

第38回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR2025)における学生発表賞の受賞について

極限コヒーレント光科学研究センター 松田巖研究室 博士後期課程2年 山口 寛月

1月10日(金)~12日(日)につくば国際会議場(エポカルつくば)で開催された、『第38回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR2025)』にて口頭発表を行い、同発表に対して学生発表賞を受賞した。受賞対象となった発表は「軟X線吸収分光による大面積HBシートの電子状態評価」である。なお、受賞対象となった研究内容は以下の共同研究者とを行い、連名で発表した。ここに厚く御礼申し上げる。新部正人博士、Zhang Xiaoni 博士、鷲見寿秀博士、宮本将成氏、辻川夕貴助教、Yin Heming 氏、Tang Jingmin 助教、堀尾眞史助教、安藤康伸准教授、山浦淳一准教授、中村永研氏、田中清尚准教授、近藤剛弘教授、松田巖教授。以下に受賞対象となった研究内容を紹介する。

ホウ化水素(HB)シートはホウ素と水素から成る原子層物質であり、ホウ素が六員環状に同一平面内に配置し、その上下に水素が結合することで安定な構造として存在する[1, 2]。HBシートは紫外線照射による水素放出特性[3]やC-C結合形成触媒[4]としての機能が報告されている他に、単層で半金属的なバンド構造を示すことが報告されている[5]。これはつまりグラフェンのように電子輸送材料としての活用が可能であることが期待される。よく知られた原子層物質であるグラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドといった物質はバルク結晶からの剥離や超高真空環境下での基板上への合成といった方法によって二次元状の試料を得る。一方、HBシートは溶液中での化学反応によって金属ホウ化物粉末を母物質として得ることができる[2]。本手法によって得られるHBシートは、マイクロにはシート状をしているものの、マクロには粉末状をしていることから、触媒をはじめとする化学的応用には向いている一方で、物理的な興味である二次元系の電子輸送応用としては適した形状として得られない問題があった。こうした点から、本研究では電子輸送物質として活用できるように、HBシートをマクロスケールでシート状として得ることを目的とした。詳細な内容は既に論文として発表している[6]ため、ここでは大面積HBシートの合成と軟X線分光に関連する部分について簡潔に記す。

先行研究同様の合成方法でHBシート粉末を得たのちに、少量のアセトニトリル溶媒を加えることで、粘性の高いHBシート含有溶液が得られることを発見した。溶液の粘度は溶媒を加える量によって調整することができ、粘度に応

じて試料瓶壁面やSi基板上、さらには金網の上に塗り広げることが可能である。この状態で加熱処理を行い、溶媒を揮発させることによって様々な基板上にHBシートを得た。加えて、試料瓶壁面に得られたシートは剥がすことが可能であり、自立シートとして得ることができた。

このようにして得られた試料のうち、Ni金網上に用意したHBシート試料について、放射光施設UVSORのビームラインBL5Bで軟X線吸収分光を行った。表面敏感な収量法である全電子収量法とバルク敏感な収量法である透過法の二通りの手法でスペクトルを得た。軟X線領域で固体試料を測定する場合、よく用いられるバルク敏感な収量法は蛍光収量法である。これは軟X線領域ではX線の透過性が低いため、この波長領域の光を試料中で透過させるには非常に薄い試料を用意する必要があるためである。本研究で得られたNi金網上のHBシート試料では、ホウ素のK吸収端領域において透過法でスペクトルを得ることができた。

実験によって得られたスペクトルと理論計算によって得たスペクトルを比較したところ、フェルミエネルギー近傍の電子は p_z (HBシートの二次元構造に対して面直)方向に分布していることが分かった。これはHBシートの電子ポケットバンドの波動関数が p_z 方向に広がっていることと一致する結果であった。この波動関数の分布は三中心二電子結合を有する最も簡単な分子であるジボラン(B_2H_4)の最低空軌道(LUMO)が、結晶の並進対称性によって面内方向に広がったと解釈することができる。以上のことから、HBシートにおけるフェルミエネルギー直上の電子分布は π^* 的であり、面直方向に広がりを持つ。これはフェルミエネルギー直上の伝導帯においてグラフェンのような電子分布を有することを意味するため、電子輸送物質として活用できることを支持する。

参考文献

- [1] T. A. Abtew *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 094108 (2011).
- [2] H. Nishino *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **139**, 13761 (2017).
- [3] R. Kawamura *et al.*, Nat. Commun. **10**, 4880 (2019).
- [4] T. Goto *et al.*, Commun. Chem. **5**, 118 (2022).
- [5] I. Tateishi *et al.*, Phys. Rev. Mater. **3**, 024004 (2019).
- [6] K. Yamaguchi *et al.*, Phys. Rev. Mater. **8**, 074005 (2024).