangle$ と $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ に平行な方向からビームを入射することで、それぞれの入射方向に垂直に並ん

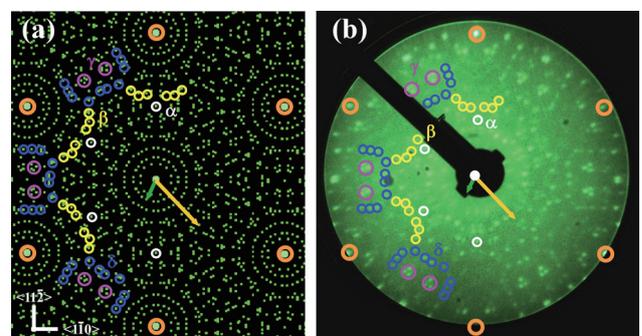


Figure 2 (a) The reciprocal lattice of $\sqrt{73}\times\sqrt{39}$ period that corresponds to the expected LEED pattern, and (b) the experimental LEED pattern taken at the electron energy of 81.5 eV. Characteristic spots are indicated by circles α , β , and γ . The 1×1 spots of Cu(111) substrate are circled by thick orange circles.

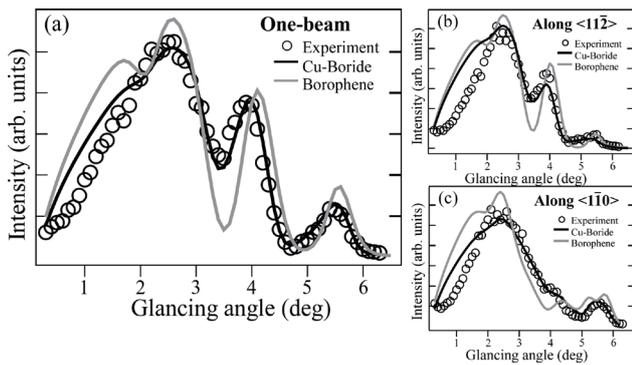


Figure 3 The experimental TRHEPD rocking curves of B/Cu(111) sample compared with simulated curves made from the Cu-Boride (black) and Borophene (Grey) models. The data was obtained by the beam incidence along (a) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -10°, (b) $\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$, and (c) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ directions of the Cu(111) axis.

だ原子の周期性を確認する。本試料は基板の3回対称性に加え長周期構造の2つの鏡面対称性から、表面に6つのドメインを形成することがわかっている。面内原子配列の解析では各ドメインの比率も考慮に入れる必要があるため解析が煩雑になるが、各ドメインが等しい比率で存在する場合を仮定したモデル計算と実験値を比較したところ、Fig 3(b)と(c)に示す通り、Cu-Borideモデルがより実験値を再現していることがわかった。以上の結果より、複数モデル[9-11]が提案されていたB/Cu(111)試料の正しい構造がCu-Boride構造であったことが実験的に確認できた。

3-2. B/Cu(111)の化学分析

Fig. 4(a)はホウ素蒸着前と後のCu $2p_{3/2}$ の光電子スペクトルを比較している。ホウ素蒸着前は、バルク由来の1成分(Bu)と僅かな不純物によるピークが確認されたのに対して、B/Cu(111)作製後は新たにレイヤー由来の成分(L)が高結合エネルギー側に出現した。さらに試料に対して励起光を斜め入射させることでより表面敏感な測定を行ったところ、成分(L)の強度比は増加した。この結果は表面付近に新たな化学状態のCu原子が存在していることを示しており、Cu-Borideモデルの表面Cu原子を検出したものと考えられる。Fig. 4(b)はB $1s$ の光電子スペクトルを示し、バルクのホウ素の結合エネルギーに対して低結合エネルギー側に1成分のピークが存在している。以上の結合エネルギーのシフトより、表面のB原子が周りのCu原子から電子をもらい、負に帯電している様子が見える。B $1s$ スペクトルが1成分ピークであったことは、他の基板上Boropheneでは複数ピークの光電子スペクトルが得られていること[21]と比較すると興味深い。この結果はCu-BorideにおけるB原子がすべて似た化学状態で存在していることを示している。確認のためFig. 1(b)及びFig. 5(a)におけるCu-Borideモデルの各B原子の結合エネルギーを計算したところ、ほとんど同じ結合エネルギーに集まり、一つの大きな1成分ピークを再現した。

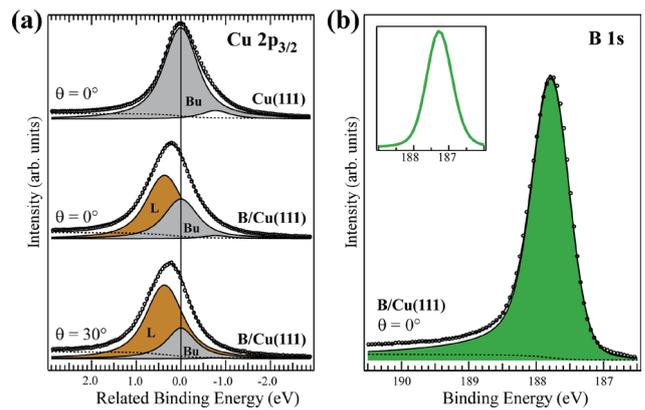


Figure 4 XPS spectra of B/Cu(111) taken at (a) Cu $2p_{3/2}$ and (b) B $1s$ core-levels. For (a), one can find two components Bu and L after the boron deposition on Cu(111). The XPS simulation of B $1s$ spectrum is shown on the upper left side of (b). The curve fitting of the spectra was performed by Voigt functions with a Lorentzian width of (a) 0.7 eV[19] and (b) that of 0.1 eV[20], respectively. The Gaussian widths were found as listed, 0.42 eV ((a)Bu, $\theta=0^\circ$), 0.41 eV ((a)L, $\theta=0^\circ$), 0.21 eV ((a)L, $\theta=30^\circ$), and 0.57 eV ((b)B $1s$). The samples were rotated to obtain a surface-sensitive measurement.

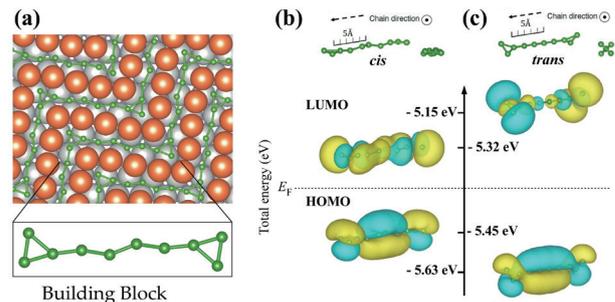


Figure 5 (a) The Cu-Boride structure and building block of the boron chains and, the molecular orbitals of (b) extracted *cis*-type and (c) optimized *trans*-type boron chain molecules. The color of orbitals corresponds to the different sign of the wave function.

3-3. B原子鎖の起源

TRHEPD及びXPS実験により確認されたCu-Boride構造(Fig. 5(a))を詳しく見ると、Cu原子とB原子が交互にジグザグの原子鎖を形成していることがわかる。この特徴的なB原子鎖は、内部のB原子の化学状態が均等であり、その詳細を確認するためBuilding Blockとしてホウ素の三角格子に挟まれた4連のホウ素原子列を抜き出し、その分子軌道を計算した。Fig. 5(b)がCu-Borideから抜き出した分子で、Fig. 5(c)はその分子をFree-standingな状態で構造最適化したものである。基板上では三角形が同平面内に寝て存在するシス(*cis*)型の分子であったのに対して、構造最適化後は鎖が真っすぐ伸び、三角形が互いに直交するように傾いて立ち上がるトランス(*trans*)型の分子となった。どちらの分子も最高被占軌道(HOMO)は π 結合的な分子

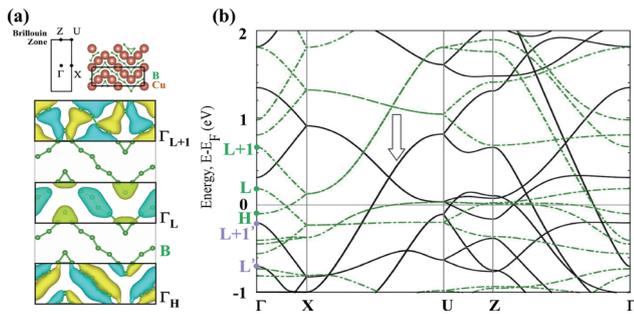


Figure 6 (a) The Brillouin zone of Cu-Boride surface with the structure diagram at the right. The structure of the B chains periodically arranged in a 2D plane with the molecular orbitals of the states taken at H, L, and L+1 at Γ point overlapped are also shown in the bottom. (b) The band structures of periodic array of B chains described by green dispersion curves and Cu-Boride by black dispersion curves.

軌道を組んでいるのに対して、最低空軌道 (LUMO) では *cis* 型の分子が π 結合性軌道を、*trans* 型の分子が σ^* 反結合性軌道を組んだ。光電子スペクトル測定の結果より、ホウ素原子は電子を受け取ることが分かっているが、この電子が LUMO の π 結合性軌道に入ることによって *trans* 型より *cis* 型の分子が安定すると考えられる。実は、炭素 (C) の単原子鎖である Cumulene も HOMO と HOMO-1 が同様の π 結合性軌道を組んで安定することが知られている [22]。つまり、本試料の B 原子鎖は周りから電子を受け取ることによって C 原子鎖と同じ電子状態になって存在しているといえる。このような電子ドープされた B 原子鎖が C 原子鎖 (広義に Carbyne) と同様な電子状態を組むことで安定する例は、三次元の LiB_x 結晶 [23, 24] など報告がある。二次元表面試料である本試料は B 原子鎖が露出しているため、この B 原子鎖を直接観測できるという大きな利点がある。Cumulene 的な B 原子鎖の世界初の報告例であり、我々は新たに “Bumulene” と名付けた。

以上は Building Block での話であったが、これを平面に並べた二次元表面の場合も、Fig. 6(a) に示すように、 Γ 点の LUMO と HOMO の電子状態が π 結合的であり、分子軌道の特徴を残すことが分かった。この B 原子鎖を Cu-Boride モデルと同じ間隔で並べたバンド計算が Fig. 6(b) の緑の破線で表される。黒い実線で表された Cu-Boride モデル (B 原子鎖の間に Cu 原子を挿入した構造) のバンド計算と比較すると、X-U 間のバンドが互いに交差する点や X 点における縮退点など、B 原子鎖のみのバンドの特徴が一部 Cu-Boride にも残されており、矢印で示すようにバンドがエネルギーシフトする様子が見て取れる。この比較から、Cu-Boride のバンドは B 原子鎖のバンドが電子ドープされ、Cu の軌道と混成を起こすことで生まれたことがわかり、バンド計算においても B 原子鎖への電子ドープが確認されたといえる。

4. まとめ

以上、本研究によって Cu(111) 基板上的のホウ素物質が二次元ホウ化銅である Cu-Boride であることを解明し、その構造内部の特異な一次元 B 原子鎖について、電子をドープされることで安定するというホウ素に特徴的な一次元性の起源を発見した。Cu 基板上的のホウ素物質について直接、実験的にその構造の確認を行った報告は世界初であり、原子層の長周期構造でかつ、軽元素 (B 原子) と金属原子 (Cu 原子) を組み合わせたとような構造解析の難しい系における TRHEPD 実験の有用性が証明された。物質設計と開拓が先立ち、正しい構造の検証が遅れがちである低次元ホウ素分野においてこの意義は大きく、他の金属基板上的のホウ素物質についても、その詳細な構造解析が待たれる。また、本研究は一次元 B 原子鎖という新たな一次元物質群の先駆けとなる研究であり、軽元素ながら軌道と電子の関係が複雑なホウ素物質による新たな一次元物理の展開が期待される。本稿では紹介しきれなかったが、基板からの電子ドープの影響によって B 原子鎖と Cu 原子鎖の高さを変化することがシミュレーションされており [18]、基板を変えるなどして、より一次的な特性から二次元的な特性を示す物質へと、連続的に変化する様子を観測出来るかもしれない。

謝辞

本稿で紹介した成果は堀尾眞史、中嶋武、安藤康伸、尾崎泰助、飯盛拓嗣、小森文夫、近藤剛弘の各氏との共同研究によるものである。本研究は PF 課題 2021T002 のもとで行われた。また、本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費 (No.21J21993)、科研費 (JP21H05012)、CREST JST (JPMJCR21O4) の助成を受けたものである。

引用文献

- [1] K. Shirai, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 05FA06 (2017).
- [2] I. Matsuda, K. Wu ed., 2D Boron: Boraphene, Borophene, Boronene(Springer, 2021).
- [3] T Aizawa, S. Suehara, S. Hishita, and S. Otani, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 265006 (2008).
- [4] A. J. Mannix, X. -F. Zhou, B. Kiarly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, and N. P. Guisinger, Science **350**, 1513 (2015).
- [5] B. Feng, J. Zhang, R.-Y. Liu, T. Iimori, C. Lian, H. Li, L. Chen, K. Wu, S. Meng, F. Komori, and I. Matsuda, Phys. Rev. B **94**, 041408(R) (2016).
- [6] B. Feng, O. Sugino, R.-Y. Liu, J. Zhang, R. Yukawa, M. Kawamura, T. Iimori, H. Kim, Y. Hasegawa, H. Li, L. Chen, K. Wu, H. Kumigashira, F. Komori, T.-C. Chiang, S. Meng, and I. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **118**, 096401 (2017).
- [7] T. Kondo, Chemistry Letters, Advanced publication, <https://doi.org/10.1246/cl.230210>

- [8] M. Niibe, M. Cameau, N. T. Cuong, O. I. Sunday, X. Zhang, Y. Tsujikawa, S. Okada, K. Yubuta, T. Kondo, and I. Matsuda, *Phys. Rev. Materials* **5**, 084007 (2021).
- [9] R. Wu, I. K. Drozdov, S. Eltinge, P. Zahl, S. Ismail-Beigi, I. Božović, and A. Gozar, *Nat. Nanotech.* **14**, 44 (2019).
- [10] C. Chen, H. Lv, P. Zhang, Z. Zhuo, Y. Wang, C. Ma, W. Li, X. Wang, B. Feng, P. Cheng, X. Wu, K. Wu, and L. Chen, *Nat. Chem.* **14**, 25 (2022).
- [11] C. Yue, X-J. Weng, G. Gao, A. R. Oganov, X. Dong, X. Shao, X. Wang, J. Sun, B. Xu, H-T. Wang, X-F. Zhou, and Y. Tian, *Fundamental Research* **1**, 482 (2021).
- [12] Y. Fukaya, A. Kawasuso, A. Ichimiya, and T. Hyodo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 013002 (2019).
- [13] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, and S. Shamoto, *2D Mater.* **3**, 035019 (2016).
- [14] A. Ichimiya, *Solid State Phenom.* **28-29**, 143 (1992).
- [15] T. Hanada, Y. Motoyama, K. Yoshimi, and T. Hoshi, *Comput. Phys. Commun.* **277**, 108371 (2022).
- [16] Y. Motoyama, K. Yoshimi, I. Mochizuki, H. Iwamoto, H. Ichinose, and T. Hoshi, *Comput. Phys. Commun.* **280**, 108465 (2022).
- [17] T. Ozaki, *Phys. Rev. B.* **67**, 155108 (2003); T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004); T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **72**, 045121 (2005); K. Lejaeghere *et al.*, *Science* **351**, 1415 (2016).
- [18] Y. Tsujikawa, M. Horio, X. Zhang, T. Senoo, T. Nakashima, Y. Ando, T. Ozaki, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, T. Iimori, F. Komori, T. Kondo, and I. Matsuda, *Phys. Rev. B* **106**, 205406 (2022).
- [19] D. M. Pease, *Phys. Rev. B, Condens. Matter* **44**, 6708(1991).
- [20] D. J. Joyner, O. Johnson, and D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6 (1980).
- [21] X. Liu, Z. Wei, I. Balla, A. J. Mannix, N. P. Guisinger, E. Luijten, and M. C. Hersam, *Sci. Adv.* **3**, e1602356 (2017).
- [22] C. H. Hendon, D. Tiana, A. T. Murray, D. R. Carbery, and A. Walsh, *Chem. Sci.* **4**, 4278 (2013).
- [23] M. Wörle and R. Nesper, *Angew. Chem., Int. Ed.* **112**, 2439 (2000).
- [24] M. Wörle, R. Nesper, and T. K. Chatterji, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, 1737 (2006).

(原稿受付日：2023年6月22日)

著者紹介

辻川夕貴 Yuki TSUJIKAWA



東京大学理学系研究科 博士課程3年

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉

e-mail: ytsujika@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴：2021年早稲田大学先進理工学研究科修士課程修了，東京大学大学院理学系研究科物理学専攻（在籍），特別研究員（DC1）

最近の研究：金属基板上的低次元ホウ素の研究

趣味：鈍行列車での一人旅，サウナ

松田巖 Iwao MATSUDA



東京大学物性研究所 教授

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉

e-mail: imatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴：2001年 東京大学 博士（理学）取得

2001年 東京大学大学院理学系研究科 助教

2006年 東京大学 物性研究所 助教授（准教授）

（東京大学大学院理学系研究科 物理学専攻）

2021年 東京大学 物性研究所 教授

（東京大学大学院理学系研究科 物理学専攻）

（東京大学大学院理学系研究科 化学専攻）

最近の研究：非線形X線分光，オペランドX線分光，表面科学

趣味：都市横断ランニング