

Ag(111) 基板に創成したシリセンの構造と電子状態

Ag(111) 基板上的シリセン

高木紀明*, Chun-Liang Lin*, 川合眞紀**, 荒船竜一***

グラフェンの発見以降、2次元原子層物質の合成・基礎物性解明と応用展開は、物質科学における一大研究分野となっている。「グラフェンを構成するC原子と周期表において同族であるSi原子から、グラフェン状の2次元ハニカムシート（シリセン）

が合成できないか？」は、基礎・応用的に極めて面白いテーマである。本稿では、Ag 基板に Si 原子を蒸着することで作製したシリセンの幾何構造と電子状態を、種々の表面分析手法と理論計算を用いて調べた結果を紹介する。

1. まえがき

シリセン (Silicene) は、“Silicon” と有機化学で2重結合を意味する接尾語 “ene” を組み合わせた造語であり、Si 原子からなる単原子厚さのハニカム（蜂の巣）構造を指す。シリセンは、近年ホットな研究テーマとして話題に上り、市民権を得てきているが、まだ聞き慣れない方もおられることと思う。本稿では、筆者らがやっている Ag 基板におけるシリセン研究について紹介する¹⁻¹⁰。シリセンに関する筆者らの最初の論文は、2012年3月28日に Applied Physics Express 誌にオンライン

5
10
15
20

で出版された¹。ライバルグループの論文よりも、2週間ほど早く出版され、Ag 上のシリセンの原子構造を決定した論文としては、最も早く世に出すことができ、筆者らのグループがこの分野を先導することにつながった。Applied Physics Express 誌の厳正かつ迅速な査読・出版プロセスのおかげである。

グラフェンの画期的な物性の発見以降¹¹、2次元原子層物質の研究が活発に行われている。シリセン研究はグラフェン研究に触発された側面が大きいですが、その歴史は意外に古くグラフェン作製の10年前に遡る。1994年に武田と白石がSiやGe原子からなる2次元ハニカム格子を密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) によって調べたのが最初の報文である¹²。図1に、DFTにより得られたフリースタンディング (自立) シリセンの構造と電子状態を示す¹²⁻¹⁴。自立シリセンは、単位格子内の2つのSi原子が面直方向に逆向きに変位したバツ

クル (座屈) 構造をとる [図1(a)]。単位格子内のC原子が同一面内にあるグラフェンとは異なっている。図1(b)に示すように、バツクルの程度に応じて LB (low-buckled) と HB (high-buckled) 構造という2つの配置があり、それぞれのバツクル高さ (Δz) は、0.04, 0.21 nm である。また、HB 構造より LB 構造が安定である。LB 構造は、フェルミ準位で伝導バンドと

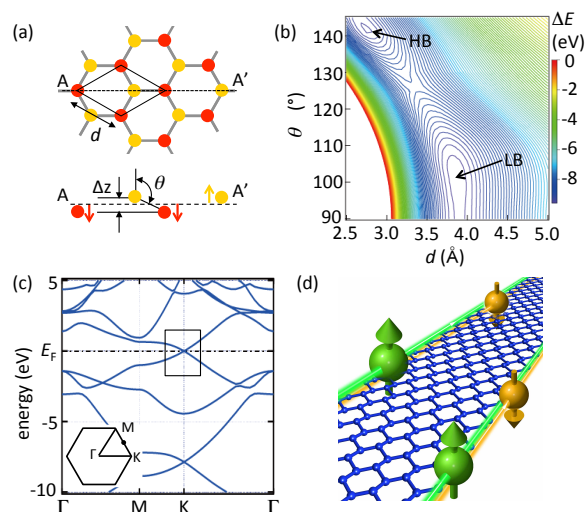


図1. 自立シリセンの (a) 構造モデル, (b) 全エネルギーの構造依存性, (c) バンド構造. (d) 2次元トポロジカル絶縁体のエッジ状態. 端に、スピン偏極した状態が存在する。

*東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

分類番号

**分子科学研究所 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

***物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究所 〒304-0044 茨城県つくば市並木 1-1

e-mail:n-takagi@edu.k.u-tokyo.ac.jp

Geometric and electronic structure of silicene grown on Ag(111)

Noriaki Takagi*, Chun-Liang Lin*, Maki Kawai** and Ryuichi Arafune***

*Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8561, Japan

**Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, 444-8585, Japan

***National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 304-0044, Japan

30 価電子バンドが線形に交差するディラックコーンと呼ばれる特
 35 徴的な電子状態を K 点にもつ [図 1(c)で, 四角で囲った領域].
 グラフェンと同様に, 質量ゼロの相対論的フェルミ粒子 (ディ
 ラック電子) が存在することを示唆する. シリセンとグラフ 60
 ンとの最大の違いは, Si 原子のスピ軌道相互作用が C 原子よ
 りもかなり大きいため, ディラックコーンに 1~3 meV 程度のエ
 ネルギーギャップが開くことである^{15,16)}. この結果, シリセン
 は 2 次元トポロジカル絶縁体になる. 2 次元トポロジカル絶縁
 体では, 試料の端にスピ流を伴うエッジ状態と呼ばれる特異
 な電子状態が存在する [図 1(d)]. この特徴はグラフェンにはな
 いものであり, シリセンはグラフェンを超える可能性を秘めて
 いる. 筆者らの研究目的も, このエッジ状態を走査トンネル顕
 40 微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) を用いて原子ス
 ケールで可視化し, その基礎物性を明らかにすることにある.70

45 2. Ag 基板に創成したシリセン

2.1 蒸着量に応じた構造変化

シリセンの作成は, Ag(111)単結晶基板を 500K 程度に加熱し
 ながら, Si 原子を蒸着することで行う. 図 2(a)-(c)は, 蒸着量
 50 に応じて変化する表面構造を STM によって観察した結果である
^{1,2,5)}. Si を蒸着すると, 基板表面の周期に対して 4 倍の長さをも
 つ (4×4)構造が現れ基板表面を覆う [図 2(a)]. その後, 蒸
 着量が増すと, (4×4)構造に加えて新たな超構造($\sqrt{13} \times$
 $\sqrt{13}$)R13.9°が現れる [図 2(b)]. さらに蒸着量が増すと, 複
 60 数の層が積層した多層構造が観測される [図 2(c)]. この多層構
 造の出現では, 一旦, 単層シリセンで覆われた Ag 基板が再び現
 れるという面白い現象が観測される. 多層構造の形成は Si 原子

の大規模な移動と結合の組み換えを伴うことを示唆している.
 以下では, 単層シリセンの代表である (4×4)構造と多層構造
 (多層シリセンと呼ぶ)の原子構造と電子状態を説明する.

2.2 単層シリセン

図 2(a)の差込図は, (4×4)構造の高分解能 STM 像である. 単
 位格子には, 6 個の明るい点と格子の四隅に暗い点 (コーナ
 ーホール)が見られる. 図 2(d)は, STM 観察と DFT 計算から求め
 た構造モデルである¹⁾. 単位格子は, 18 個の Si 原子からなる
 ハニカム構造である. このうちの 6 個の原子が基板から垂直方
 向にバククルしている. STM 像では, これらの原子が明るく見
 えている. 単位格子の四隅には, 高さの低い Si 原子の 6 角形が
 あり, これがコーナーホールに対応する. 低速電子回折
 (Low-Energy Electron Diffraction: LEED)による構造解析から
 も同様の結果が得られている⁴⁾. LEED によって決定した Δz は,
 0.074~0.077 nm, Si-Si の結合長は, 0.229~0.231 nm である.
 Δz は, LB 構造よりもやや大きいと同程度である. Si-Si の結
 合長は, ダイヤモンド結晶における結合長 0.235 nm よりもやや
 短く, Si-Si 2 重結合を持つ分子の構造解析から決定された 2
 重結合長 0.214~0.229 nm¹⁷⁾よりもやや長い. Si の混成状態が,
 sp^2 と sp^3 混成状態とが混ざった状態であることを反映している.

(4×4)構造にディラック電子が存在するかは, 耳目の集まる
 点である. Vogt らは, 角度分解光電子分光 (Angle-resolved
 Photoemission Spectroscopy: ARPES) によってフェルミ準位近
 傍に線形分散するバンドを見出し, (4×4)構造にディラック電
 子が存在すると報告している¹⁸⁾. 筆者らは, 質量ゼロのディラ
 ック電子に特有なランダウ準位を測定することで, その存在を
 検証しようと試みた. 通常の 2 次元自由電子系に垂直磁場 B を

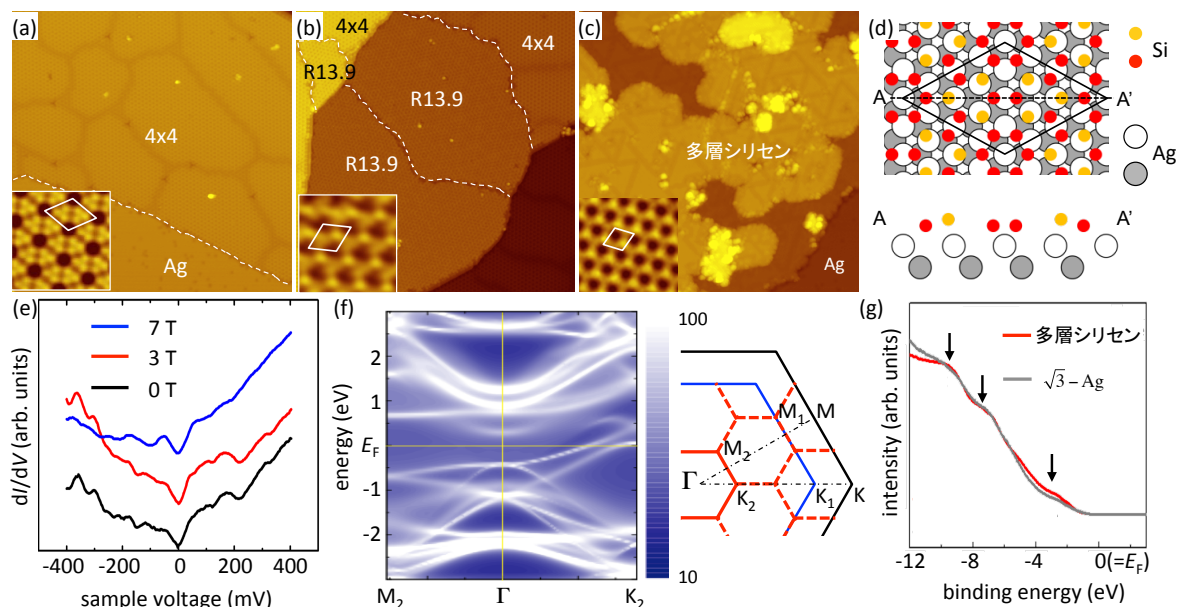


図 2. (a)-(c)Si の蒸着量の関数として測定した STM 像 (サイズ $80 \times 80 \text{ nm}^2$, 試料電圧 0.5V, トンネル電流 0.1nA). Si の蒸着量は, (a)から(c)へと増加している. 図の白破線は, ドメイン境界を示している. (b)の明暗の違いは, テラスの高さが異なることによる. 差込図は, (a)(4×4)構造, (b)($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)R13.9°(図中, R13.9 と略す)及び(c)多層シリセンの高分解能 STM 像である. 白い矩形は, 各構造の単位格子を示している. (d)(4×4)構造の構造モデル. (e)(4×4)構造の STS スペクトルの垂直磁場依存性. (f)(4×4)構造のバンド構造とブリルアンゾーン. カラースケールは, Si 原子からの寄与の大・小 (白・青)を示している. 赤, 青, 黒線は, (4×4)構造, 自立シリセン, Ag(111)のブリルアンゾーンを示している. (g)多層シリセンと Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag 再構成構造の MAES スペクトル.

印加すると、その軌道運動がランダウ量子化され、固有エネルギー E_n は、

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad 135$$

となる。ここで、 n は量子数、 $\omega = eB/m\hbar$ はサイクロトロン振動数、 m は電子の質量、 e は素電荷、 $\hbar = h/2\pi$ である。一方、ディラック電子系では、

$$E_n = \pm v_F\sqrt{2e\hbar nB} \quad 140$$

となる。 v_F はフェルミ速度である。ディラック電子のランダウ準位は、通常の電子とは大きく異なることがわかる。

図2(e)は、試料表面に垂直に磁場をかけて測定した走査トンネル分光(Scanning Tunneling Spectroscopy: STS)の結果である³⁾。磁場を加えてもスペクトル形状は変化せず、期待されるランダウ準位は見られない(実は、筆者らもディラック電子の存在を期待していたので、1年間ほどしつこく測定した)。この原因は、DFT計算から明らかとなった^{3,6)}。図2(f)に示すように、 (4×4) 構造のバンド構造は、自立シリセンとは大きく異なり、フェルミ準位近傍にはディラック電子に対応する線形に分散する電子状態が見られない。[(4×4) 構造と同じサイズの仮想的な自立シリセンでは、もともとK点にあったディラックコーンがバンドの畳み込みで Γ 点に現れること、また図2(f)の Γ 点における-0.5 eV及び-1.3 eV付近の構造は、ディラックコーン由来でないことに注意されたい。]基板Ag原子とSi原子との間に強い混成が生じ、 (4×4) 構造はディラック電子のいないハニカム格子となる。この結果は、他のグループによるDFT計算やARPES実験からも支持されている¹⁹⁻²²⁾。因みに、Vogtらが報告した線形分散のバンドは、基板Agのspバンドであると考えられている。

2.3 多層シリセン

単層シリセンが積層した多層シリセンであれば、基板の影響が低減され、ディラック電子を有する“真のシリセン”が得られると期待される。実際、ARPESによりディラックコーン的なバンド構造が報告されている²³⁾。一方、LEEDによる構造解析^{16,5)}ら、多層シリセンはシリセンが積層したグラファイトのような構造ではなく、ダイヤモンド結晶Si(111)表面に基板Ag原子が配列したSi(111) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Ag再構成構造であると報告された²⁴⁾。これらの相反する結果を解明するため、筆者らは(1)LEEDによって原子構造を決定する、(2) (4×4) 構造のARPES研究¹⁷⁾の教訓を生かしAg基板の影響を極力抑えるため、準安定原子電子分光(Metastable Atom Electron Spectroscopy: MAES)を用い試料最表面の電子状態を調べる、という方針でこの問題に取り組んだ。MAESでは、 $(1s)^1(2s)^1$ の電子励起状態にあるHe¹⁸⁰原子(He*)を試料に入射し、He*が試料と相互作用し脱励起する過程で放出される電子の運動エネルギーを測定する。He*は試料内部に侵入できないため、最表面の電子状態を調べることができ

る。LEEDの解析では、多層シリセンモデルを中心に12種類のモデルを比較検討した⁷⁾。その中で、Si(111) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Ag再構成構造が最も適当な構造であることがわかった。図2(g)に、MAES測定の結果を示す⁸⁾。多層シリセンと単結晶Siウェハ¹⁹⁰

成長させたSi(111) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Ag最構成構造のスペクトルを比較すると、矢印で示すようにスペクトル形状が酷似している。

これらから、多層シリセンはシリセンが積層したものではなく、Si(111) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Ag最構成構造であることが明らかとなった。

ARPESで観測されたディラックコーン的な分散関係の起源は、完全に理解されていない。Si(111) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Ag最構成構造の表面状態は、フェルミ準位近傍から非占有状態に分散することから、この表面状態と基板Agのspバンドが重なって現れた可能性がある。ARPESは強力な手法であるが、基板上の低次元物質への適用には十分な注意が必要であることを物語っている。

3. まとめ

Applied Physics Express誌での報文から始まった筆者らのシリセン創成の旅は、「単層シリセンは、ディラック電子のいないバックルしたハニカム格子」、「多層シリセンは、ダイヤモンド構造のSi(111)表面においてAg原子が作る再構成構造」という予期せぬ結果となった。この研究を通じて、新奇物質の創成の困難さ、表面低次元物質同定において色々な手法で検証することの重要性を再認識させられた。同時に、未知物質の謎に挑む醍醐味を存分に味わうことができた。

最近、Ag上の単層シリセンを基板から剥離し、電界効果トランジスタを作製したことが報告されている²⁵⁾。また、Ge、Sn、Bからなるハニカム単原子層(それぞれ、ゲルマネン、スタネン、ボロフェンと呼ばれる)の創成研究も進められている²⁶⁻²⁸⁾。筆者らの研究が、こうした研究の進展に少なからず貢献できたと思っている。今後も、真のシリセン実現を目指し、*winding road*を歩んでいきたい。

謝辞

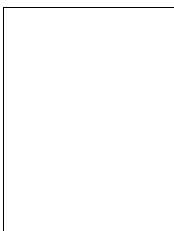
本稿は、以下の方々との共同研究を基にしている。東大工学部の南谷英美博士、東大物性研究所の白澤徹郎博士(現産業科学研究所)と高橋敏男教授(現東京学芸大学)、日本大学文学部の石田浩教授、大阪大学工学系研究科の濱本雄治博士と森川良忠教授、東大総合文化研究科の青木優博士と増田茂教授、理化学研究所の金有洙博士、および東大新領域創成科学研究科の塚原規志博士、各氏に感謝する。また、本研究は、科学研究費補助金基盤研究(A)(No. 24241040)及び新学術領域研究「分子アーキテクト」(No. 2511008)の支援を受けて行われた。

文献

- 1) C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai: Appl. Phys. Express **5**, 045802 (2012).
- 2) R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai: Surf. Sci. **608**, 297 (2013).
- 3) C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, and N. Takagi: Phys. Rev. Lett. **110**, 076801 (2013).
- 4) K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C.-L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, and N. Takagi: Surf. Sci. **623**, 25 (2014).
- 5) N. Takagi, C.-L. Lin, K. Kawahara, E. Minamitani, N. Tsukahara, M. Kawai, and R. Arafune: Prog. Surf. Sci. **90**, 1 (2015).
- 6) H. Ishida, Y. Hamamoto, Y. Morikawa, E. Minamitani, R. Arafune, and N. Takagi: New J. Phys. **17**, 015013 (2015).
- 7) K. Kawahara, T. Shirasawa, C.-L. Lin, R. Nagao, N. Tsukahara, T. Takahashi, R. Arafune, M. Kawai, and N. Takagi: Surf. Sci. **651**, 70 (2016).
- 8) C.-L. Lin, T. Hagino, Y. Ito, K. Kawahara, R. Nagao, M. Aoki, S. Masuda, R. Arafune, M. Kawai, and N. Takagi: J. Phys. Chem C **120**, 6689 (2016).
- 9) N. Takagi, C.-L. Lin, and R. Arafune: *Silicene*, Springer series in Materials Science **235**, 143-165. Eds. M. J. S. Spencer and T. Morishita, (Springer, 2016).
- 10) 高木紀明, C.-L. Lin, 荒船竜一: 固体物理, **51**, 357 (2016).

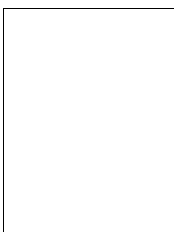
- 11) A. K. Geim and K. S. Novoselov: Nat. Mater. **6**, 183 (2007).
 12) K. Takeda and K. Shiraiishi: Phys. Rev. B **50**, 14916 (1994).
 13) G. G. Guzman-Verri and L. C. L. Y. Voon: Phys. Rev. B **76**, 75131 (2007). 225
 14) S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, and S. Ciraci: Phys. Rev. Lett **102**, 236804 (2009).
 15) C. -C. Liu, W. Feng, and Y. Yao: Phys. Rev. Lett. **107**, 07680 (2011).
 16) 江澤雅彦: 固体物理, **48**, 161 (2013).
 17) P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay: Phys. Rev. Lett. **108**, 155501 (2012).
 18) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer and G. H. Robinson: Science **321** (2008) 1069-1071. 230
 19) Z. -X. Guo, S. Furuya, J. Iwata, and A. Oshiyama: Phys. Rev. B **82** (2013) 235435.
 20) Y. -P. Wang and H. -P. Cheng: Phys. Rev. B **87** (2013) 245430.
 205 21) S. Cahangirov, M. Audiffred, P. Tang, A. Iacolino, W. Duan, G. Merino, and A. Rubio: Phys. Rev. B **88** (2013) 35432.
 22) S. K. Mahatha, P. Moras, V. Bellini, P. M. Sheverdyaeva, C. Struzzi, L. Petaccia and C. Carbone: Phys. Rev. B **89** (2014) 201416.
 210 23) P. De Padova, P. Vogt, A. Resta, Andrea, J. Avila, I. Razado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, B. Olivieri, T. Bruhn, T. Hirahara, T. Shirai, S. Hasegawa, M. C. Asensio, and G. Le Lay: Appl. Phys. Lett. **102**, 163106 (2013).
 24) T. Shirai, T. Shirasawa, T. Hirahara, N. Fukui, T. Takahashi, and S. Hasegawa: Phys. Rev. B **89**, 241403 (2014).
 215 25) L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, and D. Akinwande: Nat. Nanotechnol. **10**, 227 (2015).
 26) L. Zhang, P. Bampoulis, A. N. Rudenko, Q. Yao, A. van Houselt, B. Poelsema, M. I. Katsnelson, and H. J. W. Zandvliet: Phys. Rev. Lett. **116**, 256804 (2016).
 27) F.-F. Zhu, W.-J. Chen, Y. Xu, G. -I. Gao, D.-D. Guan, C.-H.Liu, D. Qian, S.-C. Zhang, and J.-F. Jia: Nat. Mater. **14**, 1020 (2015).
 220 28) 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. Komiri, T.-C. Chiang, S. Meng, and I. Matsuda: Phys. Rev. Lett. **118**, 096401 (2017).

Profile



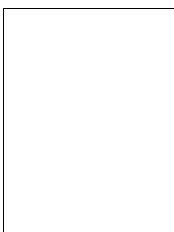
高木紀明(たかぎ のりあき)

1993年京都大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。京都大学大学院理学研究科助手，総合研究大学院大学助教授を経て東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻准教授。



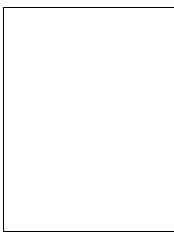
Chun-Liang Lin(しゅん-りやん りん)

2010年台湾師範大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。台湾中央研究院物理研究所助手，台湾師範大学大学院研究員，東京大学大学院客員研究員を経て，現職東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻特任助教。



川合眞紀(かわい まき)

1980年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。理学博士。理化学研究所研究員，東京工業大学客員教授，理化学研究所主任研究員，理化学研究所理事，東京大学教授を経て，2016年から自然科学研究機構・分子科学研究所所長。



荒船竜一(あらふね りゅういち)

1998年東北大学大学院工学研究科博士課程修了。工学博士。JST-CREST博士研究員，理化学研究所フォトダイナミクス研究センター研究員，東京大学産学官連携研究員，JST-さきがけ「構造機能と計測分析」研究員，物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点独立研究者を経て現職。

用語解説

トポロジカル絶縁体

バルクにおいてエネルギーギャップをもつ絶縁体であるが、その構造の界面（2次元物質では端，3次元物質では表面）にバルクの対称性によって保護された金属的な電子状態をもつ物質である。強いスピン軌道相互作用による価電子バンドの反転が原因で生じる。例えば、普通の半導体であるGaAsでは、価電子及び伝導バンドはp及びs軌道由来である。一方、トポロジカル絶縁体であることが初めて示されたHgTeでは、強いスピン軌道相互作用により価電子・伝導バンドが、それぞれs及びp軌道由来に反転している。

【英文要旨】 120Words 以内でお書きください

The emergence of graphene has boosted the research on two-dimensional atomic layer materials as one of the hottest fields in material science. From both fundamental and application points of view, it is an interesting and important question whether it is possible to form silicene, a honeycomb sheet consisting of Si atoms. Here we present our research results on the geometric and electronic structures of silicene on a Ag substrate. We elucidate that monolayer silicene is a honeycomb without Dirac fermions, and that multilayer silicene is not a stack of silicene layers but it is identical to the reconstructed structure of Ag atoms on diamond-crystalline Si(111).