

反射高速陽電子回折 (RHEPD) による Ag(111) 表面上のシリセンの構造決定

深谷有喜¹, 望月出海², 前川雅樹¹, 和田健², 兵頭俊夫², 松田巖³, 河裾厚男¹

¹ 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター, ² 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

³ 東京大学物性研究所

Structure analysis of silicene on Ag(111) surface using reflection high-energy positron diffraction (RHEPD)

Yuki FUKAYA¹, Izumi MOCHIZUKI², Masaki MAEKAWA¹, Ken WADA², Toshio HYODO², Iwao MATSUDA³, Atsuo KAWASUSO¹

¹Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

³Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

Abstract

最近我々は、KEK 物質構造科学研究所低速陽電子実験施設にて、電子線形加速器ベースの高強度・高輝度陽電子ビームを用いた反射高速陽電子回折 (RHEPD) 装置を開発した。本研究では、新たに開発した RHEPD 装置を用い、Ag 単結晶薄膜上に作製したシリセンの構造決定について報告する。

1. はじめに

シリコン原子により構成された原子層物質であるシリセンは、グラフェンのシリコン版であり、次世代電子デバイスの有力な材料の候補として注目されている。自立したシリセンの構造と電子物性に関する理論的研究は意外に古く、1994 年に最初の報告がなされた [1]。最近では、量子スピンホール効果の存在など、シリセン特有の興味深い物性の発現も期待されている [2]。しかし、グラフェンとは異なりシリセン自体は自然界には存在しないため、その実験的な検証は遅れていた。これまでに多くの研究者によってシリセンの合成が試みられていたが、2012 年に Ag(111) 表面上で初めてシリセンの合成が報告された [3,4]。最近では、Ag 表面上だけでなく、Ir 表面や ZrB₂ 薄膜上においてもシリセンの形成が報告されており [5,6]、現在もなお様々な基板を用いてシリセンの合成が模索されている。

今回我々は、Ag(111) 表面上のシリセンに着目した (Fig. 1)。このシリセンは、基板の Ag(111)-1×1 構造に対して 4×4 周期を示す。理論計算により予測された二次元対称性は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の観測によって確認されていた [3,4]。しかし、Si 原子の強い sp³ 結合に起因するバックリングが、実際どの程度起こっているかは実験的に確かめられていなかった。このバックリングが起こりやすいという特徴は、平面状のグラフェンとは対照的である。理論計算によれば、ディラックコーンのエネルギー分散の形状は、シリセンのバックリングの度合い [7] とシリセンと Ag(111) 基板との相互作用の強さによって摂動を受けることが示されている [8]。したがって、シリセン内の層間距離およびシリセンと基板との距離を実験的に決定するこ

とは、シリセンの電子特性を理解するうえで非常に重要である。

本研究では、反射高速陽電子回折 (RHEPD) 法により、Ag(111) 表面上のシリセンの原子配置を決定した [9]。近年、RHEPD 法は最表面層の構造を決定するうえで有力な手法であることが示されている [10]。Fig. 2(a) に RHEPD 法の実験配置を示す。RHEPD 法の最大の特徴は、全反射が起

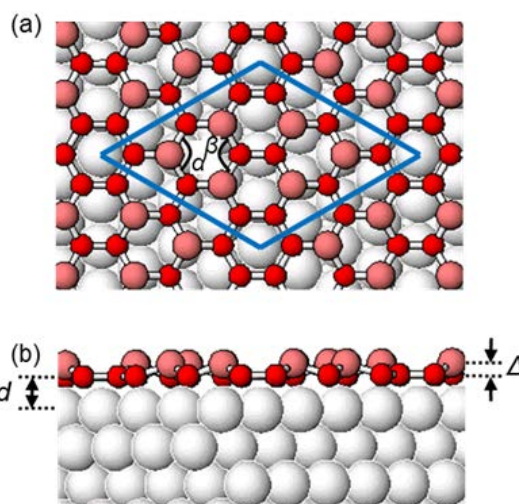


Figure 1 Schematic drawing of structure of silicene on a Ag(111) surface ((a): top view and (b): side view). Light and deep red circles indicate the upper and lower Si atoms in silicene. Gray circles indicate the Ag atoms. The spacings between the upper and lower Si layers and between the lower Si and the first Ag layers are denoted by d and Δ , respectively. The bond angles of Si in silicene are denoted by α and β .

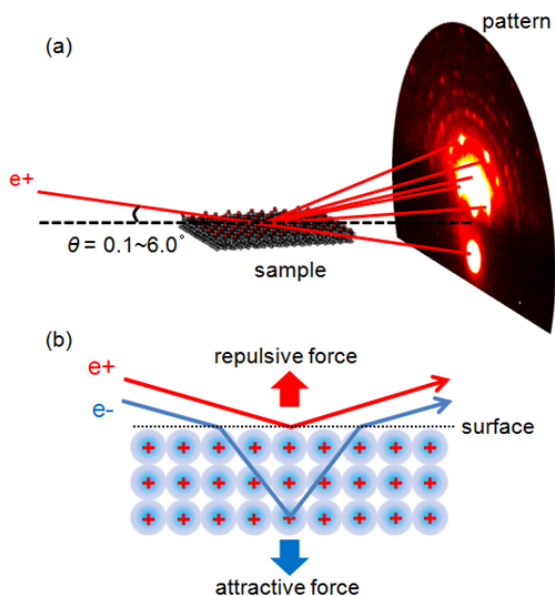


Figure 2 (a) Experimental setup of RHEPD and (b) schematic diagram of positron and electron beam incidences on crystal surface.

ることである。これは、表面研究において極めて有用である。Fig. 2(b)に示すように、ある臨界角以下の角度で結晶表面に入射した陽電子ビームは、結晶の正のポテンシャルが障壁となり、表面第1層で全反射される[11]。全反射条件下の陽電子波は結晶中へほとんど侵入しないため、その回折強度は表面第1層の原子配置に極めて敏感である。一方電荷が負の電子入射では、正の結晶ポテンシャルが電子に対して負のポテンシャルエネルギーを生じるため、このような全反射は起きない (Fig. 2(b))。²³Na陽電子線源から放出される陽電子ビームを用いた最初の実験以来[12]、この方法は様々な表面構造の解析に適用されている[13]。最近我々は、KEK物質構造科学研究所低速陽電子実験施設にて陽電子ビームの高強度化および高輝度化に成功した[14]。その結果、従来の線源法に比べ約100倍強い陽電子ビームを得ることができ、最表面の高精度かつ効率的な構造解析に適用されている。前号の“物構研におけるマルチプローブ利用研究のすすめ”において、その適用例が報告されているので、興味がある方は是非ご覧になっていたきたい[15,16,17]。(我々は最近、この高輝度・高輝度ビームを用いたRHEPD実験を全反射高速陽電子回折 (Total reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD) と呼んでいるが、ここでは本研究を公表した論文[9]にあわせて、RHEPDのまま記述する。)

2. 実験

本研究は、KEK低速陽電子実験施設で実施した[14]。リニアック (55 MeV) を用いて生成した高強度の陽電子ビームは、グランド電位のビームラインを磁場輸送され、RHEPDチャンバー直前まで導かれる。陽電子ビームは、チャンバーの直前に設置された輝度増強ユニットにより単色化され、10 keVのエネルギーでチャンバーに導入される。ビーム径とフラックスはそれぞれ0.5 mmと約 1×10^6

e^+/s と見積もられた。リニアックを用いた陽電子の発生およびビーム単色化の詳細は、文献[14,18]を参照されたい。陽電子の回折パターンは、マイクロチャンネルプレートおよびCCDカメラを用いて観察した。

シリセンの作製手順は、以下の通りである[3,4]。Si(111)基板を、超高真空チャンバー内で1473 Kで数秒間数回フラッシングし、 7×7 清浄表面を得た。130 Kに冷却したSi(111)- 7×7 表面上にAg原子を20原子層分蒸着し、その後室温までアニールすることにより、Ag(111)単結晶薄膜を形成した[19]。その後、520 Kに保たれたAg(111)単結晶薄膜上にSi原子を二重層分蒸着し、 4×4 構造の形成を確認した。ここで、蒸着中の基板の温度制御が完全ではなかったため、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造[20]の混在が認められたが、 4×4 ドメインからのスポット強度との比較から、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ドメインの被覆率は5%未満と見積もられた。したがって、構造解析における $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ドメインの影響は無視できるほど小さい。

今回、2つの異なる入射方向で鏡面反射スポットのRHEPDロッキング曲線 (視射角 θ に対するRHEPD強度) を測定した。一つは、入射方位を $[11\bar{2}]$ 方位から 13° ずらした一波条件に設定した。低視射角でこの入射方向に沿って原子配列を眺めると、あたかも各原子が面内にランダムに分布しているように見えるため、この入射条件下の鏡面反射スポット強度は、主に原子位置の垂直成分と各層における原子数密度に依存する[21]。もう一つは、入射方位を $[11\bar{2}]$ 方位に沿った多波条件に設定した。この条件では、各スポットの強度は、原子位置の表面垂直成分だけでなく、面内成分にも依存する。これら2つの入射条件でロッキング曲線を解析することにより、原子配置を精度よく決定することができる。つまり、始めに一波条件のロッキング曲線の解析から、原子配置の面内成分の不確定要素に妨げられることなく、表面垂直成分のみを決定する。そして、既知の表面垂直成分を考慮に入れて、多波条件の解析から面内成分のみを決定できる。

3. 結果と考察

シリセンの構造解析に先立ち、Si(111)表面上に形成したAg(111)- 1×1 薄膜表面の構造を確認した。Fig. 3(a)の白丸は一波条件のRHEPDロッキング曲線の測定結果を示し、実線は最適なパラメータを用いて動力学的回折理論[22]に基づいて計算したロッキング曲線を示す。計算に用いた各パラメータの詳細は、原著論文[9]を参照されたい。カーブフィッティングでは、実験と計算のロッキング曲線の差が最小となるように、第一、第二Ag層の層間距離を変化させた。両者の一致度は、信頼度(R)因子[23]を用いて判定した。解析の結果、最適な層間距離は2.34 Åであり、バルクの値 (2.36 Å) に近いことがわかった。したがって、Ag(111)薄膜の表面層に関して、有意な格子緩和は認められなかった。

Fig. 3(b)の白丸は、一波条件で測定したAg(111)表面上のシリセンからのRHEPDロッキング曲線を示す。シリセ

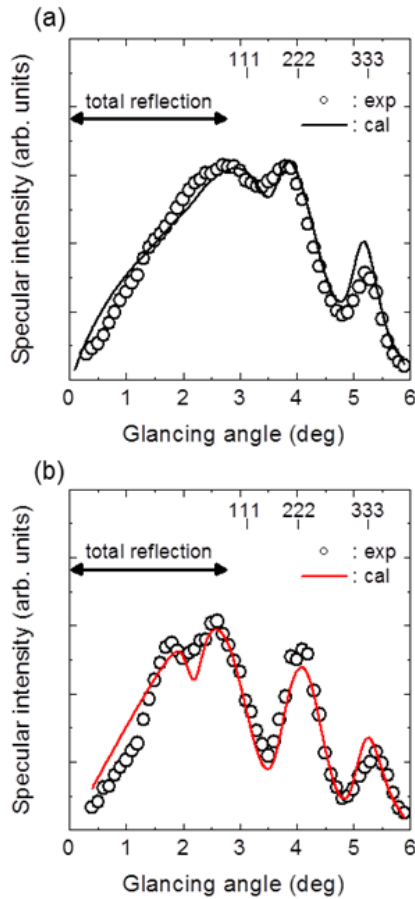


Figure 3 RHEPD rocking curves of (a) the Ag(111) surface and (b) the silicene on the Ag(111) surface under the one-beam condition at room temperature. Open circles indicate the experimental curves. Solid lines show the curves calculated using the optimum parameters.

ン形成前の曲線 (Fig. 3(a)) とは、その形状が大きく異なることが見て取れる。この実験結果を用いて、一波条件の測定で精度よく決定できる層間距離とシリセンの各層における数密度を決定した。シリセン内の層間隔すなわちバックリングの大きさ Δ 、シリセンの下層と第一 Ag 層の間隔 d (Fig. 1(b) 参照)、およびシリセンの上層と下層の数密度 ρ_{top} と ρ_{bottom} を関数として、 $\rho_{\text{top}} + \rho_{\text{bottom}} = 18$ の制約のもとで R 因子が最小になるように計算した。その結果が Fig. 3(b) の実線であり、実験結果を非常によく再現していることがわかる。解析により得られた最適値はそれぞれ、 $d = 2.14 \text{ \AA}$ 、 $\Delta = 0.83 \text{ \AA}$ 、 $\rho_{\text{top}} = 5.9$ 、および $\rho_{\text{bottom}} = 12.1$ であった。これらの値は、理論的予測 ($d = 2.17 \text{ \AA}$ 、 $\Delta = 0.78 \text{ \AA}$ 、 $\rho_{\text{top}} = 6$ 、および $\rho_{\text{bottom}} = 12$) とよく一致している [3] (Table 1 参照)。文献 [4] の Δ の理論値は、我々の結果よりもわずかに小さ

Table 1 Structural parameters for silicone on a Ag(111) surface.

	Δ (Å)	d (Å)	α (°)	β (°)
this study	0.83	2.14	112	119
theory [3]	0.78	2.17	110	118
theory [4]	0.7	-	-	-

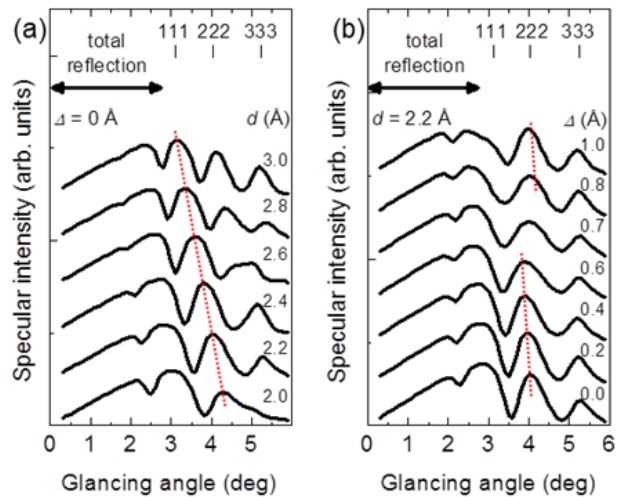


Figure 4 RHEPD rocking curves of the silicene on the Ag(111) surface calculated under the one-beam condition (a) for various values of d with the fixed Δ and (b) for various values of Δ with the fixed d .

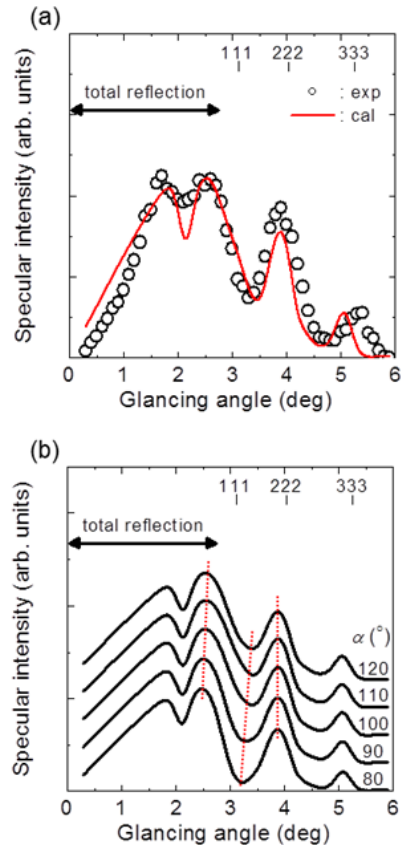


Figure 5 (a) RHEPD rocking curves of the silicene on a Ag(111) surface under the many-beam condition at room temperature. Open circles indicate the experimental curve. Solid line shows the curve calculated using the optimum parameters. (b) Rocking curves calculated under the many-beam condition for various α with β fixed at 110° .

い。したがって、理論が予測したように、シリセンがバックリング構造を有し、グラフェンのような平面構造を持たないことが確かめられた。

Fig. 4(a) と 4(b) はロッキング曲線の計算結果であり、 d

および Δ に対するロッキング曲線への影響をみたものである。Fig. 4(a) においては $\Delta = 0 \text{ \AA}$ に、Fig. 4(b) においては $d = 2.2 \text{ \AA}$ にパラメーターが固定されている。Fig. 4(a) では、 d が増加するにつれてピーク位置が徐々に低角側にシフトすることが見て取れる。また Fig. 4(b) に示すように、同様の傾向が 0.6 \AA までの Δ についても観察される。しかし、 Δ 依存性においては、 $0.6 \text{ \AA} \sim 0.8 \text{ \AA}$ の範囲で一旦 222 と 333 ブラッグ反射のピーク位置が高角側にシフトする特徴がみられる。ロッキング曲線では、このような d および Δ の敏感性がみられた。

Fig. 5(a) の白丸は、多波条件で測定した RHEPD ロッキング曲線を示す。この実験結果を用いて、原子位置の面内成分を決定した。一波条件のロッキング曲線の解析から得られた d および Δ の値を用いて、Si 原子の結合角 α と β (Fig. 1(a) 参照) をパラメーターとしてロッキング曲線を計算した。ここで、Fig. 5(b) は β を 110° に固定した時の α に対するロッキング曲線の感度を示す。 α が増加するにつれて、 2.5° のピーク幅が広がり、約 3.5° のディップは高角側にシフトする。同様の傾向は、 α を固定し β を変化させた場合にもみられた。 $d = 2.14 \text{ \AA}$ と $\Delta = 0.83 \text{ \AA}$ の制約のもと、 R 因子が最小となるように α と β の値を変化させた。Fig. 5(a) の実線は、最適なパラメーターを用いて計算した結果である。今回決定した結合角は、 $\alpha = 112^\circ$ と $\beta = 119^\circ$ であり、理論計算 [3] から予測されるものに近い (Table 1 参照)。これは、単位格子内の 6 個の Si 原子が、他の 12 個に比べ真空側に緩和していることを示す。本研究では、理論計算により予測された 4×4 構造 [3,4] は、Ag(111) 表面上のシリセンの原子配置として妥当であることを確認した。

4. まとめ

RHEPD ロッキング曲線の解析から、シリセンは層間隔が 0.83 \AA であり、バックリング構造を有することが確認された。シリセンの下層と第一 Ag 層との間隔は 2.14 \AA と決定された。これらの結果は、先行研究 [3] である理論的な予測値と $\pm 0.05 \text{ \AA}$ の誤差の範囲内で一致する。今回のシリセンの原子配置の実験的検証を踏まえ、今後、ディラックコーンのバンド分散の由来など、さらなる実験的および理論的なシリセンの電子物性の理解が進むと期待される。

5. 謝辞

本研究は、PF-PAC 課題番号 2012G653 のもとで行われた。また、本研究の一部は JSPS 科研費 (S)24221007、(若手 B) 25800182 の助成を受けたものである。

引用文献

- [1] K. Takeda and K. Shiraishi, Phys. Rev. B **50**, 14916 (1994).
- [2] M. Ezawa, Phys. Rev. Lett. **109**, 055502 (2012).
- [3] 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).
- [4] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, Appl. Phys. Express **5**, 045802 (2012).
- [5] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, Phys. Rev. Lett. **108**, 245501 (2012).
- [6] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W.A. Hofer, and H.-J. Gao, Nano Lett. **13**, 685 (2013).
- [7] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. **102**, 236804 (2009).
- [8] 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).
- [9] Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso, Phys. Rev. B **88**, 205413 (2013).
- [10] A. Ichimiya, Solid State Phenom. **28&29**, 143 (1992).
- [11] 陽電子ビームの全反射の臨界角 (θ_c) は、 $\theta_c = \arcsin(eV/E)^{1/2}$ で与えられる [10]。ここで、 eV と E はそれぞれ結晶中の陽電子の平均ポテンシャルエネルギーと入射陽電子ビームの運動エネルギーである。今回対象とする Si ($eV = 12 \text{ eV}$) と Ag ($eV = 23 \text{ eV}$) の場合、 θ_c はそれぞれ 2.0° と 2.8° と求められる (ただし、 $E = 10 \text{ keV}$ の場合)。
- [12] A. Kawasuso and S. Okada, Phys. Rev. Lett. **81**, 2695 (1998).
- [13] Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, and A. Kawasuso, J. Phys.: Conf. Series **443**, 012068 (2013).
- [14] K. Wada, T. Hyodo, A. Yagishita, M. Ikeda, S. Ohsawa, T. Shidara, K. Michishio, T. Tachibana, Y. Nagashima, Y. Fukaya, M. Maekawa, and A. Kawasuso, Eur. Phys. J. D **66**, 37 (2012).
- [15] 望月, 深谷, 前川, 河裾, 和田, 兵頭, PF ニュース **31**, 29 (2014).
- [16] 松田, 深谷, PF ニュース **31**, 33 (2014).
- [17] 朝倉, 有賀, 望月, 深谷, 和田, 兵頭, PF ニュース **31**, 38 (2014).
- [18] M. Maekawa, Y. Fukaya, A. Kawasuso, I. Mochizuki, K. Wada, and T. Hyodo, 投稿中.
- [19] I. Matsuda, T. Ohta, and H.W. Yeom, Phys. Rev. B **65**, 085327 (2002).
- [20] H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J.Y. Hoarau, B. Aufray, and J. P. Bibérian, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 172001 (2012).
- [21] A. Ichimiya, Surf. Sci. **192**, L893 (1987).
- [22] A. Ichimiya, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 176 (1983).
- [23] Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi, and A. Ichimiya, Phys. Rev. B **70**, 245422 (2004).

(原稿受付日: 2014 年 3 月 20 日)

著者紹介

深谷有喜 Yuki FUKAYA

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究副主幹
〒 370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

TEL: 027-346-9330

e-mail: fukaya.yuki99@jaea.go.jp

略歴：2001年日本学術振興会特別研究員（DC2）。2003年横浜市立大学大学院総合理学研究科博士後期課程修了。現在、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター研究副主幹。博士（理学）。

最近の研究：全反射高速陽電子回折を用いた最表面原子配列の直接決定法の開発

望月出海 Izumi MOCHZUKI

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 研究員
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5661

e-mail: mochizu@post.kek.jp

略歴：2012年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所研究員。博士（理学）。

最近の研究：高輝度・高強度陽電子ビーム回折法の開発と表面研究への応用

前川雅樹 Masaki MAEKAWA

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究副主幹
〒 370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

TEL: 027-346-9330

e-mail: mackawa.masaki@jaea.go.jp

略歴：1998年日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）研究員。博士（工学）。

最近の研究：スピン偏極陽電子ビームの開発、陽電子マイクロビームの開発

和田健 Ken WADA

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特別助教
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5661

e-mail: ken.wada@kek.jp

略歴：2005年東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了。2005年東京大学教養学部附属教養教育開発機構助手（のち助教）、2010年KEK物質構造科学研究所特別助教、現在に至る。博士（学術）。

最近の研究：高強度低速陽電子ビーム装置開発とそのビームを用いた物質研究

兵頭俊夫 Toshio HYODO

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特定教授
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5658

e-mail: toshio.hyodo@kek.jp

略歴：1971年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻中退、1971同年東京大学教養学部物理教室助手、1992年同教授、1996年東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻教授、2005年東京大学教養学部附属教養教育開発機構教授、2010年KEK物質構造科学研究所特別教授、2013年現職。理学博士。

最近の研究：陽電子科学（原子分子・固体・表面）

松田巖 Iwao MATSUDA

東京大学物性研究所 准教授

〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

TEL: 04-7136-3402

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

略歴：2001年チューリッヒ大学物理学博士研究員、同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 准教授。理学博士。

最近の研究：時間分解真空紫外・軟線X分光による表面ダイナミクスの研究

河裾厚男 Atsuo KAWASUSO

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 研究副主幹
〒 370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

TEL: 027-346-9331

e-mail: kawasuso.atsuo@jaea.go.jp

略歴：1995年日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）入所（理学博士）。

最近の研究：スピン偏極陽電子消滅の基礎構築とスピントロニクス研究への応用