

論文の内容の要旨

論文題目 Ag(111)単結晶上に作製したシリセンの構造
(Structure of Silicene Grown on Ag(111) Single Crystal)

氏名 川原 一晃

第1章 研究背景

炭素(C)からなる2次元ハニカム物質、グラフェンなどのディラック電子系が注目されている[1]。ディラック電子系中の電子はフェルミレベル近傍で質量0のフェルミ粒子として振る舞う。これに由来して、ディラック電子系は異常量子ホール効果など多くの特異な物性を持つ。また、ディラック電子系物質は高い電子移動度を示す[2]。このことからディラック電子系は超高速かつ低消費電力の電子デバイス候補としても注目されている。ディラック電子系は多くの特異な物性により、基礎科学、材料科学の観点から注目されており、ディラック電子系をもつ物質の探索と評価が盛んに行われている[3]。

ケイ素(Si)からなる2次元ハニカム物質、シリセンは2次元ディラック電子系の候補として特に注目されている。SiはCと周期表で同族であるので、シリセンはグラフェンと同様にディラック電子を持つと予想されている[3]。加えてSiのスピン軌道相互作用はCより大きく、シリセンは2次元トポロジカル絶縁体の候補にもあがっている[4]。さらに、シリセンは現代のシリコンテクノロジーとの親和性もよく、グラフェンを凌駕する機能性物質になる可能性がある。

近年、複数の実験グループがAg(111)上にシリセンを作製したと報告している[5-7]。Ag(111)上のシリセンはAg(111)にSiを蒸着するという簡単な方法で合成できるため盛んに研究が行われている。しかし、Ag(111)上のシリセンがディラック電子をもつか否かという基本的な問題についてさえ論文間でその結論が異なり統一的な理解には至っていない[6, 7]。構造と電子状態は関連が強いので、Ag(111)上のシリセンの構造が明らかになればこの矛盾は解消されると考えられる。Ag(111)上のシリセンの構造は、 4×4 、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ 、 $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30^\circ$ など複数報告されている[5-8]。各超構造の構造は、論文間で意見が分かれており、確立していない[5-8]。また、各超構造の生成条件も不

明な点がある。

以上の現状を踏まえて、本研究では、Ag(111)上のシリセンについて、蒸着量や基板の温度に応じて出現するシリセンの構造を調査した。構造解析において、2つの格子の整合条件は重要な問題である。そこで、第2章では構造解析に先立ち、代数的整数論を応用して2次元格子整合の理論を構築した。実験で得られた超構造に対応するモデルを構築するアルゴリズムを導出した。第3章にはAg(111)単結晶上にシリセンを成長させ、その構造を格子整合理論と低速電子回折(LEED)を用いて調査した結果を記した。Ag(111)単結晶に様々な条件でSiを蒸着し、シリセンの成長の様子を観察した。シリセンの構造は蒸着条件に強く依存することがわかった。また、シリセンは蒸着量に応じて単層構造と多層構造をとることもわかった。単層構造、多層構造の詳細な構造を、LEEDを用いてそれぞれ決定した。

第2章 代数的整数論を応用した2次元格子整合理論

2次元物質の構造解析や材料設計において、2つの2次元格子が整合するかどうかは重要な問題である。ところが、格子整合条件を議論するうえで、体系的な定式化は実になされていない。一般に格子整合条件はベクトルを用いて議論される。しかし、ベクトル空間は「体」ではないので乗算、除算が定義されない。このことが格子整合条件の定式化を妨げている。

本研究では2次元ベクトルの全体集合を複素数体と同一視して、2次元格子整合を代数的整数論に基づいて議論した。2つの2次元格子を重ねてできる超構造の対称性は、代数体の不変量であるイデアル類群により決まることを明らかにした。さらに、実験的にある超構造が観測されたとき、その構造モデルを構築するアルゴリズムを導出した[P1]。

第3章 Ag(111)単結晶上のシリセンの構造

Ag(111)上シリセンの成長

Siの蒸着時間やSi蒸着時の基板の温度を変化させて、Ag(111)単結晶上のシリセンの成長の様子をLEED、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて観察した[P2]。実験は 3.0×10^{-8} Pa以下の超高真空中で行った。Ag(111)基板はアルゴンイオンスパッタとアニーリングを繰り返して清浄化した。250-290 °Cに加熱維持したAg(111)上にSiを蒸着し、シリセンを作製した。その構造を、LEEDを用いて観察した。LEEDパターンの解析によりAg上のシリセンの構造は、蒸着条件に応じて、 4×4 、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R 13.9^\circ$ 、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19} R 19.1^\circ$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ 、 $3.5 \times 3.5 R 26^\circ$ 、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の超構造をとることを見出した。このうち、 4×4 、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ は単相で得られるが、他の構造は 4×4 と共存することがわかった。この多様な構造はシリセンが座屈した構造をとるために様々な格子定数をとることがで

きるためと考えられる。また、 4×4 、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ 、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ に対応するSTM像を得ることができた。 4×4 、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ は単層構造であるのに対し $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ は多層構造であることがわかった。これはシリセンが層状に積み重なった多層シリセンの存在を示唆する。これらの結果を基に、各超構造に対応するシリセンの構造モデルを第2章で導出したアルゴリズムを用いて求めた。

単層構造(4×4 相)の構造解析

本研究ではLEEDを用いて単層構造(4×4 相)の詳細な構造を決定した。前述のように 4×4 相は単相で得られる。このことから 4×4 相は最も研究されている構造である。しかし、 4×4 相がディラック電子系であるか否かは論文間で結論が異なり、統一的理解には至っていない[6, 7]。この矛盾は 4×4 相の構造が決定すれば解消すると考えられる。しかし、 4×4 相の構造は確立していない。複数の実験グループがSTM観察と第一原理計算により構築された、座屈したハニカム構造のモデルを提案している[6, 7]。一方でFengらはSTMで観察されたcorner hole-likeな特徴はSi原子の欠損に由来すると考え、ハニカム格子からSi原子が抜けて、かわりに水素が結合したモデルを提案している[8]。STM像は構造と電子状態の両方の寄与があるため詳細な構造決定はできない。 4×4 シリセンのSTM像は個々の原子を可視化できていないので、Si原子がハニカム格子を形成しているか否かさえ実は自明ではない。

第2章で導出したアルゴリズムで求めた構造モデルをベースに 4×4 相の詳細な構造を、LEEDを用いて決定した[P3]。LEEDスポットの強度を入射電子のエネルギーの関数としてプロットした(I-V曲線)。I-V曲線を、多重散乱を考慮した動力的回折理論を用いてシミュレーションしたI-V曲線と比較することで、詳細な構造を決定した。座屈したハニカム格子は実験データを良く再現した一方、Fengらによって提案されたモデルは実験データを再現しなかった。 4×4 シリセンはSi原子が表面垂直方向に変位した座屈したハニカム構造であることがわかった。Si-Siの結合長は 2.29 \AA - 2.31 \AA であり、バルクのダイヤモンド構造の値より短くなっていることが分かった。また、基板のAg原子がシリセンの座屈に引っ張られて大きく変位していることがわかった。ここで基板銀原子をすべてバルク位置に固定したモデルは、実験データを再現しなかった。これは銀原子の変位が 4×4 構造決定の鍵であることを意味する。銀原子の変位はシリセンと基板の間に強い相互作用があることを意味し、 4×4 シリセンはディラック電子系ではないという主張[7]を強く後押しする結果である。

多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相)の構造解析

多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造)についても詳細な構造解析を行った[P4]。単層シリセンはAg(111)基板との相互作用が大きくディラック電子系ではない。一方で、多層シリセンは基板から空間的に遠く、ディラック電子系を実現する可能性がある。しかし、その

構造については複数のモデルが提案されており確立していない[9-11]。

本研究では、Ag(111)単結晶上の $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の構造を、LEED、STM、電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて決定した。ハニカム格子を様々な組み合わせで積層したモデルやハニカム格子をベースとするモデルは、いずれも実験のLEED I-V曲線を再現しなかった。一方、Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} 3R30^\circ$ 再構成構造は実験データを良く再現した。また、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相のSTM像の試料電位依存性はAg/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} 3R30^\circ$ 再構成構造のそれ[12]と一致することを見出した。EELSではプラズモンの励起が観測された。その分散はAg/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} 3R30^\circ$ 再構成構造で報告されているプラズモン分散[13]とほとんど一致した。以上から、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の構造はAg/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} 3R30^\circ$ 再構成構造と同一であると結論した。

第4章 まとめ

本研究では、Ag(111)単結晶上のシリセンの構造解析を行った。構造解析に先立ち、代数的整数論を応用した2次元格子整合の理論を構築した。三角格子上のハニカム格子の構造モデルを構築するアルゴリズムを導出した。アルゴリズムで構築したモデルをベースにAg上のシリセンの構造を決定した。単層構造(4x4相)は座屈したハニカム格子であることがわかった。一方、多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相)はハニカム格子が積層したのではなく、Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} 3R30^\circ$ 再構成構造と同一であることがわかった。

参考文献

[1] K. S. Novoselov, et al., Nature **438**, 197 (2005). [2] K. I. Bolotin, et al., Solid State Commun. **146**, 351 (2008). [3] S. Cahangirov et. al., Phys. Rev. Lett. **102**, 236804 (2009). [4] M. Ezawa, Phys. Rev. Lett. **109**, 055502 (2012). [5] B. Lalmi et. al., Appl. Phys. Lett. **97**, 223109 (2010). [6] P. Vogt et. al., Phys. Rev. Lett. **108**, 155501 (2012). [7] C.-L. Lin, et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 076801 (2013). [8] B. Feng, et al., Nano Lett. **12**, 3507 (2012). [9] C. Kamal, et al., J. Phys. Cond. Matt. **25**, 085508 (2013). [10] S. Cahangirov, et al., Phys. Rev. B **90**, 035448 (2014). [11] T. Shirai, et al., Phys. Rev. B **89**, 241403 (2014). [12] N. Sato, et al., Surf. Sci. **65**, 442 (1999). [13] T. Nagao, et al., Surf. Sci. **493**, 680 (2001).

発表状況

[P1] K. Kawahara, et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. **13**, 361 (2015).
[P2] R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, et al., Surf. Sci. **608**, 297 (2013).
[P3] K. Kawahara, et al., Surf. Sci. **623**, 25 (2014).
[P4] K. Kawahara, et al. Surf. Sci. **651**, 70 (2016).