

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24241040

研究課題名(和文) 周期表第14族元素(Si、Ge)の低次元八ニカムシートの創成と物性開拓

研究課題名(英文) Exploring of low-dimensional honeycomb sheet of 14th group elements (Si, Ge)

研究代表者

高木 紀明 (Takagi, Noriaki)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：50252416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,400,000円

研究成果の概要(和文)：Ag基板上にSi原子を蒸着した際に生じるSi原子からなる2次元構造体の幾何構造と電子物性を、走査トンネル顕微鏡、低速電子回折、密度汎関数第一原理計算等を用いて研究した。複数の超構造を確認し、そのなかで単相で生成する4x4超構造について詳細に検討した。第一原理計算や電子回折による構造解析から、4x4超構造はSi原子が八ニカム格子を組む二次元表面物質(シリセン)であることを明らかにした。その電子状態は、基板との強い混成によって、Dirac電子系から大きく変調されていることも明らかにした。h-BN単原子シートで金属基板を覆うことで、Dirac電子系を有するシリセンが得られることを理論的に示した。

研究成果の概要(英文)：We investigated geometric and electronic structures of two-dimensional superstructures consisting of Si atoms on Ag(111) by using scanning tunneling microscopy, low-energy electron diffraction, density functional theory calculations and etc. We observed several superstructures after depositing Si atoms on the Ag(111) substrate. We investigated in detail 4x4 superstructure which appears as a single phase. Geometric analysis by electron diffraction and theoretical calculations has shown that the 4x4 structure is a honeycomb lattice of Si atoms (it can be called as Silicene). We also found that the electronic structure is strongly modified comparing with that of freestanding silicene which shows Dirac fermion features because of the strong hybridization with the substrate electronic system. We theoretically demonstrated that metal substrate covered with a monolayer h-BN sheet provides a good stage to realize Dirac fermion silicene.

研究分野：表面科学

キーワード：シリセン 表面界面 Dirac電子系 シリコン 八ニカム構造

1. 研究開始当初の背景

炭素原子からなるグラフェンは、パイ電子の2次元八面体ネットワークに由来する特異なエネルギーバンド構造を示す。フェルミ準位近傍ではエネルギーギャップのない Dirac コーンと呼ばれる特異点を持つ。特異点近傍の電子・正孔は、相対論的フェルミ粒子として振る舞い、通常の2次元電子系とは異なる量子ホール効果や Landau 量子化など興味深い現象を引き起こす。キャリア移動度が従来の半導体材料に比べ桁違いに大きいことや、剛性が高く・熱力学的に安定であることから、次世代デバイス材料として期待され、精力的な研究が進められている[1]。

炭素と同じ14族に属する Si や Ge は、炭素と異なりグラフェンのような平面型の同素体を作ることはないと思われてきた。このことは、 A_2H_4 ($A = C, Si, Ge$) 型の水素化物の構造を比較すると、エチレン分子は平面型構造であるが、Si や Ge の水素化物は非平面型のトランスベント構造をとることからも理解される。近年、グラフェン研究に触発され、Si や Ge の低次元八面体シートが注目されるようになってきた。2009年にトルコの理論グループが、Si や Ge の2次元八面体シートが安定に存在することを、第一原理計算により報告した[2]。しかし、実験による合成例はほとんど報告されておらず、幾何構造や電子物性は未開拓の状況であった。

参考文献

- [1] A. K. Geim, Science, 324, 1530 (2009).
 [2] S. Cahangirov et al., Phys. Rev. Lett. 102, 236804 (2009).

2. 研究の目的

本研究の目的は、Si や Ge の八面体シートの作製方法を確立し、その基礎物性を明らかにし、新奇物質に潜む新しい物理・化学現象の探索と機能性材料としての可能性を追求することである。

八面体シートの作製と生成機構の解明：金属から絶縁体など多様な基板において、八面体ナノシートの作製方法を確立し、その構造を明らかにする。また、生成過程のメカニズムを解明する。

八面体シートの電子物性の解明：Dirac

コーンの有無と形状、バンド分散関係、磁場下における Landau 準位の形成、量子サイズ効果に着目して、形状、サイズ、次元と電子状態の相関関係を明らかにする。

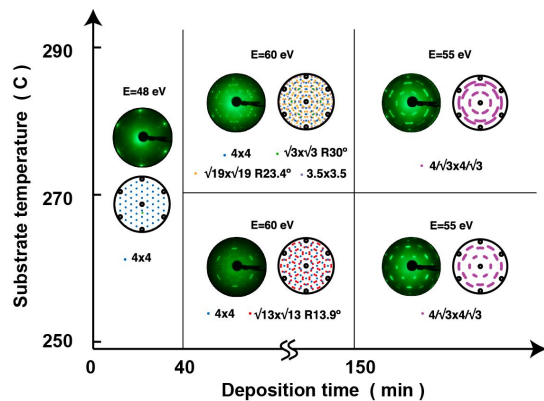
3. 研究の方法

超高真空において、Ag 基板に Si 原子を蒸着し、加熱温度蒸着速度の関数として形成する超構造を超高真空極低温走査トンネル顕微鏡 (STM)、電子回折 (RHEED、LEED) により調べた。電子物性は、STM による顕微トンネル分光 (STS) と強磁場下でのランダウ分光を用いた。実験研究と並行して、密度汎関数理論第一原理計算による幾何構造および電子状態の解析を行った。

4. 研究成果

シリセン生成条件の確立

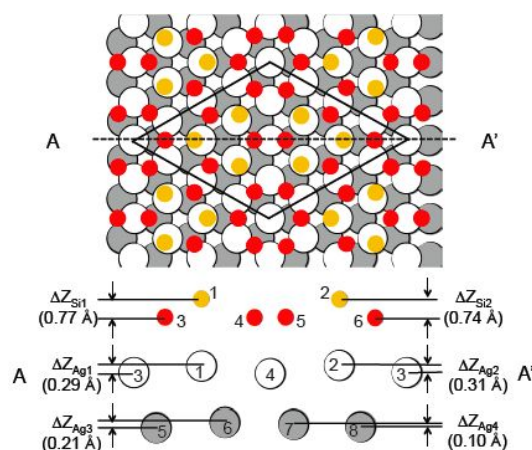
Si 原子の蒸着速度と蒸着中の Ag 基板の温度の関数として、生成する超構造および表面形状を調べた。超構造の形成は、基板の温度に敏感であり、520~570K の温度範囲で超構造の形成が観察された。一方、蒸着速度には明確な依存性が観察されなかった。蒸着量に応じて、基板 Ag(111)格子に整合した 4×4 、 13×13 R13.9°, 3×3 R30°, 19×19 R23.4°, および格子不整合をなす 3.5×3.5 、 $4/3 \times 4/3$ 構造が形成するのがわかった。並行して行った STM 観察では、 4×4 、 13×13 R13.9°、 3.5×3.5 、 $4/3 \times 4/3$ 構造が観測された (図：低速電子回折による Si 超構造の相図)。STM 像からは、 4×4 、 13×13 R13.9°、 $4/3 \times 4/3$ 構造は八面体格子であることが示唆された。(文献 9, 10)



シリセンの幾何構造の決定

単相で現れる 4×4 超構造について、幾何構造の詳細な検討を行った。(i) STM によるイメージングと DFT 計算による全エネルギー計算および STM 像のシミュレーション、さらに(ii) テンソル LEED (低速電子回折) による構造解析を行った。 4×4 超構造の単位格子は、18 個の Si 原子が八面体格子を組み、そのうちの 6 個の Si 原子が真空側に変位したバックル構造からなることを明らかにした (図： 4×4 超構造の構造モデル)。(i)(ii)の構造解析結

果は、定量的にも非常に良く一致している。バクセル構造のため、基板の Ag 原子も部分的に変位しており、Si 原子と Ag 原子の相互作用が弱いことを示唆している。13x13 R13.9° についても、STM イメージングと STM 像の理論計算から構造モデルを提案した。(文献 4,9,10)



シリセンの電子状態

強磁場下での STS によるランダウ準位の計測を 4x4 超構造について行った。この実験は、4x4 超構造が Dirac 電子系を有すれば、線形バンド構造に由来する異常量子ホール効果が観測されるとの予測に基づいている。予測に反して、ランダウ準位は観測されなかった。この理由を明らかにするために、第一原理計算によりバンド構造を検討した。基板の有無によるバンド構造の違いを調べた結果、基板電子系との混成が強く元々持っていた Dirac 電子系が著しく変調されていることが明らかとなった。混成による対称性が崩れ Dirac 電子系が消失したと解釈できる。4x4 シリセンは Dirac 電子系をもたないハニカムシートであることが分かった。(文献 1,8)

4/3x4/3 構造について、STS によって電子状態を調べた。4/3x4/3 構造の STS 空間マッピングには、準粒子干渉パターンが観測される。試料電圧の関数として準粒子干渉パターンを計測し、そのフーリエ変換像から電子の結晶運動量を決定し、準粒子のバンド構造を決定した。有効質量 0.14 の 2 次元自由電子的なバンド分散が得られた。この構造には、自由電子的に振る舞う軽い電子の存在が明らかとなった。(文献 7)

シリセン合成基板の探索

上記の結果から、Dirac 電子系を有するシリセンの合成には、基板とシリセン層の相互作用を抑えることが重要であることがわかった。第一原理計算により、基板の探索を行った。Cu(111)表面を h-BN 単原子シートで覆った基板上のシリセンの安定性と電子構造を検討した。熱力学的にシリセンは安定であること、Dirac 電子系が保持されることが明らかとなった。h-BN 層がない場合には、Si-Cu

の混成が強く電子構造は大きく変調される。h-BN 層が、シリセンの Dirac 電子系を基板電子系から有効に遮蔽していることがわかった。(文献 3)

以上の成果は、総説論文として(文献 1) 和文の解説論文として(文献 4,6) 発表している。文献 10、文献 8 は発表以来 100 回以上引用され(Web of Science による) シリセン研究の重要な成果として国際的に高く評価されていることを示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 10 件)

1. "Electronic structure of the 4x4 silicene monolayer on semi-infinite Ag(111)", H. Ishida, Y. Hamamoto, Y. Morikawa, E. Minamitani, R. Arafune, N. Takagi, New J. Phys. 17, 015013 (2015). 査読有り doi:10.1088/1367-2630/17/1/015013
2. "Silicene on Ag(111): geometric and electronic structures of a new honeycomb material of Si", N. Takagi, C.-L. Lin, K. Kawahara, E. Minamitani, N. Tsukahara, M. Kawai, R. Arafune, Prog. Surf. Sci. 90, pp.1-20 (2015). 査読有り doi:10.1016/j.progsurf.2014.10.001
3. "Electronic decoupling by h-BN layer between silicene and Cu(111): A DFT based analysis", M. Kanno, R. Arafune, C.-L. Lin, E. Minamitani, M. Kawai, N. Takagi, New J. Phys., 16, 105019-1-10 (2014). 査読有り doi:10.1088/1367-2630/16/10/105019
4. "Determination of atomic positions in silicene on Ag(111) by low-energy electron diffraction", K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C.-L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, N. Takagi, Surf. Sci.623, pp.25-28 (2014). 査読有り doi:10.1016/j.susc.2013.12.013
5. "銀単結晶表面に成長したシリセン(依頼原稿) Journal of Surface Analysis, 荒船竜一, C.-L. Lin, 高木紀明, 21, pp.63-70 (2014). 査読有り
6. "Ag 上のシリセンの構造と電子状態", (依頼原稿) 荒船竜一, C.-L. Lin, 高木紀明, 日本真空協会「真空」57, pp.428-433 (2014). 査読有り
7. Comment on "Evidence for Dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon", R. Arafune, C.-L. Lin, R. Nagao, M. Kawai, N. Takagi, Phys. Rev. Lett. 110, 229701 (2013). 査読有り
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett>

- .110.229701
8. "Substrate-induced symmetry breaking in silicene", C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, N. Takagi, Phys. Rev. Lett. 110, 076801 (2013). (Editor's Suggestion) 査読有り <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.076801>
 9. "Structural transition of silicene on Ag(111)", R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, Surf. Sci. 608, pp.297-300 (2013). 査読有り doi:10.1016/j.susc.2012.10.022
 10. "Structure of Silicene grown on Ag(111)", C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, Appl. Phys. Express, 5, 045802 (2012). 査読有り doi:10.1143/APEX.5.045802
- [学会発表](計 35 件)
1. N. Takagi, "Structural evolution of silicene on Ag(111)", Workshop on "Silicene, Germanene, Stanene, Phosphorene: Novel Elemental 2D Materials" in the 4th International Conference on Mathematical Modeling in Physical Sciences (IC-MSQUARE), Mykonos (Greece), June 5-8 (2015). (招待講演)
 2. N. Takagi, "Silicene grown on Ag substrates", The 17th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications (ISPSA 2014), Jeju (Korea), Dec. 7-11 (2014). (招待講演)
 3. C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, R. Nagao, N. Kawakami, N. Tsukahara, M. Kawai, N. Takagi, "Silicene grown on Ag(111) from single layer to multilayer", 7th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-7), Hsinchu (Taiwan), Oct. 6 (2014). (招待講演)
 4. N. Takagi, "Struggle to realize Dirac fermion silicene on Ag(111)", Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies, Third International Meeting of Silicene (IMS-3), Istres (France), June 10-14 (2013). (招待講演)
 5. 高木紀明, "銀表面のシリセン、現状と可能性", ナノプローブテクノロジー第167委員会 第70回研究会、産業技術総合研究所 臨海副都心センター別館 (東京都江東区) 4月18日 (2013). (招待講演)
 6. 荒船竜一, "Ag 表面上のシリセンの構造", 2013年日本物理学会秋季大会、領域9 シンポジウム「二次元物質の成長過程」, 徳島大学 (徳島県徳島市) 9月25日(2013). (招待講演)
 7. 高木紀明, "Ag(111)上に作製したシリセンの電子状態", 2013年日本物理学会秋季大会、領域4,6,7 合同シンポジウム「トポロジカル絶縁体・超伝導体の新物質・新構造」, 徳島大学 (徳島県徳島市) 9月27日(2013). (招待講演)
 8. 高木紀明, "Structural transition of silicene on Ag(111)", 励起ナノプロセス研究会 第9回研究会、筑波大学東京キャンパス (東京都文京区) 12月19~20日(2013). (招待講演)
 9. N. Takagi, "Silicene on Ag(111), new two-dimensional honeycomb material", 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 沖縄かりゆしアーバンリゾート・那覇 (沖縄県那覇市), Dec. 17-19 (2012). (招待講演)
 10. N. Takagi, "Nanomaterials at surface explored by single molecule spectroscopy from molecular magnetism to new low-dimensional material", International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, Brisbane (Australia), Oct. 22-25 (2012). (招待講演)
 11. K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C.-L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, N. Takagi, "Structure determination of silicene on Ag(111) by low-energy electron diffraction", 11th International Conference on the Structure of Surface (ICSOS-11), Coventry (UK), July 21 (2014).
 12. K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C.-L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, N. Takagi, "Structure Determination of Silicene on Ag(111) by Low-Energy Electron Diffraction", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), くにびきメッセ (島根県松江市) M, Nov. 6 (2014).
 13. C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, R. Nagao, E. Minamitani, Y. Kim, N. Tsukahara, M. Kawai, N. Takagi, "The electronic structure of silicene on Ag(111)", Symposium on Surface and Nano Science 2014 (SSNS'14), 新富良野プリンスホテル (北海道富良野市), Jan. 16 (2014).
 14. K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C.-L. Lin, T. Takahashi, M.

- Kawai, N. Takagi, "Structure Determination of Silicene on Ag(111) by Low Energy Electron Diffraction", Symposium on Surface and Nano Science 2014 (SSNS'14), 新富良野プリンスホテル (北海道富良野市), Jan. 16 (2014).
15. 長尾遼、萩野勇志、林俊良、荒船竜一、高木紀明、川合眞紀、青木優、増田茂、"Ag 基板に成長した多層シリセンの電子状態"、日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋市) 3 月 26 日 (2015)
 16. 長尾遼、荒船竜一、林俊良、川合眞紀、高木紀明、"Ag(111)上 多層シリセンの電子状態"、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学春日井キャンパス (愛知県春日井市) 9 月 8 日 (2014)
 17. 川原一晃、荒船竜一、川合眞紀、高木紀明、"2 次元格子整合の数学的考察"、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学春日井キャンパス、9 月 8 日 (2014)
 18. 閑野真央、荒船竜一、林俊良、南谷英美、川合眞紀、高木紀明、"h-BN/Cu(111)上におけるシリセンの構造と電子状態"、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学春日井キャンパス (愛知県春日井市) 9 月 8 日 (2014)
 19. 川上直也、林俊良、荒船竜一、川原一晃、閑野真央、長尾遼、塚原規志、川合眞紀、高木紀明、"Ag(111)上の多層シリセン"、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学春日井キャンパス (愛知県春日井市) 9 月 8 日 (2014)
 20. 川原一晃、荒船竜一、林俊良、白澤徹郎、塚原規志、高橋敏男、川合眞紀、高木紀明、"Ag(111)上に成長させたシリセンの構造"、表面界面スペクトロスコーピー 2014、関西セミナーハウス (京都府京都市) 12 月 5 日 (2014)
 21. 荒船竜一、林俊良、川原一晃、長尾遼、白澤徹郎、南谷英美、高橋敏男、金有洙、川合眞紀、高木紀明、"銀表面に展開されたシリコン二次元ハニカム同素体の構造と物性"、第 61 回応用物理学会、青山大学相模原キャンパス (神奈川県相模原市) 3 月 18 日 (2014)
 22. R. Arafune, C-L Lin, K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Nagao, E. Minamitani, Y. Kim, T. Takahashi, M. Kawai, N. Takagi, "Electronic interaction of silicene with underlying Ag(111) surface", 19th International Vacuum Congress (IVC-19), Paris (France), Sep. 9-13 (2013)
 23. K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, N. Takagi, "Structure Determination of Silicene on Ag(111) by Dynamical Low Energy Electron Diffraction", ACSIN-12 & ICSPM21, つくば国際会議場 (茨城県つくば市) Nov. 8 (2013).
 24. R. Nagao, R. Arafune, C.-L. Lin, M. Kawai, N. Takagi, "Energy Structure of 4/3x4/3 silicon-sheet on Ag(111)", ACSIN-12 & ICSPM21, つくば国際会議場 (茨城県つくば市) Nov. 8 (2013).
 25. C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, N. Takagi, "The Electronic Structure of Single Layer Silicene on Ag(111)", ACSIN-12 & ICSPM21, つくば国際会議場 (茨城県つくば市) Nov. 7 (2013)
 26. R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, N. Takagi, "Geometric and Electronic Structure Change of Silicene by interacting with Ag(111): DFT Analysis", ACSIN-12 & ICSPM21, つくば国際会議場 (茨城県つくば市) Nov. 7 (2013).
 27. C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, R. Nagao, E. Minamitani, Y. Kim, N. Tsukahara, Maki Kawai, N. Takagi, "Structure and Electronic properties of Silicene grown on Ag(111)", 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE 2013), 群馬大学 (群馬県桐生市) Dec. 19 (2013)
 28. C.-L. Lin, R. Arafune, R. Nagao, K. Kawahara, N. Kawakami, N. Tsukahara, M. Kawai, N. Takagi, "Structures and Growth Behavior of Multilayer Silicene", 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13 (ALC'13), Hawaii (U.S.A.), Dec. 3 (2013)
 29. 川原一晃、白澤徹郎、荒船竜一、林俊良、高橋敏男、川合眞紀、高木紀明、"LEED による Ag(111)上シリセンの構造解析"、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学 (徳島県徳島市) 9 月 26 日 (2013)
 30. 林俊良、荒船竜一、閑野真央、長尾遼、川原一晃、塚原規志、南谷英美、金有洙、川合眞紀、高木紀明、"The Electronic Structure of Silicene on Ag(111)"、第 33 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場 (茨城県つくば市) 11 月 28 日 (2013)
 31. 川原一晃、白澤徹郎、荒船竜一、林俊良、高橋敏男、川合眞紀、高木紀明、"低速電子回折を用いた Ag(111)上シリセンの構造解析"、表面・界面スペクトロス

- コピー2013、東レ総合研修センター(静岡県三島市) 12月6日(2013)
32. 中村耕太郎、林俊良、長尾遼、荒船竜一、塚原規志、高木紀明、川合眞紀：“多層シリセンにおける量子閉じ込め効果”、日本物理学会第68回年次大会、広島大学(広島県東広島市) 3月27日(2013)
33. 川原一晃、林俊良、荒船龍二、中村耕太郎、長尾遼、塚原規志、高木紀明、川合眞紀：“Ag(111)基盤上に作製したシリセン多層膜の構造”、日本物理学会第68回年次大会、広島大学(広島県東広島市) 3月27日(2013)
34. C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, N. Takagi, "Loss of Dirac fermions for the first layer silicene grown on Ag(111)", 日本物理学会第68回年次大会、広島大学(広島県東広島市) 3月29日(2013年)
35. 川原一晃、林俊良、荒船竜一、塚原規志、高木紀明、川合眞紀：“Ag(111)基盤上に作製したシリセンの構造”、日本物理学会2012年秋季大会、横浜国立大学(神奈川県横浜市) 9月20日(2012)

〔図書〕(計1件)

“Silicene on Ag(111): structure evolution and electronic structure”, N. Takagi, in Silicene- structure, properties and applications, Eds. M. JS Spencer, T. Morishita, Springer, to be published in 2015.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.surfchem.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木紀明(TAKAGI NORIAKI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授
研究者番号：50252416

(2) 研究分担者

荒船竜一(ARAFUNE RYUICHI)
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
研究者番号：50360483

(3) 研究分担者

塚原規志(TSUKAHARA NORIYUKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：80535378